

INVESTIGACIÓN DE LAS MONOCAPAS WX_3 , UN ESTUDIO A PARTIR DE
PRIMEROS PRINCIPIOS

CAMILO ANDRÉS MURILLO SINUCO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2022

INVESTIGACIÓN DE LAS MONOCAPAS WX_3 , UN ESTUDIO A PARTIR DE
PRIMEROS PRINCIPIOS

CAMILO ANDRÉS MURILLO SINUCO

Trabajo de Grado para optar al título de FÍSICO

Director

Prof. ANDRÉS CAMILO GARCIA CASTRO, Ph.D.
Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2022

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico principalmente a mi abuela Gladis, quien desafortunadamente ya no se encuentra hoy aquí con nosotros, pero siempre vivirá en mi corazón y memoria.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente, agradezco a mi mamá, María Esther, por su apoyo incondicional en el camino para cumplir mi sueño. También a mi hermano, Edgar, y hermana, Julis, por sus consejos y colaboración siempre.

Asimismo, agradezco con todo mi corazón a Lucía, quién siempre estuvo ahí para apoyarme y ser una luz guía en los días más difíciles de mi carrera y vida personal. Al igual que Andrés Gómez, un excelente amigo y compañero de estudio durante todos estos años. Sin duda alguna, una persona admirable.

De igual forma, agradezco al profesor Andrés por brindarme la oportunidad de trabajar en esta maravillosa área de la física. Adicionalmente, agradezco sus consejos, atención y apoyo que me permitieron culminar con mis estudios. También, por su paciencia y vocación como docente. Por supuesto, también apreció y admiró su amistad y calidad como persona.

Por otra parte, agradezco al profesor Aldo por brindarnos el material inicial y guía en la investigación. Al igual que al grupo de investigación FICOMACO, el centro de supercomputación GUANE - UIS, y al laboratorio nacional de supercomputo, de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla - BUAP (México), por ofrecerme sus instalaciones para el desarrollo de mi trabajo de grado.

Finalmente, expreso mi gratitud a todos los profesores de la Universidad Industrial de Santander y sus aportes en mi formación como profesional.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	13
INTRODUCCIÓN	16
1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	24
1.1 Magnetismo en materiales 2D	24
1.1.1 Un primer acercamiento al magnetismo:	24
1.1.2 Campo cristalino	26
1.1.3 Anisotropía magnética	28
1.2 Interacciones de intercambio	29
1.2.1 Intercambio directo	33
1.2.2 Superintercambio	33
2 DETALLES COMPUTACIONALES Y METODOLOGÍA	35
2.1 DFT: Código VASP	36
2.2 Test de convergencia	37
2.2.1 Energía de corte:	39
2.2.2 Malla de puntos k :	40
2.3 Optimizaciones iónicas	41
2.3.1 Selección del parámetro U:	42
2.4 Estructuras electrónicas	45
2.4.1 Densidades de estados:	46
2.4.2 Estructuras de bandas:	46
2.5 Funciones de Wannier: Código Wannier90	47

CONTENIDO

2.6	Constantes de intercambio: Código TB2J	50
3	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
3.1	Estructura cristalina y magnética de las monocapas de WX_3	54
3.1.1	Influencia de la correlación electrónica en la estructura cristalina:	55
3.1.2	Influencia de la correlación electrónica en el momento magnético:	59
3.2	Caracterización electrónica	62
3.2.1	Estructuras electrónicas de bandas:	63
3.2.2	Densidades de estados:	68
3.3	Constantes de intercambio	71
3.3.1	Construcción de las funciones de Wannier:	72
3.3.2	Constantes de intercambio y temperatura de transición:	75
4	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	82
	ANEXO A	93
4.1	El problema de muchos cuerpos	93
4.2	Teoría funcional de la densidad (DFT)	95
4.2.1	DFT + U	99
4.3	Funcionales de intercambio y correlación	100
4.4	LDA y GGA	100
4.5	Meta-GGA: r^2SCAN	102
4.6	Funcionales Híbridos: HSE06	103
	ANEXO A.1	106
4.7	Tight binding	106
4.8	Funciones de Wannier	110
	ANEXO B	114
4.9	IMPLEMENTACIÓN PRÁCTICA DE DFT	114

CONTENIDO

4.10 Celda cristalina	114
4.11 Expansión de ondas planas y energía de corte	115
4.12 Malla de puntos k	118
4.13 Pseudopotenciales	119

LISTA DE FIGURAS

	pág.	
Figura 1	Linea de tiempo de los materiales magnéticos 2D. <i>Fuente:</i> Autor.	18
Figura 2	Estructura cristalina de los materiales WX_3. Las esferas moradas representan los iones de elementos halógenos y las esferas grises representan los iones de metales de transición.	21
Figura 3	Flujo de trabajo. Flujo de trabajo adoptado en la presente investigación.	36
Figura 4	Celda unitaria de las monocapas de WX_3. Los átomos morados representan los halógenos y los grises a Tungsteno.	39
Figura 5	Test de convergencia - energía de corte. Convergencia de la energía del sistema con la variación de la energía de corte.	40
Figura 6	Test de convergencia - malla de puntos k. Convergencia de la energía del sistema en función de la malla de puntos k.	41
Figura 7	Momento magnético en función de la correlación electrónica U. El momento magnético se usó como parámetro para seleccionar el U y ajustarlo a HSE06, línea gris. Se eligió $U = 3.5$ eV debido a la sobrestimación de PBE+U.	44
Figura 8	Interpolación de bandas con Wannier90. Comparación de la estructura de bandas del Cobre generada por Wannier90, bandas rojas, con las obtenidas por DFT, bandas negras. En esta Figura se evidencia el rol que cumplen las ventanas exterior e interior. Figura tomada de: "Wannier90 v3.1.0: Solution booklet".	49
Figura 9	Estructuras cristalinas. Izquierda: Celda cristalina $P\bar{3}1m$. Derecha: Celda cristalina $C2/m$.	55

LISTA DE FIGURAS

- Figura 10 **Energía en función de la correlación electrónica U.** Energía de las estructuras $C2/m$ y $P\bar{3}1m$, en ordenamientos ferro- y antiferromagnéticos, en función de U . 57
- Figura 11 **Constantes de red en función de la correlación electrónica U.** Constantes de red de las estructuras $C2/m$ y $P\bar{3}1m$, en ordenamientos ferro- y antiferromagnéticos, en función de U . 59
- Figura 12 **Momentos magnéticos en función de la correlación electrónica U.** Momentos magnéticos de las estructuras $C2/m$ y $P\bar{3}1m$, en ordenamientos ferro- y antiferromagnéticos, en función de U . 60
- Figura 13 **Primera zona de Brillouin.** Primera zona de Brillouin, figura en negro, y zona irreducible de Brillouin, figura en rojo, junto con los puntos de alta simetría. Figura tomada de: "*High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*"¹. 64
- Figura 14 **Estructuras electrónicas de bandas de los materiales WX_3 .** Estructuras electrónicas con sin y con SOC proyectadas por átomo. 65
- Figura 15 **Estructuras de bandas de los materiales WX_3 .** Estructuras de bandas proyectadas por orbitales considerando SOC. 67
- Figura 16 **Densidades de estados de los materiales WX_3 .** Densidades de estados obtenidas con los funcionales de intercambio y correlación HSE06 y PBE+U. 69
- Figura 17 **Densidades de estados de los materiales WX_3 .** Densidades de estados con SOC proyectadas por orbitales. 71
- Figura 18 **Interpolación de estructuras de bandas.** Comparación de las estructuras electrónicas de bandas obtenidas con Wannier90 y DFT. 74
-

¹ Wahyu Setyawan y Stefano Curtarolo. "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools". En: *Computational Materials Science* 49.2 (2010), págs. 299-312.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 19 **Vecinos de la red cristalina y densidad de carga proyectada por espín arriba (rojo) abajo (azúl).** 76
- Figura 20 **Constantes de intercambio.** Gráfica de las constantes de intercambio en función de la distancia a los vecinos. 78
- Figura 21 **Temperaturas de Néel.** Temperaturas de Néel de las monocapas de WX_3 comparadas con otras monocapas de la familia MX_3 . 79
- Figura 22 **Magnones.** Gráficas de magnones para cada una de las monocapas de WX_3 . 81
- Figura 23 **Monocapa de WCl_3 .** Las capas de átomos verdes, átomos de Cl, emparedan la capa de átomos de W. 115

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1 Momentos magnéticos. Valores de momento magnético de orbital y espín obtenidos con los diferentes funcionales de intercambio y correlación.	61
Tabla 2 Distancias interatómicas. Parámetros de red y distancias entre los átomos de Tungsteno (TM-TM) y átomos de Tungsteno y Halógenos (TM-H) como función del radio iónico de los elementos halógenos.	76
Tabla 3 Constantes de intercambio. Resultados de las constantes de intercambio a primeros, segundos y terceros vecinos y temperaturas de Néel obtenidas a partir del valor nominal de S y calculados.	77

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A DFT y funcionales de intercambio y correlación	93
Anexo B Tight Binding y funciones de Wannier	106
Anexo C Implementación práctica de DFT	114

RESUMEN

TÍTULO: INVESTIGACIÓN DE LAS MONOCAPAS DE WX_3 , UN ESTUDIO A PARTIR DE PRIMEROS PRINCIPIOS *

AUTOR: CAMILO ANDRÉS MURILLO SINUCO **

PALABRAS CLAVE: Antiferromagnetismo, monocapas, constantes de intercambio

DESCRIPCIÓN: La familia de trihalogenuros de metales de transición MX_3 es considerada una grupos materiales más prometedoras para presentar ordenamientos magnéticos de largo alcance en el límite bidimensional ¹. En particular, las monocapas de WX_3 ($X = Cl, Br, I$), pertenecientes a este conjunto, han sido poco reportadas hasta la fecha ². Una exhaustiva revisión bibliográfica permitió evidenciar la falta de estudios teóricos y experimentales en estos materiales. Por esta razón, nuestro estudio se centró en el análisis teórico, mediante cálculos de primeros principios en DFT, de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas en ordenamientos antiferromagnéticos. Adicionalmente, se investigó con detenimiento el efecto de correlación electrónica en estas monocapas. Es por esto que, el análisis consistió en la determinación de la estructura cristalina de mínima energía, caracterización electrónica por

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Andrés Camilo García Castro, título académico completo de mayor rango.

¹ Hang Xu y col. “Recent advances in two-dimensional van der Waals magnets”. En: *Microstructures* 2.2 (2022), pág. 2022011.

² Tian Liu y col. “Prediction of colossal magnetocrystalline anisotropy for transition metal triiodides”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.29 (2019), pág. 295801.

LISTA DE ANEXOS

medio de la estructura de bandas y densidades de estados; y la determinación de las constantes de intercambio. Los resultados obtenidos reflejan cambios estructurales a medida que se aumenta el valor del parámetro de Hubbard para considerar la correlación electrónica. Además se observaron brechas energéticas de aislantes y altos valores en las constantes de intercambio, lo cual favorece el antiferromagnetismo y un incremento temperaturas de Néel hasta superar la temperatura ambiente.

ABSTRACT

TITLE: INVESTIGATION OF WX_3 MONOLAYERS, A FIRST PRINCIPLES STUDY *

AUTHOR: CAMILO ANDRÉS MURILLO SINUCO **

KEYWORDS: Antiferromagnetism, monolayers, exchange constants

DESCRIPTION: The family of transition metal trihalides MX_3 is considered one of the most promising material groups to exhibit long-range magnetic ordering in the two-dimensional ¹ limit. In particular, WX_3 monolayers ($X = Cl, Br, I$), belonging to this ensemble, have been little reported to date ². An exhaustive literature review allowed us to evidence the lack of theoretical and experimental studies on these materials. For this reason, our study focused on the theoretical analysis, by means of first-principles DFT calculations, of the structural, electronic and magnetic properties in antiferromagnetic arrangements. Additionally, the effect of electronic correlation in these monolayers was carefully investigated. Therefore, the analysis consisted of the determination of the minimum energy crystal structure, electronic characterization by means of the band structure and densities of states; and the determination of the exchange constants. The results obtained reflect structural changes as the value of the Hubbard parameter is increased to consider the electronic correlation. In addition, insulator energy gaps and high values of the exchange constants were observed, which favor antiferromagnetism and an increase in Néel temperatures to above room temperature.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Sciences. School of Physics. Director: Andres Camilo Garcia Castro, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Los materiales bidimensionales, compuestos por pocas capas atómicas, han sido objeto de investigación desde 1950. Sin embargo, recientemente han recibido gran atención por parte de la comunidad científica desde la sintetización del Grafeno, *i.e.* monocapas de átomos de Carbono, y sus increíbles propiedades en 2004 ¹. A partir de este momento, el crecimiento del área en materia condensada enfocada al estudio de sistemas de baja dimensionalidad, ha experimentado un rápido crecimiento en los últimos años. Lo anterior, resultando en la introducción y predicción de sistemas bidimensionales, además de los que aún están a la espera de ser descubiertos.

Es importante mencionar que, las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los materiales en bloque tienden a cambiar a medida que se aproxima al límite de unas cuantas capas o una monocapa atómica. Hasta el punto en que, por ejemplo, en el caso de las propiedades electrónicas, una banda prohibida puede pasar de ser indirecta, en bloque, a ser directa en el material en su forma bidimensional ². Otras de las características importantes en los materiales bidimensionales es que estos pueden ser encontrados como metales (por ejemplo $NbSe_2$), semi-metales, semiconductores (MoS_2) y aislantes ($h - BN$) ^{3,4}, lo cual permite que sean empleados en diferentes

¹ Nitin Samarth. “Magnetism in flatland”. En: *Nature* 546.7657 (2017), págs. 216-217.

² Manuel Bonilla y col. “Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates”. En: *Nature Nanotechnology* 13.4 (2018), págs. 289-293.

³ Kin Fai Mak, Jie Shan y Daniel C. Ralph. “Probing and controlling magnetic states in 2D layered magnetic materials”. En: *Nature Reviews Physics* 1.11 (2019), págs. 646-661.

⁴ K. S. Novoselov y col. “2D materials and van der Waals heterostructures”. En: *Science* 353.6298

tipos de aplicaciones.

Entre estas potenciales aplicaciones puede encontrarse el aprovechamiento de las fuerzas de Van der Waals entre capas para acoplarlas y dar lugar a diferentes tipos de estructuras que permitan realizar modificaciones sobre el confinamiento y transporte de portadores de carga, excitones y fonones presentes en las estructuras. De esta forma, la presencia de las diferentes propiedades que se presentan al llevar un material de su estado en bloque a 2D puede dar lugar a diversos dispositivos tales como fotodetectores, dispositivos fotovoltaicos, emisores de luz y demás aplicaciones en heteroestructuras de Van der Waals que aprovechen estas propiedades ⁵.

Por otra parte, en lo que concierne a las propiedades magnéticas, se debe resaltar que por mucho tiempo se pensó prohibido el magnetismo en materiales unidimensionales y bidimensionales ⁶. La razón de esto se encuentra en el teorema de Mermin-Wagner, el cual establece que a temperaturas finitas, diferentes a cero, en un modelo isotrópico del espín en un sistema de una o dos dimensiones, con interacciones de intercambio de rango finito este no puede contemplar un ordenamiento, ferromagnético o antiferromagnético, de largo alcance. Esto debido a que las fluctuaciones térmicas destruyen los ordenamientos magnéticos ⁷. Presentado esto, podría pensarse que cualquier tipo de ordenamiento magnético en materiales de baja dimensionalidad es

(2016).

- ⁵ Yuan Liu y col. “Van der Waals heterostructures and devices”. En: *Nature Reviews Materials* 1.9 (2016).
- ⁶ M. Gibertini y col. “Magnetic 2D materials and heterostructures”. En: *Nature Nanotechnology* 14.5 (2019), págs. 408-419.
- ⁷ N. D. Mermin y H. Wagner. “Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models”. En: *Physical Review Letters* 17.22 (1966), págs. 1133-1136.

INTRODUCCIÓN

imposible. Sin embargo, debido a la presencia y contribución energética de anisotropía magnética en algunos materiales es posible tener un ordenamiento magnético de largo alcance en sistemas 2D.

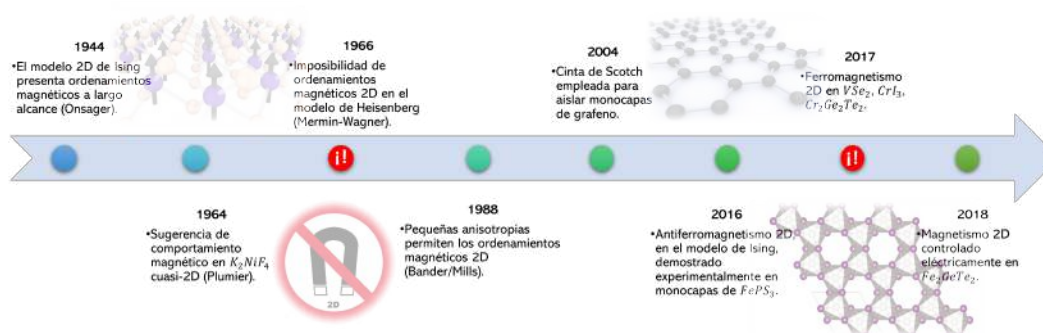


Figura 1. Línea de tiempo de los materiales magnéticos 2D. Fuente: Autor.

Es por esto que, iniciaron los primeros intentos por aislar monocapas con magnetismo hasta que finalmente en 2017 se descubrió y demostró experimentalmente, haciendo uso del efecto Kerr magneto-eléctrico, el magnetismo intrínseco en monocapas de CrI_3 ⁸. Estas monocapas presentan ordenamiento ferromagnético con magnetización perpendicular al plano de la monocapa, a temperaturas inferiores a 61 K⁸. A partir de este importante descubrimiento el campo de los materiales magnéticos 2D ha crecido aceleradamente, de forma que se han propuesto y descubierto nuevas monocapas tales como las de $Cr_2Ge_2Te_6$ que presentan ferromagnetismo⁹. Así mismo, monocapas de Fe_3GeTe_2 y VSe_2 también presentan ordenamientos ferromagnéticos y carácter metálico a temperaturas inferiores a 310 K y 350 K, respectivamente,

⁸ Bevin Huang y col. "Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit". En: *Nature* 546.7657 (2017), págs. 270-273.

⁹ Xue Jiang y col. "Recent progress on 2D magnets: Fundamental mechanism, structural design and modification". En: *Applied Physics Reviews* 8.3 (2021), pág. 031305.

INTRODUCCIÓN

además de una magnetización perpendicular al plano de la monocapa ^{6,10,11}. A partir de esto, es válido preguntarse, nuevamente, si las propiedades de los materiales en bloque son heredadas por los materiales 2D, en particular las propiedades magnéticas. La respuesta a esta pregunta no es para nada trivial, por ejemplo, el sistema VSe_2 , mencionado previamente, es paramagnético en bloque mientras que su carácter ferromagnético ya ha sido demostrado en monocapas ¹¹. Mientras que, el material CrI_3 se ordena ferromagnéticamente en bloque, antiferromagnético en bicapas y ferromagnético en monocapas ^{12,13}. Es por esto que, los materiales magnéticos de baja dimensionalidad llaman tanto la atención, pues permiten investigar el comportamiento de los Hamiltonianos de espín y nueva física en el límite atómico ⁶.

Entre sus posibles aplicaciones, heteroestructuras de CrI_3 y WSe_2 podrían ser candidatos a dar lugar a fenómenos como la magnetoresistencia gigante y formar uniones de túnel magnéticas ¹⁴. Adicionalmente, entre las numerosas aplicaciones de los materiales magnéticos 2D es posible destacar el magnetismo controlado eléctricamente o con strain, efectos magnetoeléctricos, válvulas de espín, transistores con funcionalidad magnética, almacenamiento y procesamiento de datos en alta densidad, espin-

-
- ¹⁰ Cheng Gong y col. “Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals”. En: *Nature* 546.7657 (2017), págs. 265-269.
- ¹¹ Yandong Ma y col. “Evidence of the Existence of Magnetism in Pristine VX₂ Monolayers (X = S, Se) and Their Strain-Induced Tunable Magnetic Properties”. En: *ACS Nano* 6.2 (2012), págs. 1695-1701.
- ¹² J. F. Dillon y C. E. Olson. “Magnetization, Resonance, and Optical Properties of the Ferromagnets CrI₃”. En: *Journal of Applied Physics* 36.3 (1965), págs. 1259-1260.
- ¹³ Michael A. McGuire y col. “Coupling of Crystal Structure and Magnetism in the Layered, Ferromagnetic Insulator CrI₃”. En: *Chemistry of Materials* 27.2 (2015), págs. 612-620.
- ¹⁴ Ding Zhong y col. “Van der Waals engineering of ferromagnetic semiconductor heterostructures for spin and valleytronics”. En: *Science Advances* 3.5 (2017).

INTRODUCCIÓN

trónica *i.e* Campo en el cual se usa el espín del electrón además de su carga como portador de información. Esta última aplicación es de gran importancia y una de las principales razones por las cuales se realizó por tanto tiempo la búsqueda de materiales 2D con magnetismo intrínseco ^{15,2,3}.

Entre las familias de materiales magnéticos 2D, descubiertas hasta la fecha, se encuentran los di- y trihalogenuros de metales de transición, MX_2 y MX_3 ^{9,3}, respectivamente; compuestos de metales de transición ternarios, $CrXTe_3$ ($X = Si, Ge, Sn$) ¹⁶, Calcogenuros de metales de transición binarios ¹⁷ y MXene análogos, con formula química $M_{n+1}X_nT_x$ ($M =$ Metal de transición, $X = C, N$ y $T = O, OH, F$)¹⁸. En este proyecto de investigación son de interés las monocapas de trihalogenuros de metales de transición basadas en Tungsteno WX_3 con $X = Cl, Br, I$, las cuales han sido poco reportadas hasta la fecha. Estos materiales se caracterizan por presentar una alta interacción de espín orbita, interacciones de intercambio entre vecinos magnéticos y su estructura de red cristalina hexagonal (Ver Fig. 2). Por supuesto, monocapas de estos materiales son candidatas a presentar ordenamientos magnéticos de largo alcance como consecuencia de la anisotropía magnética introducida por el acoplamiento espín orbita ^{9,19}.

¹⁵ Kenneth S. Burch, David Mandrus y Je-Geun Park. “Magnetism in two-dimensional van der Waals materials”. En: *Nature* 563.7729 (2018), págs. 47-52.

¹⁶ Yao Tian y col. “Magneto-elastic coupling in a potential ferromagnetic 2D atomic crystal”. En: *2D Materials* 3.2 (2016), pág. 025035.

¹⁷ Huei-Ru Fuh y col. “Newtype single-layer magnetic semiconductor in transition-metal dichalcogenides VX_2 $X = S, Se$ and Te ”. En: *Scientific Reports* 6.1 (2016).

¹⁸ Yeoheung Yoon y col. “Low temperature solution synthesis of reduced two dimensional $Ti_{sub3}/subC_{sub2}/sub$ MXenes with paramagnetic behaviour”. En: *Nanoscale* 10.47 (2018), págs. 22429-22438.

¹⁹ Michael McGuire. “Crystal and Magnetic Structures in Layered, Transition Metal Dihalides and

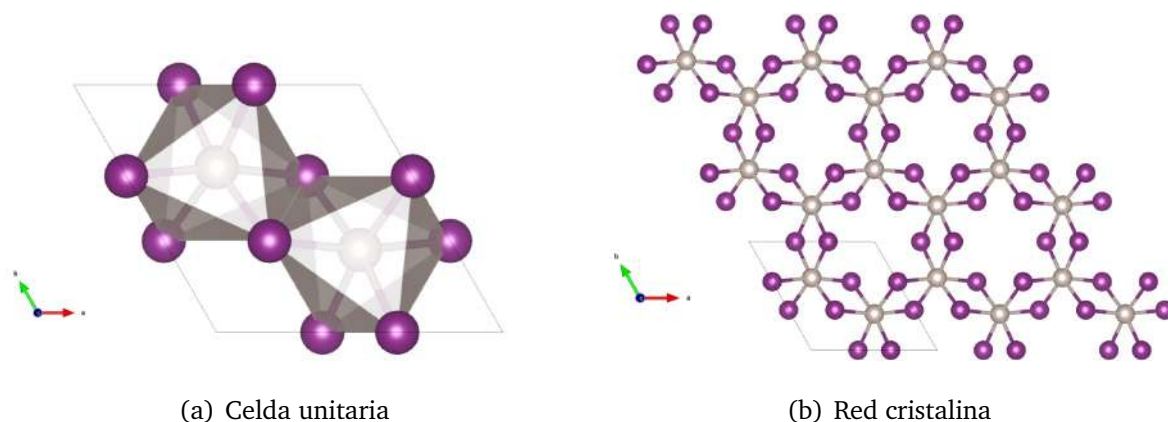


Figura 2. **Estructura cristalina de los materiales WX_3** . Las esferas moradas representan los iones de elementos halógenos y las esferas grises representan los iones de metales de transición.

Recientemente se han estudiado las propiedades de algunos de estos materiales a partir de cálculos de primeros principios, determinando así que compuestos como WI_3 presenta ordenamiento antiferromagnético ^{2,20}. En particular, se ha predicho que presentan un momento magnético de $3\mu_B$, una temperatura de Néel, $T_N = 25K$, e interacciones de intercambio con los primeros vecinos de $J_1 = -1.6$ meV y $J_2 = -0.9$ meV ²¹. Se debe resaltar que, la correlación electrónica en estos materiales, debido a los orbitales $5d$, es demasiado importante. Por lo cual, en muchos de los cálculos de primeros principios se han incluido el efecto de la interacción de Coulomb mediante el parámetro de Hubbard, U . Pese al alto interés en los materiales 2D magnéticos, la literatura disponible sobre estos compuestos aún es muy limitada, en particular aque-

Trihalides”. En: *Crystals* 7.5 (2017), pág. 121.

²⁰ Chengxi Huang y col. “Toward Intrinsic Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Semiconductors”. En: *Journal of the American Chemical Society* 140.36 (2018), págs. 11519-11525.

²¹ Renhao Deng y col. “Exploring the heavy transition metal trihalide family: Two-dimensional magnetic materials with tunable band gap, huge magnetic anisotropy, and high-temperature magnetic ordering”. En: *Physical Review Materials* 6.2 (2022), pág. 024001.

lla referente a las monocapas de WCl_3 y WBr_3 y estudios detallados, por ejemplo, enfocados en la estructura magnética y constantes de intercambio, son escasos.

Es por esto que, el presente proyecto se enfocó en la investigación de las propiedades físicas de las monocapas de WX_3 . Inicialmente, la investigación se centró en la determinación de la estructura cristalina de mínima energía y su correspondiente grupo espacial de simetría. Esto debido a que los primeros resultados reflejaron que la correlación electrónica desempeña un papel demasiado importante para la estructura cristalina; hasta tal punto que incrementar el valor del parámetro de Hubbard conlleva a una transición del grupo espacial de simetría $C2/m$ a $P\bar{3}1m$. Por supuesto, el grupo espacial de simetría tiene una influencia demasiado importante en los momentos magnéticos característicos de cada monocapa. En especial se observó que, el momento magnético pasa de ser inferior a $1 \mu_B$ a aproximadamente $2.5 \mu_B$ con la transición de fase. Entre estas fases fue posible observar que, la estructura en $P\bar{3}1m$ se caracteriza por contar con el átomo de Tungsteno situado en el centro de un hexágono formado los halógenos a su alrededor y un espesor constante de la capa, mientras que la estructura en $C2/m$ presenta el átomo de Tungsteno más cercano hacia algunos de los halógenos y con múltiples distorsiones en el espesor de la capa. Por otra parte, también se encontró que estas monocapas presentan un comportamiento de tipo aislante, con una banda prohibida indirecta de alrededor de 2 eV, cuya mayor contribución alrededor del nivel de Fermi proviene de los orbitales d y p del metal de transición y los halógenos, respectivamente. Adicionalmente, en el estudio del magnetismo se apreció que las monocapas de WCl_3 y WBr_3 presentan altas energías en las interacciones de intercambio con sus primeros vecinos, mientras que la monocapa de WI_3 presenta interacciones más bajas. De esta forma, se estima que las primeras sea candidatas a presentar ordenamientos magnéticos de largo alcance a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Todos esto se llevo a cabo mediante la teoría

INTRODUCCIÓN

funcional de la densidad (DFT), que permite simplificar el problema de muchos cuerpos, las funciones de Wannier y el método de las funciones de Green para describir las interacciones de intercambio. Por otra parte, como motivación de esta investigación se tuvo estructural, electrónica y magnéticamente estos materiales; contribuyendo así a la identificación de más de estos novedosos e interesantes materiales magnéticos bidimensionales.

MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1. Magnetismo en materiales 2D

Con el objetivo de estudiar el magnetismo en los materiales es necesario establecer un modelo teórico que permita describir sistemas conformados por muchos cuerpos. Es por esto que, en el presente trabajo de investigación se consideró la teoría funcional de la densidad (DFT), la cual es mencionada en detalle junto con su implementación práctica en los Anexos 1 y 3. Así, a continuación se presentan algunos de los modelos necesarios para describir de forma apropiada el magnetismo en las monocapas de WX_3 .

1.1.1. Un primer acercamiento al magnetismo: El magnetismo es un fenómeno físico ligado a campos magnéticos. Los cuales son generados por corrientes en circulación o momentos magnéticos intrínsecos de partículas, tal como el espín de los electrones, o átomos. El último de los casos, permite que el magnetismo en un material, sea un resultado cooperativo en el cual los momentos magnéticos de iones se orientan unos respecto a los otros por debajo de ciertas temperaturas. Podría pensarse que ordenamientos en cualquier dirección y con cualquier grado de complejidad son posibles. Sin embargo, la naturaleza opta comúnmente por ordenamientos magnéticos relativamente simples como el ferromagnetismo, el cual consiste de la orientación de los momentos magnéticos de diferentes átomos a lo largo de cierta dirección. Mientras que el antiferromagnetismo, en su forma más sencilla, es aquel en el cual los momentos magnéticos vecinos se orientan antiparalelos unos con respecto a otros, de forma que el momento magnético resultante del sistema es cero. Este último a diferencia del ferromagnetismo, puede presentarse debido a momentos magnéticos que

se orientan a lo largo de direcciones diferentes, pero que finalmente acaban compensándose entre ellos mismos, de forma que el total sigue siendo cero. Adicionalmente, otros tipos de ordenamiento como espirales, no coplanares y no colineales son mucho menos comunes. Estos tienen su origen en las interacciones magnéticas, las cuales serán mencionadas posteriormente, el acoplamiento espín-orbita, frustraciones de la red o la aplicación de campos magnéticos ²².

Por otra parte, los materiales de interés en esta investigación no solo destacan por el hecho de presentar un magnetismo intrínseco debido a los átomos del metal de transición presente en la red, debido a la presencia de orbitales $5d$ semillenos en los mismos, sino que también resaltan por su baja dimensionalidad. La anterior siendo de vital importancia debido a que, tal como lo establece el teorema de Mermin-Wagner ⁷, los materiales bidimensionales, bajo un modelo isotrópico del espín, no pueden presentar magnetismo debido a que las fluctuaciones térmicas destruirían los ordenamientos magnéticos. En otras palabras, los ordenamientos magnéticos en materiales 2D están prohibidos. Así, es posible establecer que un primer modelo para describir el magnetismo en un material, es el modelo isotrópico, el cual está dado por el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1)$$

Este Hamiltoniano representa la energía de intercambio de Heisenberg. Aquí J representa la constante de intercambio sobre los pares de electrones con espines S_i y S_j ubicados en diferentes iones. En este modelo los espines pueden orientarse en cualquier dirección a lo largo del espacio. Sin embargo, existen otros modelos como el

²² D. Solenov, D. Mozyrsky e I. Martin. “Chirality Waves in Two-Dimensional Magnets”. En: *Physical Review Letters* 108.9 (2012), pág. 096403.

modelo de Ising y el modelo XY, en donde los momentos magnéticos se orientan a lo largo de una misma dirección o en un mismo plano, respectivamente.

Tal como se mencionó previamente, ya se han descubierto experimentalmente materiales bidimensionales magnéticos. De esta forma, es posible preguntarse ¿Qué fenómeno se encuentra detrás de estos materiales para no corresponder a lo predicho por el teorema de Mermin-Wagner?. Para dar respuesta a esta pregunta se debe resaltar que, no es solo un fenómeno sino el resultado neto de muchos los que permiten este comportamiento en materiales 2D, además de que el comportamiento isotrópico es bastante ideal. Fenómenos como el acoplamiento espín orbita, campos cristalinos y la anisotropía magnetocristalina quienes introducen anisotropía al sistema, permitiendo así estos ordenamientos.

1.1.2. Campo cristalino Para entender el efecto del entrono al que está sometido un átomo en un material se debe recurrir al campo cristalino, el cual representa el campo eléctrico generado por todos los átomos vecinos. Para dar una descripción correcta existen dos posibles enfoques. El primero de ellos consiste en considerar el átomo de interés en el centro de la celda rodeado por cargas puntuales que representan a los átomos vecinos. Este enfoque recibe el nombre de teoría del campo cristalino. Pese a la simplicidad de este modelo, es posible obtener una primera visión de como afectan los átomos vecinos al átomo central. Por ejemplo, si la carga alrededor del átomo estuviera distribuida de forma esférica esta solo aumentaría la energía de los orbitales. Sin embargo, no permitiría romper la degenerancia de los mismos. Por otra parte, al distribuir la carga sobre ciertos puntos en concreto se logra romper dicha degenerancia, pues se afectarían solo ciertos orbitales ²³.

²³ Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. OXFORD UNIV PR, dic. de 2001. 256 págs.

El segundo enfoque, conocido teoría del campo de los ligantes, brinda una descripción más precisa. Este consiste en considerar no solo los orbitales del átomo central sino también aquellos de los vecinos. Los cuales, en esta investigación son los orbitales p de los halógenos. El resultado de esta consideración permite de cierta forma visualizar el solapamiento que existirá entre orbitales. Lo cual, nuevamente, tiene como consecuencia que algunos orbitales para el átomo central se ubiquen en una mayor energía. Es decir, se rompe la degenerancia. Ahora, al levantar la degenerancia se consigue que los electrones se ubiquen en los orbitales de menor energía que se encuentran en ciertas direcciones características, lo cual tiene un efecto sobre la orientación de los espines.

Es de resaltar que, el campo cristalino en general surge principalmente por la repulsión electrónica. Sumado a esto, debe ir la simetría cristalina ²³. Pues no tendrá el mismo efecto sobre un átomo un ambiente cristalino rombohedral que uno octahedral. Adicionalmente, dado que es de nuestro interés el átomo de W, el cual se caracteriza por sus orbitales $5d$ se debe hacer una caracterización de los mismos. Estos se dividen en dos categorías, la primera de estas es la t_{2g} que está compuesta por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} . Los cuales apuntan en direcciones entre los ejes x , y y z . Mientras que la segunda categoría, denominada e_g , está conformada por los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. Los cuales apuntan a lo largo del eje z y los ejes x y y . Dada esta distinción, es de esperar que los orbitales t_{2g} sean de menor energía que los e_g debido al ambiente octagonal de los materiales MX_3 tal como se aprecia en el caso de CrI_3 ²⁴.

²⁴ Maedeh Rassekh y col. "Remarkably enhanced Curie temperature in monolayer CrI_3 by hydrogen and oxygen adsorption: A first-principles calculations". En: *Computational Materials Science* 183 (2020), pág. 109820.

1.1.3. Anisotropía magnética La anisotropía magnética tiene como fuentes principales el SOC y el campo cristalino pues estos hacen que para un cristal sea más fácil orientar sus momento magnéticos en direcciones específicas. Así, el eje ferromagnético o antiferromagnético de un material se encuentra en cierta dirección. De esta forma, los materiales magnéticos se puede distinguir por dos categorías: Duros y blandos. Los duros, también conocidos como magnéticos permanentes, son aquellos que requieren de un campo magnético muy grande para alinear sus momentos en una dirección predeterminada. Mientras que los suaves pueden ser magnetizados y desmagnetizados fácilmente ²⁵.

Un caso particular de la anisotropía es la anisotropía magnetocristalina. En la cual el proceso de magnetización es diferente a lo largo de las direcciones cristalinas. Por lo cual, el magnetismo refleja la simetría del cristal.

Adicionalmente, también existe una dependencia de las propiedades magnéticas cuando se aplica un campo magnético en cierta dirección. Con lo cual, según sea la dirección del campo aplicado se necesitará una menor o mayor magnitud del mismo para lograr la magnetización de saturación, caracterizada por la orientación paralela de todos los momentos magnéticos del material. De esta forma, aparecen dos direcciones importantes en el estudio de las propiedades magnéticas. La primera de esta es denominada eje fácil (easy axis) y es la dirección en la cual un campo magnético de pequeña magnitud es necesario para lograr la magnetización de saturación. Por otra parte, se tienen el eje duro (hard axis) en el cual se requiere un campo magnético de

²⁵ J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge New York: Cambridge University Press, 2009.

gran magnitud para conseguir la magnetización de saturación ²⁶.

De esta forma, considerando las interacciones previamente mencionadas se logra construir un Hamiltoniano más completo a la hora de describir el magnetismo, este toma la siguiente forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{Mag} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B} + \dots \quad (2)$$

En donde el primer término es la energía de intercambio de Heisenberg y el segundo es el Hamiltoniano de SOC y el tercero la energía de Zeeman, la cual contiene el efecto de aplicar un campo magnético externo al material. Por otra parte, este modelo puede quedarse corto en sistemas en las que las interacciones a segundos vecinos también sean importantes como en los estudiados por Ceccatto et al. ²⁷ o en sistemas con acople espín-orbita que requieran un estudio considerando las interacciones de Dzyaloshinski-Moriya ^{28,29} es por ello que se agregan puntos suspensivos.

1.2. Interacciones de intercambio

Las interacciones magnéticas son foco de investigación teórica y experimental en muchos materiales modernos. Dependiendo de la naturaleza y la localización de los momentos magnéticos, generalmente asociados a los espines de los electrones, se pueden

²⁶ MIT. “Hysteresis in Ferromagnetic Materials”. En: *Electronic, Optical and Magnetic Properties of Materials*. 2013.

²⁷ H. A. Ceccatto, C. J. Gazza y A. E. Trumper. “J1-J2model: Energy, correlations, and order-parameter fluctuations on finite lattices”. En: *Physical Review B* 45.14 (1992), págs. 7832-7836.

²⁸ I. Dzyaloshinsky. “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4.4 (1958), págs. 241-255.

²⁹ Tôru Moriya. “Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism”. En: *Physical Review* 120.1 (1960), págs. 91-98.

usar diferentes modelos de hamiltonianos para describir las propiedades magnéticas de un sistema ³⁰. La importancia de estas en los materiales es tal que permite que los momentos magnéticos puedan comunicarse entre ellos y producir potencialmente un ordenamiento a gran escala.

Las interacciones de intercambio son mecanismo de interacción, valga la redundancia, que surgen de la combinación de efectos electrónicos como la repulsión, la localización o des-localización, esta última relacionada con la transferencia del electrón ^{31,23}. El origen de estas puede ser entendido inicialmente considerando dos electrones. En donde el intercambio de los dos electrones debe dar como resultado la misma densidad de probabilidad

$$|\Psi(r_1, r_2)|^2 = |\Psi(r_2, r_1)|^2 \quad (3)$$

Inicialmente, la función de onda en conjunto puede ser escrita como el producto de los estados de cada uno de los electrones $\Psi(r_1, r_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2)$. Sin embargo, este estado en conjunto no está de acuerdo con la simetría de intercambio puesto que si se intercambian los electrones se obtiene el estado $\psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1)$ el cual es diferente del estado inicial. Ahora, puesto que los electrones son fermiones la única solución posible para la ecuación de onda es ser antisimétrica.

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \quad (4)$$

Estando la función de onda de la ecuación 4 compuesta por una parte espacial y una

³⁰ Dm. M. Korotin y col. "Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach". En: *Physical Review B* 91.22 (2015), pág. 224405.

³¹ *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Springer Netherlands, mar. de 2013, págs. 65-83. 592 págs.

asociada al espín. Por lo tanto, las únicas soluciones permitidas son estados espaciales simétricos o antisimétricos que se comporte de manera apropiada bajo la operación del intercambio de partículas. Adicional a esto, se deben considerar los estados de espín, singlete y triplete $S = 0$ y $S = 1$, respectivamente, para garantizar la antisimetría de la función de onda total ²⁵. Así, los posibles estados del sistema están dados por las ecuaciones 5 y 6.

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1)] \chi_S \quad (5)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1)] \chi_T \quad (6)$$

En donde, al singlete, estado antisimétrico de espín, esta asociado con la parte espacial simétrica mientras que el triplete, estado simétrico de espín, esta asociado con la parte espacial antisimétrica. De forma que la función de onda total permanece antisimétrica. Por otra parte, la energía de los dos estados posibles está de la siguiente forma

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (7)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (8)$$

Asumiendo que los estados de espín están normalizados. Por otra parte, la diferencia de energía entre los dos estados está dada por la ecuación 9.

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (9)$$

Ahora, teniendo en cuenta el operador de espín total $\hat{\mathbf{S}}_{\text{tot}}^2 = \hat{\mathbf{S}}_a^2 + \hat{\mathbf{S}}_b^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_a \cdot \hat{\mathbf{S}}_b$ para parametrizar la diferencia entre el singlete y triplete. Dado que para el singlete $\hat{\mathbf{S}}_a \cdot$

$\hat{S}_b = \frac{-3}{4}$ y para el triplete $\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b = \frac{1}{4}$. El hamiltoniano de espín del sistema puede ser escrito en términos de un hamiltoniano efectivo de la siguiente forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{4} (E_S + 3E_T) - (E_S - E_T) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10)$$

En donde el primer término es una constante que no depende del espín y por ende puede simplemente agruparse con otras constantes. Mientras que el segundo término, dependiente del espín, es la constante de intercambio o integral de intercambio, J , cuya definición es la siguiente

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (11)$$

A partir de esto, puede apreciarse que:

- Si $J < 0$, $E_S > E_T$ el triplete, $S = 1$ es favorecido. Es decir, se favorece el ordenamiento antiferromagnético.
- Si $J > 0$, $E_S < E_T$ el singlete, $S = 0$ es favorecido. Con lo cual, se favorece el ordenamiento ferromagnético.

La derivación de las integrales de intercambio a más de dos electrones esta lejos de ser trivial, pero, es aceptado que este tipo de interacciones aplican a todos los átomos vecinos. Algunos aspectos importantes a cerca de las integrales de intercambio son primero, la complejidad en el cálculo de las mismas. Segundo, si los dos electrones están en el mismo átomo J suele ser positiva, lo cual favorece el estado triplete asegurando una parte espacial antisimétrica la cual minimiza la repulsión de los electrones, además de ser consistente con las reglas de Hund. Tercero, para electrones en átomos vecinos, los estados correctos a considerar no son más los orbitales atómicos sino los orbitales moleculares. Siendo estos los estados de enlace, simétrico, y anti-enlace, antisimétrico, en donde este último es de mayor energía. Con lo cual, al ser la parte espacial simétrica favorece que el estado de espín adoptado por el sistema sea el

tripleto, para garantizar la antisimetría de la función de onda. A partir de esto, J es comúnmente negativa para este último caso ²³.

A continuación se mencionan brevemente algunos de los mecanismo de intercambio que pueden operar de manera simultanea y con orden de magnitud similar en los diferentes materiales ³².

1.2.1. Intercambio directo Si los electrones de átomos vecinos interactúan mediante una interacción de intercambio, entre sí, está es comúnmente conocida como intercambio directo. Siendo esta dependiente de la distancia entre los átomos, desempeñando un papel importante solo a corto alcance. Frecuentemente, este mecanismo no es el más importante originando las propiedades magnéticas de un material debido al poco solapamiento que puede ocurrir entre los orbitales de los vecinos. Adicionalmente, en este caso se presenta poca deslocalización de los electrones.

Consecuentemente, con la presencia de metales de transición resulta difícil explicar las propiedades magnéticas de los materiales. Debido a que, al ser metales los electrones de conducción juegan un rol importante. De forma que, una descripción apropiada de las propiedades magnéticas requiere considerar el carácter localizado, de valencia, y de conducción de los electrones. Es por esto que deben considerarse otros tipos de mecanismo de interacción ^{23,31}.

1.2.2. Superintercambio El superintercambio puede ser definido como una interacción de intercambio indirecto de átomos no vecinos magnéticos mediada por átomos vecinos no magnéticos, los cuales se encuentran situados entre los átomos

³² C. Zener y R. R. Heikes. "Exchange Interactions". En: *Reviews of Modern Physics* 25.1 (1953), págs. 191-198.

magnéticos. Debido a la presencia de orbitales de átomos no magnéticos este es un proceso de segundo orden que puede ser tratado con teoría de perturbaciones. Una primera aproximación indica que esta interacción es proporcional a los elementos de la matriz de transición, parámetros de hopping t , dividido por la energía de interacción de Coulomb en sitio ²³.

$$J_S \sim \frac{-t^2}{U} \quad (12)$$

En este caso, la integral de intercambio consta de dos partes. La primera está asociada al potencial de intercambio, que representa la repulsión entre los electrones y suele ser pequeña en vecinos distantes, y la segunda asociada a la parte cinética, la cual es dominante, y depende del grado de solapamiento y el ángulo entre los orbitales involucrados. Por otra parte, para describir el ordenamiento magnético producto de esta interacción es necesario considerar las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson ^{9, 33,34}.

1. A 180° el superintercambio de dos iones con capas d parcialmente llenas origina un ordenamiento antiferromagnético si se transfieren virtualmente los electrones entre los orbitales involucrados.
2. A 180° el superintercambio da lugar a un ordenamiento ferromagnético si se transfieren virtualmente electrones de una capa medio llena a una vacía o de una llena a una medio llena.
3. A 90° el superintercambio de iones con capas d ocupadas que se solapan con orbitales p resulta en un ordenamiento ferromagnético débil.

³³ P. W. Anderson. "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction". En: *Physical Review* 79.2 (1950), págs. 350-356.

³⁴ P. W. Anderson. "New Approach to the Theory of Superexchange Interactions". En: *Physical Review* 115.1 (1959), págs. 2-13.

DETALLES COMPUTACIONALES Y METODOLOGÍA

En este capítulo se exponen las consideraciones necesarias para realizar los cálculos estructuras iónicas y electrónicas mediante la *Teoría funcional de la densidad (DFT)* implementada en el código *Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)*³⁵. Asimismo, se presentan las consideraciones necesarias para el cálculo de las funciones de Wannier mediante el código *Wannier90*³⁶, lo cual permitió calcular las constantes de intercambio empleando el código *TB2J*³⁷. Para ello, se presentan los detalles computacionales de cada uno de los cálculos. Se debe mencionar que, estas consideraciones son de vital importancia debido a que permiten la minimización de errores que pueden conllevar a omitir fenómenos físicos. Adicionalmente, estos detalles son importantes para las personas interesadas en la reproducción de los resultados de la presente investigación. Finalmente, se debe resaltar que estos cálculos fueron llevados a cabo haciendo uso de las supercomputadoras *GUANE*³⁸ de la Universidad Industrial de Santander y *LNS*³⁹ de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (Puebla, México).

³⁵ G. Kresse y J. Furthmüller. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. En: *Physical Review B* 54.16 (1996), págs. 11169-11186.

³⁶ Giovanni Pizzi y col. “Wannier90 as a community code: new features and applications”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32.16 (2020), pág. 165902.

³⁷ Xu He y col. “TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters”. En: *Computer Physics Communications* 264 (2021), pág. 107938.

³⁸ SC3-UIS. *Super computación y cálculo científico UIS*.

³⁹ BUAP. *Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México*.

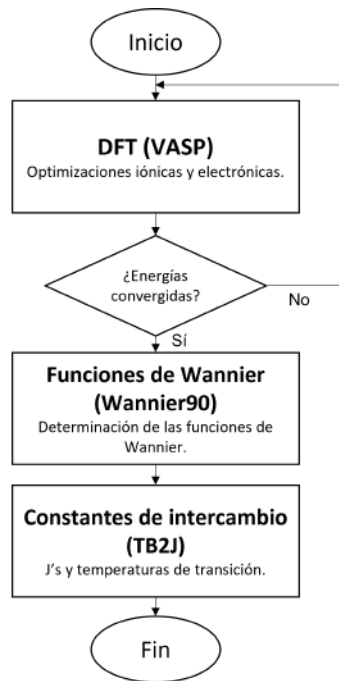


Figura 3. **Flujo de trabajo.** Flujo de trabajo adoptado en la presente investigación.

2.1. DFT: Código VASP

El desarrollo de este proyecto de investigación tiene como su principal herramienta computacional el código VASP en el cual se encuentra implementada DFT. Mediante este código es posible realizar una caracterización y estudio de las propiedades estructurales y electrónicas para las monocapas de WX_3 , a un costo computacional relativamente accesible. En particular, VASP es un código que permite realizar una expansión de la densidad electrónica mediante una base de ondas planas. Adicionalmente, este puede emplear pseudopotenciales ultrasuaves (USPPs)⁴⁰, para cada uno

⁴⁰ David Vanderbilt. “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”. En: *Physical Review B* 41.11 (1990), págs. 7892-7895.

de los elementos, y el método de proyección de ondas aumentada (PAW)⁴¹, los cuales sirven para modelar, de forma simplificada, la interacción entre ión y electrón.

Por otra parte, VASP cuenta con una gran variedad de funcionales de intercambio y correlación. Entre los cuales se encuentran PBEsol, r^2SCAN y HSE06, mencionados con más detalle en el Anexo 1. De esta forma, fue posible ir escalando la precisión para la descripción apropiada de los fenómenos físicos. Así, mediante el código VASP es posible determinar diferentes propiedades para los materiales en cuestión. Algunos de los resultados más interesantes que ofrece este código son las densidades de estados (DOS) y las estructuras electrónicas de bandas. Entre otras cosas, permite considerar la interacción espín-orbita, que es de vital importancia en estos materiales, y emplea rutinas de diagonalización y optimized charge-mixing routines⁴². Por lo cual, es posible afirmar que VASP permite obtener soluciones precisas para las ecuaciones de Kohn-Sham. Es por esto que, dada la gran variedad de posible resultados obtenibles con buena precisión y a un coste computacional bajo, se seleccionó este código para la investigación de las propiedades de las monocapas de WX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en los ordenamientos ferromagnéticos (FM) y antiferromagnéticos (AFM).

2.2. Test de convergencia

Uno de los primeros pasos para llevar a cabo cálculos computacionales con el código VASP es realizar un test de convergencia. De forma que se puedan obtener energías totales cercanas a la convergencia. En otras palabras, mediante el test de conver-

⁴¹ P. E. Blöchl. "Projector augmented-wave method". En: *Physical Review B* 50.24 (1994), págs. 17953-17979.

⁴² Jürgen Hafner. "Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond". En: *Journal of Computational Chemistry* 29.13 (2008), págs. 2044-2078. DOI: [10.1002/jcc.21057](https://doi.org/10.1002/jcc.21057).

gencia se busca obtener la mejor precisión posible en las propiedades del material minimizando el coste computacional. De esta forma, dado que en el presente proyecto de investigación son de interés la densidad de estados, estructuras de bandas y momentos magnéticos se busca esta buena convergencia para evitar obtener resultados erróneos. Así, al momento de realizar el test de convergencia se deben tener en cuenta los siguientes parámetros: Energía de corte y la malla de puntos k . Se debe resaltar que, estos parámetros son independientes entre ellos. Es decir, es posible obtener la energía de corte sin conocer la malla de puntos k y viceversa. Además, se debe aclarar que para llevar a cabo este solo se consideró la monocapa de WI_3 , en el grupo espacial de simetría $P\bar{3}1m$. Esto debido a que la simetría de las celdas es idéntica, en las distintas monocapas, y por lo cual se esperan resultados bastantes cercanos. Por lo cual, los resultados obtenidos para la energía de corte y la malla de puntos k también son empleados en las monocapas de WCl_3 y WBr_3 .

Notese que, los cálculos realizados en el test de convergencia son auto-consistentes. Es decir, se realiza una minimización de la densidad electrónica manteniendo los iones en posiciones fijas. Adicionalmente, dado el carácter aislante de las tres monocapas se decidió trabajar con un smearing basado en el método de los tetraedros junto con un ancho pequeño del mismo, con el fin de garantizar mejor precisión. Por otra parte, se seleccionó las direcciones de los momentos magnéticos apuntando en la dirección fuera del plano. Ahora, dada la importante correlación debido a los orbitales $5d$ del átomo de Tungsteno se decidió tener en cuenta DFT+U, en donde U representa la interacción de Coulomb. Debido a que, la bibliografía referente a estos materiales aún es muy poca se decidió ajustar el parámetro U de acuerdo a resultados obtenidos con funcionales de intercambio y correlación mucho más precisos. La inclusión y el valor del parámetro U se mencionará con más detalle posteriormente. Por otra parte, para realizar los cálculos aquí mencionados se decidió usar el enfoque del gradiente gene-

realizado (GGA) implementado en el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-sol). El cual cuenta con reconocimiento por ofrecer resultados precisos para gran cantidad de materiales.

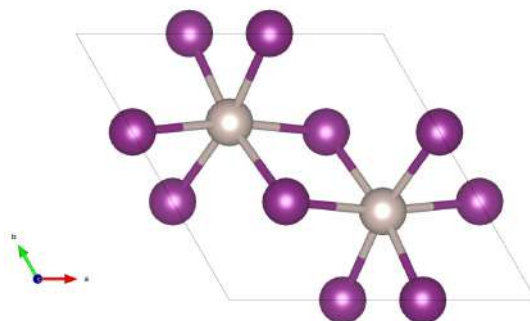
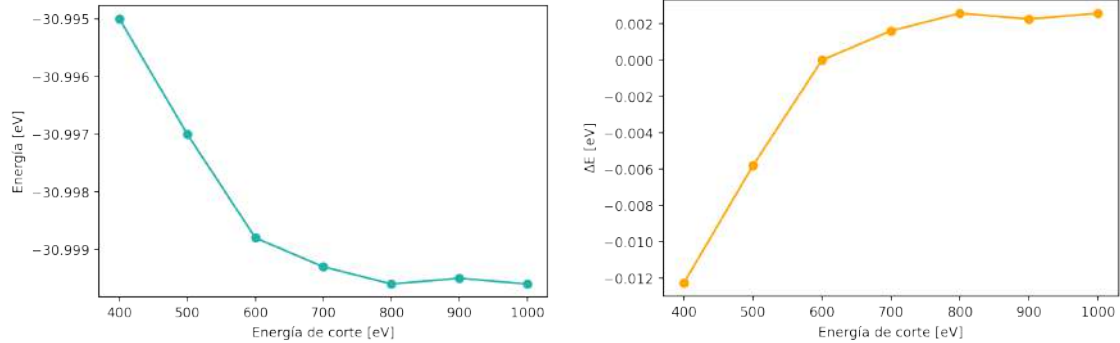


Figura 4. Celda unitaria de las monocapas de WX_3 . Los átomos morados representan los halógenos y los grises a Tungsteno.

A su vez, es importante describir la estructura cristalina empleada para llevar a cabo estos cálculos. Para esto, se utilizó una celda cristalina hexagonal perteneciente al grupo de simetría $P\bar{3}1m$, considerando vacío de más de 20 \AA en la dirección perpendicular a la capa. En la Figura 4 se puede apreciar que los átomos de Tungsteno se encuentran en el centro de un hexágono formado por los halógenos, desde un punto de vista superior. Mientras que, desde un punto de vista lateral de la capa se observa que los átomos de W están empacados por capas de los halógenos. Esta celda cristalina cuenta con 8 átomos, 2 de Tungsteno y 6 halógenos.

2.2.1. Energía de corte: Tal como ya se mencionó previamente, para realizar el test de convergencia se debió realizar una serie de cálculos auto-consistentes. En donde, debido a la naturaleza aislante de estos materiales la malla de puntos k no es demasiado grande. Adicionalmente, debido a la presencia de vacío en las direcciones perpendiculares a la monocapa se seleccionó una malla de puntos k de $7 \times 7 \times 1$. A partir de esto, se realizaron cálculos auto-consistentes aumentando la energía de corte

en 100 eV desde 400 eV hasta 1000 eV. Así, analizando la energía total resultante de cada cálculo se obtuvieron las siguientes gráficas:



(a) Convergencia de la energía

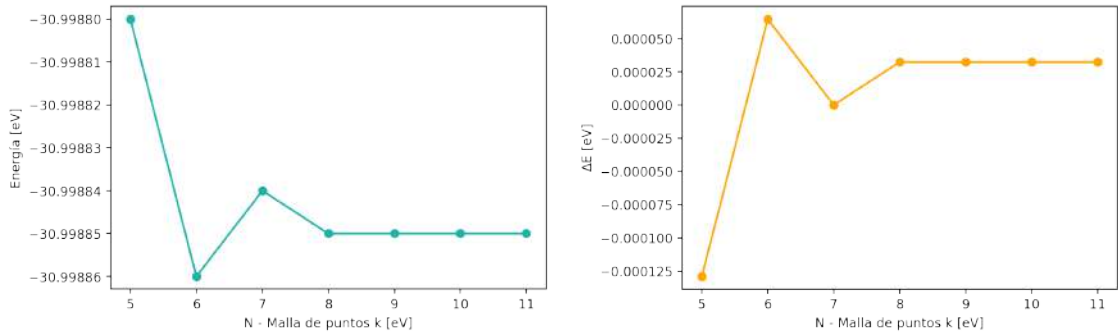
(b) Variación respecto a la seleccionada

Figura 5. **Test de convergencia - energía de corte.** Convergencia de la energía del sistema con la variación de la energía de corte.

De las Figuras aquí presentadas, en particular en la Figura 5, se logra apreciar que la energía total del sistema empieza a converger a partir de los 700 eV. Por lo cual, a partir de esta energía en adelante las variaciones en la energía total son muy pequeñas. Por esta razón, tomar un energía de corte de 700 eV es una buena referencia. Por otra parte, se realizó el cálculo del error de estas energías con base en la energía de corte, lo cual permitió validar que el error presentado será muy bajo para el sistema si se trabaja con una energía de corte de 700 eV. Sin embargo, pese a este resultado se seleccionó la energía de corte inmediatamente anterior. Es decir, se seleccionó como energía 600 eV debido a que aún debe minimizarse el coste computacional tras introducir el SOC. Además de esto, debe mencionarse que lograr la convergencia de los cálculos en estos sistemas es bastante complejo.

2.2.2. Malla de puntos k : Al igual que se mencionó anteriormente, para realizar la selección de la malla de puntos k se realizaron varios cálculos auto-consistentes. En este caso se realizaron pruebas con mallas de $N \times N \times 1$, en donde N puede tomar los

valores desde 5 hasta 11 y nuevamente se fue aumentando de 1 en 1. Así, al analizar los resultados para las energías totales se realizaron las siguientes gráficas:



(a) Convergencia de la energía

(b) Variación respecto a la malla elegida

Figura 6. Test de convergencia - malla de puntos k. Convergencia de la energía del sistema en función de la malla de puntos k.

De la Figura 6 puede apreciarse que el valor de N para la malla de puntos k es de $N = 8$. Es decir, escoger una malla con una mayor cantidad de puntos solo incrementa el coste computacional y no ofrece una precisión mayor en los resultados. De igual manera, se realizó el cálculo del error tal como en el caso de la energía de corte lo cual refleja nuevamente que este valor para la malla es bastante apropiado. Ahora, dado que la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco es hexagonal y cuenta con el punto de alta simetría Γ en su centro se decidió seleccionar la malla inmediatamente anterior, $7 \times 7 \times 1$, la cual no presenta un error demasiado elevado con respecto a la anterior y garantiza que se tenga un punto k sobre el punto de alta simetría mencionado. Por el contrario si se eligiera la malla de $8 \times 8 \times 1$ esto no sería posible.

2.3. Optimizaciones iónicas

El siguiente paso, una vez realizado el test de convergencia para escoger una energía de corte y una malla de puntos k apropiada, es optimizar la geometría del sistema. Esto puede conseguirse realizando una optimización de las posiciones de los iones en

la celda cristalina. Es decir, durante este cálculo se permite el movimiento de los iones, de forma que se garantizará la mínima energía posible a la estructura. Asimismo, esto es acorde a que las funciones de onda, necesarias para construir la densidad de carga, se encuentren en el estado base. Así, se debe resaltar que este estado base no solo depende de la parte electrónica sino que también de la estructural.

En los cálculos de primeros principios, este paso es muy importante puesto que se debe tener una estructura relajada para obtener resultados coherentes con los experimentos. Es decir, que no se presenten fuerzas entre los átomos. La forma en la que se lleva a cabo este cálculo consiste dejar que las posiciones de los iones varíen ligeramente en cualquier dirección de la celda cristalina y a su vez realizar un cálculo auto-consistente con el teorema de Hellman-Feynman ⁴³. Este cálculo, al igual que los empleados para resolver la ecuación de Kohn-Sham, es iterativo y se detiene una vez que la diferencia entre dos iteraciones consecutivas es mucho menor cierto valor de tolerancia, fijado al inicio del cálculo, seleccionado por el usuario. Usualmente, un buen valor para esta tolerancia es de 1×10^{-6} eV. En este proyecto de investigación se escogió 1×10^{-8} eV para ganar un poco más de precisión. Ahora, para garantizar que el sistema no se encuentre en un mínimo local se debe tener que la primera derivada de la energía, sea cero. Sin embargo, dado que estos cálculos son numéricos obtener un cero es algo complejo, por lo cual nuevamente se apela a una tolerancia bastante pequeña.

2.3.1. Selección del parámetro U: Debido a la alta correlación presentada en los átomos de Tungsteno en las monocapas fue necesario ir subiendo poco a poco escalones en la escalera de Jacob para garantizar una descripción apropiada de la

⁴³ R. E. Stanton. "Hellmann-Feynman Theorem and Correlation Energies". En: *The Journal of Chemical Physics* 36.5 (1962), págs. 1298-1300.

física de los sistemas. Es decir, se aumento el nivel de precisión en los funcionales de intercambio y correlación empleados en el estudio. En la actualidad, existen dos métodos para la determinación del parámetro U. Estos son los cálculos híbridos y DFT + U. Por supuesto, la diferencia en costo computacional entre estas dos opciones es lo suficientemente considerable para que sea DFT+U la comúnmente adoptada. Se debe mencionar que, hasta el momento existen dos estrategias para fijar el parámetro U. La primera de estas es mediante cálculos de primeros principios ⁴⁴ que permiten la determinación del U. Sin embargo, estos son muy demandantes computacionalmente hablando. Por otra parte, también se encuentra la opción de realizar un ajuste semi-empírico. Es decir, realizar varios cálculos variando el valor del parámetro hasta encontrar aquel que mejor reproduce resultados experimentales.

En el presente proyecto de investigación se optó, inicialmente, por intentar determinar el parámetro U apropiado para las monocapas mediante comparación de los resultados obtenidos a partir de PBE+U con los de el Meta-GGA r^2SCAN . Sin embargo, pese a la buena reputación de este funcional de intercambio y correlación no fue posible alcanzar resultados satisfactorios para la investigación. Principalmente, con el Meta-GGA se encontró que el momentos magnéticos para las monocapas son de $1,096\mu_B$, $1,073\mu_B$ y $1,139\mu_B$ en WBr_3 , WCl_3 y WI_3 , respectivamente. Estos resultados no se adaptan a lo encontrado mediante los funcionales híbridos mencionados a continuación. Adicional a esto, se intentó realizar un ajuste entre las bastan de PBE+U y el Meta-GGA. Sin embargo, los resultados encontrados sugerían que la correlación debía corresponder con un U negativo. En consecuencia, este tipo de funcional fue descartado en la presente investigación. Es por esto que, se decidió optar por una mejor descripción con el funcional híbrido HSE06. El cual cuenta con buena reputación

⁴⁴ F. Aryasetiawan y col. "Calculations of Hubbard U from first-principles". En: *Physical Review B* 74.12 (2006), pág. 125106.

en la reproducción de propiedades físicas. Así, debido al interés de este proyecto de investigación en las propiedades magnéticas de las monocapas de WX_3 se decidió tomar como referencia el momento magnético obtenido mediante el funcional híbrido, en particular para WI_3 este es $2,241\mu_B$. Por lo tanto, se realizaron varios cálculos, en la monocapa de WI_3 , con PBE+U incrementando poco a poco el valor U desde 0 eV hasta 5 eV. De esta forma, se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 10.

A su vez, se consideró el ancho de la banda prohibida reproducida por ambos funcionales como un parámetro adicional para el ajuste de los resultados. En particular se encontraron bandas prohibidas, con PBE+U de forma colineal, de 2.992 eV, 3.095 eV y 2.498 eV para WBr_3 , WCl_3 y WI_3 , respectivamente. Estos resultados fueron encontrados una vez fijado el valor de U y se adaptan de buena forma a lo encontrado con el funcional híbrido. La comparación de estos resultados puede ser encontrada de manera gráfica en la figura 16.

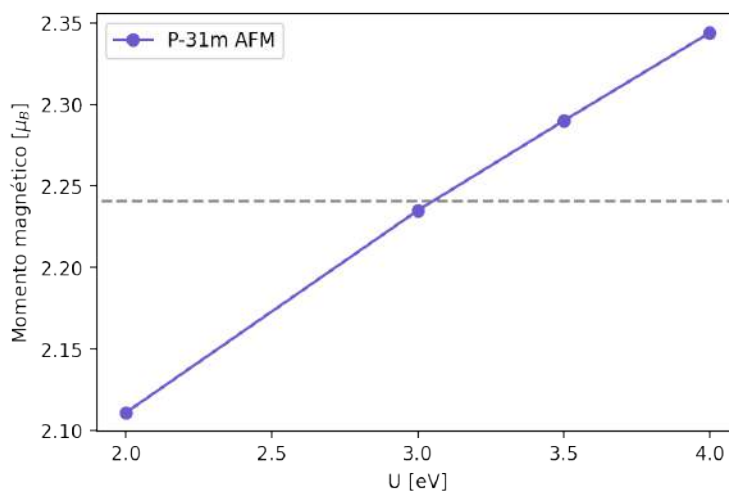


Figura 7. **Momento magnético en función de la correlación electrónica U.** El momento magnético se usó como parámetro para seleccionar el U y ajustarlo a HSE06, línea gris. Se eligió $U = 3.5$ eV debido a la sobrestimación de PBE+U.

A partir de esto, es posible apreciar que el parámetro U juega un papel importante en

el momento magnético del sistema y en la estructura cristalina de mínima energía. Inicialmente, se trabajó con el grupo de simetría $C2/m$, el cual presentaba la mínima energía para la estructura sin considerar la interacción de Coulomb mediante el parámetro U . Sin embargo, a medida que se aumentaba el parámetro U la diferencia de energía entre el grupo cristalino $C2/m$ y $P\bar{3}1m$ se fue recortando hasta el punto en que en $U = 2.0$ eV ocurrió una transición de fase. Es decir, la estructura de mínima energía pasó a ser la del grupo $P\bar{3}1m$. Ahora, debido al especial interés en el momento magnético se continuó aumentando el valor de U hasta que en $U = 3.5$ eV se alcanzó un momento magnético de $2,29\mu_B$. Seleccionando este último como el valor correspondiente debido a la ligera sobrestimación de los momentos magnéticos por parte de PBE. Así, debido a la similitud entre las monocapas se seleccionó este mismo valor para las monocapas de WBr_3 y WCl_3 .

2.4. Estructuras electrónicas

Posteriormente, tras obtener las posiciones iónicas que minimizan la energía y las fuerzas en el sistema, se debe realizar un cálculo auto-consistente con el teorema de Hellman-Feymann ⁴³ para refinar la energía de la densidad de carga; logrando así disminuir los errores y ganar más precisión en los resultados. Así, la única diferencia, computacionalmente hablando, entre el proceso ya descrito para la relajación iónica y la relajación electrónica es que se mantienen fijas las posiciones de los iones mientras se resuelve la ecuación de Kohn-Sham. Además, por supuesto que este cálculo se basa en los resultados encontrados previamente. Por otra parte, se debe mencionar que es realmente en este paso en donde se considera el SOC, pues a partir de aquí se construirán los resultados más importantes en cuanto a propiedades del sistema.

Para llevar a cabo un cálculo auto-consistente, inicialmente se fija una densidad electrónica de prueba, a partir de la superposición de la densidad de carga de cada uno

de los átomos presente en el material. Seguido a esto, se construyen los potenciales, mencionados en el anexo 1, para así construir un potencial efectivo. De esta forma, se procede a resolver de forma numérica la ecuación de Kohn-Sham para obtener las funciones de onda del cristal. Ahora, con estas nuevas funciones de onda se define nuevamente la densidad de carga e inicia nuevamente el cálculo. Finalmente, este se detendrá una vez que la diferencia en la energía total de dos iteraciones consecutivas sea menor que la tolerancia establecida por el usuario. En este caso, al igual que en el anterior, un buen valor para la tolerancia es de 1×10^{-6} eV. Una vez finalizado este cálculo, la densidad de carga obtenida sirve como base para poder obtener la densidad de estados y la estructura electrónica de bandas. Lo cual permitirá establecer si el material presenta un carácter conductor, semi-conductor o aislante y demás propiedades.

2.4.1. Densidades de estados: Una vez obtenida la densidad de carga del sistema, es posible realizar un cálculo no auto-consistente para obtener la densidad de estados del material. El hecho de que el cálculo sea no auto-consistente implica que la densidad de carga no se actualizará en los pasos del cálculo. De esta forma, durante este cálculo se realiza una integración de la densidad de carga en la primera zona de Brillouin. Debe tenerse en cuenta que, esta región de integración esta directamente relacionada con la malla de puntos k seleccionada. Así, el resultado de este cálculo es encontrar la cantidad de estados que se encuentran con energía entre E y $E + dE$. Este tipo de cálculos son de gran utilidad cuando se desea realizar un análisis de la importancia de ciertos orbitales alrededor del nivel de Fermi.

2.4.2. Estructuras de bandas: Al igual que con la densidad de estados, para determinar la estructura electrónica de bandas se debe llevar a cabo un cálculo no auto-consistente. Sin embargo, la diferencia con el mencionado anteriormente se encuentra en que ahora no se va a realizar una integración de la densidad de carga en la

primera zona de Brillouin sino que se realizará una proyección de la densidad de carga a lo largo de un camino, el cual pasa por los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. Al final de este, se obtendrá una banda por cada electrón. Por supuesto, estas bandas se encuentran degeneradas en espín. Es decir, en ellas se puede encontrar un electrón con espín $+\frac{1}{2}$ y otro con espín $-\frac{1}{2}$.

2.5. Funciones de Wannier: Código Wannier90

Tal como fue mencionado en el capítulo anterior, las funciones de Wannier son de gran utilidad para comprender fenómenos localizados o perturbaciones en un material. En particular, en este proyecto de investigación permitieron calcular las constantes de intercambio. Para la obtención de estas se requieren resultado previos y adicionales de los cálculos de primeros principios realizados con DFT, mediante el código VASP, y posteriormente una extrapolación al código Wannier90 ³⁶. De esta forma, para determinar las funciones de Wannier el proceso se divide en los siguientes pasos:

1. Inicialmente, se debe realizar un cálculo auto-consistente que permita obtener la densidad electrónica correspondiente al material. Este cálculo es el mismo mencionado en la sección 2.4. El cual es fundamental para el siguiente paso.
2. Seguidamente, se debe realizar un cálculo no auto-consistente, que acopla los códigos VASP y Wannier90, para proyectar las funciones de onda del material sobre orbitales de prueba predeterminados.

$$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^J |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle \quad (13)$$

Comúnmente, se seleccionan como orbitales de prueba los orbitales atómicos s, p, d, \dots en este paso. De esta forma, se garantiza la presencia de orbitales importantes para la física del sistema. Sin embargo, las funciones de prueba pueden

ser cualquier selección no necesariamente cercana a las funciones de Wannier. Así, se puede apreciar que estas proyecciones se encuentran calculando la matriz de productos internos $(A_k)_{mn} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle$.

Por otra parte, en este mismo paso, además de determinar las respectivas proyecciones, se encuentran la matriz de solapamiento de las funciones de Blöch, $M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$, y los valores propios de la energía.

3. A continuación, una vez generados los resultados del segundo paso estos servirán como entradas al código Wannier90 para ahora sí determinar las funciones de Wannier máximamente localizadas.

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \left[\sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (14)$$

En donde $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$ es una matriz unitaria que contiene la fase de los estados de Blöch en diferentes puntos \mathbf{k} . Por supuesto, esta selección no es única y una selección diferente afecta la localización espacial de las funciones de Wannier. Así, para garantizar que la localización sea máxima se define el función de esparcimiento $\Omega = \sum_n (\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2)$, que ya fue mencionado previamente. De esta forma, para garantizar la mayor localización posible de las funciones de Wannier es necesario minimizar este funcional. Hasta ahora, esta definición funciona bastante bien si las bandas están aisladas. Sin embargo, cuando esto no se cumple se debe realizar un proceso adicional definiendo una ventana de energía, denominada ventana externa, en la cual se realizará una transformación unitaria a las funciones de Blöch, que se encuentran en esta ventana, de la forma:

$$|u_{n\mathbf{k}}^{\text{opt}}\rangle = \sum_{m \in N_{\text{win}}^{(\mathbf{k})}} U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (15)$$

En donde $U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})}$ se obtiene al minimizar la parte invariante del gauge en esta ventana. Este proceso se conoce como desenredado de las bandas. Debe mencionarse que, puede que las bandas de energía de este nuevo subespacio no correspondan con las del original. Por lo cual, para preservar las propiedades del sistema se debe definir una segunda ventana, denominada ventana interna, en cierto rango de energía, por lo general alrededor del nivel de Fermi. Así, los estados que están en esta ventana son introducidos sin cambios en el nuevo subespacio. Lo cual permite preservar las propiedades del sistema ^{45,46}.

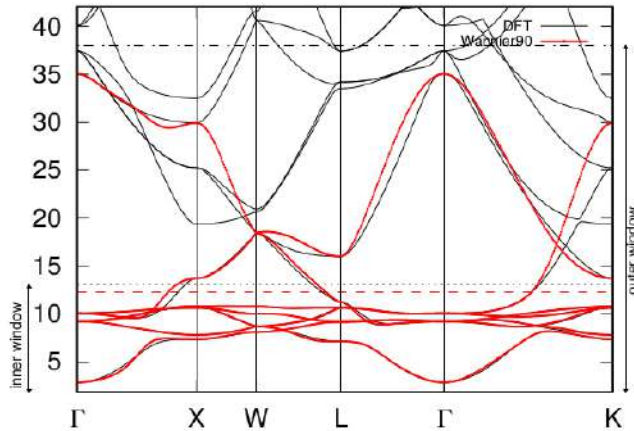


Figura 8. **Interpolación de bandas con Wannier90.** Comparación de la estructura de bandas del Cobre generada por Wannier90, bandas rojas, con las obtenidas por DFT, bandas negras. En esta Figura se evidencia el rol que cumplen las ventanas exterior e interior. Figura tomada de: "*Wannier90 v3.1.0: Solution booklet*".

Ahora, volviendo a la tarea de minimizar el funcional de esparcimiento, es posible apreciar que este funcional puede ser separado en dos contribuciones.

⁴⁵ Nicola Marzari y col. "Maximally localized Wannier functions: Theory and applications". En: *Reviews of Modern Physics* 84.4 (2012), págs. 1419-1475.

⁴⁶ Valerio Vitale. "Wannier90 v3.1.0: Solution booklet". En: *Wannier90 website* (2020).

$$\Omega_I = \sum_n \left[\langle w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) | r^2 | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle - \sum_{\mathbf{R}m} |\langle w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \right]$$

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{\mathbf{R}} |\langle w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle|^2$$

La primera de estas independiente del gauge, Ω_I , y la segunda dependiente del gauge, $\tilde{\Omega}$. Por lo cual, se busca entonces minimizar, con respecto de $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$, la parte dependiente del gauge. De esta forma se garantiza la máxima localización de la funciones de Wannier. Más detalles sobre la minimización pueden ser encontrados en el artículo por Marzari y Vanderbilt ⁴⁵.

Finalmente, para verificar que las funciones de Wannier obtenidas garantizaran una reproducción exacta de la física se debe revisar que el esparcimiento de las mismas sea menor que 5 \AA^2 y que se cumpla con cierta tolerancia para el desenredado, cuyo valor es usualmente de 1×10^{-7} .

2.6. Constantes de intercambio: Código TB2J

Las interacciones magnéticas son foco de estudio en muchos materiales modernos. Según sea la naturaleza y localización de los momentos magnéticos se requieren diferentes modelos de hamiltonianos para describir las propiedades magnéticas. Sin embargo, cuando los momentos magnéticos se encuentran bien localizados es posible describir la física mediante el Hamiltoniano de espín de Heisenberg ⁴⁷. Este modelo ya fue presentado en la sección y se hizo énfasis en que pueden haber diferentes contribuciones en él según sean requeridas. Nuevamente, una forma común de escribir

⁴⁷ Dm. M. Korotin y col. "Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach". En: *Physical Review B* 91.22 (2015), pág. 224405.

el Hamiltoniano de Heisenberg es la siguiente:

$$H_{ij} = - \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{iso} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \vec{S}_i J_{ij}^{ani} \vec{S}_j + \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \right] \quad (16)$$

En donde el primer término corresponde al intercambio isotrópico, el segundo es el tensor de intercambio anisotrópico y el tercero la interacción de Dzyaloshinskii–Moriya. En particular, una forma de obtener la constante de intercambio isotrópica consiste en determinar las energías totales de $N + 1$ configuraciones magnéticas. Donde N es el número de constantes de intercambio diferentes ⁴⁸. Sin embargo, la gran cantidad de cálculos necesarios y el hecho de que el resultado de este procedimiento sea simplemente un número hacen que este método no sea viable computacionalmente y complejo de analizar. Para sobreponerse a esto, se emplea el método de las funciones de Green implementado en TB2J. Este método permite obtener el cambio total de la energía, en una sola configuración magnética, a partir de analizar pequeñas rotaciones en los espines. Esto se consigue mediante el teorema de la fuerza magnética ⁴⁹. Aplicando esta idea al Hamiltoniano de Heisenberg se llega al siguiente resultado para el cambio de la energía

$$\delta E_{ij} = -2J_{ij}^{iso} \delta \vec{S}_i \cdot \delta \vec{S}_j - 2\delta \vec{S}_i J_{ij}^{ani} \delta \vec{S}_j - 2\vec{D}_{ij} \cdot (\delta \vec{S}_i \times \delta \vec{S}_j) \quad (17)$$

Ahora, teniendo en cuenta la matriz de solapamientos y los elementos matriciales del Hamiltoniano, los cuales son obtenidos con Wannier90, es posible construir una función de Green en el espacio real y recíproco.

⁴⁸ Alexander A. Tsirlin. “Spin-chain magnetism and uniform Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in BaV3O8”. En: *Physical Review B* 89.1 (2014), pág. 014405.

⁴⁹ A.I. Liechtenstein y col. “Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 67.1 (1987), págs. 65-74.

$$\mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon) = (\epsilon \mathbf{S}(\vec{k}) - \mathbf{H}(\vec{k}))^{-1} \rightarrow \mathbf{G}(\vec{R}, \epsilon) = \int_{BZ} \mathbf{G}(\vec{k}, \epsilon) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{k}$$

Antes de continuar, se debe tener en cuenta que las componentes del Hamiltoniano en un mismo átomo, $\mathbf{P}_{imm'}$, se pueden descomponer en una parte escalar y otra vectorial de la forma: $\mathbf{P}_{imm'} = p_{imm'}^0 \mathbf{I} + p_{imm'} \vec{e}_{imm'} \cdot \vec{\sigma}$. En donde $\vec{e}_{imm'}$ representa el vector y $\vec{\sigma}$ son las matrices de Pauli. Por otra parte, el teorema de la fuerza establece que la variación de la energía total debido a una perturbación pequeña coincide con el cambio en la energía de una partícula en el potencial del estado base. De esta forma, tomando rotaciones del espín como perturbaciones se puede determinar el cambio en la energía, hasta segundo orden, para un espín en el sitio i como

$$\delta E_i^{1 \text{ spin}} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im Tr} (\delta \mathbf{H}_i \mathbf{G} + \delta \mathbf{H}_i \mathbf{G} \delta \mathbf{H}_i \mathbf{G}) d\epsilon$$

De igual forma, para dos espines en los sitios i y j

$$\begin{aligned} \delta E_{ij}^{2 \text{ spin}} = & -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im Tr} [\delta \mathbf{H}_i \mathbf{G} + \delta \mathbf{H}_i \mathbf{G} \delta \mathbf{H}_i \mathbf{G} + \delta \mathbf{H}_j \mathbf{G} \\ & + \delta \mathbf{H}_j \mathbf{G} \delta \mathbf{H}_j \mathbf{G} + 2\delta \mathbf{H}_i \mathbf{G} \delta \mathbf{H}_j \mathbf{G}] d\epsilon \end{aligned}$$

A partir de esto es posible obtener la variación de la energía debido a dos espines interactuantes

$$\delta E_{ij} = \delta E_{ij}^{2 \text{ spin}} - \delta E_i^{1 \text{ spin}} - \delta E_j^{1 \text{ spin}} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im Tr} (\delta \mathbf{H}_i \mathbf{G} \delta \mathbf{H}_j \mathbf{G}) d\epsilon. \quad (18)$$

Ahora, teniendo en cuenta que el cambio del Hamiltoniano debido a la rotación del espín está dado por $\vec{\delta\phi} \times \vec{\mathbf{p}}$ y expresando $\frac{1}{2} \delta E_{ij}$ como $A_{ij}^{uv} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr} \{ \mathbf{p}_i^z \mathbf{G}_{ij}^u \mathbf{p}_j^z \mathbf{G}_{ji}^v \} d\epsilon$ se llega a que el cambio en la energía del sistema debido a los espines interactuantes está dado por

$$\delta E_{ij} = -2 \left[A_{ij}^{00} - \sum_{u=x,y,z} A_{ij}^{uv} \right] \delta \vec{e}_i \cdot \delta \vec{e}_j - 2 \sum_{u,v \in x,y,z} \delta e_i^u [A_{ij}^{uv} + A_{ij}^{vu}] \delta e_j^v - 2 \vec{D}_{ij} \cdot (\delta \vec{e}_i \times \delta \vec{e}_j) \quad (19)$$

Esta última expresión es prácticamente idéntica a la expresión 17. Por lo cual, queda en evidencia que la metodología implementada en TB2J permite realizar el cálculo de las constantes de intercambio en las diferentes interacciones.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo con las consideraciones presentadas previamente, a continuación se analizan los resultados obtenidos para la estructura cristalina, electrónica y magnética para las monocapas de WX_3 ($X = Cl, Br, I$). Además de esto, son presentadas las constantes de intercambio, obtenidas mediante las funciones de Wannier, a primeros, segundos y terceros vecinos.

3.1. Estructura cristalina y magnética de las monocapas de WX_3

Por medio de los procedimientos descritos anteriormente se realizaron las relajaciones para la estructura cristalina y magnética, considerando los ordenamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos en direcciones perpendiculares al plano de la monocapa. Para conseguir esto, se permitió el movimiento de los iones hasta alcanzar la estructura cristalina de mínima energía. Adicionalmente, también se consideraron los vectores de los momentos magnéticos, correspondientes a los dos átomos de Tungsteno, presentes en la celda unitaria, con sus orbitales $5d$ parcialmente llenos. Por otra parte, el momento magnético proveniente de los halógenos se consideró nulo. Asimismo, debido al importante papel de la correlación electrónica en los orbitales $5d$ fue necesario introducir el enfoque de DFT + U, en las relajaciones iónicas, para observar como la interacción de Coulomb influye sobre la estructura cristalina y los momentos magnéticos. Los resultados presentados en esta sección corresponden a la monocapa de WI_3 , no se replicó el análisis para las demás monocapas debido al gran número de cálculos computacionales requeridos. Sin embargo, dado que las estructuras de WCl_3 y WBr_3 son idénticas, los resultados se pueden extrapolar. Se debe mencionar que, se eligió la monocapa de WI_3 debido a que esta cuenta con unos pocos reportes en la

literatura, mientras que las otras dos monocapas no han sido reportadas a la fecha.

3.1.1. Influencia de la correlación electrónica en la estructura cristalina: Inicialmente, para llevar a cabo este estudio se consideraron los grupos de simetría espacial $C2/m$ y $P\bar{3}1m$. Los cuales se verificó que corresponden a grupos de baja y alta simetría, respectivamente. El grupo $C2/m$ se caracteriza por presentar distorsiones en la estructura cristalina, véase la Figura 9. Tal como se puede apreciar la celda unitaria presenta los átomos de Tungsteno más juntos hacia uno de los pares de halógenos y, por lo tanto, con una menor distancia entre los dos metales de transición. Por otra parte, al observar la celda unitaria de costado se logró apreciar más distorsiones en las capas de halógenos que emparedan la capa de los metales de transición. Por lo cual, es posible que esta distorsión introducida en el cristal esté ligada a la presencia de ondas de densidad de carga. Por otra parte, la estructura $P\bar{3}1m$ se caracteriza por presentar los átomos de Tungsteno en el centro del octaedro formado por los halógenos, en este caso los átomos del metal de transición se encuentra más distantes. Además, esta estructura no presenta ningún tipo de distorsión, véase la Figura 9. Se debe resaltar que, la monocapa de WI_3 ha sido reportada con el grupo espacial de simetría $P\bar{3}1m$ ².

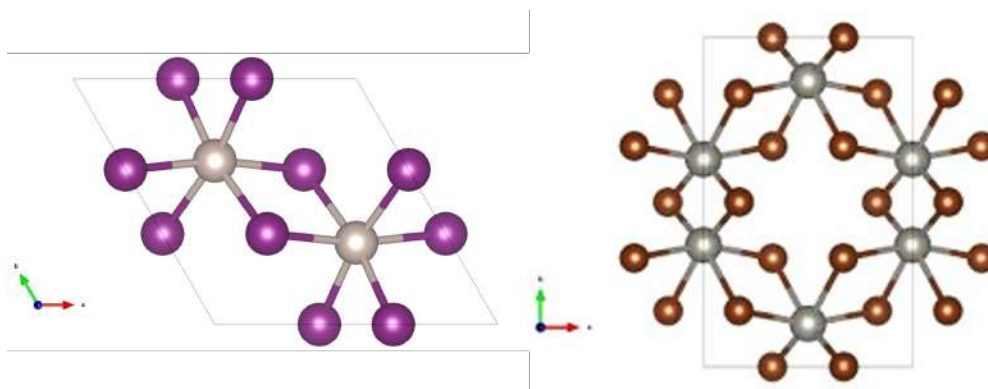


Figura 9. Estructuras cristalinas. Izquierda: Celda cristalina $P\bar{3}1m$. Derecha: Celda cristalina $C2/m$.

Tal como se mencionó previamente, se realizaron relajaciones en los ordenamientos ferromagnético, FM, y antiferromagnético, AFM, con los momentos paralelos a un eje normal a la monocapa. En todos los casos, considerando magnetismo colineal. Así, fue posible verificar teóricamente que el estado FM-colineal es un estado excitado para las monocapas en ambos grupos de simetría. En primera instancia, sin considerar la correlación electrónica la estructura cristalina del grupo $C2/m$ AFM se encontró que este presenta la menor energía, esto se puede apreciar en la Figura 10. Ahora, al introducir la interacción de Coulomb, e ir aumentando la misma de forma gradual, se observó que la brecha energética entre los ordenamientos AFM de ambos grupos de simetría comienza cerrarse, lo cual es consistente pues se está introduciendo más energía al sistema mediante este parámetro. De forma que, en $U = 3.0$ eV pudo verificar teóricamente que ocurre una transición de fase en la estructura del material. Es decir, la estructura de mínima energía pasa a ser la del grupo espacial $P\bar{3}1m$. Por lo cual es posible constatar que la correlación electrónica cuenta con una influencia demasiado importante en la estructura cristalina de las monocapas WX_3 . Además de esto, se logró comprobar que a partir de este punto las dos estructuras se encuentran casi degeneradas en energía. Lo cual se puede notar en la Figura 10. Estos resultados sugieren una eliminación de la distorsión inicial en el estructura $C2/m$ convirtiéndola en la $P\bar{3}1m$ como consecuencia de la corrección en la energía de correlación e intercambio.

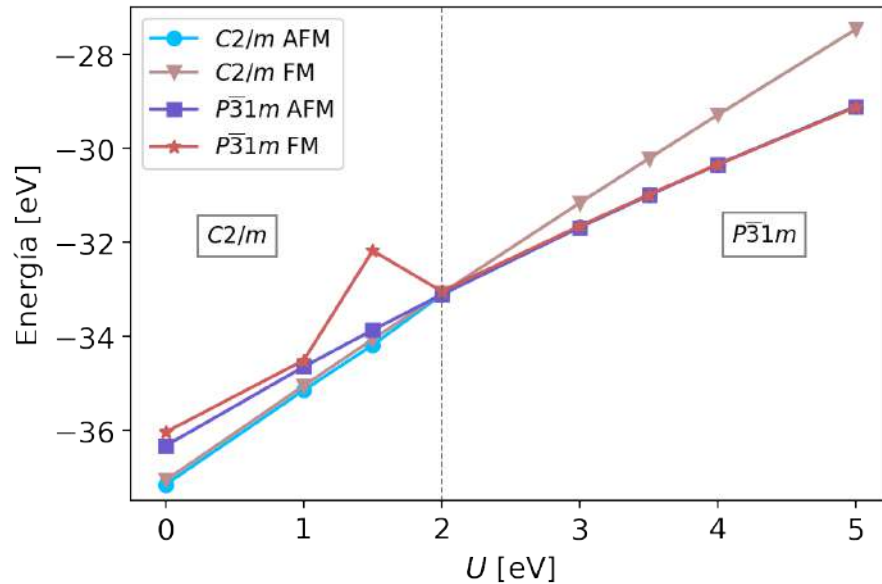


Figura 10. **Energía en función de la correlación electrónica U .** Energía de las estructuras $C2/m$ y $P\bar{3}1m$, en ordenamientos ferro- y antiferromagnéticos, en función de U .

Del mismo modo, al introducir y aumentar el parámetro U se consigue una expansión de la celda cristalina. Es decir, el parámetro de red y por lo tanto el volumen de la celda se incrementan. Se debe resaltar que, en el grupo $P\bar{3}1m$ las constantes de red, a y b , son iguales; mientras que c no cambia su valor, $c = 25.3942 \text{ \AA}$, pues es en esta dirección en donde se encuentra el vacío que aísla la monocapa. Además, la misma no se relaja en esa dirección. No obstante, en el grupo $C2/m$ a y b son diferentes, pero a medida que se introdujo el parámetro U se logró verificar un cambio en el volumen de la celda unitaria. Así, el parámetro de red aumenta desde 6.876 \AA hasta 6.977 \AA en $U = 3.5 \text{ eV}$. Lo cual demuestra un aumento en el volumen de la celda como consecuencia de la correlación electrónica. Por consiguiente, este efecto en la estructura trae como consecuencia una afectación directa en las constantes de intercambio, que serán discutidas posteriormente, pues interacciones como el intercambio directo se ven afectadas al aumentar la distancia entre los metales de transición, TM-TM, la cual pasa de ser 2.732 \AA en la estructura $C2/m$ a 4.028 \AA en $P\bar{3}1m$, lo cual

corresponde a un cambio de 1.296 Å. A su vez, la distancia a los halógenos, TM-H, también aumenta desde 2.657 Å a 2.804 Å. Pese a este distanciamiento en los átomos, esto no cierra la puerta al magnetismo de estos materiales, pues aún se presenta la interacción de superintercambio debido a la presencia de los halógenos que permiten la comunicación entre los átomos de Tungsteno.

Adicionalmente, se pudo verificar que estos resultados no distan demasiados de aquellos reportados por Deng et al²¹. En donde la distancia TM-TM es de 4.079Å, lo cual corresponde a un porcentaje de error de 1.08 %, mientras que la distancia TM-H reportada es de 2.825Å. Por lo cual se tiene un porcentaje de error de 0.7 %. Esto permite verificar que la estructura cristalina obtenida está de acuerdo con lo reportado hasta la fecha para WI_3 . Por otra parte, para las monocapas de WCl_3 y WBr_3 se obtienen distancias TM-TM 3.434Å y 3.708Å y distancias TM-H de 2.452Å y 2.608Å, en $U = 3.5$ eV, respectivamente. Así, los aumentos en distancias y volumen mencionados previamente contribuyen a una debilitación de la interacción de Coulomb entre los metales de transición, pues esta es inversamente proporcional a la distancia que separa los átomos cargados ⁵⁰.

⁵⁰ John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1998, pág. 832.

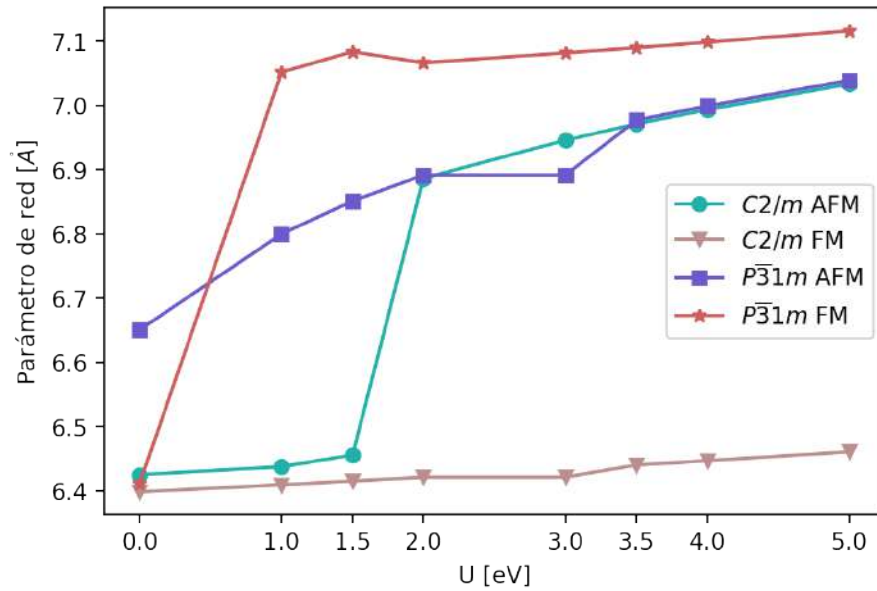


Figura 11. **Constantes de red en función de la correlación electrónica U.** Constantes de red de las estructuras $C2/m$ y $P\bar{3}1m$, en ordenamientos ferro- y antiferromagnéticos, en función de U.

3.1.2. Influencia de la correlación electrónica en el momento magnético: Adicionalmente, tal como se aprecia en la Figura 12, se verificó teóricamente que el parámetro U también influencia el momento magnético de los átomos de Tungsteno, de forma que estos son directamente proporcionales a la interacción de Coulomb. Los resultados obtenidos permiten verificar esto debido a que se obtiene un momento magnético de $0.799 \mu_B$ para $U = 0$ eV y se incrementa hasta $2.522 \mu_B$ por átomo para $U = 5$ eV. Esto comprueba que el magnetismo en los átomos del metal de transición del materia está completamente gobernado para fuerte interacción que existe entre átomos vecinos, lo cual da pie a ordenamientos magnéticos de largo alcance. En particular, se observó que para $U = 2$ eV los momentos magnéticos para ambas estructuras se hacen idénticos. Sin embargo, se debe resaltar que los resultados de los momentos magnéticos obtenidos en la Figura 12 son producto de las relajaciones iónicas mencionadas hasta el momento. Ahora, como es de interés estudiar el magnetismo de

estas monocapas; entonces se seleccionó el momento magnético como parámetro para ajustar los resultados obtenidos mediante el funcional de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE+U), en el enfoque del gradiente generalizado (GGA), a aquellos obtenidos con el meta-GGA r^2SCAN y el funcional híbrido, HSE06, y así determinar el valor apropiado de U que permite describir de forma correcta la física del sistema.

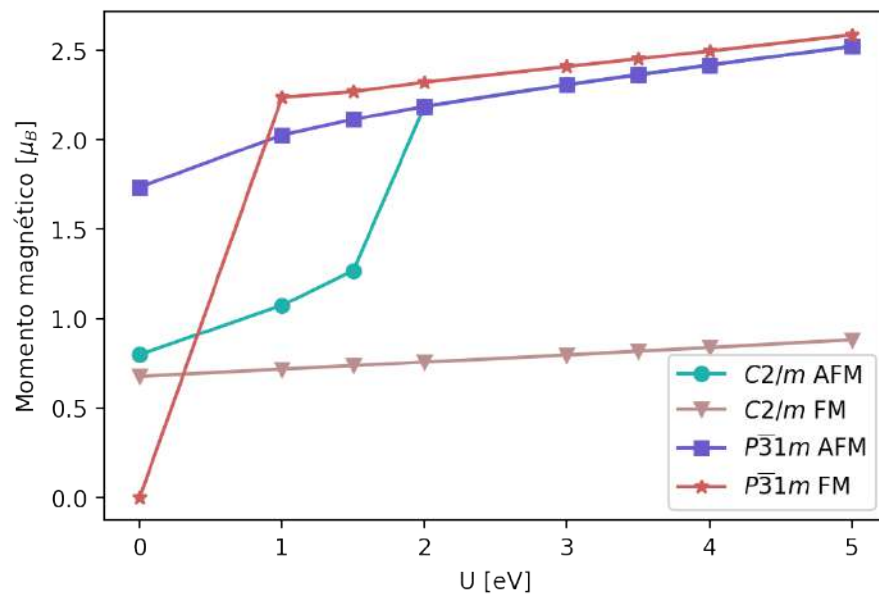


Figura 12. **Momentos magnéticos en función de la correlación electrónica U.** Momentos magnéticos de las estructuras $C2/m$ y $P\bar{3}1m$, en ordenamientos ferro- y antiferromagnéticos, en función de U.

Ahora, para mejorar la precisión en los momentos magnéticos resultantes se realizaron cálculos autoconsistentes considerando y sin considerar la interacción espín-orbita, SOC. Es decir, se dejan los iones fijos y se relaja la estructura electrónica. De esta forma se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 1. Naturalmente, los resultados obtenidos con PBE+U para las tres monocapas son mayores que aquellos

que los de HSE06, pues tal como Tolba *et al.*⁵¹ resaltan, PBE tiende a sobrestimar los momentos magnéticos. Mientras que r^2SCAN los subestima demasiado. Así, se comprobó que el meta-GGA no brinda una descripción apropiada de la física de sistemas de baja dimensionalidad, razón por la cual fue descartado en esta investigación. A partir, fue posible determinar que la interacción de Coulomb apropiada corresponde a $U = 3.5$ eV. A su vez, el momento magnético de espín reportado por²¹ es de $3.231 \mu_B$ mientras que el calculado en esta investigación es de $2.29 \mu_B$, a lo cual corresponde una diferencia del 29.12%. Esta diferencia en los resultados puede estar ligada a la diferencia de los parámetros establecidos en DFT. Pues Deng *et al.* emplean el método PAW, junto con una energía de corte menor y una malla mucho más densa. Además de considerar la correlación como $U_{eff} = U - J$, mientras que en esta investigación solo se consideró el parámetro U. Este porcentaje de error a comparación de lo obtenido para la estructura cristalina es mucho mayor, esto permite verificar que deben tenerse en cuenta más consideraciones al momento de considerar la interacción de Coulomb, debido a los orbitales $5d$, en la monocapa. Adicionalmente, se determinaron momentos magnéticos de $2.23 \mu_B$ y $2.305 \mu_B$ para las monocapas de WCl_3 y WBr_3 , respectivamente.

Material	Momentos magnéticos					
	HSE06	PBE NO SOC U = 3.5 [eV]	PBE SOC U = 3.5 [eV]		r2SCAN	
	Momento magnético de espín	Momento magnético de espín	Momento magnético de orbital	Momento magnético de espín	Momento magnético de orbital	Momento magnético de espín
WBr3	2.252	2.371	-0.255	2.305	-0.07	1.096
WCl3	2.156	2.289	-0.264	2.23	-0.078	1.073
WI3	2.241	2.363	-0.188	2.29	-0.049	1.139

Tabla 1. **Momentos magnéticos.** Valores de momento magnético de orbital y espín obtenidos con los diferentes funcionales de intercambio y correlación.

Asimismo, se determinaron los momentos magnéticos de orbital de orbital de las tres

⁵¹ Sarah A. Tolba y col. “The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications”. En: (2018). DOI: [10.5772/intechopen.72020](https://doi.org/10.5772/intechopen.72020).

monocapas, los cuales corresponden a $-0.264 \mu_B$, $-0.255 \mu_B$ y $-0.188 \mu_B$ para WCl_3 , WBr_3 y WI_3 , respectivamente. Del mismo modo, se ha reportado que el momento magnético de orbital para WI_3 es de $-0.008 \mu_B$ ²¹, lo cual es mucho más bajo que el encontrado en esta investigación. Por otra parte, debe notarse que los momentos magnéticos de espín y orbital son antiparalelos, lo cual permite verificar la consistencia con las reglas de Hund. También, se debe mencionar que los halógenos no son magnéticamente activos y por lo tanto no contribuyen al magnetismo del materia con un momento magnético, pero estos desempeñan un papel importante para las constantes de intercambio. Finalmente, la estructura con el ordenamiento FM presenta momentos magnéticos ligeramente mayores que los encontrados en el caso AFM, desde $2.236 \mu_B$ para $U = 1$ eV hasta $2.585 \mu_B$ $U = 5$ eV. Sin embargo, la primera es un estado metaestable para las monocapas.

En conclusión, los parámetros seleccionados son apropiados para estos materiales. Sin embargo, deben tenerse en cuenta algunas consideraciones adicionales en la correlación. No obstante, a partir de las relajaciones realizadas para la estructura cristalina y magnética fue posible determinar las densidades de estados y las estructuras electrónicas de bandas.

3.2. Caracterización electrónica

Una vez realizadas las optimizaciones iónicas para las tres monocapas, fue posible llevar a cabo un análisis profundo de la estructura electrónica de estos cristales en su estado base. Inicialmente, fue necesario resolver las ecuaciones de Kohn-Sham mencionadas en el Anexo 1, sección 4.2. A partir de esto, se obtuvo la densidad electrónica de carga apropiada para cada una de las monocapas. Esto permitió determinar las funciones de onda de los electrones y la energía en cada estado. Posteriormente, se seleccionó un camino a lo largo de los puntos de alta simetría en la primera zona

de Brillouin para proyectar la densidad de carga. De esta forma, fue posible obtener la estructura electrónica de bandas para cada material. Adicionalmente, se realizó la integración de la densidad de carga en la primera zona de Brillouin, obteniendo así las respectivas densidades de estados. Por consiguiente, fue posible establecer las propiedades de conducción de estos materiales, Así, estos tres materiales se caracterizan por ser aislantes. Es decir, presentan una brecha energética cercana 3 eV. Estos cálculos fueron realizados con el código VASP y para el post-procesamiento se empleó Sumo ⁵².

3.2.1. Estructuras electrónicas de bandas: Con la finalidad de analizar la importancia y el efecto del acoplamiento espín-orbita (SOC) en la estructura electrónica de las monocapas, es necesario realizar cálculos sin considerarlo, cálculos colineales, y considerándolo. Adicionalmente, de acuerdo al fenómeno que se desee estudiar se debe seleccionar un camino en la primera zona de Brillouin en la estructura cristalina. En este caso, se seleccionó el camino, que pasa por puntos de alta simetría, Γ - M - K - Γ . Estos puntos se encuentran ubicados en las coordenadas $\Gamma = (0,0,0)$, $M = (0.5,0,0)$ y $K = (0.33\bar{3},0.33\bar{3},0) \frac{1}{\text{\AA}}$ en la primera zona de Brillouin. Esta elección se encuentra basada en que este camino recorre el perímetro de la zona de Brillouin irreducible y en su recorrido pasa por el enlace formado entre el metal de transición y el halógeno correspondiente. Además de esto, recorre la mitad de la distancia de separación entre dos halógenos consecutivos. De esta forma, la elección del camino desempeña un papel clave a la hora de incorporar al estudio la contribución de los halógenos en la estructura electrónica. Este camino se encuentra representado, mediante líneas, en la

⁵² Alex M Ganose, Adam J Jackson y David O Scanlon. “sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations”. En: *Journal of Open Source Software* 3.28 (2018), pág. 717.

Figura ??; en donde se aprecian también los puntos de alta simetría.

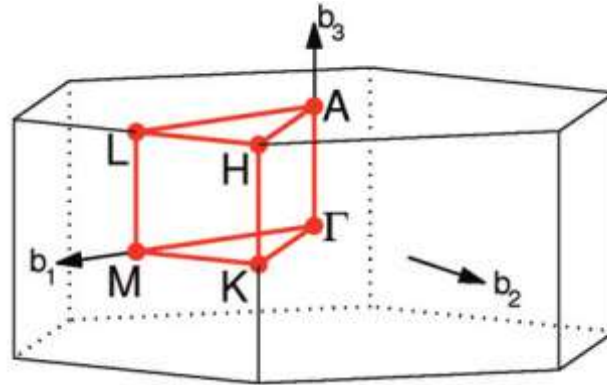


Figura 13. **Primera zona de Brillouin.** Primera zona de Brillouin, figura en negro, y zona irreducible de Brillouin, figura en rojo, junto con los puntos de alta simetría. Figura tomada de: "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools"⁵³.

Debe notarse que, debido a que los materiales en estudio son monocapas el camino seleccionado se encuentra sobre un plano paralelo al de la misma monocapa. Así, se procedió a realizar la proyección de la densidad de carga para cada material, de forma colineal y con SOC, a lo largo del camino k en el espacio recíproco. De esta forma, se obtuvieron las estructuras electrónicas de bandas presentadas en la Figura 14. En esta misma Figura se encuentran las estructuras de bandas correspondientes a las monocapas de WX_3 en las respectivas estructuras cristalinas de mínima energía y con los ordenamientos magnéticos antiferromagnéticos apuntando en dirección perpendicular al plano de la monocapa. Además de esto, el nivel de Fermi fue tomado como referencia en el valor cero de energía. En la Figura 14 se puede apreciar que el efecto del SOC en las tres monocapas es cerrar la brecha energética. Se debe resaltar, que estas brechas energéticas son indirectas. Es decir, el máximo de la última banda de valencia no se encuentra sobre el mismo punto, en el espacio recíproco, que el mínimo de la primera banda de conducción. En el caso de la monocapa de WBr_3 los puntos en el espacio recíproco para estas bandas se encuentran entre Γ y M y M y K ,

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

respectivamente. Mientras que, en las otras dos monocapas estos puntos se encuentran entre Γ y M y en M , respectivamente. Esto es importante puesto que para excitar un electrón a una banda de conducción no solo se requiere energía sino que también es necesario modificar su vector de onda. Las brechas energéticas para las monocapas WCl_3 , WBr_3 y WI_3 corresponden a 2.835 eV, 2.692 eV, 2.239 eV, respectivamente, con SOC. Estas cambian en 0.260 eV, 0.202 eV y 0.174 eV, respecto de las obtenidas colinealmente. De esta forma se verificó teóricamente que el efecto del SOC es cerrar la brecha energética de las monocapas.

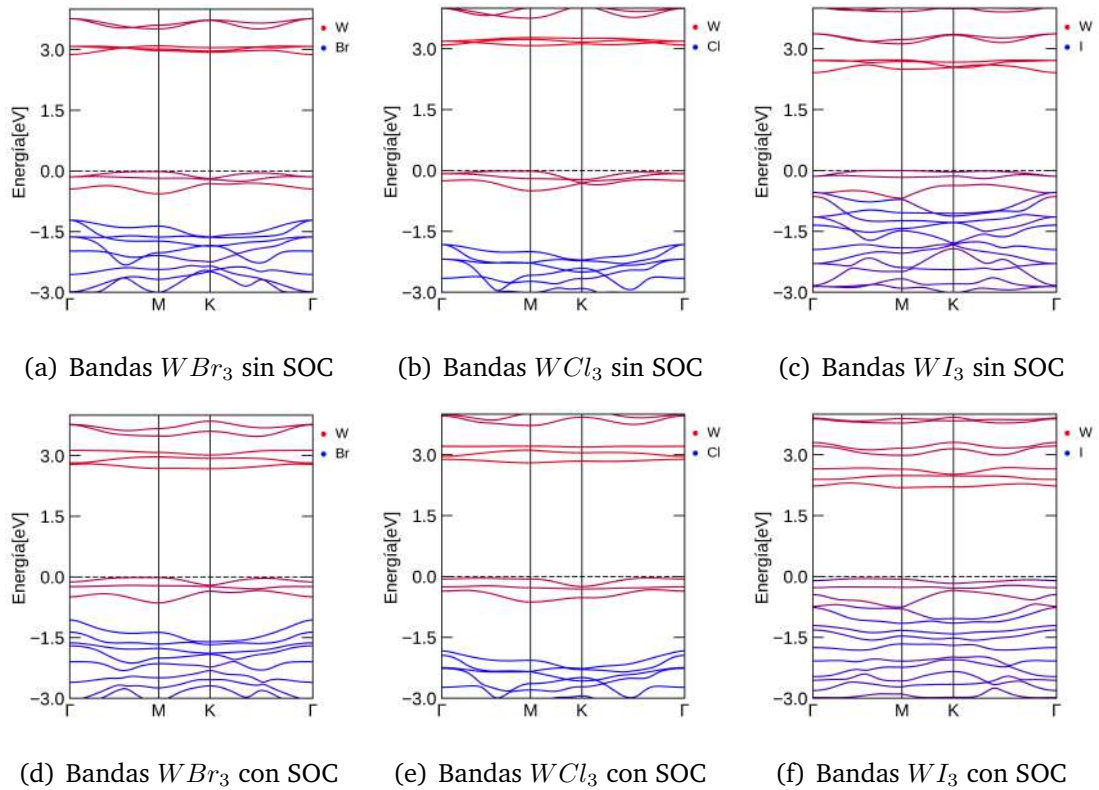


Figura 14. **Estructuras electrónicas de bandas de los materiales WX_3 .** Estructuras electrónicas con sin y con SOC proyectadas por átomo.

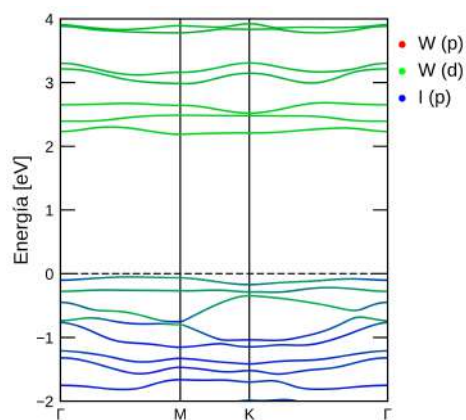
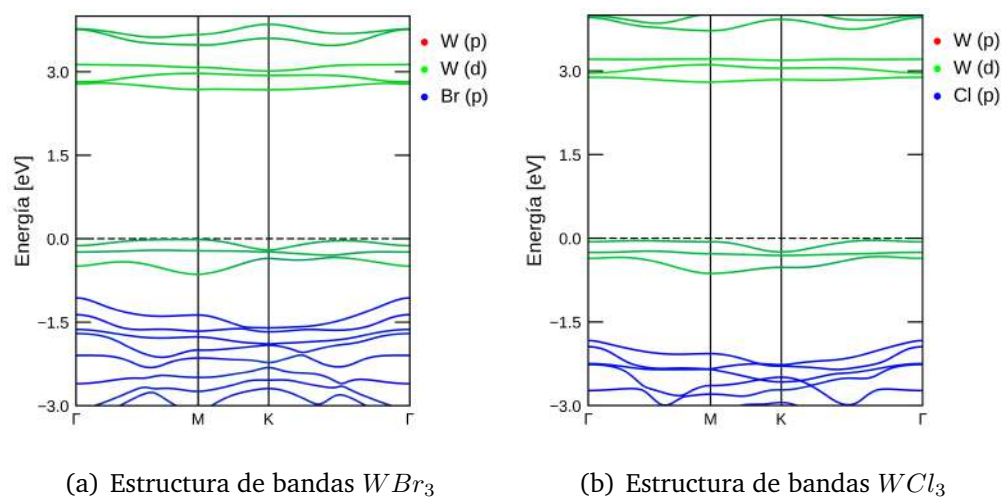
Adicionalmente, se debe mencionar que la interacción de Coulomb introducida mediante el parámetro U , contrario a lo mencionado previamente, contribuyó a aumen-

tar la brecha energética a medida que este aumentaba. Es decir, la banda prohibida es directamente proporcional al valor de la interacción de Coulomb tenida en cuenta. De otro modo, de lo que se puede observar en la Figura 14 y de los resultados obtenidos para la banda prohibida de estos materiales fue posible verificar de manera teórica que estas monocapas presentan un comportamiento de aislantes, pues sus bandas prohibidas son cercanas a 3 eV. Además de esto, las bandas cercanas al nivel de Fermi se encuentran completamente llenas y no atraviesan el nivel de Fermi. Esto reafirma la caracterización electrónica determinada para el material.

Por otra parte, para evidenciar la influencia de los halógenos en la estructura electrónica de bandas fue necesario llevar a cabo la proyección de la densidad de carga por átomo y orbital. Así, se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 15. En consecuencia, se logró verificar que la influencia en la estructura electrónica, en las tres monocapas, está principalmente dada por los orbitales d de Tungsteno y p de los halógenos. Mientras que, contribuciones provenientes de los orbitales s y p son completamente descartadas. Notese que, los orbitales que contribuyen son los mismo a los que se les asocia el magnetismo del material. Inicialmente, para la monocapa de WBr_3 se aprecia que cerca al nivel de Fermi se encuentran tres bandas las cuales cuentan con contribuciones de los átomos de Tungsteno y de Bromo. Es decir, estas bandas están degeneradas. Por otra parte, se puede apreciar que a medida que se aumenta la distancia energética con respecto al nivel de Fermi las bandas pierden un poco esta degenerancia. Tal como se aprecia, bajo las 3 bandas más cercanas a Fermi las contribuciones son únicamente de los átomos de Bromo. Mientras que, por encima, las bandas de conducción, son exclusivamente estados de Tungsteno. Adicionalmente, para la monocapa de WCl_3 se presenta un comportamiento similar. Sin embargo, en este caso la distancia energética presente entre las bandas cercanas a Fermi y aquellas provenientes del cloro es mucho mayor que en el caso anterior, alrededor de 1 eV.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Finalmente, para la monocapa de WI_3 se observan las cuatro bandas más cercanas a Fermi con una mayor degeneración que en los anteriores casos. Además de esto, se aprecia que la brecha energética con respecto a los estados provenientes del Yodo es prácticamente nula. Nuevamente, es importante resaltar la importancia de que las bandas cercanas a Fermi sean las que están degeneradas, pues es en estas en dónde se concentra la física del sistema.



(c) Estructura de bandas WI_3

Figura 15. **Estructuras de bandas de los materiales WX_3 .** Estructuras de bandas proyectadas por orbitales considerando SOC.

3.2.2. Densidades de estados: Como se mencionó anteriormente, una vez obtenida la densidad de carga del material se prosiguió a integrar la misma en la zona de Brillouin para obtener la densidad de estados de cada uno de las monocapas. De esta forma, se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 16 de forma colineal y haciendo uso de los funcionales de intercambio y correlación PBE+U y HSE06. Adicionalmente, estas se realizaron con proyecciones por átomo para así validar los resultados expuestos previamente. Inicialmente, en las Figuras (a) y (b) es posible apreciar que el funcional híbrido predice una cantidad de estados mucho menor que la encontrada por PBE+U para la monocapa de WBr_3 . Sin embargo, la tendencia encontrada en la estructura de bandas se conserva. Es decir, los estados más cercanos a Fermi se encuentran mucho más degenerados, mientras que a medida que estos se alejan del nivel de Fermi toma un papel más importante los estados provenientes del Bromo. Seguidamente, en la Figura (c) y (d) se aprecia la densidad de estados obtenida con ambos funcionales para la monocapa de WCl_3 . En este caso, los resultados obtenidos por ambos funcionales son mucho más similares y continúan con la misma tendencia mencionada, orbitales degenerados cerca de Fermi y una mayor contribución por parte del Tungsteno en los estados de conducción. Finalmente, los resultados obtenidos para el material WI_3 son consistentes con lo mencionado previamente. De esta forma, se verifican los resultados y conclusiones ya expuestos previamente en la estructura electrónica de bandas colineal.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

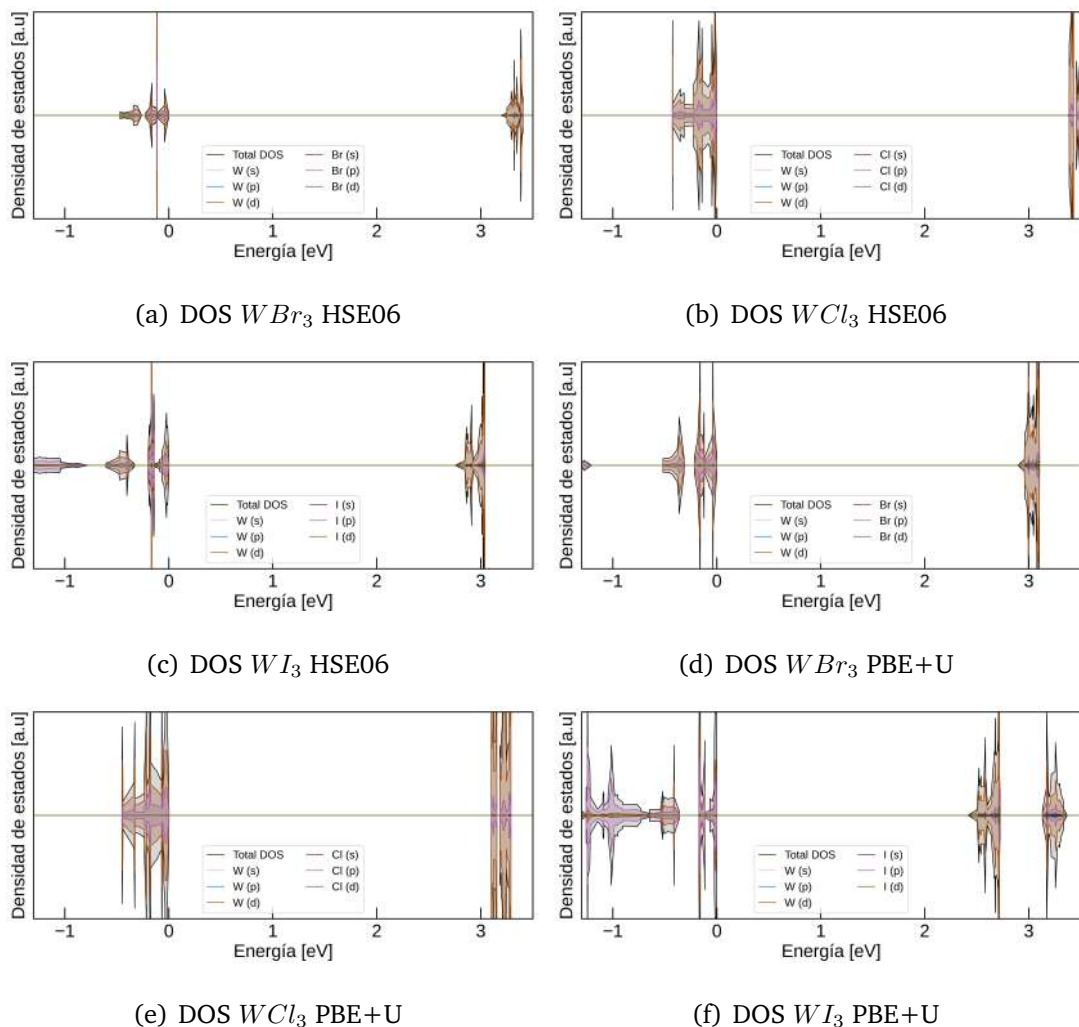


Figura 16. **Densidades de estados de los materiales WX_3 .** Densidades de estados obtenidas con los funcionales de intercambio y correlación HSE06 y PBE+U.

A continuación, se introdujo el SOC y se integró nuevamente la densidad de carga en la primera zona de Brillouin. Así, se generaron los resultados presentados en la Figura 17, los cuales nuevamente fueron proyectados por átomo y se agregó la descomposición de los orbitales p y d . Tal como se puede apreciar, los resultados son congruentes con lo ya mencionado previamente. Es decir, estados muy degenerados cerca del nivel de Fermi y mayor contribución por parte de Tungsteno en las bandas de conducción.

Por otra parte, en la descomposición por orbitales se aprecia para las tres monocapas que los estados alrededor del nivel de Fermi provienen principalmente de los orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} y d_{xz} por parte de los átomos de Tungsteno y p_x y p_z por parte de los halógenos. Este resultado puede ser explicado en términos la teoría del campo cristalino. Principalmente, debe tenerse en cuenta que cada átomo de Tungsteno en el material se encuentra rodeado por 6 halógenos del mismo tipo, según corresponda en cada monocapa. Estos se coordinan de forma octahedral, lo cual caracteriza al ambiente cristalino. De esta forma, los orbitales $5d$, que se encuentran degenerados cuando el átomo de Tungsteno se encuentra aislado, se subdividen en dos categorías: La primera de estas son los orbitales, triplemente degenerados, t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} y d_{xz}) los cuales se encuentran en baja energía. Mientras que, la segunda categoría corresponde a los orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), doblemente degenerados, ubicados en una mayor energía. Así, los orbitales t_{2g} son llenados cada dos electrones, uno con espín arriba y otro con espín abajo, y se hibridizan con los orbitales p de los halógenos, formando así los enlaces de la monocapa. Por otra parte, los orbitales e_g son llenados por los electrones restantes. De esta forma, los electrones restantes dan lugar a los momentos magnéticos en cada uno de los átomos de Tungsteno. Sumado a esto, el carácter aislante de las monocapas permite que el magnetismo en los átomos de Tungsteno sea mayormente localizado y proveniente de los orbitales t_{2g} . De acuerdo con las densidades de estados presentadas previamente. Así, el magnetismo y el valor del momento magnético puede estimarse, aproximadamente, con la ocupación electrónica de estos orbitales.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

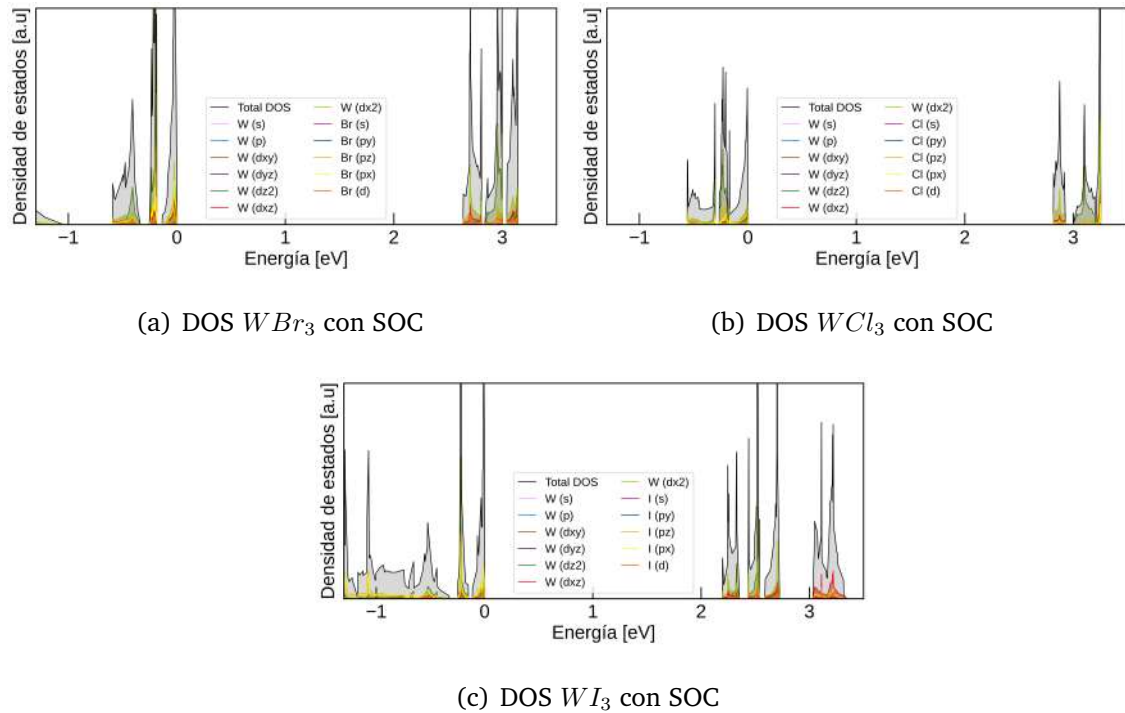


Figura 17. **Densidades de estados de los materiales WX_3 .** Densidades de estados con SOC proyectadas por orbitales.

En conclusión, estos resultados permitieron establecer una caracterización electrónica de las monocapas. Demostrando que la física importante del sistema surge a partir de los orbitales d y p del Tungsteno y los halógenos, respectivamente. Por otra parte, estos resultados fueron de vital importancia para construir las funciones de Wannier apropiadas para estos materiales y posteriormente determinar las constantes de intercambio.

3.3. Constantes de intercambio

Con base a los resultados obtenidos previamente se determinaron las funciones de Wannier máximamente localizadas, haciendo uso del código Wannier90³⁶. Para esto,

se realizó un cálculo no autoconsistente. Es decir, en el cual no se actualiza la densidad de carga. Posteriormente, se construyeron las funciones de Wannier mediante el procedimiento presentado en la sección 4.8 del anexo 2, el cual consiste principalmente en la minimización del esparcimiento de las funciones con respecto al gauge. Así, una vez construidas las funciones de Wannier se tiene una base de funciones localizadas en el espacio real que permiten estudiar las constantes de intercambio. Por lo cual, se empleó esta nueva base para aplicar el método de las funciones de Green, implementado en TB2J³⁷, para determinar las constantes de intercambio a primeros, segundos y terceros vecinos. Además de esto, también fue posible determinar la temperatura de transición para cada monocapa y sus respectivos magnones.

3.3.1. Construcción de las funciones de Wannier: Tal como ha sido mencionado previamente, para encontrar las funciones de Wannier correspondientes a cada monocapa inicialmente se debe realizar un cálculo autoconsistente. En este se realiza la proyección de las funciones de onda del material sobre unos orbitales de prueba. Estos orbitales de prueba, por lo general son orbitales atómicos. Así, las proyecciones se realizaron sobre los orbitales s , p y d de Tungsteno y s , p de los halógenos. Adicionalmente, la cantidad de orbitales correspondientes a cada tipo y la fórmula estequiométrica permiten determinar el número de funciones de Wannier necesarias para describir la física del sistema. De esta forma, considerando 2 en s , 6 en p , 10 en d y la fórmula WX_3 se logra establecer que la cantidad de funciones de Wannier necesarias es 84 en base a la celda unitario considerada. Este número se reduce a la mitad si no es considerado el SOC, pues el cálculo se separa en dos partes iguales; una para cada canal de espín, es decir, una para espín arriba y otra para espín abajo. Se debe mencionar que estas proyecciones son obtenidas mediante el código VASP usando como librería Wannier90. Posteriormente, se prosigue a determinar las funciones de Wannier. Estas se determinan considerando las ventanas externa e interna,

mencionadas en la sección 2.5; las cuales cumplen con el rol de realizar transformaciones unitarias en el caso de que las bandas no estén aislada e incorporar los estados cercanos a Fermi sin ningún cambio para garantizar una descripción apropiada, respectivamente.

Por otra parte, para garantizar que las funciones de Wannier sean las máximamente localizadas estas deben tener un esparcimiento menor que 5 \AA^2 y la minimización del funcional de esparcimiento debe alcanzar una tolerancia de 1×10^{-7} , entre pasos consecutivos de la iteración. Además, otro criterio para garantizar la buena convergencia de las funciones de Wannier es reproducir la estructura de bandas obtenida con DFT en las ventanas seleccionadas. En esta sección se obtuvieron los resultados colineales. Inicialmente, para los cálculos colineales se determinaron 42 funciones de Wannier en ventanas van desde el estado de menos energía hasta las primeras bandas de conducción, las cuales corresponden a los orbitales d de Tungsteno y por lo tanto son importantes para el magnetismo de las monocapas. De esta forma, se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 18, en la cual se puede apreciar que las bandas obtenidas con Wannier se ajustan a las de DFT hasta los 4.5 eV para las monocapas de WBr_3 y WI_3 , mientras que para la monocapa WCl_3 estas se ajustan hasta los 5 eV. A partir de estos valores para arriba las bandas de Wannier no reflejan las bandas encontradas con DFT. Para llegar a esto, inicialmente se obtuvo que los esparcimientos de las funciones de Wannier se encuentran en un rango de 0 a 2 \AA^2 . A su vez, al igual que en las estructuras electrónicas presentadas previamente el nivel de Fermi se situó como referencia en 0 eV.

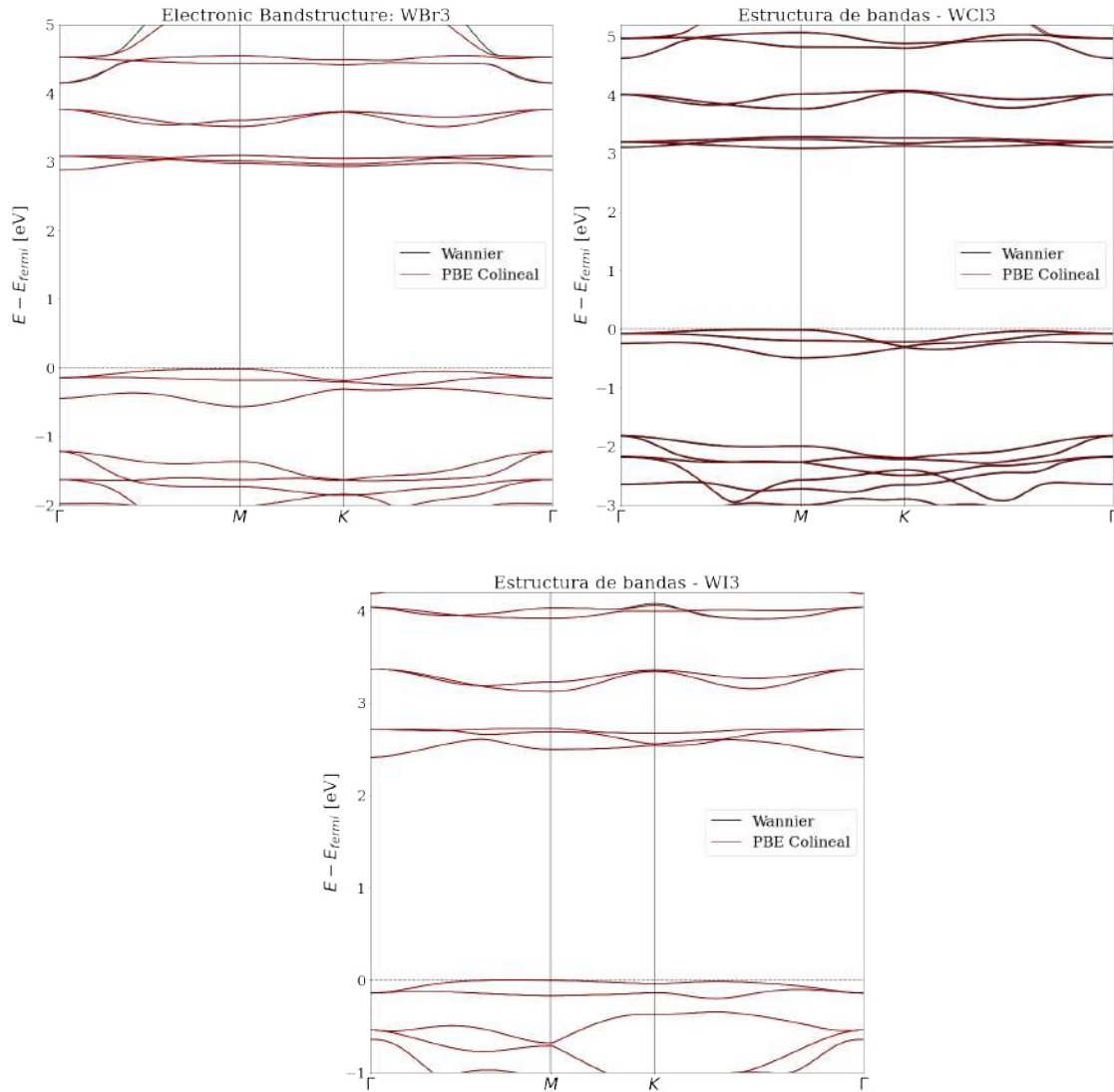


Figura 18. **Interpolación de estructuras de bandas.** Comparación de las estructuras electrónicas de bandas obtenidas con Wannier90 y DFT.

De este modo fue posible verificar que las funciones de Wannier son las máximamente localizadas y se encuentran debidamente convergidas, lo cual garantiza que las mismas permitirán obtener resultados confiables de las constantes de intercambio. También, en este mismo paso fue posible obtener los centros de las funciones de Wannier y los elementos matriciales hamiltonianos, construidos a partir de las mis-

mas. Estos fueron claves para construir las funciones de Green en TB2J y determinar las constantes de intercambio.

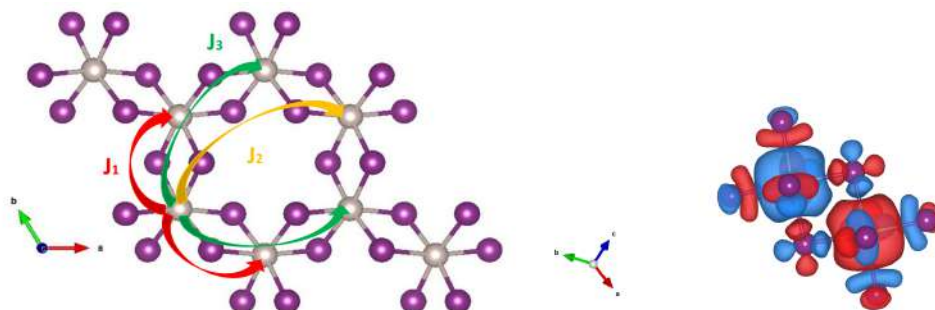
Además, se intentó realizar el mismo procedimiento con SOC. Sin embargo, los resultados obtenidos con Wannier90 no se ajustaron de forma apropiada a los resultados de DFT. Por esta razón no son presentados aquí y se descartan en lo restante de esta investigación. Esto debido a que si los resultados no corresponden adecuadamente generaran errores en las constantes de intercambio.

3.3.2. Constantes de intercambio y temperatura de transición: A partir de los resultados obtenidos previamente fue posible determinar las constantes de intercambio a primeros, segundo y terceros vecinos. Los cuales se encuentran ubicados en la estructura cristalina tal como se aprecia en la Figura 19. Nótese que, estos vecinos son los átomos de Tungsteno y no los halógenos que rodean a los mismos. Ahora, para determinar las constantes de intercambio en cada monocapa se recurrió a la teoría presentada en la sección 2.6, la cual se encuentra implementada en el código TB2J. Inicialmente, se considera el modelo isotrópico del espín propuesto por Heisenberg y sobre los pares de espines interactuantes se realizan pequeñas variaciones. Luego, mediante los elementos matriciales hamiltonianos obtenidos con Wannier, se construyen las funciones de Green para cada monocapa. Esto junto con el teorema de la fuerza magnética ⁵⁴ se encuentran las constantes de intercambio. Se debe resaltar que, el convenio para el signo de la constante de intercambio en el modelo de Heisenberg es el siguiente:

- $\mathcal{J} > 0$ el material presenta un ordenamiento ferromagnético.

⁵⁴ I. V. Solovyeu. “Exchange interactions and magnetic force theorem”. En: *Physical Review B* 103.10 (2021), pág. 104428.

- $\mathcal{J} < 0$ el material presenta un ordenamiento antiferromagnético.



(a) Constantes de intercambio a vecinos cercanos (b) Densidad de carga proyectada por espín

Figura 19. Vecinos de la red cristalina y densidad de carga proyectada por espín arriba (rojo) abajo (azul).

Con base en estas consideraciones fue posible obtener las constantes de intercambio para cada una de las monocapas. Estos resultados son presentados en la Tabla 3. Se debe resaltar que, las tres monocapas cuentan con una constante de intercambio a primeros vecinos negativa. Esto permite verificar que el ordenamiento magnético de mínima energía para estos materiales es el ordenamiento antiferromagnético. A su vez, llama la atención que la monocapa de WCl_3 presenta el mayor valor para la constante de intercambio con su primer vecino. Mientras que, las monocapas de WBr_3 y WI_3 presentan valores para esta misma constante mucho menores que la mitad de la primera. Además, es posible apreciar que a medida que aumenta el tamaño del halógeno en estas monocapas más decrece el valor de las constantes de intercambio.

Material	Constante de red [Å]	Distancia TM-TM [Å]	Distancia TM-H [Å]	Área de la celda [Å ²]	r_X [pm]
WCl_3	5.948	3.434	2.452	30.643	181
WBr_3	6.423	3.708	2.608	35.736	182
WI_3	6.977	4.028	2.804	42.157	206

Tabla 2. **Distancias interatómicas.** Parámetros de red y distancias entre los átomos de Tungsteno (TM-TM) y átomos de Tungsteno y Halógenos (TM-H) como función del radio iónico de los elementos halógenos.

Esto se debe a que, por ejemplo en el caso de WCl_3 los átomos de Tungsteno se encuentran mucho más cerca entre sí, debido a que Cloro son los átomos de menor radio iónico entre los tres halógenos, por lo cual el intercambio directo entre los átomos de Tungsteno presenta una mayor contribución al valor de la constante de intercambio. Mientras que, a medida que aumenta el radio iónico de Bromo a Yodo los átomos de Tungsteno se separan; perdiendo así esta contribución. Por otra parte, las constantes de intercambio a segundos y terceros vecinos cuentan con valores muy bajos además de ser positivas y negativas, respectivamente. Esto representa que entre el átomo de Tungsteno central y el tercer vecino existe un ordenamiento ferromagnético y uno antiferromagnético con el tercer vecino. Esto es entendible si se considera un material antiferromagnético como un material compuesto por dos redes ferromagnéticas, apuntando en direcciones opuestas. En otras palabras, pese a que haya constantes de intercambio que reflejen ferromagnetismo en las monocapas, dos átomos de Tungsteno adyacentes siempre estarán ordenados antiferromagnéticamente.

Constantes de intercambio J						
Material	$J_1[meV]$	$J_2[meV]$	$J_3[meV]$	r_X [pm]	$T_N S$ [K]	$T_N Calc$ [K]
WCl₃	-40.7106	0.5413	-0.3030	181	1181.07	773.01
WBr₃	-15.1900	0.1298	-0.3226	182	440.68	291.53
WI₃	-7.1352	0.7321	0.5462	206	207	135.57

Tabla 3. **Constantes de intercambio.** Resultados de las constantes de intercambio a primeros, segundos y terceros vecinos y temperaturas de Néel obtenidas a partir del valor nominal de S y calculados.

Tal como fue mencionado previamente, en estas monocapas se presenta la interacción de superintercambio. En el cual, un átomo de Tungsteno y su vecino más cercano se comunicarán mediante los halógenos que los rodean. Para que esto ocurra se deben hibridizar los orbitales $5d$ del Tungsteno y p de los halógenos. Sin embargo, debido a que el ángulo formado por los enlaces $W - X - W$ es de aproximadamente no-

venta grados se espera que esta interacción de origen a un ordenamiento FM débil, por lo cual es de esperar que el intercambio directo sea predominante. Esto puede apreciarse en la figura 19. Pese a que se presenta la interacción de superintercambio esta misma no se encuentra presente a segundos y terceros vecinos. No obstante, la interacción de intercambio predominante a estos últimos es el intercambio directo. El cual decae rápidamente con la distancia. De esta forma. se verifican los resultados tan débiles obtenidos para esto mismos. Adicionalmente, en la Figura 20 se presentan los resultados para las constantes de intercambio como función de la distancia de separación entre los átomos de Tungsteno.

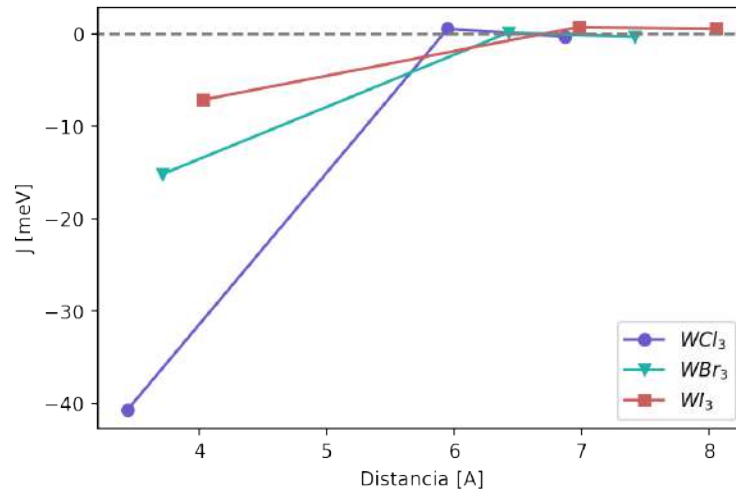


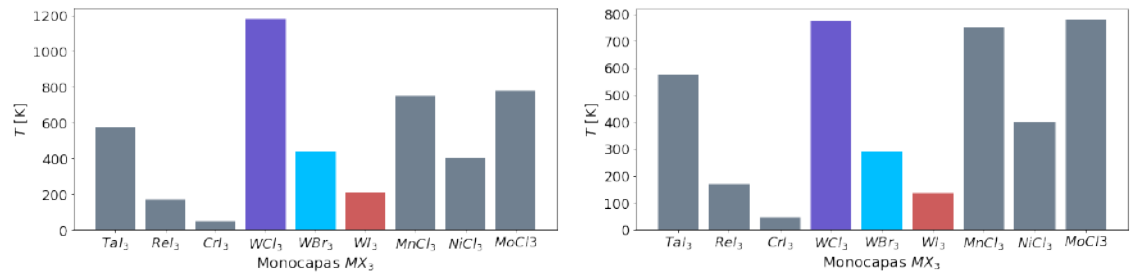
Figura 20. **Constantes de intercambio.** Gráfica de las constantes de intercambio en función de la distancia a los vecinos.

Adicionalmente, debido a que la temperatura de transición es proporcional al valor de la constante de intercambio, de acuerdo con la Ecuación 20, es de esperar que la monocapa de WCl_3 cuente con la temperatura de transición más alta entre las tres. Esto fue verificado al calcular las temperaturas de transición para las tres monocapas a partir del valor nominal de S , obteniendo así 1181.07 K para WCl_3 , 440.68 K en WBr_3 y 207 K para WI_3 . Adicionalmente, las temperaturas de Néel fueron determinadas con base a los momentos magnéticos de espín calculados; obteniendo así los

resultados presentados en la tabla 3. Nótese que, las temperaturas de dos de las monocapas están por encima de la temperatura ambiente mientras que para WI_3 está por debajo, lo cual las hace buenos candidatos en aplicaciones novedosas. Algunos otros ejemplos de materiales magnéticos bidimensionales a temperatura ambiente son Fe_3GeTe_2 y VSe_2 las cuales presentan ordenamientos ferromagnéticos y carácter metálico a temperaturas inferiores a 310 K y 350 K ^{6,10,11}. Una comparación con algunos otros miembros de la familia MX_3 se puede observar en las figuras 21.

$$T_C = \frac{2}{3k_B} S(S+1)J_{ex} \quad (20)$$

Tal como se mencionó previamente, las constantes de intercambio no son presentadas con SOC debido a la no tan buena convergencia obtenida en este caso, a mejorar en futuros trabajos para poder así, obtener otras interacciones, tales como la antisimétrica de Dzyaloshinskii-Moriya. Además de esto, debe mencionarse que los valores de las mismas son demasiado sensibles a los resultados obtenidos con Wannier90.

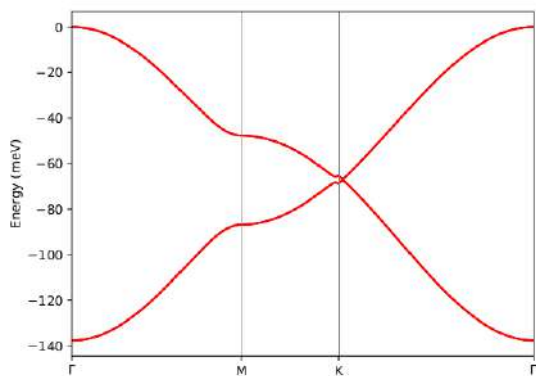


(a) Temperaturas de Néel calculadas con S no-minimal (b) Temperaturas de Néel encontradas a partir de los momentos calculados.

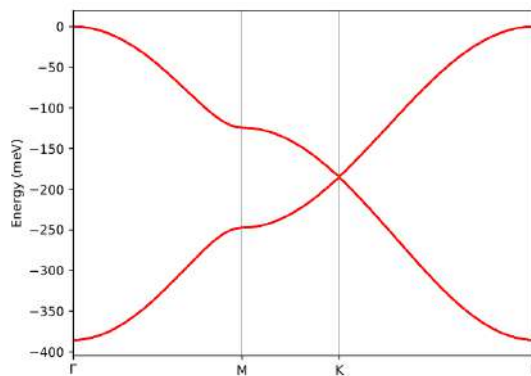
Figura 21. **Temperaturas de Néel.** Temperaturas de Néel de las monocapas de WX_3 comparadas con otras monocapas de la familia MX_3 .

Finalmente, también fue posible obtener la dispersión de magnones para estos materiales. Estos resultados son presentados en la Figura 22. Los cuales representan la dis-

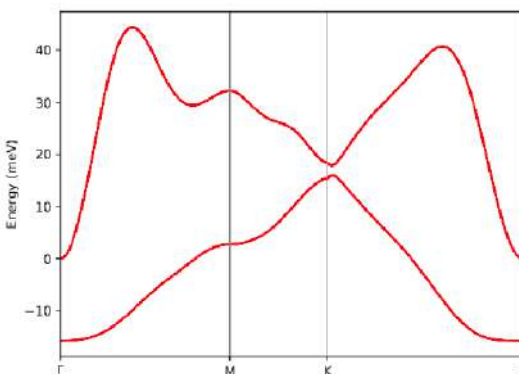
persión de ondas de espín en estas monocapas. En particular, los estados con energía negativa se pueden interpretar como “huecos” relacionados con estas cuasipartículas. Lo cual caracteriza principalmente los resultados obtenidos para las monocapas de WCl_3 y WBr_3 . Mientras que, en la monocapa de WI_3 se observan, principalmente, estados de energía positiva correspondientes a los magnones. A su vez, se aprecia que estas dispersiones se encuentran degeneradas en el punto de alta simetría K para las dos primeras monocapas mientras que en la monocapa de WI_3 se forma una ligera brecha energética en el mismo punto de alta simetría. En conclusión, fue posible determinar las constantes de intercambio de cada una de las monocapas con una buena precisión gracias a los resultados obtenidos. Además, se logró comprobar la naturaleza de las interacciones de intercambio en estos materiales, nunca antes observados en la literatura.



(a) Magnones WBr_3



(b) Magnones WCl_3



(c) Magnones WI_3

Figura 22. **Magnones.** Gráficas de magnones para cada una de las monocapas de WX_3 .

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A partir de los desarrollos y resultados obtenidos por medio de cálculos de primeros principios a lo largo de la presente investigación, se alcanzaron las siguientes conclusiones:

1. Inicialmente, fue posible verificar que la estructura cristalina de mínima energía para estos materiales corresponde al grupo de simetría espacial $P\bar{3}1m$ en ordenamientos antiferromagnéticos. Adicionalmente, se encontró que la alta correlación electrónica en estos materiales tiene como consecuencia una transición de fase en la estructura desde el grupo $C2/m$.
2. Seguidamente, se verificó que la correlación electrónica desempeña presenta gran influencia sobre la estructura electrónica de las monocapas. En particular, su efecto es incrementar tamaño de la banda prohibida. Es decir, afecta la cantidad de bandas cercanas al nivel de Fermi. Esto tiene consecuencias directas en el magnetismo de estos materiales.
3. Adicionalmente, las monocapas de WX_3 fueron clasificadas como materiales aislantes con una banda prohibida indirecta de alrededor de 2 eV. Por otra parte, se observó que la estructura electrónica cuenta con estados hibridizados, alrededor del nivel de Fermi, debido a los orbitales d y p de Tungsteno y los elementos halógenos, respectivamente. Lo cual permitió entender el origen del magnetismo de las monocapas.
4. A continuación, se verificó que el magnetismo de estos materiales surge principalmente debido a la interacción de intercambio directo entre primeros vecinos.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5. Se observó que tanto el parámetro de red, momento magnético, constantes de intercambio, y temperaturas de transición magnética siguen la tendencia con respecto al radio iónico del sitio halógeno.
6. Por otra parte, fue posible establecer que las monocapas de WX_3 presentan ordenamientos magnetismo por encima de la temperatura ambiente. Esto, las hace buenas candidatas para aplicaciones novedosas.
7. Es importante resaltar que los resultados de este trabajo fueron aceptados, y presentados, bajo la ponencia "Magnetism in novel 2D transition metal trihalides: A first principles study"; En el XXX International Materials Research Congress, IMRC 2022, Cancún (México).
8. Adicionalmente, se está preparando un manuscrito que será titulado, tentativamente "Antiferromagnetism above room temperature in highly-correlated WX_3 monolayers". A ser sometido para publicación en la revista *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.

Como parte de trabajo a futuro se encuentra determinar la estabilidad estructural de las monocapas de WX_3 mediante un estudio de fonones. Además de esto, sería aumentar la precisión en la consideración de la correlación considerando un modelo que incluya las interacciones de intercambio en sitio y verificar su efecto en las propiedades estructurales y magnéticas. Por otra parte, se espera que sea posible determinar las contribuciones por orbital en las constantes de intercambio.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, P. W. “Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction”. En: *Physical Review* 79.2 (1950), págs. 350-356 (vid. pág. 34).
- “New Approach to the Theory of Superexchange Interactions”. En: *Physical Review* 115.1 (1959), págs. 2-13 (vid. pág. 34).
- Aryasetiawan, F. y col. “Calculations of Hubbard U from first-principles”. En: *Physical Review B* 74.12 (2006), pág. 125106 (vid. pág. 43).
- Ashcroft, Neil. *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart y Winston, 1976 (vid. pág. 106).
- Becke, Axel D. “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”. En: *The Journal of Chemical Physics* 98.7 (1993), págs. 5648-5652 (vid. pág. 104).
- Blundell, Stephen. *Magnetism in Condensed Matter*. OXFORD UNIV PR, dic. de 2001. 256 págs. (vid. págs. 26, 27, 30, 33, 34).
- Blöchl, P. E. “Projector augmented-wave method”. En: *Physical Review B* 50.24 (1994), págs. 17953-17979 (vid. págs. 37, 121).
- Bonilla, Manuel y col. “Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates”. En: *Nature Nanotechnology* 13.4 (2018), págs. 289-293 (vid. pág. 16).
- BUAP. *Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México* (vid. pág. 35).
- Burch, Kenneth S., David Mandrus y Je-Geun Park. “Magnetism in two-dimensional van der Waals materials”. En: *Nature* 563.7729 (2018), págs. 47-52 (vid. pág. 20).
- Ceccatto, H. A., C. J. Gazza y A. E. Trumper. “J₁-J₂model: Energy, correlations, and order-parameter fluctuations on finite lattices”. En: *Physical Review B* 45.14 (1992), págs. 7832-7836 (vid. pág. 29).

BIBLIOGRAFÍA

- Ceperley, D. M. y B. J. Alder. “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”. En: *Physical Review Letters* 45.7 (1980), págs. 566-569 (vid. pág. 101).
- Chadi, D. J. y Marvin L. Cohen. “Special Points in the Brillouin Zone”. En: *Physical Review B* 8.12 (1973), págs. 5747-5753 (vid. pág. 119).
- Coey, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge New York: Cambridge University Press, 2009 (vid. págs. 28, 31).
- Deng, Renhao y col. “Exploring the heavy transition metal trihalide family: Two-dimensional magnetic materials with tunable band gap, huge magnetic anisotropy, and high-temperature magnetic ordering”. En: *Physical Review Materials* 6.2 (2022), pág. 024001 (vid. págs. 21, 58, 61, 62).
- Dillon, J. F. y C. E. Olson. “Magnetization, Resonance, and Optical Properties of the Ferromagnets CrI₃”. En: *Journal of Applied Physics* 36.3 (1965), págs. 1259-1260 (vid. pág. 19).
- Dzyaloshinsky, I. “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4.4 (1958), págs. 241-255 (vid. pág. 29).
- Economou, Eleftherios N. *The Physics of Solids*. Springer Berlin Heidelberg, sep. de 2010. 888 págs. (vid. pág. 109).
- Flores, Mauricio A., Walter Orellana y Eduardo Menéndez-Proupin. “Accuracy of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional to describe many-electron interactions and charge localization in semiconductors”. En: *Physical Review B* 98.15 (2018), pág. 155131 (vid. pág. 104).
- Fuh, Huei-Ru y col. “Newtype single-layer magnetic semiconductor in transition-metal dichalcogenides VX₂ X = S, Se and Te”. En: *Scientific Reports* 6.1 (2016) (vid. pág. 20).

BIBLIOGRAFÍA

- Furness, James W. y col. “Accurate and Numerically Efficient rsup2/supSCAN Meta-Generalized Gradient Approximation”. En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.19 (2020), págs. 8208-8215 (vid. pág. 103).
- Ganose, Alex M, Adam J Jackson y David O Scanlon. “sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations”. En: *Journal of Open Source Software* 3.28 (2018), pág. 717 (vid. pág. 63).
- Gibertini, M. y col. “Magnetic 2D materials and heterostructures”. En: *Nature Nanotechnology* 14.5 (2019), págs. 408-419 (vid. págs. 17, 19, 79).
- Gong, Cheng y col. “Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals”. En: *Nature* 546.7657 (2017), págs. 265-269 (vid. págs. 19, 79).
- Hafner, Jürgen. “Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond”. En: *Journal of Computational Chemistry* 29.13 (2008), págs. 2044-2078. DOI: [10.1002/jcc.21057](https://doi.org/10.1002/jcc.21057) (vid. págs. 37, 100, 102).
- Hanke, Jan-Philipp. “Wannier functions Theory and Applications”. En: Picking flowers: Hands-on FLEUR, sep. de 2019 (vid. pág. 113).
- He, Xu y col. “TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters”. En: *Computer Physics Communications* 264 (2021), pág. 107938 (vid. págs. 35, 72).
- Heyd, Jochen, Gustavo E. Scuseria y Matthias Ernzerhof. “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential”. En: *The Journal of Chemical Physics* 118.18 (2003), págs. 8207-8215 (vid. pág. 104).
- Himmetoglu, Burak y col. “Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDAU description of correlated systems”. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2013), págs. 14-49 (vid. pág. 99).
- Hohenberg, P. y W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871 (vid. págs. 96, 97).

BIBLIOGRAFÍA

- Huang, Bevin y col. “Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit”. En: *Nature* 546.7657 (2017), págs. 270-273 (vid. pág. 18).
- Huang, Chengxi y col. “Toward Intrinsic Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Semiconductors”. En: *Journal of the American Chemical Society* 140.36 (2018), págs. 11519-11525 (vid. pág. 21).
- Jackson, John David. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1998, pág. 832 (vid. pág. 58).
- Jiang, Xue y col. “Recent progress on 2D magnets: Fundamental mechanism, structural design and modification”. En: *Applied Physics Reviews* 8.3 (2021), pág. 031305 (vid. págs. 18, 20, 34).
- Kaxiras, Efthimios. *Quantum theory of materials*. Cambridge, United Kingdom New York, NY: Cambridge University Press, 2019 (vid. págs. 93, 109, 110, 116).
- Kingsbury, Ryan y col. “Performance comparison of r2SCAN and SCAN metaGGA density functionals for solid materials via an automated, high-throughput computational workflow”. En: *Physical Review Materials* 6.1 (2022), pág. 013801 (vid. pág. 103).
- Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. WILEY, nov. de 2004. 680 págs. (vid. pág. 106).
- Kohn, W. y L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138 (vid. pág. 97).
- Korotin, Dm. M. y col. “Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach”. En: *Physical Review B* 91.22 (2015), pág. 224405 (vid. pág. 30).
- “Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach”. En: *Physical Review B* 91.22 (2015), pág. 224405 (vid. pág. 50).

BIBLIOGRAFÍA

- Kresse, G. y J. Furthmüller. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. En: *Physical Review B* 54.16 (1996), págs. 11169-11186 (vid. pág. 35).
- Liechtenstein, A.I. y col. “Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 67.1 (1987), págs. 65-74 (vid. pág. 51).
- Liu, Tian y col. “Prediction of colossal magnetocrystalline anisotropy for transition metal triiodides”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.29 (2019), pág. 295801 (vid. págs. 13, 15, 20, 21, 55).
- Liu, Yuan y col. “Van der Waals heterostructures and devices”. En: *Nature Reviews Materials* 1.9 (2016) (vid. pág. 17).
- Ma, Yandong y col. “Evidence of the Existence of Magnetism in Pristine VX₂ Monolayers (X = S, Se) and Their Strain-Induced Tunable Magnetic Properties”. En: *ACS Nano* 6.2 (2012), págs. 1695-1701 (vid. págs. 19, 79).
- Mak, Kin Fai, Jie Shan y Daniel C. Ralph. “Probing and controlling magnetic states in 2D layered magnetic materials”. En: *Nature Reviews Physics* 1.11 (2019), págs. 646-661 (vid. págs. 16, 20).
- Martin, Richard M. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004 (vid. pág. 118).
- Marzari, Nicola y David Vanderbilt. “Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands”. En: *Physical Review B* 56.20 (1997), págs. 12847-12865 (vid. pág. 112).
- Marzari, Nicola y col. “Maximally localized Wannier functions: Theory and applications”. En: *Reviews of Modern Physics* 84.4 (2012), págs. 1419-1475 (vid. págs. 49, 50, 113).
- Materials Modelling, Feliciano (Associate Professor of, Department of Materials y University of Oxford) Giustino. *Materials Modelling using Density Functional Theory*. Oxford University Press, mayo de 2014. 304 págs. (vid. págs. 95, 96).

BIBLIOGRAFÍA

- McGuire, Michael. “Crystal and Magnetic Structures in Layered, Transition Metal Dihalides and Trihalides”. En: *Crystals* 7.5 (2017), pág. 121 (vid. pág. 20).
- McGuire, Michael A. y col. “Coupling of Crystal Structure and Magnetism in the Layered, Ferromagnetic Insulator CrI₃”. En: *Chemistry of Materials* 27.2 (2015), págs. 612-620 (vid. pág. 19).
- Mermin, N. D. y H. Wagner. “Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models”. En: *Physical Review Letters* 17.22 (1966), págs. 1133-1136 (vid. págs. 17, 25).
- MIT. “Hysteresis in Ferromagnetic Materials”. En: *Electronic, Optical and Magnetic Properties of Materials*. 2013 (vid. pág. 29).
- Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Springer Netherlands, mar. de 2013, págs. 65-83. 592 págs. (vid. págs. 30, 33).
- Monkhorst, Hendrik J. y James D. Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. En: *Physical Review B* 13.12 (1976), págs. 5188-5192 (vid. pág. 119).
- Moriya, Tôru. “Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism”. En: *Physical Review* 120.1 (1960), págs. 91-98 (vid. pág. 29).
- Novoselov, K. S. y col. “2D materials and van der Waals heterostructures”. En: *Science* 353.6298 (2016) (vid. pág. 16).
- Pavarini, Eva. *The LDA + DMFT approach to strongly correlated materials : Autumn School organized by the DFG Research Unit 1346 Dynamical Mean-Field Approach with Predictive Power for Strongly Correlated Materials at Forschungszentrum Julich on 4-7 October 2011*. Julich: Forschungszentrum Julich, 2011 (vid. pág. 110).
- Payne, M. C. y col. “Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”. En: *Reviews of Modern Physics* 64.4 (1992), págs. 1045-1097 (vid. págs. 117, 119, 120).

BIBLIOGRAFÍA

- Perdew, John P., Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. En: *Physical Review Letters* 77.18 (1996), págs. 3865-3868 (vid. págs. 102, 104).
- Perdew, John P. y col. “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. En: *Physical Review B* 46.11 (1992), págs. 6671-6687 (vid. pág. 102).
- Perdew, John P. y col. “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”. En: *Physical Review Letters* 100.13 (2008), pág. 136406 (vid. pág. 102).
- Pizzi, Giovanni y col. “Wannier90 as a community code: new features and applications”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32.16 (2020), pág. 165902 (vid. págs. 35, 47, 71).
- Rassekh, Maedeh y col. “Remarkably enhanced Curie temperature in monolayer CrI₃ by hydrogen and oxygen adsorption: A first-principles calculations”. En: *Computational Materials Science* 183 (2020), pág. 109820 (vid. pág. 27).
- Roy, Mervyn. “Tight Binding Model”. En: (mayo de 2015), pág. 15 (vid. pág. 106).
- Samarth, Nitin. “Magnetism in flatland”. En: *Nature* 546.7657 (2017), págs. 216-217 (vid. pág. 16).
- SC3-UIS. *Super computación y cálculo científico UIS* (vid. pág. 35).
- Setyawan, Wahyu y Stefano Curtarolo. “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools”. En: *Computational Materials Science* 49.2 (2010), págs. 299-312 (vid. págs. 64, 119).
- Sholl, David S. *Density functional theory. a practical introduction*. Wiley, 2009 (vid. págs. 117, 118, 120).
- Slater, J. C. y G. F. Koster. “Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem”. En: *Physical Review* 94.6 (1954), págs. 1498-1524 (vid. pág. 109).

BIBLIOGRAFÍA

- Soenen, Maarten. “Magnetic properties of CrI₃ monolayers, bilayers and twisted bilayers”. Tesis de mtría. University of Antwerp, 2021 (vid. pág. 116).
- Solenov, D., D. Mozyrsky e I. Martin. “Chirality Waves in Two-Dimensional Magnets”. En: *Physical Review Letters* 108.9 (2012), pág. 096403 (vid. pág. 25).
- Solovyev, I. V. “Exchange interactions and magnetic force theorem”. En: *Physical Review B* 103.10 (2021), pág. 104428 (vid. pág. 75).
- Souza, Ivo, Nicola Marzari y David Vanderbilt. “Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands”. En: *Physical Review B* 65.3 (2001), pág. 035109 (vid. pág. 113).
- Stanton, R. E. “Hellmann-Feynman Theorem and Correlation Energies”. En: *The Journal of Chemical Physics* 36.5 (1962), págs. 1298-1300 (vid. págs. 42, 45).
- Sun, Jianwei, Adrienn Ruzsinszky y John P. Perdew. “Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional”. En: *Physical Review Letters* 115.3 (2015), pág. 036402 (vid. pág. 103).
- Tian, Yao y col. “Magneto-elastic coupling in a potential ferromagnetic 2D atomic crystal”. En: *2D Materials* 3.2 (2016), pág. 025035 (vid. pág. 20).
- Tolba, Sarah A. y col. “The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications”. En: (2018). DOI: [10.5772/intechopen.72020](https://doi.org/10.5772/intechopen.72020) (vid. págs. 61, 100).
- Tsirlin, Alexander A. “Spin-chain magnetism and uniform Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in BaV₃O₈”. En: *Physical Review B* 89.1 (2014), pág. 014405 (vid. pág. 51).
- Vanderbilt, David. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, feb. de 2019. 396 págs. (vid. pág. 111).
- “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”. En: *Physical Review B* 41.11 (1990), págs. 7892-7895 (vid. págs. 36, 120).
- Viñes, Francesc y col. “Systematic study of the effect of HSE functional internal parameters on the electronic structure and band gap of a representative set of metal

BIBLIOGRAFÍA

- oxides”. En: *Journal of Computational Chemistry* 38.11 (2017), págs. 781-789 (vid. págs. 104, 105).
- Vitale, Valerio. “Wannier90 v3.1.0: Solution booklet”. En: *Wannier90 website* (2020) (vid. pág. 49).
- Xu, Hang y col. “Recent advances in two-dimensional van der Waals magnets”. En: *Microstructures* 2.2 (2022), pág. 2022011 (vid. págs. 13, 15).
- Yoon, Yeohung y col. “Low temperature solution synthesis of reduced two dimensional $Ti_{3/2}C_{2/3}MXenes$ with paramagnetic behaviour”. En: *Nanoscale* 10.47 (2018), págs. 22429-22438 (vid. pág. 20).
- Zener, C. y R. R. Heikes. “Exchange Interactions”. En: *Reviews of Modern Physics* 25.1 (1953), págs. 191-198 (vid. pág. 33).
- Zhong, Ding y col. “Van der Waals engineering of ferromagnetic semiconductor heterostructures for spin and valleytronics”. En: *Science Advances* 3.5 (2017) (vid. pág. 19).

ANEXO A

Anexo A. DFT y funcionales de intercambio y correlación

4.1. El problema de muchos cuerpos

El estudio de los materiales en el área de la materia condensada inicia considerando las diferentes interacciones a las que están sometidos los átomos presentes en un sólido. Generalmente, se estudia el estado fundamental del sistema, en donde la configuración de los átomos que componen el mismo presenta la mínima energía posible. Para ello, se busca resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, presentada en la ecuación 21, debido a la independencia temporal del estado fundamental ⁵⁵.

$$\hat{H} |\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)\rangle = E |\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)\rangle \quad (21)$$

En la ecuación anterior \hat{H} es el operador Hamiltoniano, el cual actúa sobre las funciones de onda $|\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)\rangle$ de forma que se obtienen los valores propios de la energía E multiplicados por la función de onda. A su vez, \mathbf{R}_I denota la posición del I -ésimo ion y \mathbf{r}_i la posición del i -ésimo electrón. Es importante mencionar que, el Hamiltoniano del sistema toma la siguiente forma

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (22)$$

En el cual los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía ci-

⁵⁵ Efthimios Kaxiras. *Quantum theory of materials*. Cambridge, United Kingdom New York, NY: Cambridge University Press, 2019.

BIBLIOGRAFÍA

nética de los electrones, \hat{T}_e , y los núcleos, \hat{T}_N , respectivamente. Mientras que, los tres últimos términos son los operadores de potencial asociados a las interacciones coulombianas electrón-electrón, \hat{V}_{ee} , núcleo-núcleo, \hat{V}_{NN} y núcleo-electrón, \hat{V}_{Ne} , respectivamente.

Tal como se puede apreciar, la complejidad de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo 21 para sistemas de muchos cuerpos, como los sólidos, es demasiado elevada. Por ello, en virtud de obtener una solución se asumen algunas aproximaciones. La primera de ellas es la aproximación de Bohr-Oppenheimer o aproximación adiabática, en la cual considerando que los núcleos son mucho más masivos que los electrones entonces su velocidad de movimiento será menor. De esta forma pueden ser considerados en posiciones fijas. Lo cual permite despreciar el operador de energía cinética relacionado con los núcleos y considerar como constante el potencial de interacción \hat{V}_{NN} , el cual es conocido como la energía de Madelung. Esta constante puede ser retirada del Hamiltoniano inicialmente y ser añadida al finalizar.

Así, la ecuación 22 se reduce a un Hamiltoniano electrónico, es decir que solo depende de los grados de libertad de los electrones, en donde el potencial \hat{V}_{Ne} se puede considerar como un potencial externo, \hat{V}_{ext} , al cual están sometidos los electrones debido a los núcleos. De esta forma, el Hamiltoniano presentado en 22 se reduce al siguiente

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (23)$$

Con la siguiente forma explícita para \hat{V}_{ext}

$$\hat{V}_{ext} = \sum_i \nu(r_i) \quad (24)$$

A partir de este, es posible obtener la energía para el sistema como sigue

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_e \rangle \quad (25)$$

En donde la función de onda $|\Psi_e\rangle$, corresponde a los M electrones presentes en el sistema. Además, esta se encuentra normalizada y es antisimétrica bajo el intercambio de los electrones, esto debido al carácter fermiónico de los electrones los cuales deben satisfacer el principio de exclusión de Pauli.

Tal como se mencionó previamente la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un material es una tarea demasiado compleja. Esto debido al gran número de electrones presentes. Sin embargo, con la finalidad de dar solución a este problema se han propuesto diferentes métodos, siendo uno de ellos la teoría funcional de la densidad (DFT). La cual establece que la energía del estado fundamental y las propiedades de los materiales pueden ser determinadas mediante la densidad electrónica del sistema ⁵⁶. Adicionalmente, más sobre la implementación práctica de DFT puede ser encontrada en el [1](#)

4.2. Teoría funcional de la densidad (DFT)

El formalismo de la teoría funcional de la densidad está basado en los teoremas postulados por Hohenberg y Kohn como avances de sus estudios en la densidad de un gas de electrones.

- **Primer teorema:** La energía total de un sistema de muchos electrones es un

⁵⁶ Feliciano (Associate Professor of Materials Modelling, Department of Materials y University of Oxford) Giustino. *Materials Modelling using Density Functional Theory*. Oxford University Press, mayo de 2014. 304 págs.

funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ ⁵⁷.

- **Segundo teorema:** La densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional de energía es la densidad electrónica asociada a la solución del estado base de la ecuación de Schrödinger ⁵⁷.

Teniendo esto en cuenta, se define la densidad electrónica a partir de las funciones de onda de los electrones, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, como sigue

$$n(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (26)$$

A partir de la cual puede obtenerse el número de electrones, N , del sistema integrando la densidad electrónica sobre el volumen del mismo

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (27)$$

Adicionalmente, debe mencionarse que la expresión 26 es invertible. Es decir, a partir de la densidad $n(\mathbf{r})$ se pueden calcular las funciones de onda Ψ del estado base del sistema, $\Psi = \Psi[n(\mathbf{r})]$. La demostración de esto puede encontrarse en el libro de F. Giustino ⁵⁶. Debe mencionarse que, ambas representaciones son equivalentes, tal como fue demostrado por Hohenberg y Kohn ⁵⁷.

Así, considerando los teoremas mencionados previamente y la expresión para la energía en 25 es posible determinar la energía del sistema de la siguiente forma

$$E = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \mathbf{F}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

⁵⁷ P. Hohenberg y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". En: *Physical Review* 136.3B (1964), B864-B871.

BIBLIOGRAFÍA

En donde $\mathbf{F}[n(\mathbf{r})]$ es conocido como un funcional universal ⁵⁷ el cual agrupa los términos correspondientes a la energía cinética y potencial de los electrones. Mientras que, el segundo término corresponde al potencial externo experimentado por estos.

Ahora, debido a que se desconocía una forma explícita para la forma del funcional universal un cambio en la perspectiva de este modelo fue introducido por Kohn y Sham ⁵⁸ llevando sistemas de muchas partículas a una representación de una sola partícula. En la cual, el funcional $\mathbf{F}[n(\mathbf{r})]$ adquiere la siguiente forma

$$\mathbf{F}[n(\mathbf{r})] = T_{ks}[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (29)$$

Siento en este $T_{ks}[n(\mathbf{r})]$ una energía cinética ficticia, pero de magnitud similar a la del sistema con densidad $n(\mathbf{r})$. Allí también se encuentra el potencial de Hartree, $V_H[n(\mathbf{r})]$, el cual representa el potencial promedio experimentado por los electrones, $V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ y finalmente la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ que contiene la contribución perdida por la interacción electrón a electrón, que no ha sido considerada dentro de los primeros dos términos y fue perdida al pasar a la representación de una sola partícula.

Debe hacerse énfasis en que, aunque $T_{ks}[n(\mathbf{r})]$ no es la energía cinética real el hecho de que su magnitud sea comparable permite una descripción correcta de los materiales. Por otra parte, a diferencia de los primeros dos términos la energía de intercambio y correlación no es determinable fácilmente y no presenta una forma explícita. A partir de esto, se pasa de la ecuación de Schrödinger a la siguiente ecuación

⁵⁸ W. Kohn y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133-A1138.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (30)$$

La cual es conocida como la ecuación de Kohn y Sham, en donde $|\phi_i(\mathbf{r})\rangle$ son denominados los orbitales de Kohn-Sham y $V_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio y correlación obtenido al aplicar el principio variacional a la energía. Es por esto que, este potencial está definido como la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{xc} .

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})} \quad (31)$$

Adicionalmente, los orbitales de Kohn-Sham producen la misma densidad electrónica que la determinada por $|\Psi_e\rangle$. Así

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (32)$$

Debe tenerse en cuenta que, el modelo de Kohn y Sham permite una simplificación del problema inicial pasando de una ecuación diferencial en $3N$ dimensiones a N ecuaciones diferenciales tridimensionales. Esto representa no solo una disminución en la complejidad matemática del problema sino que también reduce el tiempo y coste computacional para resolver el problema.

Ahora, para dar solución a estas ecuaciones y determinar las propiedades de un material se emplea un método autoconsistente que consiste de los siguientes pasos:

1. Inicialmente, se hace una estimación de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.
2. Con base en la densidad electrónica seleccionada anteriormente se calculan los potenciales involucrados en la ecuación 30, los cuales son funciones de la densidad. Notese que el potencial V_{xc} no se puede determinar de

esta forma, más adelante se mencionará más relacionado a este.

3. Una vez construidos los potenciales se procede a resolver la ecuación 30 y determinar los orbitales de Kohn-Sham.
4. Estos orbitales determinados son utilizados para construir nuevamente la densidad electrónica y es comparada con la selección inicial.
5. Así, nuevamente se construyen los potenciales y se resuelve la ecuación. Siendo este un proceso iterativo que se detiene alcanzando cierta tolerancia en la densidad, la cual una vez alcanzada indica que la densidad obtenida corresponde a aquella que minimiza la energía del sistema.

4.2.1. DFT + U Tal como se presentó anteriormente, existe una gran variedad de funcionales de intercambio y correlación en DFT. De esta forma, queda en evidencia que uno de los problemas más difíciles de lidiar para esta teoría es precisamente el intercambio y la correlación. Por lo cual, sistemas con efectos de correlación importantes pueden no ser descritos de la manera apropiada usando DFT por si solo. En particular, los materiales de interés para esta investigación presentan una alta correlación, dicho de otro modo, los electrones de la capa $5d$ presentan una interacción muy grande. Lo cual conlleva a imprecisiones al momento de realizar cálculos con DFT debido a que estos, como ya se expuso antes, generalmente incluyen funcionales basados en gases homogéneos de electrones. Enfoque que falla al describir sistemas cuyo estado base consiste de electrones más localizados⁵⁹. Es por esto que, una forma de corregir los cálculos de DFT, es mediante el enfoque de LDA + U, el cual se basa en adicionar funcionales correctivos basados en el modelo de Hubbard que permiten mejorar la descripción del estado fundamental. Así, la energía total del sistema puede

⁵⁹ Burak Himmetoglu y col. "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDAU description of correlated systems". En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2013), págs. 14-49.

ser escrita de la forma

$$E_{\text{LDA+U}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{Hub}}[\{n_{mm'}^{l\sigma}\}] - E_{\text{dc}}[\{n^{l\sigma}\}] \quad (33)$$

En donde E_{LDA} representa la aproximación de la energía calculada con DFT mediante LDA, E_{Hub} representa los funcionales empleados para corregir los cálculos para estados correlacionados y E_{dc} es un término necesario para eliminar el doble conteo de la energía de las interacciones de los electrones correlacionados ⁵¹.

4.3. Funcionales de intercambio y correlación

Tal como fue mencionado previamente, para poder resolver la ecuación de Kohn-Sham aún hace falta el potencial de intercambio y correlación. El cual a su vez es derivado del funcional energía de intercambio y correlación. Se debe resaltar que, no existe forma única para este funcional. Es por esto que, la comunidad científica ha propuesto diversos funcionales cada uno con la intención de refinar y hacer más precisa DFT. De esta forma, se ha desarrollado una jerarquía completa para estos funcionales que también es conocida como la escalera de Jacob. La cual cuenta con cuatro escalones actualmente: (I) Aproximación de la densidad local, (II) Aproximación del gradiente generalizado, (III) Meta-GGA, introducción del Laplaciano de la densidad electrónica y (IV) Funcionales híbridos ⁴². A continuación se mencionan estos brevemente debido a su importancia en el desarrollo de este trabajo.

4.4. LDA y GGA

Uno de los enfoques más conocidos y empleados como funcional de intercambio y correlación es la aproximación de densidad local (LDA) en donde se considera un sistema uniforme, cuya energía de intercambio está dada por

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi}k_F N \quad (34)$$

En donde k_F es el momento de Fermi y N es el número de electrones determinado previamente. Así, la energía de intercambio se puede generalizar como el funcional de la densidad

$$E_x[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_x[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (35)$$

Por otra parte, la energía de correlación se puede determinar en un gas homogéneo aplicando métodos estocásticos ⁶⁰. Y generalizar como un funcional que se añade al funcional de intercambio. Así, la energía de intercambio y correlación toma la siguiente forma

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) (\epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})]) d\mathbf{r} \quad (36)$$

Con base a estos resultados, es posible determinar el potencial V_{xc} a partir de la expresión obtenida para E_{xc} y así llevar a cabo el método autoconsistente mencionado previamente. Pese a su aparente simplicidad la aproximación de la densidad local puede llevar a buenos resultados para algunos compuestos, pero por lo general conduce sobrestimaciones de la energía de enlace, lo cual da como resultado constantes de red más pequeñas de lo esperadas. Además de subestimar las brechas energéticas de materiales semiconductores y aislantes.

Es por esto que, en la búsqueda de resultados más preciso se introduce el gradiente de la densidad electrónica a estos funcionales. Dejando de lado la densidad uniforme

⁶⁰ D. M. Ceperley y B. J. Alder. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". En: *Physical Review Letters* 45.7 (1980), págs. 566-569.

y pasando a una densidad que decae rápido al alejarse de los átomos. La consideración de este gradiente se conoce con el nombre de aproximación del gradiente generalizado GGA y da la siguiente forma a la energía de intercambio y correlación.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (37)$$

GGA brinda mejores resultados en aquellos puntos mencionados previamente en los que LDA tiende a dar resultados imprecisos. Además de esto, GGA es capaz de predecir correctamente el estado base magnético, en lo cual LDA no suele ser muy preciso. Esta aproximación ha sido implementada por Perdew en diversos funcionales como PW91⁶¹, Perdew-Burke-Ernzerhof PBE⁶², Perdew-Burke-Ernzerhof en su versión revisada para sólidos PBEsol⁶³, y demás.

4.5. Meta-GGA: r^2SCAN

De lo mencionado previamente, es posible pensar que los GGA son una expansión a primer orden de LDA. En ese orden de ideas, los Meta-GGA son la continuación de dicha expansión pero esta vez a segundo orden. Es decir, los Meta-GGA incorporan el Laplaciano de la densidad electrónica, $\nabla^2 n(r)$, y/o la densidad local de energía cinética⁴²

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N |\nabla \psi_k(\vec{r})|^2 \quad (38)$$

-
- ⁶¹ John P. Perdew y col. “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. En: *Physical Review B* 46.11 (1992), págs. 6671-6687.
- ⁶² John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. En: *Physical Review Letters* 77.18 (1996), págs. 3865-3868.
- ⁶³ John P. Perdew y col. “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”. En: *Physical Review Letters* 100.13 (2008), pág. 136406.

En donde la suma en la ecuación 38 corre sobre los estados de Kohn-Sham ocupados. Retomando la analogía de la expansión, es de esperar que los Meta-GGA al incorporar más términos ofrezcan una mayor precisión que los funcionales mencionados con anterioridad, por supuesto a un mayor costo computacional. Implementaciones de los mismos como Strongly constrained and appropriately normed, SCAN ⁶⁴, y r^2SCAN ⁶⁵ han mostrado algunas mejoras en precisión respecto a los GGA implementados en PBE ⁶⁶.

Estos funcionales son comúnmente diseñados para satisfacer las limitaciones conocidas para los funcionales de intercambio y correlación exactos, como el de Hartree-Fock, minimizando el número de parámetros que deben ser ajustados ⁶⁵. Entre las limitaciones conocidas para los funcionales exactos se encuentran, por ejemplo el hecho de que no se presente energía de correlación para un solo electrón, siendo este el esquema en el cual esta basado DFT, o escalado no uniforme de la densidad.

4.6. Funcionales Híbridos: HSE06

Finalmente, en el último escalón accesible de la escalera de Jacob se encuentran los funcionales híbridos. Los funcionales híbridos se basan en mezclar una parte del intercambio y correlación no locales del funcional de Hartree-Fock con intercambio y correlación local o semi-local, implementada en el diseño de LDA y GGA. Estos fun-

⁶⁴ Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky y John P. Perdew. “Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional”. En: *Physical Review Letters* 115.3 (2015), pág. 036402.

⁶⁵ James W. Furness y col. “Accurate and Numerically Efficient rsup2/supSCAN Meta-Generalized Gradient Approximation”. En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.19 (2020), págs. 8208-8215.

⁶⁶ Ryan Kingsbury y col. “Performance comparison of r2SCAN and SCAN metaGGA density functionals for solid materials via an automated, high-throughput computational workflow”. En: *Physical Review Materials* 6.1 (2022), pág. 013801.

BIBLIOGRAFÍA

cionales, dan como resultado una mejor predicción de las propiedades físicas, pero están sujetos al porcentaje del intercambio exacto incluido ⁶⁷.

Dado a su interesante enfoque, los funcionales híbridos han sido exitosos describiendo un gran variedad de propiedades de manera precisa. Tanto en moléculas como en sólidos ⁶⁸. Sin embargo, estos no logran disminuir el tiempo y coste computacional tal como los funcionales mencionados previamente. Por el contrario, los funcionales híbridos son mucho más demandantes computacionalmente

Por lo general, este tipo de funcionales son construidos teniendo en cuenta entre 10 % y 50 % del intercambio exacto ⁶⁹. Conservando el porcentaje restante como intercambio local o semi-local. Ejemplos de esto son PBE0 ⁶² y B3LYP ⁷⁰, los cuales presentan 20 % y 25 % del intercambio exacto, respectivamente. Adicionalmente, uno de los funcionales híbridos más famosos y relativamente moderno es HSE06, el cual fue empleado, y pieza clave, en el desarrollo de esta investigación. En particular, HSE06 basa su naturaleza en PBE. En este último, como ya se vio con anterioridad centra su implementación en GGA. Es importante mencionar que, la energía de intercambio y correlación de PBE puede separarse en dos contribuciones. La primera de estas la

⁶⁷ Mauricio A. Flores, Walter Orellana y Eduardo Menéndez-Proupin. "Accuracy of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional to describe many-electron interactions and charge localization in semiconductors". En: *Physical Review B* 98.15 (2018), pág. 155131.

⁶⁸ Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria y Matthias Ernzerhof. "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential". En: *The Journal of Chemical Physics* 118.18 (2003), págs. 8207-8215.

⁶⁹ Francesc Viñes y col. "Systematic study of the effect of HSE functional internal parameters on the electronic structure and band gap of a representative set of metal oxides". En: *Journal of Computational Chemistry* 38.11 (2017), págs. 781-789.

⁷⁰ Axel D. Becke. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". En: *The Journal of Chemical Physics* 98.7 (1993), págs. 5648-5652.

BIBLIOGRAFÍA

energía de intercambio, E_x , y en segundo lugar la energía de correlación, E_c .

$$E_{xc}^{PBE} = E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (39)$$

De esta forma, HSE06 introduce una mezcla del funcional de Hartree-Fock con PBE. Sin embargo, esta mezcla incluye un apantallamiento que afecta solo la parte del intercambio ⁶⁹. En otras palabras HSE06 separa las contribuciones mencionadas previamente en dos categorías: corto y largo alcance. Así, la energía de intercambio y correlación toma la siguiente forma

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (40)$$

En donde, α representa el parámetro de mezcla de los funcionales y ω representa el parámetro de apantallamiento.

ANEXO A.1

Anexo B. Tight Binding y funciones de Wannier

4.7. Tight binding

Tight binding, enlace fuerte o LCAO (Combinación lineal de orbitales atómicos) es un método semi-empírico que es principalmente usado en el cálculo de estructuras electrónicas de bandas ⁷¹. El método Tight binding consiste en realizar los cálculos mencionados previamente a partir de estados de átomos aislados como una base para expandir las funciones de onda del cristal. Lo cual es posible si se asume una interacción débil entre los átomos del material. A partir de esto, puede decirse que Tight binding se encarga de los sistemas en los cuales el solapamiento de las funciones de onda de los átomos es suficiente para requerir correcciones en el marco de átomos aislados, pero no tanto como para dejar este irrelevante ⁷².

Es importante mencionar que, Tight binding permite obtener resultados apropiados para electrones internos, pero no siempre los mejores cuando se trata de electrones de conducción. Así mismo, este enfoque resulta bastante útil cuando se trabaja con materiales cuya contribución a la estructura de bandas proviene principalmente de los orbitales de la capa d , tal como es el caso de los metales de transición, y en materiales aislantes ⁷³. De esta forma, debe considerarse inicialmente una función de onda de la

⁷¹ Mervyn Roy. "Tight Binding Model". En: (mayo de 2015), pág. 15.

⁷² Neil Ashcroft. *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart y Winston, 1976.

⁷³ Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. WILEY, nov. de 2004. 680 págs.

siguiente forma

$$\phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) \quad (41)$$

Donde t_i representa la posición del i -ésimo átomo dentro de la celda primitiva unitaria, l toma los valores usuales para átomo, en el carácter de momento angular este puede ser s, p, d, \dots . Se debe resaltar que, esta función de onda se encuentra centrada en el átomo i . A partir de esto, dado que se busca construir las funciones de onda del cristal mediante funciones de onda atómicas debe tenerse en cuenta que, dada la periodicidad del cristal estas deben satisfacer el teorema de Blöch. Sin embargo, los orbitales atómicos no lo satisfacen por si solos. Es por esto que, debe construirse una combinación lineal apropiada de estos de forma que permita garantizar el cumplimiento de este teorema. De esta forma, se expresan las funciones de onda $\chi_{\mathbf{k}li}(\mathbf{r})$ que servirán como una base para las funciones de onda del cristal

$$\chi_{\mathbf{k}li}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}') \quad (42)$$

La anterior suma tiene en cuenta las N celdas del cristal, cada una de ellas identificada por un vector \mathbf{R} . A partir de esto, no resulta complicado demostrar que los estados presentados en la ecuación 42 presentan el carácter de Blöch. Ahora, es posible obtener los estados deseados para el cristal de la siguiente forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,i} c_{\mathbf{k}li} \chi_{\mathbf{k}li}(\mathbf{r}) \quad (43)$$

A continuación, deben determinarse los coeficientes de expansión $c_{\mathbf{k}li}$ que garantizan que estos estados corresponden con soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (44)$$

De forma equivalente

$$\sum_{l,i} \left[\langle \chi_{\mathbf{k}mj} | \hat{\mathcal{H}} | \chi_{\mathbf{k}li} \rangle - \epsilon_{\mathbf{k}} \langle \chi_{\mathbf{k}mj} | \chi_{\mathbf{k}li} \rangle \right] c_{\mathbf{k}li} = 0 \quad (45)$$

En donde solo deben considerarse los elementos matriciales con el mismo índice k , esto debido a la ortogonalidad de las funciones de onda $\langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle \sim \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ restringiendo los valores de k y k' a permanecer en la primera zona de Brillouin. Apréciese que la suma en la ecuación 45 tiene en cuenta todos los orbitales atómicos asociados a los diferentes átomos.

Así, en orden para resolver la ecuación 45 deben calcularse las integrales correspondientes al segundo término de esta ecuación

$$\langle \chi_{\mathbf{k}mj} | \chi_{\mathbf{k}li} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle \quad (46)$$

Las cuales son llamadas elementos matriciales de solapamiento y corresponden al solapamiento de diferentes estados atómicos. En este punto, se realiza una primera aproximación tomando los elementos matriciales de solapamiento diferentes de cero únicamente para orbitales en el mismo átomo, lo cual puede expresarse como $\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\mathbf{R})$. Entendiéndose como la ortonormalidad de la base y garantiza la interacción débil o nula entre átomos.

De la misma forma, deben tenerse en cuenta los elementos matriciales hamiltonianos que corresponden al primer termino de la ecuación 45 y están dados por la siguiente expresión

$$\langle \chi_{\mathbf{k}mj} | \hat{\mathcal{H}} | \chi_{\mathbf{k}li} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \hat{\mathcal{H}} | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle \quad (47)$$

Con lo cual, al no considerarse el solapamiento son estos los más importantes para

BIBLIOGRAFÍA

describir la interacción entre los orbitales atómicos de los diferentes átomos. Así, como segunda aproximación se asume que los elementos matriciales hamiltonianos son diferentes de cero si los orbitales están ubicados en el mismo átomo

$$\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \hat{\mathcal{H}} | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\mathbf{R}) \epsilon_l \quad (48)$$

Los cuales son llamados energías en sitio o locales. Y, son considerados diferentes de cero, si los orbitales se encuentran en los vecinos más cercanos d_{nn}

$$\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \hat{\mathcal{H}} | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle = \delta((\mathbf{t}_j - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) - \mathbf{d}_{nn}) t_{lm,ij} \quad (49)$$

Donde $t_{lm,ij}$ son los parámetros de hopping, los cuales representan la probabilidad de transferencia de un electrón a diferentes átomos de la red ⁵⁵.

Entre las ventajas del modelo Tight binding se encuentra la posibilidad de obtener resultados cualitativos y cuantitativos a partir de un pequeño número de átomos, interpretación física sencilla puesto que los orbitales que contribuyen a las bandas electrónicas están directamente relacionados con los átomos y puede extenderse su uso a celdas muy grandes conformadas por varios átomos. Por otra parte, una de sus desventajas es la determinación de las integrales mencionadas previamente, las cuales pueden llegar a ser muy complicadas de resolver⁷⁴. Sin embargo, esta dificultad se puede sobreponer considerando estas integrales como parámetros y ajustándolas a resultados experimentales o de otros métodos teóricos de mayor precisión ⁷⁵.

⁷⁴ Eleftherios N. Economou. *The Physics of Solids*. Springer Berlin Heidelberg, sep. de 2010. 888 págs.

⁷⁵ J. C. Slater y G. F. Koster. "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem". En: *Physical Review* 94.6 (1954), págs. 1498-1524.

4.8. Funciones de Wannier

Por lo general, los cálculos de estructuras electrónicas de bandas de los materiales son llevados a cabo teniendo en cuenta expansiones de los estados en bases de ondas planas $\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$, las cuales dada su naturaleza son deslocalizadas. Sin embargo, con frecuencias es deseable emplear estados localizados para las funciones de onda que permitan tratar con perturbaciones o fenómenos bien localizados ⁵⁵.

La descripción de los materiales en una base localizada de orbitales es atractiva con propósitos técnicos y prácticos. Debido a que, puede resultar complejo entender la naturaleza, por ejemplo, de los enlaces atómicos mediante el uso de ondas de Blöch. Así, algunos estados que conforman una base localizada son las funciones de Wannier $\phi_{\mathbf{R}}^{(n)}(\mathbf{r})$ ⁷⁶. Las cuales se encuentran definidas de la siguiente forma

$$\phi_{\mathbf{R}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (50)$$

De forma análoga, mediante una transformación similar es posible obtener los estados descritos por ondas planas

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \phi_{\mathbf{R}'}^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (51)$$

Siendo ambas transformaciones equivalentes. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que las funciones de Wannier se encuentran localizadas en la celda definida por el vector \mathbf{R} en la red cristalina y que estas son ortonormales

⁷⁶ Eva Pavarini. *The LDA + DMFT approach to strongly correlated materials : Autumn School organized by the DFG Research Unit 1346 Dynamical Mean-Field Approach with Predictive Power for Strongly Correlated Materials at Forschungszentrum Julich on 4-7 October 2011*. Julich: Forschungszentrum Julich, 2011.

$$\langle \phi_{\mathbf{R}'}^{(m)} | \phi_{\mathbf{R}}^{(n)} \rangle = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta_{mn} \quad (52)$$

Teniendo en cuenta la ortonormalidad de los estados descritos por ondas planas $\langle \psi_{\mathbf{k}'}^{(m)} | \psi_{\mathbf{k}}^{(n)} \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{mn}$. Tal como fue mencionado previamente, uno de los aspectos más interesantes de las funciones de Wannier es su grado de localización. El cual puede determinarse haciendo uso de la relación que existe entre los estados $\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$ y las funciones de Blöch, restringiendo éstas últimas a ser independientes de \mathbf{k} y generalizando la suma en 50 a una integral dentro de la primera zona de Brillouin. Lo cual conduce a una localización de las funciones de Wannier de la forma

$$\phi_{\mathbf{R}}^{(n)}(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^2} \quad (53)$$

Por otra parte, de manera resumida algunas de las propiedades de las funciones de Wannier son las siguientes ⁷⁷:

1. Localizadas en el espacio real. Puede entenderse como si las funciones de Wannier presentaran un pico en la celda \mathbf{R} en la cual están centradas.

$$|w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})| \rightarrow 0 \text{ cuando } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \text{ es muy grande.} \quad (54)$$

2. Las funciones de Wannier son imágenes traslacionales unas de otras.

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_{n0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (55)$$

⁷⁷ David Vanderbilt. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, feb. de 2019. 396 págs.

3. Forman un conjunto ortonormal.

$$\langle w_{n\mathbf{R}} | w_{n\mathbf{R}'} \rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \quad (56)$$

4. Las funciones de Wannier no son únicas, esto como una consecuencia de que las funciones de Blöch pueden cambiar por una elección diferente en el termino de fase ⁷⁸.

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = e^{i\varphi_n(\mathbf{k})} u_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (57)$$

5. Generan la misma densidad de carga que las funciones $\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$. Lo cual puede entenderse mediante la definición del operador proyección para las bandas

$$\mathcal{P}_n = \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}}| = \sum_{\mathbf{R}} |w_{n\mathbf{R}}\rangle \langle w_{n\mathbf{R}}| \quad (58)$$

El cual, aplicado a una banda n produce la densidad de carga de la banda

$$\rho_n(\mathbf{r}) = -e \langle \mathbf{r} | \mathcal{P}_n | \mathbf{r} \rangle = -e \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = -e \sum_{\mathbf{R}} |w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^2 \quad (59)$$

Así mismo, otra propiedad importante es la de considerar el operador hamiltoniano entre las funciones de Wannier

6. Los elementos matriciales hamiltonianos, obtenidos con las funciones de Wannier, corresponden a las energías de las bandas

⁷⁸ Nicola Marzari y David Vanderbilt. “Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands”. En: *Physical Review B* 56.20 (1997), págs. 12847-12865.

$$\langle w_{n\mathbf{0}} | \hat{\mathcal{H}} | w_{n\mathbf{R}} \rangle = E_{n\mathbf{R}} \quad (60)$$

Esto representa que, mediante las funciones de Wannier se puede construir un modelo similar a Tight binding para el cálculo de estructuras de bandas, energías de sitio y parámetros de hopping. Este método es conocido como interpolación de Wannier. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las funciones de Wannier no son estados propios del hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ ⁴⁵.

A su vez, cuando es requerido un alto grado de localización se pueden determinar funciones de Wannier máximamente localizadas (MLWF) teniendo en cuenta el centro de las funciones de Wannier $\bar{\mathbf{r}}_n = \langle W_{0n} | \mathbf{r} | W_{0n} \rangle$ y el segundo momento de la posición $\langle r^2 \rangle_n = \langle W_{0n} | r^2 | W_{0n} \rangle$ en el origen $R = 0$. Así, definiendo la extensión de las funciones de Wannier mediante el siguiente funcional

$$\Omega = \sum_n (\langle r^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2) \quad (61)$$

De esta forma, para encontrar las funciones de Wannier máximamente localizadas la tarea se reduce a la minimización del funcional de extensión^{79,80}. La importancia de las funciones de Wannier en el presente trabajo es el rol que estas juegan en la descripción de propiedades magnéticas de los materiales.

⁷⁹ Ivo Souza, Nicola Marzari y David Vanderbilt. “Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands”. En: *Physical Review B* 65.3 (2001), pág. 035109.

⁸⁰ Jan-Philipp Hanke. “Wannier functions Theory and Applications”. En: *Picking flowers: Hands-on FLEUR*, sep. de 2019.

ANEXO B

Anexo C. Implementación práctica de DFT

4.9. IMPLEMENTACIÓN PRÁCTICA DE DFT

Hasta el momento, se ha discutido la teoría detrás de DFT y como lidiar con algunos problemas que esta puede presentar. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que dada la complejidad en las ecuaciones, tanto para la ecuación de Schrödinger en el problema de muchos cuerpos como para la ecuación de Kohn-Sham tras realizar varias aproximaciones, intentar encontrar soluciones en forma analítica resulta completamente impráctico. Es por esto que, con el objetivo de convertir DFT en una teoría viable en la práctica se han realizado gran cantidad de consideraciones y aproximaciones numéricas, basadas en argumentos físicos, para abordar los problemas que esta plantea. De esta forma, a continuación se presentan algunas de las consideraciones más relevantes para la implementación computacional de esta teoría.

4.10. Celda cristalina

Debido a que un cristal presenta diferentes simetrías y periodicidad, es importante considerar condiciones de frontera periódicas. La razón de esto se encuentra en que, por ejemplo, es posible generar un material en bloque a partir de repeticiones en las tres direcciones espaciales de la celda unitaria, la unidad mínima y de menor volumen de un cristal.

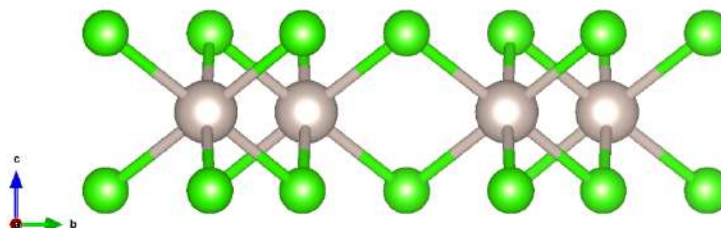


Figura 23. **Monocapa de WCl_3** . Las capas de átomos verdes, átomos de Cl, emparejan la capa de átomos de W.

Sin embargo, los materiales de interés en esta investigación tienen esta periodicidad truncada en una dirección. Es decir, estos presentan periodicidad en un plano, pero en la dirección fuera de este no. Esto es ilustrado en la figura 23. Computacionalmente, un material bidimensional se puede construir mediante la introducción de vacío en la dirección fuera del plano. Así, en caso de que las condiciones de frontera periódicas sean aplicadas a lo largo de esta dirección las interacciones entre las diferentes capas serán muy débiles. Por lo cual, no tendrán un efecto relevante en la energía, estructura electrónica o magnetismo del material.

4.11. Expansión de ondas planas y energía de corte

Existen múltiples formas para obtener las funciones de onda de los cristales, entre estas se encuentran principalmente los siguientes métodos: Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), bases de funciones gaussianas y expansiones en ondas planas. Siendo esta última una de las más comúnmente usadas e implementada en

DFT ⁸¹. Tal como puede apreciarse, los métodos mencionados previamente se basan principalmente en realizar combinaciones lineales de funciones para expandir la función de onda. Esto es debido a que las funciones de onda de un material deben satisfacer el teorema de Bloch. El cual establece que, considerando el hamiltoniano de una partícula de la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + \mathcal{V}(\mathbf{r}), \quad \mathcal{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \mathcal{V}(\mathbf{r}) \quad (62)$$

Cuyo potencial posee la misma periodicidad de la red. Entonces, los estados propios pueden ser escogidos, denotados por un índice \mathbf{k} , de la siguiente forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (63)$$

Los cuales se denominan estados de Bloch, y están constituidos por un término de fase, en forma de onda plana, denotado por el término exponencial y una función, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, con la periodicidad de la red cristalina ⁵⁵. De esta forma, puede verse que, dada la periodicidad de la función de onda, es posible realizar una expansión de la misma mediante ondas planas como sigue a continuación

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (64)$$

Notese que, se han empleado vectores de la red recíproca, \mathbf{G} , en la construcción de esta serie. Así, sustituyendo la ecuación 64 en 63 se obtiene

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}]$$

A partir de esto, es posible concluir que evaluar la solución en un solo punto del espa-

⁸¹ Maarten Soenen. “Magnetic properties of CrI3 monolayers, bilayers and twisted bilayers”. Tesis de maestría. University of Antwerp, 2021.

cio recíproco requeriría de un número infinito de vectores de la red, lo cual no es un resultado práctico ⁸². Así, estrategia útil consiste en truncar la serie hasta cierto valor de energía, conocido como energía de corte, que permita reproducir de manera apropiada las propiedades del sistema. Para ello, se recurre a limitar la energía cinética de la siguiente forma

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$$

Tal como se explicará más adelante, la física importante de un material se encuentra reflejada por los electrones de valencia de cada uno de los átomos constituyentes. Dado que estos electrones son los más externos es de esperar que sus funciones de onda sean más suaves que aquellas de los electrones más internos, con lo cual estos presentan una menor energía cinética. Así, por lo general la energía de corte es baja

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (65)$$

De esta forma, la serie para expandir la función de onda finalmente es truncada

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < G_{cut}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}] \quad (66)$$

Se debe resaltar que, al limitar la serie solo a ciertos términos se introducirá un error en la energía total determinada. Por supuesto, este error puede disminuirse añadiendo más términos hasta que la energía converja ⁸³. Es decir, se deben realizar varios cálculos con diferentes valores de energía de corte hasta encontrar el valor a partir

⁸² David S. Sholl. *Density functional theory. a practical introduction*. Wiley, 2009.

⁸³ M. C. Payne y col. "Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients". En: *Reviews of Modern Physics* 64.4 (1992), págs. 1045-1097.

del cual la energía no variará significativamente al adicionar más términos. Por consiguiente, es evidente que las ondas planas son apropiadas en la descripción de cristales puesto que proveen una visión intuitiva y son prácticas para implementar algoritmos ⁸⁴.

4.12. Malla de puntos k

En particular, dado que el enfoque comúnmente usado en DFT para obtener las funciones de ondas es la expansión en onda planas, resulta conveniente resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en el espacio recíproco. Ahora, para llegar a estas soluciones se emplea el equivalente de la celda primitiva unitaria en el espacio recíproco, siendo esta la primera zona de Brillouin. Esta última desempeña un papel muy importante en la teoría electrónica de bandas. Debido a esto, múltiples puntos, con un significado especial debido a la simetría de la zona de Brillouin y a su ubicación, han recibido nombres especiales ⁸². Por ejemplo, Γ , el cual suele encontrarse en el centro de la zona de Brillouin, o K y M los cuales se encuentran en la esquina y en la mitad de los lados de la zona de Brillouin hexagonal para los materiales de interés, respectivamente.

Adicionalmente, se debe tener en cuenta dada la simetría de la zona de Brillouin esta puede ser reducida aún más hasta lo que se conoce como la zona irreducible (IBZ). Esta última permite calcular las propiedades del material a un menor costo computacional. A su vez, para resolver las ecuaciones mencionadas previamente se recurre a discretizar la IBZ en varios puntos. Por supuesto, la cantidad de puntos empleados esta directamente relacionada con el tipo de material a estudiar. Así, para un material metálico se suele emplear una malla de puntos k muy densa, mientras que para semiconductores y aislantes se emplean mallas de menor densidad. Se debe resaltar

⁸⁴ Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004.

que, la cantidad de puntos empleados es directamente proporcional al tiempo computacional requerido.

Dicho esto, un enfoque interesante para comprender mejor la zona de Brillouin es presentado por Maarten S. en Magnetic properties of CrI3 monolayers, bilayers and twisted bilayers en 2021, el cual establece lo siguiente "Si un cristal no es periódico en cierta dirección, uno puede pensar que la celda unitaria es infinitamente larga en esa dirección. Consecuentemente, la red recíproca será infinitamente pequeña en la misma dirección. Por lo cual, dado que una monocapa no tiene periodicidad en la dirección fuera del plano entonces la red recíproca también será 2D". Finalmente, con el propósito de estudiar la zona de Brillouin se han desarrollado diferentes métodos como los propuestos por Chadi y Cohen en 1973⁸⁵ y Monkhorst y Pack 1976⁸⁶ para determinar la cantidad de puntos necesaria en cada dirección. Estos llevan a muy buenos resultados para la energía total de diferentes materiales⁸³ y han sido implementados para determinar adicionalmente los puntos y caminos de alta simetría⁸⁷.

4.13. Pseudopotenciales

Hasta el momento, es posible apreciar que existe una relación entre la energía de corte y la cantidad de oscilaciones de la onda plana. Es decir, una mayor energía de corte va ligada a incluir ondas planas con muchas oscilaciones en una escala muy pequeña.

⁸⁵ D. J. Chadi y Marvin L. Cohen. "Special Points in the Brillouin Zone". En: *Physical Review B* 8.12 (1973), págs. 5747-5753.

⁸⁶ Hendrik J. Monkhorst y James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations". En: *Physical Review B* 13.12 (1976), págs. 5188-5192.

⁸⁷ Wahyu Setyawan y Stefano Curtarolo. "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools". En: *Computational Materials Science* 49.2 (2010), págs. 299-312.

BIBLIOGRAFÍA

Debe mencionarse que, son los electrones más cercanos al núcleo son los que presentan este comportamiento. Sin embargo, físicamente los electrones internos no dictan como se enlaza un material con otro o las propiedades que este tendrá. En realidad todo esto va ligado a los electrones de valencia ⁸².

Ahora, computacionalmente considerar todos los electrones de un material para calcular sus propiedades representa un costo excesivo. Es por esto que, se adopta una aproximación fundamental en DFT, los pseudopotenciales. Mediante estos se aproxima la densidad electrónica asociada a los electrones de las capas más internas por una densidad mucho más suave que debe satisfacer ciertas propiedades físicas y matemáticas. Debe tenerse en cuenta que, la aproximación del pseudopotencial rige para un cierto radio conocido como radio corte, r_c . Más allá de este, la densidad electrónica del sistema no es aproximada. De esta forma, se requiere una menor energía de corte al momento de realizar los cálculos. La importancia de esto radica en poder expandir las funciones de onda con una menor cantidad de ondas planas⁸³.

La forma de construir estos es empleando los átomos aislados, es decir, se construye un pseudopotencial especial para cada elemento de la tabla periódica. De esta forma, cuando se desea analizar un material se unen los pseudopotenciales de los átomos presentes en el mismo, el resultado de neto cuenta con buena fidelidad de como se comportaría un átomo en presencia de un ambiente químico característico. Ahora, dado que la energía de corte es muy importante para los pseudopotenciales estos pueden ser clasificados en función de la misma. Primeramente, los pseudopotenciales que requiere una energía de corte alta se conocen como duros, mientras que aquellos que necesitan una energía de corte baja son considerados suaves. Un enfoque interesante para definir pseudopotenciales es el propuesto por Vanderbilt ⁴⁰, los cuales son los pseudopotenciales ultra suaves (USPPs). Los últimos, con frecuencia son emplea-

BIBLIOGRAFÍA

dos en DFT. Sin embargo, presentan una desventaja y es el hecho de que requieren de ciertos parámetros empíricos para ser construidos. Una alternativa a esto es el método proyector de onda aumentada (PAW) introducido por Blöchl ⁴¹, el cual consiste en aproximar las funciones de onda, en las regiones cercanas al núcleo donde se presentan oscilaciones rápidas, por unas más suaves.

Ambas aproximaciones mencionadas previamente logran eficientemente disminuir el costo computacional y están de acuerdo con los resultados que se podrían esperar de considerar todos los electrones en muchos casos.