



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Cálculo de curvas de dispersión de fonones y  
calores específicos de nitruro de boro hexagonal  
para una y dos capas**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**YAMIL ALEXIS ALCÉRRECA PAVÓN**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA  
2023**



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.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Materiales bidimensionales . . . . .	3
1.2. Teoría de Hartree-Fock . . . . .	4
1.3. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	6
1.3.1. Densidad electrónica . . . . .	6
1.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	6
1.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	7
1.3.4. Pseudopotenciales . . . . .	9
1.4. Modos normales de oscilación de la red cristalina . . . . .	11
1.5. Calor específico de un sólido . . . . .	17
1.6. Nitruro de boro hexagonal . . . . .	18
<b>2. Métodos</b>	<b>18</b>
2.1. Cálculo de los parámetros de la red . . . . .	18
2.2. Cálculo de curvas de dispersión de fonones . . . . .	19
2.3. Cálculo del calor específico . . . . .	21
<b>3. Resultados</b>	<b>21</b>
<b>4. Conclusiones y próximos pasos</b>	<b>24</b>
<b>5. Apéndice</b>	<b>25</b>
<b>A. Quantum ESPRESSO</b>	<b>25</b>
<b>B. XCrySDen</b>	<b>26</b>
<b>C. Cálculo del calor específico</b>	<b>26</b>
<b>D. Archivos usados</b>	<b>30</b>
D.1. relax . . . . .	30
D.2. SCF . . . . .	32
D.3. elph . . . . .	33
D.4. q2r . . . . .	34
D.5. matdyn-freq . . . . .	34
D.6. matdyn-dos . . . . .	37

<b>E. Pseudopotenciales</b>	<b>37</b>
E.1. B.pbe- <i>mt_fhi</i> .UPF . . . . .	37
E.2. N.pbe- <i>mt_fhi</i> .UPF . . . . .	38
E.3. Li.pbe- <i>mt_fhi</i> .UPF . . . . .	39

## Resumen

Durante las últimas décadas, el interés en los materiales bidimensionales ha crecido debido a que muestran propiedades distintas a los materiales en bulto, lo que, añadido a su tamaño, promete múltiples aplicaciones. Uno de estos materiales es el nitruro de boro hexagonal, el cual ya cuenta con varias aplicaciones en la industria en su presentación en bulto. En este trabajo se calculan las curvas de dispersión de fonones y el calor específico de una monocapa de h-BN, así como de una bicapa del mismo material intercalada con litio. Los resultados muestran que el segundo sistema presenta diferencias en la densidad de estados y calor específico respecto al primero, pero también puede llegar a ser inestable. La adición de más capas o impurezas de otro tipo podría resultar en un sistema con mayor estabilidad, y permitir el cálculo de propiedades superconductoras.

# 1. Introducción

## 1.1. Materiales bidimensionales

El grafeno fue estudiado de manera teórica por primera vez por P.R. Wallace en 1946, quien describió su estructura electrónica y mostró sus propiedades semimetálicas, que aparecen como resultado de la cualidad bidimensional de este material [1]. Durante las siguientes décadas el concepto de un material bidimensional fue considerado únicamente posible en la teoría hasta que se aislaron hojas de grafeno en 2004 [1]. El interés en los materiales bidimensionales ha sido grande desde su descubrimiento gracias a que muestran propiedades no encontradas en sus versiones tridimensionales. Sus propiedades ópticas y electrónicas suelen diferir debido al confinamiento de los electrones y a la ausencia de interacciones con electrones en otras capas, mientras que las diferencias en sus propiedades químicas y mecánicas se deben a efectos geométricos y a su gran área superficial con respecto a su masa [2]. Posibles aplicaciones de estos materiales incluyen la creación de paneles solares y, en el área de la medicina, la detección de proteínas y ácidos nucleicos [3].

Una de las propiedades en la que los materiales 2D difieren de sus versiones en 3D es la superconductividad. En teoría, la superconductividad en general debería volverse más difícil de realizar al disminuir el número de dimensiones, ya que la interacción entre electrones se ve limitada [4]. Más aún, la superconductividad en dos dimensiones suele ser inestable y la introducción de una

perturbación puede llevar a una transición de un estado superconductor a uno aislante, esto a diferencia de la superconductividad en tres dimensiones, que suele ser más robusta [4]. Sin embargo, en los últimos años se han demostrado estados superconductores en materiales bidimensionales con una temperatura de transición  $T_c$  comparable e incluso mayor a sus versiones tridimensionales. Uno de los ejemplos más célebres es el de películas de FeSe crecidas sobre un sustrato de SrTiO<sub>3</sub>, las cuales muestran una temperatura de transición superconductor a arriba de los 100K, considerablemente más alta que incluso la mayor  $T_c$  conocida en superconductores de Fe en tres dimensiones, la cual es de  $T_c = 56K$  [5]. Esto sugiere que la realización de superconductores de altas temperaturas puede ser llevada a cabo mediante capas de escala nanométrica crecidas en algún sustrato apropiado [4]. La  $T_c$  puede ser además modificada mediante la aplicación de algún estrés, impureza o campo electromagnético [7]. Respecto al problema de la inestabilidad del estado superconductor, se ha demostrado en láminas de Pb que es posible lograr una superconductividad robusta aun en el límite bidimensional [8]. Los materiales 2D resultan ser entonces prometedores para lograr temperaturas de transición incluso más altas, y algún día llegar a tener aplicaciones tecnológicas.

## 1.2. Teoría de Hartree-Fock

El problema de describir a un sólido en dos dimensiones involucra encontrar la energía del estado base para un sistema de  $N$  electrones no relativistas, i.e. resolver el problema variacional [9]

$$E = \underset{\Psi}{\text{mín}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1)$$

con funciones de onda ortonormales y el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N U(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N V_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  es la posición del  $i$ -ésimo electrón,  $U$  es el potencial externo resultado de los núcleos, y  $V_{ee}$  es el potencial de interacción electrón-electrón. Se ha escrito en unidades atómicas tal que  $e = \hbar = m_e = 1$ . Aquí se ha utilizado la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual se observa que los núcleos tienen una masa  $\sim 10^3$  veces mayor que la de los electrones, por lo que los primeros se pueden considerar estáticos respecto a los segundos, eliminando los términos nucleares

del hamiltoniano [10]. Para resolver (1), se utiliza la aproximación de Hartree, la cual busca desacoplar el movimiento de los electrones escribiendo a la función de onda total como el producto de funciones de onda de electrones individuales [10]

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3)$$

cada función  $\psi_i$  cumple la ecuación [11]

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} + V(\mathbf{r}_i)\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (4)$$

donde  $Z$  es el número atómico y  $V(\mathbf{r}_i)$  es la energía potencial debida a los demás electrones. Sin embargo, esta aproximación no considera la contribución del fenómeno de intercambio al movimiento. Esta contribución se debe a que los electrones son fermiones, y su función de onda debe ser antisimétrica. Se escribe entonces la función de onda como un determinante de Slater [11]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \quad (5)$$

Introduciendo (5) en (1) y minimizando con la restricción de ortonormalidad

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6)$$

se obtienen las *ecuaciones de Hartree-Fock* [10]

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r\right)\psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{spin_j=spin_i}^N \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\psi_i(\mathbf{r}')} d^3r = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Estas ecuaciones se suelen resolver mediante el llamado método autoconsistente, el cual consiste en proponer un conjunto de funciones de onda iniciales, resolver (7) para encontrar nuevas funciones, e iterativamente repetir el proceso hasta llegar a la convergencia (cuando las funciones de onda de la iteración  $n+1$ -ésima resultan iguales a las de la  $n$ -ésima)[10]. Sin embargo, la suposición de que el movimiento de los electrones se puede desacoplar resulta en errores en los cálculos y, a pesar de que existen métodos que consideran combinaciones lineales de determinantes de Slater para remediar esto (conocidos como métodos post-

Hartree-Fock), el tiempo de cómputo resulta ser demasiado grande para sistemas más masivos que átomos y moléculas pequeñas [10].

### 1.3. Teoría del funcional de la densidad

#### 1.3.1. Densidad electrónica

Una alternativa a los métodos post-Hartree-Fock que resulta ser computacionalmente más viable para sistemas grandes es la teoría del funcional de la densidad. En este contexto no se consideran las funciones de onda directamente, sino una cantidad denominada la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , la cual se define tal que  $n(\mathbf{r})d^3r$  sea la probabilidad de encontrar cualquier electrón en el volumen  $d^3r$  alrededor de  $\mathbf{r}$  [9].

#### 1.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El marco teórico detrás de los métodos que utilizan el funcional de la densidad se debe a Hohenberg y Kohn, quienes demostraron dos resultados hoy conocidos como los teoremas de Hohenberg-Kohn. Estos teoremas son válidos para sistemas de electrones en algún potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  (en este caso el debido a la atracción a los núcleos) y son los siguientes [12]:

##### Primer teorema

El potencial externo es un funcional único de la densidad  $n(\mathbf{r})$ . Como resultado de esto se sigue que el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{F} + V_{ext} \quad (8)$$

donde  $\hat{F} = \hat{T} + V_{ee}$  con  $T$  la energía cinética y  $V_{ee}$  el potencial de interacción electrón-electrón, también es un funcional de  $n$ , ya que queda definido por  $n$  y el número de electrones  $N$ .

##### Segundo teorema

La densidad que minimiza la energía total es la densidad del estado base. Esto establece que la energía base puede ser obtenida mediante un método variacional similar al que se utilizó en la teoría de Hartree-Fock.

### 1.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Para aplicar los teoremas de Hohenberg-Kohn a sistemas reales, por el segundo teorema se debe resolver un problema variacional. Se considerará como restricción que el número de electrones debe mantenerse constante. Se resuelve entonces [10]

$$\delta(F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r - \mu(\int n(\mathbf{r})d^3r - N)) = 0 \quad (9)$$

donde se ha aplicado el primer teorema de H-K para escribir a  $F$  en términos de  $n$ . Al funcional  $F$  se le puede escribir como

$$F = T + E_H + E_{XC} \quad (10)$$

donde  $T$  es la energía cinética de un gas de electrones,  $E_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$  es la energía de Hartree, y a  $E_{XC}$  se le conoce como la energía de intercambio-correlación, la cual se deberá determinar más adelante.

De (9) y (10) se obtiene

$$\mu = \frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS} \quad (11)$$

donde

$$V_{KS} = V_{ext} + V_H + V_{XC} \quad (12)$$

es el potencial de Kohn-Sham con

$$V_H = \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (13)$$

el potencial de Hartree y

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (14)$$

el potencial de intercambio-correlación.

Una vez definidas todas estas cantidades, y de manera análoga al método de Hartree-Fock, se escribe la función de onda total de la forma (5) tal que cada función  $\psi_i$  de un electrón pueda ser obtenida al resolver

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (15)$$

la densidad entonces se obtiene de

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (16)$$

y la energía cinética es

$$T[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (17)$$

A las ecuaciones (15), (16) y (17) se les conoce como las *ecuaciones de Kohn-Sham* [10]. Como las  $\psi_i$  dependen de  $V_{KS}$ , que a su vez depende de  $n$ , estas ecuaciones se deben resolver de manera autoconsistente. Se suele iniciar con un *ansatz* para  $n$ , usarlo para obtener  $V_{KS}$  mediante (12), (13) y (14), resolver (15) para encontrar las  $\psi_i$ , encontrar una nueva  $n$  a través de (16) y repetir hasta la convergencia.

Para poder aplicar el método autoconsistente, es necesario conocer la forma de  $E_{XC}$ . Teóricamente se separa a la energía de intercambio-correlación en una parte de intercambio y otra de correlación [9]

$$E_{XC} = E_X + E_c \quad (18)$$

donde

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma,i,j} \int d^3r \int d^3r' \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (19)$$

la cual suele considerarse mucho mayor que  $E_c$ . Físicamente, la energía de intercambio  $E_X$  aparece debido al principio de exclusión de Pauli, que se manifiesta

como una repulsión entre los electrones, mientras que la energía de correlación  $E_C$  es una corrección a la energía de Hartree, la cual aproxima a los electrones como un continuo en vez de considerar el acoplamiento que cada uno sufre con el resto por separado. Para poder calcular estas dos energías resulta necesario recurrir a aproximaciones, entre las cuales se encuentran la de densidad local de spin, de gradiente generalizado y la híbrida [9].

### 1.3.4. Pseudopotenciales

La teoría de Hohenberg-Kohn-Sham no considera la forma del sistema, solo que los electrones se encuentran en un potencial externo. La información del sistema sólido bidimensional se puede añadir al expresar las funciones de onda mediante el teorema de Bloch, que establece que las funciones de onda en un potencial periódico se pueden expresar como [13]

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (20)$$

donde el parámetro  $\mathbf{k}$  es un vector de onda y la función  $u$  tiene la periodicidad de la red. Resulta útil expresar a  $u$  como combinación lineal de alguna base de ondas planas del espacio recíproco, i.e. en forma de serie de Fourier:

$$u_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (21)$$

de tal manera que (20) también se puede expresar en términos de esta base. Más aún, los potenciales se pueden expandir de la misma manera, y se puede aplicar entonces esta transformación a la ecuación (15), obteniéndose una representación de las ecuaciones de Kohn-Sham en el espacio recíproco [10]

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left( \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \epsilon_{i,\mathbf{k}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (22)$$

La cardinalidad de estas bases es infinita, pero para poder realizar cálculos se debe escoger un número máximo de ondas planas. Se define entonces una energía de corte  $E_{corte}$  que sirva de cota superior a la energía cinética:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{corte} \quad (23)$$

aquellas ondas  $\mathbf{G}$  que no cumplen lo anterior se excluyen del cálculo.

Hasta ahora se han considerado todos los electrones del sistema. Sin embargo, utilizando expansiones en ondas planas se encuentra la necesidad de evitar utilizar los electrones del carozo y únicamente usar los electrones de valencia, esto debido a que se requieren un gran número de ondas planas para aproximar las oscilaciones de la función de onda en las regiones de carozo manteniendo ortogonalidad con los electrones de valencia [10]. Afortunadamente, los electrones de valencia definen todas las propiedades químicas de un sistema, por lo que los electrones de carozo se pueden ignorar.

El potencial del sistema  $V_{KS}$  es entonces reemplazado por un pseudopotencial  $V^{PP}(r)$  que dará lugar a pseudofunciones de onda  $\Psi^{PP}(r)$ . El sistema se considera además radialmente simétrico, tal que las funciones de onda únicamente dependan de  $r$ . Como resultado, la ecuación (15) se reduce a una ecuación radial:

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_{KS}(r)\right)\psi_l(r) = \epsilon_l\psi_l(r) \quad (24)$$

donde se ha omitido el número cuántico  $n$  en  $\psi_{nl}$  por simplicidad. El nuevo sistema aproximado deberá cumplir las siguientes cuatro condiciones [14]

1.  $\psi_l^{PP} \neq 0$  para toda  $r$

2.

$$\psi_l^{PP} = \psi_l^{AE} \quad (25)$$

para toda  $r > r_c$ , donde  $\psi_l^{AE}$  es la función de onda de todos los electrones y  $r_c$  es el radio de corte.

3.

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (26)$$

i.e. la carga se debe conservar

4. Los eigenvalores de los dos pseudopotenciales deben ser iguales

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE} \quad (27)$$

A los pseudopotenciales cuyas pseudofunciones de onda cumplen las cuatro condiciones anteriores se les denomina *pseudopotenciales conservadores de norma* [14]. Las funciones que cumplen las condiciones no son únicas, y una vez obtenidas se insertan en la ecuación (24), de donde se puede despejar el pseudopotencial

$$V_l^{PP}(r) = \epsilon_l^{PP} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{PP}(r) \quad (28)$$

#### 1.4. Modos normales de oscilación de la red cristalina

Hasta ahora se han considerado sistemas en la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual los núcleos atómicos se asumen estáticos. Sin embargo, para que aparezca el fenómeno de superconductividad es necesario considerar la interacción de los electrones con las vibraciones de la red cristalina. Estas vibraciones también reciben el nombre de fonones, y estos quedarán definidos por una relación de dispersión que se deriva a continuación. El siguiente procedimiento se basa en [13], con algunos detalles añadidos.

Sea una red cristalina con  $N$  núcleos, cada uno de ellos oscilando alrededor de una posición de equilibrio determinada. Al tiempo  $t$ , un núcleo cualquiera se encontrará en la posición

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{R} + u(\mathbf{R}, t) \quad (29)$$

Donde  $\mathbf{R}$  es la posición de equilibrio del núcleo y  $u(\mathbf{R}, t)$  es una función que toma el valor del desplazamiento del núcleo respecto a  $\mathbf{R}$  al tiempo  $t$ . Sea  $U(\mathbf{R}(t))$  la energía potencial del núcleo. Expandiendo a  $U$  en serie de potencias:

$$U(\mathbf{R}(t)) = U(\mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}, \mu} \left. \frac{\partial U}{\partial u_\mu} \right|_{u=0} u_\mu(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu, \nu} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu \partial u_\nu} \right|_{u=0} u_\mu(\mathbf{R}) u_\nu(\mathbf{R}') + \dots \quad (30)$$

donde por simplicidad se ha omitido la  $t$  en las funciones de desplazamiento. Las sumas son sobre todas las posiciones nucleares de equilibrio  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{R}'$  y las tres direcciones canónicas  $\mu, \nu = x, y, z$ . Ahora se aplica la llamada aproximación armónica, que consiste en despreciar todos los términos de orden mayor a dos de la serie de potencias anterior. Físicamente, esto implica que las amplitudes de oscilación de los núcleos se mantienen pequeñas en todo momento. Sea ahora

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right|_{u=0} \quad (31)$$

de tal manera que la ecuación (30), en la aproximación armónica, se puede escribir como

$$U_{harm}(\mathbf{R}(\mathbf{t})) = U(\mathbf{R}(\mathbf{t})) - U(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (32)$$

El término lineal de (30) no aparece en (32) ya que  $\mathbf{R}$  es la posición de equilibrio y la energía es mínima ahí. La matriz  $\mathbf{D}$  contiene las constantes de fuerza entre todos los núcleos y presenta las siguientes tres simetrías:

1.  $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$  (33)

Esta simetría es debida a la conmutatividad de las segundas derivadas.

2.  $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \mathbf{D}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$ , o bien  $\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(\mathbf{R}')$  (34)

Esta simetría aparece ya que las redes de Bravais presentan simetría de inversión, lo que significa que  $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = -\mathbf{u}(-\mathbf{R})$  [13]. Entonces

$$\begin{aligned} & D_{\mu\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(-\mathbf{R}) \partial u_\nu(-\mathbf{R}')} \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial(-u_\mu(\mathbf{R})) \partial(-u_\nu(\mathbf{R}'))} \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \\ &= D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \end{aligned}$$

3.  $\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0$ , o bien  $\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = 0$  (35)

Esta simetría se debe a que, si todos los núcleos sufren el mismo desplazamiento  $\mathbf{d}$ , entonces lo único que ocurre es que todo el cristal se desplaza y la energía  $U_{harm}$  toma su valor en equilibrio, o sea, cero. Entonces

$$0 = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu, \nu} d_\mu D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') d_\nu = \sum_{\mu, \nu} d_\mu d_\nu \left( \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \right) \quad (36)$$

Como todos los núcleos sufren el mismo desplazamiento  $\mathbf{d}$ , entonces  $\mathbf{d}(\mathbf{R}) = \mathbf{d}(\mathbf{R}')$  y  $D_{\mu\nu}$  pierde la dependencia en  $\mathbf{R}'$ . Entonces (36) se vuelve

$$0 = \sum_{\mu, \nu} N d_\mu d_\nu \left( \sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \right) \quad (37)$$

y esto para toda  $\mathbf{d}$  e independientemente de la dirección del desplazamiento, de donde se sigue (35).

Ahora se resolverán las ecuaciones clásicas de movimiento. Debido a que hay  $N$  átomos en un espacio de tres dimensiones, se tendrán  $N$  ecuaciones de movimiento vectoriales de la forma

$$M \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = - \frac{\partial U_{harm}}{\partial \mathbf{u}(\mathbf{R})} = - \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (38)$$

El factor de  $\frac{1}{2}$  desaparece porque, como  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{R}'$  corren sobre todas las posiciones de equilibrio, para cada  $\mathbf{R}$  aparece  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  dos veces en la suma, y se aplica la simetría (34). Se propone una solución en términos de ondas planas:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)} \quad (39)$$

El vector  $\epsilon$  se conoce como el *vector de polarización del modo normal* debido a que define la dirección de oscilación. Sustituyendo (39) en (38)

$$-\omega^2 M \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)} = - \left( \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \epsilon e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \right) e^{-i\omega t} \quad (40)$$

$$\omega^2 M \epsilon = \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \epsilon e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \quad (41)$$

Aplicando (34) y cambiando de variable por simplicidad a  $\mathbf{R} := \mathbf{R}' - \mathbf{R}$  se obtiene

$$\omega^2 M \epsilon = \left( \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right) \epsilon \quad (42)$$

La suma entre paréntesis es una transformada de la matriz  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  del espacio real al espacio recíproco. Se define entonces la *matriz dinámica* del sistema como dicha transformada:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (43)$$

Quedando la ecuación de eigenvalores (42) como

$$\mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon = \omega^2 M \epsilon \quad (44)$$

La matriz dinámica tendrá sus propias simetrías, las cuales se obtienen como sigue: utilizando la definición (43), así como (34) y (35) para sumar un cero,

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} - 2) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) (\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) - 1) \\ &= -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}\right) \end{aligned} \quad (45)$$

De lo anterior se concluye que

1.  $\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \mathbf{D}(-\mathbf{k})$  (46)

2.  $D_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = D_{\nu\mu}(\mathbf{k})$  (47)

3.  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  es una matriz real

Como  $\mathbf{D}$  es simétrica y real, debe existir una base ortonormal de  $\mathbb{R}^3$  formada por sus eigenvectores, soluciones a la ecuación

$$\mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon = \lambda(\mathbf{k})\epsilon \quad (48)$$

Combinando esto con (44) se obtiene finalmente que la relación de dispersión de los fonones se puede escribir como

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda(\mathbf{k})}{M}} \quad (49)$$

Esta ecuación define entonces los modos normales de oscilación, los cuales están en función del vector de onda  $\mathbf{k}$ . Sin embargo, como en la realidad los sólidos no son infinitos, será necesario incluir condiciones de frontera que delimiten el

rango de valores que puede tomar  $\mathbf{k}$ . Las condiciones de frontera que se utilizan se conocen como condiciones de frontera periódicas o condiciones de frontera de Born-von Karman [13]. Consisten en suponer que el sistema forma un anillo de tal manera que los átomos en los extremos estén “conectados” (en el sentido de que se vuelven primeros vecinos en la red) como todos los demás, volviéndose así el sistema uno en el que todos los átomos son, en efecto, equivalentes. Sean  $\mathbf{a}_i$  los vectores básicos de la red,  $i = 1, 2, 3$  y supóngase se tienen  $N_1, N_2$  y  $N_3$  átomos en las direcciones dadas por los vectores básicos respectivos. Ocurrirá entonces que los átomos en las posiciones  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i$  son los mismos:

$$u(\mathbf{R}, t) = u(\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i, t) \quad (50)$$

$$\epsilon e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega t)} = \epsilon e^{i(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+N_i\mathbf{a}_i)-\omega t)} \quad (51)$$

$$(e^{i(\mathbf{k}\cdot N_i\mathbf{a}_i)} - 1)\epsilon = 0 \quad (52)$$

donde

$$\mathbf{k} = c_1\mathbf{b}_1 + c_2\mathbf{b}_2 + c_3\mathbf{b}_3 \quad (53)$$

siendo  $\mathbf{b}_i$  los vectores básicos de la red recíproca, los cuales por definición cumplen

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (54)$$

Sustituyendo (53) en (52) y aplicando (54)

$$e^{iN_i c_i 2\pi} = 1 \quad (55)$$

$$2\pi N_i c_i = 2\pi n_i \quad (56)$$

con  $n_i = 1, 2, \dots, N_i$  debido a que se buscan valores únicos del vector  $\mathbf{k}$ , los cuales ocurren para coeficientes de los vectores  $\mathbf{b}_i$  entre cero y uno (primera zona de Brillouin). Los coeficientes de  $\mathbf{k}$  son entonces

$$c_i = \frac{n_i}{N_i} \quad (57)$$

obteniéndose finalmente que los valores posibles de  $\mathbf{k}$  son

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (58)$$

Debido a que  $n_i = 1, 2, \dots, N_i$  para cada  $i$ , se tienen en total  $N_1 N_2 N_3 = N$  valores permitidos para  $\mathbf{k}$ , y por tanto únicamente  $N$  modos normales de oscilación.

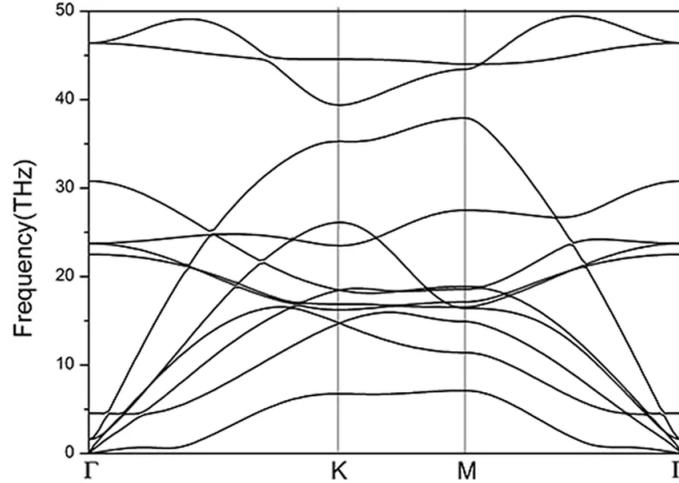


Figura 1: Curvas de dispersión típicas para una red periódica, en este caso obtenidas en un sistema de nitruro de boro intercalado con nitrógeno. Imagen obtenida de [31] bajo la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional [32].

Mediante un procedimiento similar se puede obtener la relación de dispersión para un sistema con dos átomos de distinto tipo, en cuyo caso se obtienen  $2N$  modos normales [13]. Estos modos normales se dividen en dos ramas, la *acústica* y la *óptica*. La rama óptica corresponde a frecuencias características de ondas electromagnéticas, mientras que la acústica corresponde a ondas de sonido.

## 1.5. Calor específico de un sólido

Los fonones descritos en la sección anterior definen varias propiedades de los sólidos, entre ellas el calor específico, definido como

$$c_v = 3N_A \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (59)$$

[33] donde  $E$  es la energía,  $T$  la temperatura,  $v$  el volumen y  $N_A$  el número de Avogadro. Debido a que los sólidos se modelan como una serie de osciladores armónicos acoplados, se puede escribir la energía de cada uno como

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})f(\omega(\mathbf{k})) \quad (60)$$

Aquí,  $f(\omega(\mathbf{k}))$  es la distribución de probabilidad de Bose-Einstein, debido a que los fonones son bosones [28]. La ecuación anterior entonces se vuelve

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} \quad (61)$$

La energía total será la suma de las energías individuales sobre todas las frecuencias  $\mathbf{k}$ :

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} \quad (62)$$

Sustituyendo en 59 y derivando

$$c_v = 3N_A \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1)^2} \frac{(\hbar\omega(\mathbf{k}))^2}{k_B T^2} \quad (63)$$

Multiplicando por  $\frac{k_B}{k_B}$  y tomando el límite infinitesimal se obtiene finalmente

$$c_v = \frac{3N_A}{K_B T^2} \int_0^{\omega_{max}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1)^2} (\hbar\omega(\mathbf{k}))^2 DOS(\omega) d\omega \quad (64)$$

Donde  $DOS(\omega)$  es la densidad de estados normalizada, tal que

$$\int_0^{\omega_{max}} DOS(\omega) = 1 \quad (65)$$

## 1.6. Nitruro de boro hexagonal

El sistema que se estudiará en esta tesis consiste en dos capas de nitruro de boro hexagonal (h-BN) intercaladas con átomos de litio (fig. 2). La estructura del h-BN es similar a la del grafeno, con átomos de boro y nitrógeno alternados en lugar de átomos de carbono.

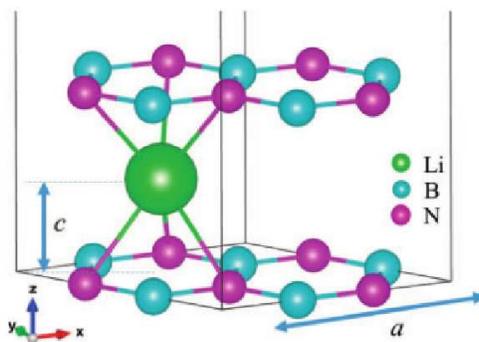


Figura 2: Nitruro de boro hexagonal. Imagen obtenida de [19] bajo la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional [32].

El h-BN ha atraído considerable interés debido a sus propiedades, que incluyen alta estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la corrosión y alta conductividad térmica, además de ser un buen dieléctrico [15]. Entre sus muchas posibles aplicaciones se incluyen transistores de efecto campo [15] y nanosensores [16]. El h-BN ha demostrado ser un buen sustrato para la creación de heteroestructuras con grafeno, las cuales se han estudiado y prometen una gama aun mayor de aplicaciones [15][17]. Finalmente, cabe mencionar que el nitruro de boro es capaz de generar otras nanoestructuras además de láminas bidimensionales, por ejemplo, nanotubos y estructuras polihédricas (fulerenos) [18].

## 2. Métodos

### 2.1. Cálculo de los parámetros de la red

Los valores de los parámetros  $a$  y  $c$  (respectivamente la magnitud de los vectores horizontales de la celda y la separación entre capas, ver figura 2) utilizados

en este trabajo son  $a = 4.32\text{\AA}$  y  $c = 1.71\text{\AA}$ [19]. Los vectores de la celda y las coordenadas de los átomos se calcularon con base en el parámetro  $a$ , donde la distancia entre átomos de boro y nitrógeno en una capa de h-BN es  $d = \frac{a}{3}$ . El ángulo entre los vectores básicos en el plano horizontal es de 60 grados. Por celda unitaria se colocaron tres capas: dos hexágonos de BN y un litio entre ellos. El primer hexágono se colocó a una altura  $z = 0$ , el litio se colocó a una altura  $z = c$  sobre el centro de los hexágonos, y el segundo hexágono se colocó a una altura  $z = 2c$ . Una vez obtenidas las expresiones para los parámetros de la celda y las coordenadas atómicas, sus valores fueron calculados con un script de Fortran 90, corrido en precisión doble (64 bits).

## 2.2. Cálculo de curvas de dispersión de fonones

La obtención de las curvas de dispersión de fonones involucra el software Quantum ESPRESSO, que permite realizar cálculos de estructura electrónica. Los pasos a seguir son los siguientes: Se crean archivos en formato de entrada de Quantum ESPRESSO como los que se muestran en [el apéndice](#). En el mismo orden en el que se deben correr, estos son:

1. relax: Los archivos de relajamiento son aquellos que optimizan las coordenadas del sistema (posiciones de los átomos y dimensiones de la celda) de tal manera que las fuerzas (estrictamente hablando, los esfuerzos) en los átomos sean cero. Aunque se tienen dos tipos de archivos de relajamiento, relax y vc-relax, aquí solo se usa el primero. Los archivos relax optimizan las posiciones atómicas manteniendo las dimensiones de la celda constantes. Se corren con el programa pw.x.
2. scf: Se utilizan para calcular ondas planas. Como los de relajamiento, se corren con pw.x.
3. elph: Calculan la matriz dinámica en espacio recíproco mediante teoría de perturbaciones del funcional de la densidad. Son compatibles con el programa ph.x.
4. q2r: Se utilizan para convertir la matriz dinámica del espacio recíproco (q) al espacio real (r) y son compatibles con el programa q2r.x.
5. matdyn.freq: Se utiliza para calcular las curvas de dispersión de fonones. Se corren con el programa matdyn.x

6. `matdyn.dos`: Se utiliza para calcular la densidad de estados. Se corren con el programa `matdyn.x`

Los programas de Quantum ESPRESSO requieren usar pseudopotenciales en formato UPF, los cuales se pueden descargar de la página de Quantum ESPRESSO. Para este trabajo se usaron pseudopotenciales con funcionales de intercambio-correlación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Más información al respecto se encuentra en [el apéndice](#).

La versión de Quantum ESPRESSO utilizada fue compilada con soporte de cálculos en paralelo con MPI. Cada cálculo se realizó con 20 procesadores.

El archivo `matdyn.freq` debe incluir los puntos K sobre los que se va a calcular la relación de dispersión. Estos puntos se pueden obtener con la herramienta *k path selection* del menú *tools* de XCrySDen, la cual permite seleccionar el número de puntos y la trayectoria sobre la que se encuentran. En este trabajo se seleccionaron 100 puntos k en la trayectoria  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ -A como se muestra en la figura 3.

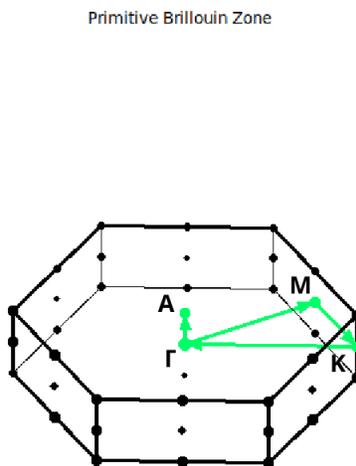


Figura 3: Trayectoria en la zona primitiva de Brillouin usada para calcular las curvas de dispersión de fonones.

Los pasos anteriores se realizaron para dos sistemas: una capa de h-BN por sí so-

la, y dos capas de h-BN con una de litio entre ellas. Se intentó utilizar una capa de h-BN junto con una de litio pero demostró ser inestable; el archivo de salida del proceso de relajamiento muestra que los átomos no mantienen su estructura.

Las gráficas de los espectros de dispersión de fonones se obtuvieron mediante el programa `plotband.x` de Quantum ESPRESSO.

### 2.3. Cálculo del calor específico

El calor específico se calculó con la ecuación 64. La integral se obtuvo mediante un programa en Python 3 usando el método del trapecio (función `trapez` del módulo `scipy.integrate`, el código completo se encuentra en la sección C del apéndice). Las frecuencias y la densidad de estados se obtuvieron de la salida del programa `matdyn.dos`. Debido a que Quantum ESPRESSO no normaliza la densidad de estados, esta se dividió entre su integral. Los resultados se graficaron usando la biblioteca Matplotlib de Python 3.

## 3. Resultados

De la figura 4 se observa que las nuevas curvas de dispersión que aparecen con tres capas respecto al caso de una capa suelen traslaparse con o tomar valores similares a las curvas de una capa. Es decir, se pueden observar patrones similares de evolución de  $\omega(k)$  en los dos casos, con las frecuencias más altas ( $\omega(k) > 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) mostrando menor variación que las más bajas. Sin embargo, la gráfica de dispersión de las tres capas muestra frecuencias negativas, lo que puede indicar inestabilidad mecánica en el sistema [30], aunque de la DOS se observa que muy pocos estados caen en esta región. De las curvas negativas, dos son ópticas y una es acústica, y ocurren exclusivamente en las direcciones  $\Gamma$ - $M$  y  $K$ - $\Gamma$ .

El cambio más notorio entre los dos sistemas es la densidad de estados. Con una sola capa se observan aprox. 4 picos en  $\sim 1300, 800, 250$  y  $50 \text{ cm}^{-1}$ , siendo la distribución en general más uniforme a través del espectro, mientras que con tres capas hay un solo pico cerca de  $400 \text{ cm}^{-1}$  y el resto de las frecuencias ocurren con menor probabilidad. Además, en  $400 \text{ cm}^{-1}$  ocurre un mínimo local

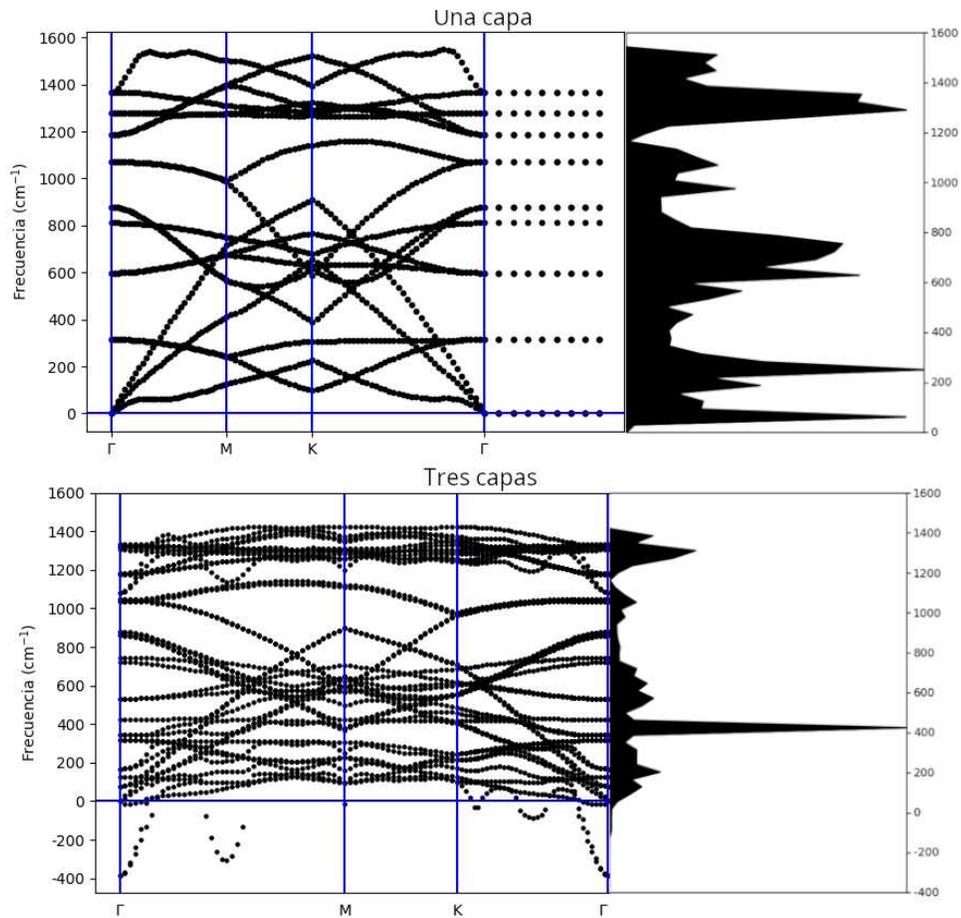


Figura 4: Curvas de dispersión y densidad de estados de h-BN. Se pueden observar un total de 18 ramas en el sistema de una sola capa, y de 39 en el de tres capas. En ambos casos, tres de las ramas son acústicas y el resto ópticas.

de densidad con una capa.

A manera de comparación se encontró la referencia [34], la cual se orienta a calcular la capacidad calorífica de nanotubos de BN de una capa de grosor mediante un modelo de fuerza constante. Comparando la figura 1 de esta referencia con la figura 4 se observa que esta última contiene un mayor número de ramas ópticas, sin embargo todas las ramas que aparecen en la referencia también se encuentran aquí, en el sentido de que es posible identificar los mismos puntos

iniciales y comportamientos relativamente similares. A pesar de esto, sí ocurren algunas diferencias en los valores de las frecuencias y en su comportamiento. Por ejemplo, las tres ramas acústicas poseen un punto de inflexión alrededor del punto M en la referencia, pero en la figura 4 este no es el caso, cabiendo mencionar que en las dos gráficas se tienen máximos en el punto K. Comentarios similares se pueden hacer respecto a las ramas ópticas. En caso de realizar estos cálculos con nanotubos de nitruro de boro, se podrían esperar también resultados parecidos a [34].

Respecto al calor específico se puede observar de la figura 5 que ambos sistemas convergen al valor de Dulong-Petit, pero el de tres capas crece con mayor rapidez. A bajas temperaturas se ve de la figura 6 que la curva correspondiente al sistema de tres capas toma valores menores a la del de una sola capa hasta una temperatura de aproximadamente 120K, después de la cual mantiene valores mayores. Las diferencias de comportamiento entre los dos sistemas a estas bajas temperaturas pueden deberse a las diferencias entre las ramas acústicas correspondientes [13] (pág. 456), y también es posible que haya una contribución de la inestabilidad del sistema de tres capas.

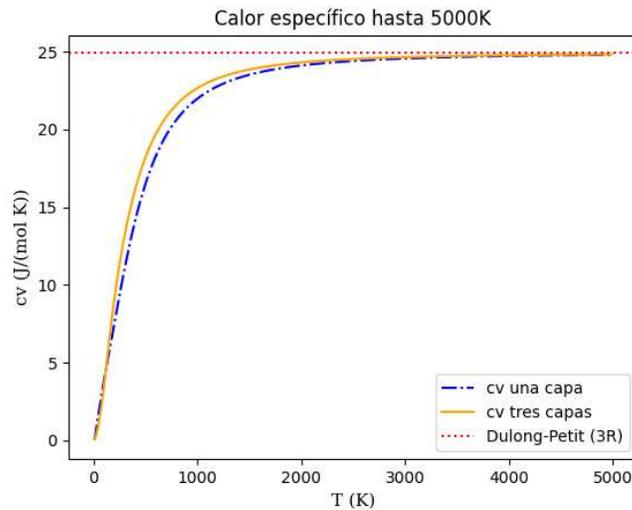


Figura 5: Calor específico hasta 5000K. La línea roja marca el valor de convergencia de Dulong-Petit, igual a 3 veces la constante universal de los gases R.

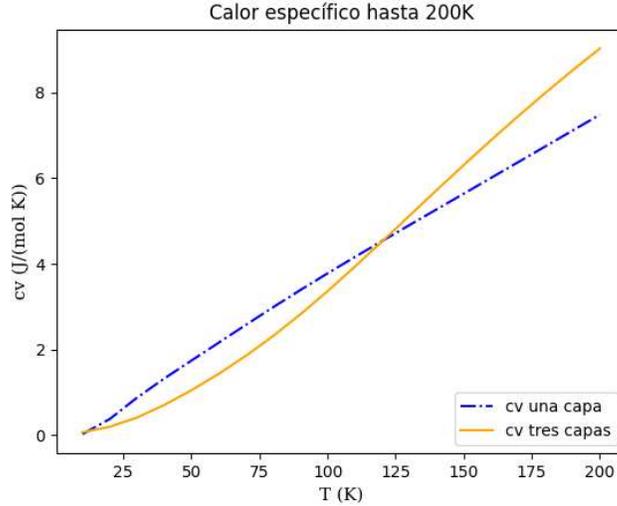


Figura 6: Calor específico hasta 200K. Notar el comportamiento lineal del sistema de una capa, a diferencia del de tres capas.

## 4. Conclusiones y próximos pasos

Se calcularon las curvas de dispersión de fonones y el calor específico de dos sistemas bidimensionales de nitruro de boro hexagonal. Se observó que los dos sistemas presentan comportamientos similares en las curvas fonónicas, con el de tres capas mostrando indicios de una posible inestabilidad mecánica. Este mostró además valores mayores del calor específico y una mayor localización en la densidad de estados alrededor de una sola frecuencia con respecto a la monocapa.

Dada la posible inestabilidad del sistema aquí estudiado, en el futuro se puede utilizar la metodología de este trabajo para estudiar sistemas de h-BN con parámetros distintos, como el número de capas o la cantidad y tipo de impurezas. De esta manera también sería posible encontrar respuestas a algunas de las preguntas que quedaron abiertas en este trabajo, particularmente respecto al comportamiento del calor específico de los sistemas a bajas temperaturas. Si se encuentra un sistema estable, se puede proceder a calcular la temperatura de transición superconductor y otras propiedades, para lo cual también se puede utilizar Quantum ESPRESSO [30].

## 5. Apéndice

### A. Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (*opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*) es una colección de programas para realizar cálculos de estructura electrónica y modelaje de materiales [20]. Los programas se encuentran en su mayoría escritos en el lenguaje Fortran 95, con algunas componentes en C y Fortran 77, y son capaces de ejecutarse en paralelo mediante el estándar MPI. QE es un proyecto de código abierto, cuya filosofía se basa en ser una distribución abierta en el espíritu de Linux, y liberado bajo la licencia GNU GPL. El proyecto es desarrollado por un gran número de grupos de investigación alrededor del mundo, coordinados por la Fundación Quantum ESPRESSO [21].

Los programas de Quantum ESPRESSO se basan en la teoría del funcional de la densidad, con condiciones de frontera periódicas [20]. A disponibilidad están un gran número de pseudopotenciales en un formato llamado *Unified Potential File* (UPF), así como funcionales de intercambio-correlación. Las dos paqueterías principales de QE son PWscf (*Plane Wave Self-Consistent Field*), el cual incluye, entre otras funciones, la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham y optimización de la estructura del sistema [23], y CP (Car Parinello) para dinámica molecular. Otras paqueterías incluyen PHonon para calcular fonones mediante teoría de perturbación del funcional de la densidad, PostProc para procesamiento de datos, y XSPECTRA para espectros de adsorción de rayos X [22].

Para obtener la temperatura de transición superconductor con QE, se utilizan las paqueterías PWscf mediante el programa pw.x para el relajamiento de la estructura y resolución de las ecuaciones de K-S, y PHonon para calcular interacciones electrón-fonón (ph.x), coeficientes de fuerza y matriz dinámica (q2r.x), gráficas de dispersión de fonones y densidad de estados (matdyn.x) y finalmente la  $T_c$  mediante la fórmula de McMillan-Allen-Dynes (lambda.x).

## B. XCrySDen

XCrySDen es un programa de visualización de estructuras cristalinas y moleculares. El nombre XCrySDen proviene de *Crystalline Structures and Densities*, con la X significando que utiliza el entorno de ventanas X-Window [25]. Corre de manera nativa en Linux, aunque versiones también existen para macOS y Windows, usando componentes de terceros [24]. Igual que Quantum ESPRESSO, XCrySDen es software de código abierto bajo la licencia GNU GPL. Se encuentra programado mayoritariamente en el lenguaje C, con algunas funcionalidades en Fortran y awk. Para las gráficas utiliza OpenGL [25].

A pesar de que Quantum ESPRESSO cuenta con una interfaz gráfica, no tiene manera de visualizar los sistemas con los que se trabaja. Cuando XCrySDen fue creado ya existían algunos programas de visualización de sistemas moleculares, pero ninguno especializado para estructuras cristalinas [25]. XCrySDen fue creado para llenar este vacío, y es compatible con varias paqueterías de cálculo de estructura electrónica, como CRYSTAL, WIEN y PWscf [26]. XCrySDen es además capaz de graficar propiedades como la densidad de estados, permitiendo al usuario escoger la trayectoria en el espacio recíproco de manera interactiva. Esta última funcionalidad fue utilizada en este trabajo para obtener los puntos en el espacio  $k$  para la gráfica de dispersión de fonones.

## C. Cálculo del calor específico

A continuación se encuentra el programa usado para calcular el calor específico.

```
from sys import argv
import matplotlib.pyplot as plt #Graficacion
label_font = {'fontname':'DejaVu Serif', 'fontsize': 11} #La fuente de las graficas de cv p
import numpy as np #Operaciones vectorizadas y algebra lineal
from scipy.constants import h, k as k_B, N_A, R #Planck y Boltzmann en unidades SI
from scipy.integrate import trapz #Método del trapecio

def normalize_DOS(unnormalized_DOS, frecuencias):
    DOS_integral = trapz(unnormalized_DOS, x=frecuencias)
    print(DOS_integral)
```

```

return unnormalized_DOS/DOS_integral

def preprocess_data(f):
    """
    Carga y procesa los datos.

    Argumentos:
        -f: String. El nombre del archivo con los datos
        de la DOS.

    Regresa:
        -DOS_data: arreglo de NumPy de tamaño (n_w, 2) con n_w
        el numero de frecuencias.
        Primera columna: frecuencias en Hz.
        Segunda columna: DOS en edos/Hz.
    """

    # Cargando los datos
    DOS_data = np.loadtxt(f)
    #Las frecuencias estan en cm^-1, asi que se convierten a Hz
    cm_to_Hz = 2.99793e10 #Factor de conversion
    DOS_data[:,0] = DOS_data[:,0]*cm_to_Hz
    #La dos esta en edos/cm^-1, asi que se convierte a edos/Hz
    DOS_data[:,1] = DOS_data[:,1]/cm_to_Hz
    # Normalizando la DOS
    DOS_data[:,1] = normalize_DOS(DOS_data[:,1], DOS_data[:,0])

    return DOS_data

def compute_Cv(Ts, DOS_data):
    """
    Calcula la capacidad calorifica dadas temperaturas T y la DOS.
    Argumentos:
        -Ts: Arreglo de tamaño (n_T,) con las temperaturas. T debe ser mayor o igual a 50 para e
        -DOS_data: arreglo de tamaño (n_w, 2). Primera columna: frecuencias w. Segunda columna:

```

```

Regresa:
-Cvs: arreglo de tamaño (n_T,) con las capacidades calorificas a las temperaturas dadas
"""

nu = DOS_data[:,0].copy() #Frecuencias en Hz. Notese no son frecuencias angulares.
DOS = DOS_data[:,1].copy() #DOS(nu)

Cvs = []
for T in Ts:
    fracc = h*nu/(k_B*T)
    integrand = (h*nu)**2*(np.exp(fracc)/(np.exp(fracc) - 1)**2)*DOS
    Cvs.append(trapz(integrand, x=nu)/(k_B*(T**2)))

#Calculando las integrales.
return np.array(Cvs)

def compute_cv(Cvs):
    """
    Calcula calores especificos a varias temperaturas a partir de un arreglo con capacidades
    mismas Ts. Aqui el calor especifico es por atomo, no por unidad de masa, y supone una es

    -Cvs: Flotante o arreglo de NumPy (dim (nT,)) con las capacidades calorificas.

    Regresa:
    -cvs: Flotante o arreglo de NumPy (dim (nT,))con los calores especificos
    """

    return 3*N_A*Cvs

def get_temperatures():
    T_range = input("Rango de temperaturas (T_i T_f dT): ")
    T_range = T_range.split(' ')
    T_i, T_f, dT = (float(T) for T in T_range)

```

```

return np.arange(T_i,T_f,dT)

def main():
    if len(argv) < 2:
        f = input("Nombre de archivo con la DOS: ")
    else:
        f = argv[1] # Nombre de archivo

    # Obtener datos
    DOS_data = preprocess_data(f)
    Ts = get_temperatures()
    # Calcular capacidades calorificas
    Cvs = compute_Cv(Ts, DOS_data)
    # Calcular calores especificos
    cvs = compute_cv(Cvs)
    # Graficar
    graphf = input("Nombre del archivo para la grafica (png): ")
    title = input("Titulo de la grafica (vacio para BN): ")
    if title == '':
        title = 'BN'
    if not graphf.endswith('.png'):
        graphf += '.png'
    plt.plot(Ts, cvs, label = 'calor específico')
    plt.xlabel('T (K)', **label_font)
    plt.ylabel('cv (J/(mol K))', **label_font)
    plt.title(title)
    plt.axhline(3*R, label='Dulong-Petit (3R)', color='red')
    plt.legend()
    plt.savefig(graphf)
    print("Grafica guardada")

    # Opcionalmente guardar datos a un archivo de texto
    save_cv = input("Guardar tambien los datos de cv (s/n)? ")
    while save_cv not in ('s', 'si', 'n', 'no'):
        save_cv = input("Guardar tambien los datos de cv (s/n)? ")
    if save_cv == 'n':

```

```

        return

    to_save = np.zeros((len(cvs), 2))
    to_save[:,0] = Ts
    to_save[:,1] = cvs
    fout = input("Archivo a donde se escriben los cv: ")
    np.savetxt(fout, to_save, fmt='%.10f')

main()

```

## D. Archivos usados

En esta sección se encuentran los archivos de entrada utilizados para realizar los cálculos en Quantum ESPRESSO. Las posiciones atómicas de los archivos PWSCF son las relajadas, después de correr el relax.

### D.1. relax

```

&CONTROL
  calculation = 'relax',
  restart_mode = 'from_scratch',
  prefix      = 'BN-Li-TC',
  pseudo_dir  = './',
  outdir      = './tmp',
  tprnfor     = .TRUE.,
  etot_conv_thr=1.d-5,
  dt=20.D0,
  nstep = 2800,
  wf_collect = .true.,
/
&SYSTEM
 ibrav = 4,
  celldm(1) = 8.163620112
  celldm(3) = 3.472222222
  nat = 13,
  ntyp = 3,

```

```

ecutwfc= 65.0,
ecutrho= 650,
occupations = 'smearing',
smearing='methfessel-paxton',
degauss= 0.0001,
/
&ELECTRONS
  diagonalization='david',
  mixing_mode = 'plain',
  mixing_beta = 0.7,
  conv_thr = 1.0d-8,
  electron_maxstep= 2000,
/
&IONS
  pot_extrapolation = 'second_order',
  wfc_extrapolation = 'second_order',
/
ATOMIC_SPECIES
B 10.81      B.pbe-mt_fhi.UPF
N 14.01      N.pbe-mt_fhi.UPF
Li 6.94      Li.pbe-mt_fhi.UPF
ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
B      -1.440012220   2.494146110   0.000000000
N      -0.720006110   1.247073060   0.000000000
B       0.719993890   1.247073060   0.000000000
N       1.440000000   0.000000000   0.000000000
B       2.880000000   0.000000000   0.000000000
N       1.440000000   2.494146110   0.000000000
Li      2.160000000   1.247073055   1.710000000
B      -1.440012220   2.494146110   3.420000000
N      -0.720006110   1.247073060   3.420000000
B       0.719993890   1.247073060   3.420000000
N       1.440000000   0.000000000   3.420000000
B       2.880000000   0.000000000   3.420000000
N       1.440000000   2.494146110   3.420000000

K_POINTS {automatic}

```

```
20 20 1 0 0 0
```

## D.2. SCF

```
&CONTROL
  calculation = 'scf',
  restart_mode = 'from_scratch',
  prefix      = 'BN-Li-TC',
  pseudo_dir  = './',
  outdir      = './tmp',
  tprnfor     = .TRUE.,
  etot_conv_thr=1.d-5,
  dt=20.D0,
  nstep = 2800,
  wf_collect = .true.,
/
&SYSTEM
  ibrav = 4,
  celldm(1) = 8.163620112
  celldm(3) = 3.472222222
  nat = 13,
  ntyp = 3,
  ecutwfc= 65.0,
  ecutrho= 650,
  occupations = 'smearing',
  smearing='methfessel-paxton',
  degauss= 0.0001,
/
&ELECTRONS
  diagonalization='david',
  mixing_mode = 'plain',
  mixing_beta = 0.7,
  conv_thr = 1.0d-8,
  electron_maxstep= 2000,
/
ATOMIC_SPECIES
B 10.81      B.pbe-mt_fhi.UPF
```

```
N 14.01      N.pbe-mt_fhi.UPF
Li 6.94      Li.pbe-mt_fhi.UPF
```

ATOMIC\_POSITIONS (angstrom)

```
B          -1.4349982009      2.5028250650      -0.0728289117
N          -0.7286051866      1.2470731021      -0.0593915031
B           0.7099706849      1.2470758504      -0.0728289117
N           1.4442995748      0.0074469977      -0.0593915031
B           2.8850091860     -0.0086817454     -0.0728289117
N           1.4442995018      2.4866990702     -0.0593915031
Li          2.1600000000      1.2470730550      1.7101047102
B          -1.4349729293      2.5028688413      3.4928328391
N          -0.7286191080      1.2470731013      3.4793526723
B           0.7099201378      1.2470758481      3.4928328391
N           1.4443065347      0.0074590544      3.4793526723
B           2.8850344616     -0.0087255194      3.4928328391
N           1.4443064633      2.4866870143      3.4793526723
```

```
K_POINTS {automatic}
```

```
20 20 1 0 0 0
```

### D.3. elph

Electron-phonon coefficients for BN-Li

```
&inputph
  tr2_ph=1.0d-20,
  prefix= 'BN-Li-TC',
  fildvscf='BN-Li',
  amass(1)=10.81,
  amass(2)=14.01,
  amass(3)=6.94,
  outdir='./tmp',
  fildyn='BN-Li.dyn',
  electron_phonon='interpolated',
  el_ph_sigma=0.005,
  el_ph_nsigma=10,
  trans=.true.,
```

```
ldisp=.true.  
nq1=10, nq2=10, nq3=1  
/
```

#### D.4. q2r

```
&input  
zasr='crystal', fildyn='BN-Li.dyn', flfrc='BN-Li.fc', la2F=.true.  
/
```

#### D.5. matdyn-freq

```
&input  
asr='crystal', amass(1)=10.81, amass(2)=14.01, amass(3)=6.94,  
flfrc='BN-Li.fc', flfrq='BN-Li.freq', la2F=.true., dos=.false.  
/
```

100

0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0158730952	-0.0079364286	0.0000000000	1.0
0.0317461905	-0.0158728571	0.0000000000	1.0
0.0476192857	-0.0238092857	0.0000000000	1.0
0.0634923810	-0.0317457143	0.0000000000	1.0
0.0793654762	-0.0396821429	0.0000000000	1.0
0.0952385714	-0.0476185714	0.0000000000	1.0
0.1111116667	-0.0555550000	0.0000000000	1.0
0.1269847619	-0.0634914286	0.0000000000	1.0
0.1428578571	-0.0714278571	0.0000000000	1.0
0.1587309524	-0.0793642857	0.0000000000	1.0
0.1746040476	-0.0873007143	0.0000000000	1.0
0.1904771429	-0.0952371429	0.0000000000	1.0
0.2063502381	-0.1031735714	0.0000000000	1.0
0.2222233333	-0.1111100000	0.0000000000	1.0
0.2380964286	-0.1190464286	0.0000000000	1.0
0.2539695238	-0.1269828571	0.0000000000	1.0
0.2698426190	-0.1349192857	0.0000000000	1.0
0.2857157143	-0.1428557143	0.0000000000	1.0

0.3015888095	-0.1507921429	0.0000000000	1.0
0.3174619048	-0.1587285714	0.0000000000	1.0
0.3333350000	-0.1666650000	0.0000000000	1.0
0.3492080952	-0.1746014286	0.0000000000	1.0
0.3650811905	-0.1825378571	0.0000000000	1.0
0.3809542857	-0.1904742857	0.0000000000	1.0
0.3968273810	-0.1984107143	0.0000000000	1.0
0.4127004762	-0.2063471429	0.0000000000	1.0
0.4285735714	-0.2142835714	0.0000000000	1.0
0.4444466667	-0.2222200000	0.0000000000	1.0
0.4603197619	-0.2301564286	0.0000000000	1.0
0.4761928571	-0.2380928571	0.0000000000	1.0
0.4920659524	-0.2460292857	0.0000000000	1.0
0.5079390476	-0.2539657143	0.0000000000	1.0
0.5238121429	-0.2619021429	0.0000000000	1.0
0.5396852381	-0.2698385714	0.0000000000	1.0
0.5555583333	-0.2777750000	0.0000000000	1.0
0.5714314286	-0.2857114286	0.0000000000	1.0
0.5873045238	-0.2936478571	0.0000000000	1.0
0.6031776190	-0.3015842857	0.0000000000	1.0
0.6190507143	-0.3095207143	0.0000000000	1.0
0.6349238095	-0.3174571429	0.0000000000	1.0
0.6507969048	-0.3253935714	0.0000000000	1.0
0.6666700000	-0.3333300000	0.0000000000	1.0
0.6587333333	-0.3174571429	0.0000000000	1.0
0.6507966667	-0.3015842857	0.0000000000	1.0
0.6428600000	-0.2857114286	0.0000000000	1.0
0.6349233333	-0.2698385714	0.0000000000	1.0
0.6269866667	-0.2539657143	0.0000000000	1.0
0.6190500000	-0.2380928571	0.0000000000	1.0
0.6111133333	-0.2222200000	0.0000000000	1.0
0.6031766667	-0.2063471429	0.0000000000	1.0
0.5952400000	-0.1904742857	0.0000000000	1.0
0.5873033333	-0.1746014286	0.0000000000	1.0
0.5793666667	-0.1587285714	0.0000000000	1.0
0.5714300000	-0.1428557143	0.0000000000	1.0
0.5634933333	-0.1269828571	0.0000000000	1.0

0.555566667	-0.111110000	0.000000000	1.0
0.547620000	-0.0952371429	0.000000000	1.0
0.5396833333	-0.0793642857	0.000000000	1.0
0.531746667	-0.0634914286	0.000000000	1.0
0.523810000	-0.0476185714	0.000000000	1.0
0.5158733333	-0.0317457143	0.000000000	1.0
0.507936667	-0.0158728571	0.000000000	1.0
0.500000000	0.000000000	0.000000000	1.0
0.486111111	0.000000000	0.000000000	1.0
0.472222222	0.000000000	0.000000000	1.0
0.4583333333	0.000000000	0.000000000	1.0
0.444444444	0.000000000	0.000000000	1.0
0.430555556	0.000000000	0.000000000	1.0
0.416666667	0.000000000	0.000000000	1.0
0.402777778	0.000000000	0.000000000	1.0
0.388888889	0.000000000	0.000000000	1.0
0.375000000	0.000000000	0.000000000	1.0
0.361111111	0.000000000	0.000000000	1.0
0.347222222	0.000000000	0.000000000	1.0
0.333333333	0.000000000	0.000000000	1.0
0.319444444	0.000000000	0.000000000	1.0
0.305555556	0.000000000	0.000000000	1.0
0.291666667	0.000000000	0.000000000	1.0
0.277777778	0.000000000	0.000000000	1.0
0.263888889	0.000000000	0.000000000	1.0
0.250000000	0.000000000	0.000000000	1.0
0.236111111	0.000000000	0.000000000	1.0
0.222222222	0.000000000	0.000000000	1.0
0.208333333	0.000000000	0.000000000	1.0
0.194444444	0.000000000	0.000000000	1.0
0.180555556	0.000000000	0.000000000	1.0
0.166666667	0.000000000	0.000000000	1.0
0.152777778	0.000000000	0.000000000	1.0
0.138888889	0.000000000	0.000000000	1.0
0.125000000	0.000000000	0.000000000	1.0
0.111111111	0.000000000	0.000000000	1.0
0.097222222	0.000000000	0.000000000	1.0

0.0833333333	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0694444444	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0555555556	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0416666667	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0277777778	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0138888889	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0

## D.6. matdyn-dos

```
&input
  asr='crystal', amass(1)=10.81, amass(2)=14.01, amass(3)=6.94,
  flfrc='BN-Li.fc', flfrq='BN-Li.freq', la2F=.true., dos=.true.
  fldos='phononBN.dos', nk1=8, nk2=8, nk3=1, ndos=50
/
```

## E. Pseudopotenciales

A continuación se muestran las cabeceras de los tres pseudopotenciales utilizados.

### E.1. B.pbe-mt\_fhi.UPF

```
<UPF version="2.0.1">
<PP_INFO>
Generated using FHI98PP, converted with fhi2upf.x v.5.0.2
Origin: Abinit web site
Date: 08-Sep-2012 (PG)
Pseudopotential type: SL
Element: B
Functional: PBE

Suggested minimum cutoff for wavefunctions: 0. Ry
Suggested minimum cutoff for charge density: 0. Ry
The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation
L component and cutoff radius for Local Potential: 2 0.0000
```

Valence configuration:

nl	pn	l	occ	Rcut	Rcut US	E pseu
2s	2	0	2.00	0.000	0.000	0.000000
2p	2	1	1.00	0.000	0.000	0.000000
3d	3	2	0.00	0.000	0.000	0.000000
4f	4	3	0.00	0.000	0.000	0.000000

Generation configuration: not available.

Comment:

boron, fhi98PP : Trouiller-Martins-type, GGA Perdew/Burke/Ernzerhof (1996), l= 2  
</PP\_INFO>

## E.2. N.pbe-mt\_fhi.UPF

<UPF version="2.0.1">

<PP\_INFO>

Generated using FHI98PP, converted with fhi2upf.x v.5.0.2

Origin: Abinit web site

Date: 08-Sep-2012 (PG)

Pseudopotential type: SL

Element: N

Functional: PBE

Suggested minimum cutoff for wavefunctions: 0. Ry

Suggested minimum cutoff for charge density: 0. Ry

The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation

L component and cutoff radius for Local Potential: 2 0.0000

Valence configuration:

nl	pn	l	occ	Rcut	Rcut US	E pseu
2s	2	0	2.00	0.000	0.000	0.000000
2p	2	1	3.00	0.000	0.000	0.000000
3d	3	2	0.00	0.000	0.000	0.000000
4f	4	3	0.00	0.000	0.000	0.000000

Generation configuration: not available.

Comment:

nitrogen, fhi98PP : Trouiller-Martins-type, GGA Perdew/Burke/Ernzerhof (1996), 1  
</PP\_INFO>

### E.3. Li.pbe-mt\_fhi.UPF

```
<UPF version="2.0.1">
<PP_INFO>
Generated using FHI98PP, converted with fhi2upf.x v.5.0.2
Origin: Abinit web site
Date: 08-Sep-2012 (PG)
Pseudopotential type: SL
Element: Li
Functional: PBE

Suggested minimum cutoff for wavefunctions: 0. Ry
Suggested minimum cutoff for charge density: 0. Ry
The Pseudo was generated with a Scalar-Relativistic Calculation
L component and cutoff radius for Local Potential: 2 0.0000
```

Valence configuration:

nl	pn	l	occ	Rcut	Rcut US	E pseu
2s	2	0	1.00	0.000	0.000	0.000000
2p	2	1	0.00	0.000	0.000	0.000000
3d	3	2	0.00	0.000	0.000	0.000000
4f	4	3	0.00	0.000	0.000	0.000000

Generation configuration: not available.

Comment:

lithium, fhi98PP : Trouiller-Martins-type, GGA Perdew/Burke/Ernzerhof (1996), 1=  
</PP\_INFO>

## Referencias

- [1] Neto, AH Castro, et al. "The electronic properties of graphene." Reviews of modern physics 81.1 (2009): 109.
- [2] Mas-Balleste, Ruben, et al. "2D materials: to graphene and beyond." Nanoscale 3.1 (2011): 20-30.

- [3] Briggs, Natalie, et al. “A roadmap for electronic grade 2D materials.” *2D Materials* 6.2 (2019): 022001.
- [4] Uchihashi, Takashi. “Two-dimensional superconductors with atomic-scale thickness.” *Superconductor Science and Technology* 30.1 (2016): 013002.
- [5] Ge, Jian-Feng, et al. “Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO 3.” *Nature materials* 14.3 (2015): 285.
- [6] Bekaert J., Aperis A., Partoens B., Oppeneer P. M., and Milosevic M. V., *Phys. Rev. B*, 96 (2017) 094510.
- [7] Profeta, G., C. Tresca, and A. Sanna. “Electron–Phonon Coupling in Two-Dimensional Superconductors: Doped Graphene and Phosphorene.” *GraphI-TA*. Springer, Cham, 2017. 31-45.
- [8] Özer, Mustafa M., James R. Thompson, and Hanno H. Weitering. “Hard superconductivity of a soft metal in the quantum regime.” *Nature Physics* 2.3 (2006): 173.
- [9] Burke, Kieron, and Lucas O. Wagner. “DFT in a nutshell.” *International Journal of Quantum Chemistry* 113.2 (2013): 96-101.
- [10] Rushton, Philip Peter. “Towards a non-local density functional description of exchange and correlation”. Diss. Durham University, 2002.
- [11] Atkins, Peter W., and Ronald S. Friedman. “Molecular Quantum Mechanics”. Fourth ed., OUP Oxford, 2011. p. 288-289
- [12] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. “Inhomogeneous electron gas.” *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [14] Troullier, Norman, and José Luís Martins. “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations.” *Physical review B* 43.3 (1991): 1993.
- [15] Wang, Jingang, et al. “Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures.” *Materials Today Physics* 2 (2017): 6-34.

- [16] Neek-Amal, M., et al. “Boron nitride monolayer: a strain-tunable nanosensor.” *The Journal of Physical Chemistry C* 117.25 (2013): 13261-13267.
- [17] Song, Xiuju, et al. “Graphene/h-BN Heterostructures: Recent Advances in Controllable Preparation and Functional Applications.” *Advanced Energy Materials* 6.17 (2016): 1600541.
- [18] Terrones, M., et al. “Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures.” *Chemical physics letters* 259.5-6 (1996): 568-573.
- [19] Shimada, Nao H., Emi Minamitani, and Satoshi Watanabe. “Theoretical prediction of phonon-mediated superconductivity with  $T_c \approx 25$  K in Li-intercalated hexagonal boron nitride bilayer.” *Applied Physics Express* 10.9 (2017): 093101.
- [20] Giannozzi, Paolo, et al. “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.” *Journal of physics: Condensed matter* 21.39 (2009): 395502.
- [21] “Manifesto”, *Quantum ESPRESSO*, 2020-06-03, <https://www.quantum-espresso.org/project/manifesto>
- [22] “General Documentation” *Quantum ESPRESSO*, 2020-06-03, <https://www.quantum-espresso.org/resources/users-manual>
- [23] “PWscf User’s Guide (v.6.5MaX)”, *Quantum ESPRESSO*, 2020-06-03, [https://www.quantum-espresso.org/Doc/pw\\_user\\_guide.pdf](https://www.quantum-espresso.org/Doc/pw_user_guide.pdf)
- [24] “XCrySDen” *XCrySDen*, 2020-06-03, <http://www.xcrysdn.org/>
- [25] Kokalj, Anton. “XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities.” *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 17.3-4 (1999): 176-179.
- [26] “XCrySDen Documentation” *XCrySDen*, 2020-06-03, [http://web.mit.edu/xcrysdn\\_v1.5.60/www/XCRYSDEN/Documentation.html](http://web.mit.edu/xcrysdn_v1.5.60/www/XCRYSDEN/Documentation.html)
- [27] Hunter, John D. “Matplotlib: A 2D graphics environment.” *Computing in science & engineering* 9.3 (2007): 90-95.
- [28] Beiser, Arthur. *Concepts of Modern Physics*. 6th ed., McGraw Hill, 2003.

- [29] Roy, Soumyabrata, et al. "Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride." *Advanced Materials* 33.44 (2021): 2101589.
- [30] "PHonon User's Guide (v. 7.0)" *Quantum ESPRESSO*, 2022-05-14, [https://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/2022/03/ph\\_user\\_guide.pdf](https://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/2022/03/ph_user_guide.pdf)
- [31] Shi, X., Liu, B., Liu, S. et al. "Polymeric Nitrogen A7 Layers Stabilized in the Confinement of a Multilayer BN Matrix at Ambient Conditions". *Sci Rep* 8, 13758 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31973-7>
- [32] "Atribución/Reconocimiento 4.0 Internacional", *Creative Commons*, 2022-10-22, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.es>
- [33] Nika, Denis L., Alexandr I. Cocemasov, and Alexander A. Balandin. "Specific heat of twisted bilayer graphene: Engineering phonons by atomic plane rotations". *Applied Physics Letters* 105.3 (2014): 031904.
- [34] Xiao, Y., et al. "Specific heat and quantized thermal conductance of single-walled boron nitride nanotubes." *Physical Review B* 69.20 (2004): 205415.