

ESTUDIO DE LA RESPUESTA FERROELÉCTRICA AL DESPLAZAMIENTO DE CAPAS EN NITRURO DE BORO HEXAGONAL BICAPA CON DEFECTOS PUNTUALES



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

SERGIO ENRIQUE GONZÁLEZ URRUTIA

PROFESOR GUÍA: DR. JUAN MANUEL FLOREZ URIBE

TESINA PARA OPTAR AL GRADO DE
LICENCIATURA EN CIENCIAS MENCIÓN FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
VALPARAÍSO - CHILE

MARZO - 2023

AGRADECIMIENTOS

A mi Familia, mi madre Claudia, por el apoyo incondicional durante mi formación y a mi padre Orlando por siempre fomentar que eligiera mi propio camino y también a mi hermano Eduardo, por ser un consejero e inspiración, por todo su esfuerzo y el respaldo les quiero dar las gracias.

A mis amigos, con los que compartimos los momentos mas difíciles de esta etapa, fueron los que me ayudaron a superar los obstáculos del día a día y me impulsaron a explorar nuevos límites, por ser los que promueven buscar la mejor versión de mí les quiero agradecer.

Quiero agradecer a mis profesores, al Dr. Juan Manuel Florez y Dr. Eric Suarez Morell, por su guía y confianza, por buscar en mí las cualidades que me ayudarán a guiar mi vida profesional y por el tiempo dedicado a enseñarme y corregirme.

Al Grupo de Simulaciones y a cada uno de sus integrantes, por todo el conocimiento que compartieron conmigo.

Agradezco al PROY. FONDECYT REGULAR 1221301.

Índice general

Agradecimientos	4
Lista de figuras	7
Lista de tablas	9
1. Introducción	1
1.1. Materiales 2D y el mundo nano	2
1.2. Interacciones de Van der Waals	4
1.2.1. Interacciones de Van der Waals en materiales 2D	4
1.3. Ferroelectricidad: desde lo clásico a lo cuántico	4
1.3.1. Polarización eléctrica de un material	5
1.3.2. Polarización espontánea	6
1.4. Informática de materiales: primeros principios	6
1.4.1. Plataformas de informática de materiales basadas en redes	7
1.5. Nitruro de boro hexagonal: hBN	7
1.6. Mensaje para llevar a casa	9
2. Teoría de muchos cuerpos	10
2.1. Teoría del funcional de densidad	10
2.1.1. Modelo de Thomas-Fermi-Dirac	10
2.1.2. Método de Thomas-Fermi	10
2.1.3. Interacción de Coulomb	12
2.1.4. Ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos	13
2.1.5. Energía total del estado base	16
2.1.6. Teoremas de Hohenberg-Kohn	16
2.1.7. Ecuaciones de Kohn-Sham	18
2.2. Teoría moderna de polarización	21

2.2.1.	Periodicidad de los grupos, celda de polarización y el cuanto de polarización	22
2.2.2.	Cuanto de polarización en un sistema polar	23
2.2.3.	Representación de Warner y fase de Berry	24
2.3.	Implementación computacional	26
3.	Resultados	27
3.1.	hBN bicapa: desplazamiento de capas	28
3.2.	Caracterización de hBN bicapa sin defectos	30
3.3.	Defectos considerados en esta tesis	32
3.3.1.	Antisitio en B	32
3.3.1.1.	Antisitio B: campo eléctrico	33
3.3.1.2.	Antisitio B: polarización eléctrica	33
3.3.2.	Antisitio en N	35
3.3.2.1.	Antisitio en N: campo eléctrico	37
3.3.2.2.	Antisitio N: polarización eléctrica	37
3.3.3.	Vacancia en N	38
3.3.3.1.	Vacancia en N: campo eléctrico	39
3.3.3.2.	Vacancia en N: polarización eléctrica	40
3.3.4.	Vacancia en B	40
3.3.4.1.	Vacancia en B: campo eléctrico	42
3.3.4.2.	Vacancia en B: polarización eléctrica	43
3.4.	Conclusiones	44
3.5.	Perspectivas	45
4.	Apendice A	46
4.1.	Plataformas computacionales	46
4.1.1.	Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)	46
4.1.2.	Pymatgen	47
4.1.3.	Materials Project	47
4.2.	VASP	47
4.3.	VESTA	49
4.4.	Pymatgen	51
4.5.	Graficar y evaluar datos	51
	Bibliografía	55

Índice de figuras

1.1. Representación de tres celdas de una capa de hBN. Átomos de boro se representan en verde y en gris átomos de nitrógeno.	2
1.2. Gran área de hBN mostrando diferentes vacancias de boro. [2]	3
1.3. Plataformas de informática de materiales construidos en infraestructura de datos y herramientas analíticas, a la izquierda de esquema. Los datos generados y alimentados con las herramientas a la derecha del esquema-Extraído de [11]	8
1.4. Vista superior y lateral de 3 celdas unitarios de dos capas hBN.	8
2.1. Cadena unidimensional con aniones y cationes alternados, separados una distancia $a/2$. donde a es la constante de celda. La línea punteada indica dos celdas unitarias representativas que serán usadas en los siguientes cálculos de polarización- Figura extraída de [14]	22
2.2. El panel superior reproduce la cadena unidimensional alternando aniones y cationes de Fig 1 (en este documento es la Figura 2.1) En el panel inferior, cationes son desplazados una distancia d relativa a los aniones, con las líneas punteadas verticales indican la posición inicial de estos.	23
3.1. Representación celda bicapa hBN sin defectos, átomos de boro en verde y nitrógeno en gris.	28
3.2. Representación del vector de traslación a partir de la configuración AB, en rojo el vector de desplazamiento y en azul los vectores de la celda. Figura extraída de [5].	30
3.3. Interpolación de la variación de la energía y polarización en la migración de la capa superior de una bicapa hBN. Gráfico reproducido de [5].	31
3.4. Celda unitaria hBN bicapa antisitio en B.	32

3.5. Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con un antisitio en B y original.	33
3.6. Bicapa hBN con vacancia en N sometida a campos eléctricos de magnitud E de 0.4, 0.2, -0.2 y -0.4 eV/Å.	34
3.7. Polarización eléctrica bicapa de hBN con y sin campos eléctricos.	34
3.8. Celda unitaria hBN bicapa antisitio N, destacado con un círculo rojo.	36
3.9. Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con un antisitio en B y original.	36
3.10. Bicapa hBN con antisitio en N sometida a campos eléctricos de magnitud E de 0.4, 0.2, -0.2 y -0.4 eV/Å.	37
3.11. Polarización eléctrica bicapa de hBN antisitio en N con y sin campos eléctricos.	38
3.12. Celda unitaria hBN bicapa con vacancia en N, destacada con un círculo rojo.	38
3.13. Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con una vacancia en N y original.	39
3.14. Bicapa hBN con vacancia en N sometida a campos eléctricos de magnitud E de 0.4, 0.2, -0.2 y -0.4 eV/Å.	40
3.15. Polarización eléctrica bicapa de hBN antisitio en N con y sin campos eléctricos.	41
3.16. Bicapa hBN con vacancia en B, destacada con un círculo rojo.	41
3.17. Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con una vacancia en N y original.	42
3.18. Vacancia en B: polarización eléctrica	43
4.1. Captura de pantalla INCAR cálculos estáticos	49
4.2. Archivo de texto que contiene informacion de la posición de cada átomo de la celda	50
4.3. Archivo de texto que contiene los k points de la estructura	51
4.4. Código utilizado para generar las estructuras trasladadas	52
4.5. Código utilizado para obtener polarización desde archivo vasprun.xml que entrega vasp	53
4.6. Código utilizado para graficar la diferencia en la energía en la migración	54

Índice de tablas

3.1.	Densidad electrónica de hBN bicapa sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa sin ser sometida a campo eléctrico ($E=0$)	31
3.2.	Densidad electrónica de hBN bicapa con antisitio en B sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa hBN pristino sin ser sometida a campos eléctricos. ($E=0$)	35
3.3.	Densidad electrónica de hBN bicapa con antisitio en N sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa hBN pristino sin ser sometida a campos eléctricos. ($E=0$)	39
3.4.	Densidad electrónica de hBN bicapa con vacancia en N sometido a campo eléctrico menos la de la bicapa hBN pristino sin ser sometida a campos eléctricos. ($E=0$)	42
3.5.	Densidad electrónica de hBN bicapa con vacancia en B sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa hBN pristino sin ser sometida a campo eléctrico. ($E=0$)	44

Capítulo 1

Introducción

Tomando conciencia de los avances tecnológicos de los últimos veinte años, aparece como factor común la eficiencia con la que los aparatos electrónicos se han vuelto pequeños y adaptados a las necesidades del ser humano moderno, esta exigencia hace posible la investigación de materiales que se adapten al vertiginoso desarrollo tecnológico. La eficiencia requiere que las investigaciones sean cada vez más detalladas y minuciosas, con el tiempo, algunas aproximaciones que permitían el funcionamiento de los aparatos cotidianos dejan de tener validez y se necesita obtener el mayor control posible sobre las cualidades físicas de los materiales. Las cámaras de video son un claro ejemplo y la alta resolución de las pantallas y sistemas de posicionamiento global, requieren considerar muchas variables en su construcción.

Para procesar gran cantidad de datos provenientes de los dispositivos es necesario tener chips, que puedan aportar a la autonomía y portabilidad. Es decir, para procesar los datos de estos aparatos que son cada vez más pequeños, se requiere de computadoras aun más pequeñas que sean capaces de procesar toda la información de manera eficiente.

Como sabemos estos problemas están siendo resueltos y hoy contamos con dispositivos electrónicos cómodos y muy eficientes. Esto solo es posible si logramos controlar factores a escalas muy pequeñas. Se han ideado múltiples formas para explorar el mundo de lo que es muy pequeño, desde la lupa a lentes hasta los microscopios, algunos de los cuales permiten percibir niveles nanoscópicos. Con ellos se han obtenido los avances necesarios para desarrollar la tecnología que tenemos al día de hoy.

Las estructuras nanoscópicas son clave en el desarrollo de la tecnología contemporánea, pero el diseño y la producción de estos materiales es una labor compleja que requiere considerar variables a niveles muy cercanos al tamaño de moléculas y átomos. En la actualidad contamos con la investigación de materiales nanoscópicos que prometen ser el pilar de las

nuevas tecnologías, uno de estos materiales es el grafeno, un material compuesto de una lamina de carbono de un átomo de espesor. Por su naturaleza simple y versatil, permite cambiar sus propiedades si se puede controlar su entorno.

Los materiales en dos dimensiones tienen múltiples aplicaciones, son usados como transistores, sensores, aislantes (como el h-BN), electrodos de baterías y son clave en las nuevas tecnologías que ya utilizamos en nuestra vida cotidiana. [1]

Al hablar de estas estructuras, el grafeno es un ejemplo transversal debido a su gran importancia en la física. A partir del aislamiento de este material en 2004 surgieron múltiples investigaciones en materiales 2D, descubriendo cientos que podrían ser útiles debido a gran diversidad de propiedades que estos tendrían. Estas propiedades, a grandes rasgos se pueden diferenciar en aquellas que están asociadas a su estructura e interacciones mecánicas y aquellas que se relacionan con las propiedades eléctricas del material [1], siendo estas las que representan un mayor interés en esta investigación.

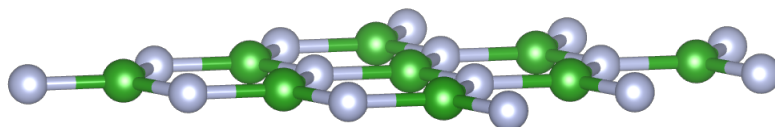


Figura 1.1: Representación de tres celdas de una capa de hBN. Átomos de boro se representan en verde y en gris átomos de nitrógeno.

Modificar estructuralmente un material puede cambiar sus características eléctricas, su capacidad de interacción o su afinidad con otros materiales. Es por esto que las imperfecciones dentro de los materiales presentan un gran interés para la investigación. Es común que la producción de materiales en laboratorio obtenga como resultados estructuras imperfectas, las cuales pueden presentar cualidades que no presenta el material prístino. En la Figura 1.2 se observa una capa de hBN con imperfecciones que estudiaremos en esta tesina obtenida de forma experimental. [2]

1.1. Materiales 2D y el mundo nano

Las estructuras en dos dimensiones se caracterizan por tener un espesor de uno o unos pocos átomos, esta característica les confiere una gran flexibilidad y múltiples propiedades asociadas a los estados que pueden tomar, la física de estos materiales es especialmente interesante en la estabilidad, superconductividad, CDWs (Charge density waves) y SDWs

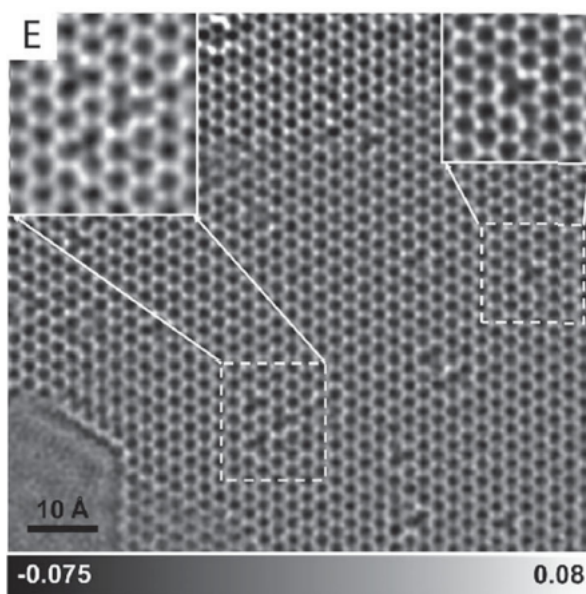


Figura 1.2: Gran área de hBN mostrando diferentes vacías de boro. [2]

(Spin density waves), estos efectos son observables en cristales y materiales 2D. [3]

La principal interacción entre materiales 2D es la interacción Van Der Waals débil.[1] Para analizar estas estructuras se suele modelar a partir de cada uno de los átomos y las interacciones entre ellos. Esta tarea puede llegar a ser muy compleja dependiendo de la cantidad de detalles que se quiera considerar. De manera muy general se puede modelar el átomo, tal como se haría con una molécula, como una carga distribuida, es decir, posee momento dipolar. Una carga distribuida de esta manera se comporta muy parecido a un imán, las cargas positivas y negativas son desplazadas en direcciones opuestas por lo que se generan polos y alrededor de estos se puede percibir un campo eléctrico que es una de las fuentes principales de interacción entre cargas de átomos y moléculas. [4].

Es posible poner dos capas para hacer bicapas o agregar más para hacer multicapas, de las cuales se puede controlar la cantidad y el ángulo relativo entre las capas.[5] Cuando se estudia la interacción entre dos capas llama la atención la cantidad de carga que se puede transferir y el comportamiento de estas bajo campos eléctricos, lo que estimula el estudio de las estructuras de bandas. [3]

Otra forma de modelar este problema es considerando la interacción entre cada partícula involucrada, es decir, electrones y protones de un átomo interactúan con los del mismo átomo y los de los que estén cerca. Este método conocido como tight binding considera una gran cantidad de detalles que son realmente difíciles de calcular para muchos cuerpos. Solo calcular la interacción interna de átomos muy pesados podría ser un desafío

para la computadora mas potente del mercado.

Una forma de resolver este problema es considerando nucleos que contengan electrones, protones y neutrones, se considera solo la interacción de electrones que tengan posibilidad de cambiar de estado facilmente, es decir, sus electrones de valencia, así se analizará la interacción entre estos nucleos, formados por neutrones, protones y electrones que no pueden interactuar fácilmente y electrones de valencia, esta aproximación del átomo interactúa con los átomos cercanos siguiendo el mismo modelo.

1.2. Interacciones de Van der Waals

Johannes Diderik Van der Waals fue un físico neerlandés que fue galardonado con el Premio Nobel de física en 1910 por su trabajo en la estructura de líquidos y gases [4] y es a quien debemos la teoría que permite modelar las interacciones de átomos, moléculas y materiales. Muchas de las reacciones mecánicas que conocemos a nivel nanoscópicos, son producidas por fuerzas de Van der Waals y esto es porque logra relacionar la distribución de las cargas con la cercanía entre distintas fuentes, permitiendonos saber como se modifican ambos sistemas.

1.2.1. Interacciones de Van der Waals en materiales 2D

Para modelar estas interacciones y estudiar la polarización de un material en 2D hay que comprender el espacio de estos y estudiar en detalle las interacciones de Van Der Waals de los átomos que componen nuestros materiales.

Estructuras que están muy lejos experimentarán el efecto de las fuerzas de Van der Waals. esta propiedad nos permite estudiar el comportamiento de materiales 2D, dado que estos presentan momento dipolar.

Similar al grafeno, las interacciones de Van der Waals débiles dominan entre diferentes capas de hBN, los que tienen un enlace covalente, el plano está altamente polarizado. Las fuerzas de Van der Waals y fuerzas electroestáticas son responsables de anclar las capas. [6]

1.3. Ferroelectricidad: desde lo clásico a lo cuántico

Electrones y protones son responsables de la carga del sistema, en un átomo, los protones se ubican en el núcleo y electrones se distribuyen en niveles energéticos determinados

por principios cuánticos. Hay múltiples aproximaciones de las posibles configuraciones que toman los electrones en un átomo. Un caso simple considerar solo principios mecánicos, basándose en la energía de los electrones y las ecuaciones de Schrödinger.

Considerando las estructuras nanoscópicas como un objeto puntual, podemos notar que la configuración de los átomos que la componen tienen un espacio recíproco que confina a los electrones. Es posible que la carga total del sistema sea cero, dado que los átomos anularían las cargas entre ellos, pero de tener carga, si las cargas resultan desplazadas, podremos definir la polarización espontánea del sistema, una propiedad que define materiales ferroeléctricos. La interacción entre dos átomos se puede describir a partir del momento dipolar una expresión usual es

$$\mathbf{p} = q\mathbf{d} \quad (1.1)$$

donde $\mathbf{d}$ es el desplazamiento de la carga, q es la carga puntual.

Un átomo polarizado va a inducir un campo eléctrico sobre los que estén cerca. El momento dipolar inducido suele ser proporcional al campo eléctrico. La constante α es llamada polarizabilidad atómica y depende de los detalles estructurales del átomo y sigue la ecuación ???. Esta interacción se repetirá entre todos los átomos de la estructura. Para una colección de cargas el momento dipolar es dado por la suma de las cargas puntuales. 1.2

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{r}_i \quad (1.2)$$

Donde q_i es cada carga en posición $\mathbf{r}_i$ [7]

1.3.1. Polarización eléctrica de un material

Para estudiar la polarización de un material es necesario comprender los principios de la electrostática. En un semiconductor la distribución de las cargas y la magnitud de las corrientes eléctricas son determinados por campos eléctricos externos.

En el caso de ferroeléctricos, piroeléctricos y piezoeléctrico es más complejo porque estos materiales pueden tener campos eléctricos internos que no anulan la polarización eléctrica. Para describir el desplazamiento eléctrico se utiliza la relación

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (1.3)$$

Donde $\mathbf{D}$ es el desplazamiento de la carga, $\mathbf{E}$ es el campo eléctrico y $\mathbf{P}$ es la polarización en el material y ϵ es la constante dieléctrica estática.

De acuerdo con las ecuaciones de Poisson $\mathbf{D}$ es determinado por la densidad de carga

eléctrica externa qn

$$\text{div}\mathbf{D} = 4\pi qn(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

donde q son cargas positivas. Condiciones de borde para un sólido finito son dadas por

$$\Delta\mathbf{D} \cdot \mathbf{i} = 4\pi\sigma \quad (1.5)$$

donde $\mathbf{i}$ es el vector unitario normal a la superficie y $\Delta\mathbf{D} = \mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1$ y $\mathbf{D}_2$ es fuera y $\mathbf{D}_1$ dentro del sólido.

En general la interacción entre dos superficies dieléctricas esta relacionada con la densidad de la superficie de carga σ_{pol} según

$$-\Delta\mathbf{P} \cdot \mathbf{i} = \sigma_{pol}$$

Esto indica que en la mayor parte del asilante el campo está definido por la superficie de carga. [8]

1.3.2. Polarización espontánea

La polarización espontanea se define como el momento dipolar por unidad de volumen o el valor de carga por unidad de área en la superficie perpendicular al vector de polarización $\mathbf{P}_s$ espontánea, que por lo general es el eje de la estructura de un cristal y es posible medir el cambio de la polarización espontanea desde la superficie del cristal, se describe como.

$$\mathbf{P}_s = [\int \int \int \mu dV]/V \quad (1.6)$$

donde μ es el momento dipolar por unidad de volumen y V es el volumen [9] Dado que las propiedades eléctricas están fuertemente relacionadas con la estructura de un cristal, el eje de polarización espontánea suele ser la de un eje del cristal, un cristal con un único eje polar exhibe polarización $\mathbf{P}_s$. [9]

1.4. Informatica de materiales: primeros principios

Simular situaciones físicas en computadora puede ser una experiencia muy cercana a la realidad, sin embargo, modelar todas las variables que intervienen en una situación real puede resultar muy complejo y por lo que a menudo hacer aproximaciones con menos variables resulta más práctico.

La descripción precisa de situaciones físicas depende de su complejidad. Por ejemplo,

simular la caída de un objeto esférico de grandes dimensiones puede resultar menos desafiante que simular las interacciones en un átomo relativamente pesado, esto es por la cantidad de variables que involucra modelar las cualidades físicas detrás de estos problemas. Aunque esta comparación parezca lógica, dan un ejemplo de dos clasificaciones.

Los modelos pueden clasificarse como deterministas o probabilistas, según presenten o no comportamiento aleatorio. También podemos clasificar los modelos en estáticos, aquellos que no dependen del tiempo y dinámicos a aquellos que sí tienen esta dependencia. Otra categorización puede ser según sean continuos o discretos. [10]

La simulación de materiales juega un papel fundamental en el desarrollo tecnológico, procesos como limpiar agua, aire, energía y medio ambiente, salud y bien estar, vida inteligente y transporte. Nuevos productos requieren materiales innovadores.

Uno de los principales problemas al diseñar y optimizar nuevos materiales son el tiempo, la cantidad de trabajo complejo y costoso. Simular materiales antes de hacer pruebas en un laboratorio permitiría optimizar la búsqueda de mejores materiales.

Información emergente, computación, tecnologías de comunicación, grandes cantidades de datos, que incluyen big data analytics, algoritmos minería de datos y AI (inteligencia artificial), machine learning, internet industrial o internet de las cosas (IIoT), computación de alto rendimiento y computación en la nube presentan oportunidades únicas para procesar la gran cantidad de datos que requiere el diseño de materiales. [11]

1.4.1. Plataformas de informática de materiales basadas en redes

En informática de materiales es tendencia el uso de plataformas basadas en redes e infraestructuras de datos, donde se hace fácil encontrar información de materiales específicos desde cualquier parte del mundo.

Las múltiples facetas de la naturaleza de la informática de materiales son mostradas en la figura 1.3. [11]

En esta investigación se utilizará Density Functional Theory (DFT) para modelar un material compuesto de varios átomos llamado nitruro de boro hexagonal. Este método se caracteriza por ser una alternativa a métodos clásicos para modelar varios cuerpos, esta teoría se verá en detalle en el Capítulo 2

1.5. Nitruro de boro hexagonal: hBN

Nitruro de boro hexagonal es un material que se ha desarrollado e investigado por sus propiedades para aislar térmica y eléctricamente otros materiales como el grafeno o MoS_2

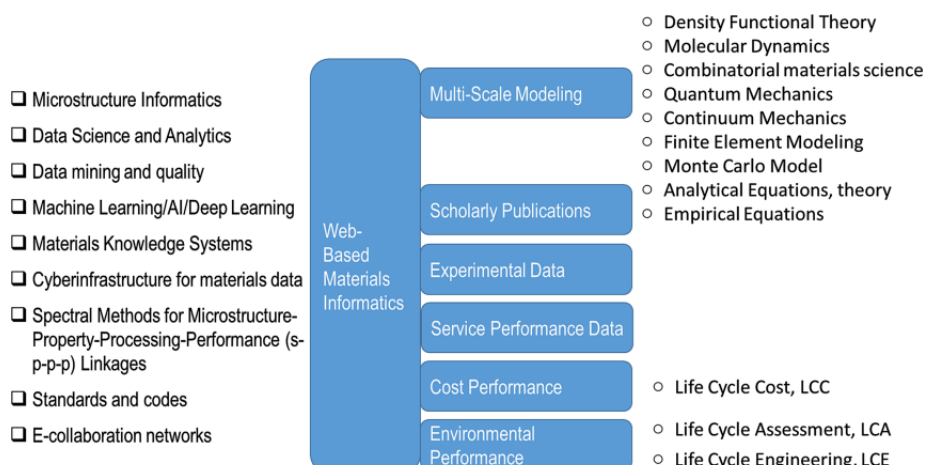


Figura 1.3: Plataformas de informática de materiales construidos en infraestructura de datos y herramientas analíticas, a la izquierda de esquema. Los datos generados y alimentados con las herramientas a la derecha del esquema- Extraído de [11]

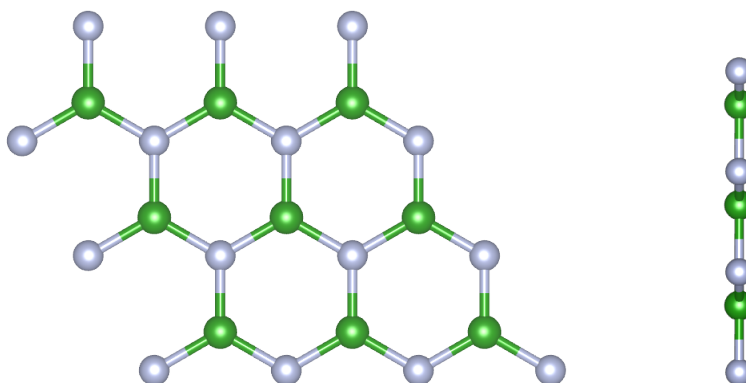


Figura 1.4: Vista superior y lateral de 3 celdas unitarios de dos capas hBN.

y para protegerlo de contaminación y oxidación. Tiene una forma hexagonal, estructuralmente análoga al grafeno y tiene la misma cantidad de átomos de Boro y Nitrógeno, ordenados de forma intercalada. La principal interacción entre dos capas de hBN 1.4 es de Van der Waals debil, la cual está altamente polarizada por su asimetría dentro de las celdas.

La fuerzas de Van der Waals y electromagnéticas son las responsables de dictar la distancia entre capas y la forma en que se apilan, donde no solo se han observado apilamientos AA', también se han observado AB en las nano capas. Este material que se ha investigado como una superficie ideal para electrónica de grafeno, por su estabilidad, y que puede proteger materiales de deformación y posible degradación química. Debido a la forma en que se producen estas capas, el nitruro de boro hexagonal puede ser de bajo costo, pero el

descontrol en la cantidad de láminas, el tamaño y la contaminación que se encuentra en las laminas resulta problemático, problemas están asociados a mayor control en la temperatura, los gases del entorno, pueden hacer que las nuevas láminas resulten propensas a terminar con imperfecciones. [6]

1.6. Mensaje para llevar a casa

Analizar interacciones a nivel nanoscópico requieren de modelos que consideren fuerzas muy pequeñas, que en estas dimensiones llegan a ser muy importantes. Fuerzas de Coulomb son las responsables de la interacción de cargas y nos pueden proveer de herramientas para modelar la interacción atómica. Las fuerzas de Van der Waals son las que priman en las interacciones entre cuerpos con cargas distribuidas, a nivel nanoscópicas nos sirven para modelar interacciones entre átomos, pero nos resultan especialmente útiles para modelar interacciones entre materiales 2D.

Materiales ferroeléctricos son capaces de modificar algunas de sus propiedades al ser sometido a campos eléctricos. Pueden resultar especialmente útiles en tecnologías nanoscópicas donde se requiera mejorar el control de sensores o filtros.

Encontrar materiales que se ajusten a las nuevas tecnologías es una tarea que requiere de muchos recursos, descubrir lo que esconden los materiales a niveles muy pequeños nos muestra la cantidad de posibilidades que hay. Laboratorios han requerido de años de ensayo y error para encontrar las cualidades físicas de materiales que somos capaces de producir. Imaginar que las posibilidades sean estudiadas previamente de manera teórica y hayan modelos que permitan encontrar materiales con las propiedades que sean necesarias. Aunque modelar de forma precisa sea complejo, existen métodos para simular computacionalmente materiales basados en teoría que considera la mayor parte de sus interacciones, lo suficiente para mostrarnos cualidades físicas interesantes.

Modelar materiales computacionalmente de forma precisa puede acelerar la búsqueda de nuevos materiales, podría llegar no ser necesario buscar entre todos los materiales y configuraciones en un laboratorio, llegando a solo poner a prueba el material que fue escogido por sus propiedades en la simulación. Plataformas de producción y de análisis de datos se complementarán para permitir la búsqueda de materiales entre muchas mas posibilidades de las que podríamos haber imaginado.

Capítulo 2

Teoría de muchos cuerpos

2.1. Teoría del funcional de densidad

Los modelos computacionales modernos de materiales dependen de una variedad de técnicas, incluyendo métodos basados en DFT (Density Functional Theory). [12]

La primera publicación de DFT fue en 1964 por Hohenberg y Kohn en el journal Physical Review titulada Inhomogeneous electron gas [12]. La teoría del funcional de densidad plantea el uso de las soluciones para una nube de electrones en modelos materiales, lo que requiere de múltiples resultados teóricos.

2.1.1. Modelo de Thomas-Fermi-Dirac

El modelo de Thomas-Fermi propone una solución a partir de la longitud de onda de de Broglie y el número de onda. Se define el átomo de Thomas-Fermi para obtener una aproximación del potencial generado, estas soluciones presentan algunos problemas en puntos extremos por lo que son necesarias algunas correcciones.

2.1.2. Método de Thomas-Fermi

Un estado estacionario con N electrones obedece la ecuación de Schrödinger

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Tiene muchas funciones de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, por lo que nos enfocaremos en la densidad de electrones $\rho(\mathbf{r})$, esta se escribirá en función de la ecuación de la onda para un electrón,

se escribe como la probabilidad de encontrar una partícula cerca de alguna posición en el espacio.

$$\rho(\mathbf{r}) = \Phi^*(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})$$

Para un sistema de N partículas

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

Para que se mantengan las condiciones de esta aproximación las longitudes de onda deben ser pequeñas. Al definir el número de onda $k(x) = \frac{1}{\hbar p(x)}$ y la longitud de onda de de Broglie $\lambda = \frac{1}{k(x)}$, todo dependiente de la posición hace válida la aproximación semiclasica

$$\chi = \left| \frac{d\lambda(x)}{dx} \right| \ll 1$$

En la estadística de Fermi, los estados de máxima energía y momentum están ocupados y pueden variar con el tiempo

$$N = \frac{4\pi}{3} p_F^3 V \frac{2}{h^3}$$

Por lo tanto la densidad

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3$$

que es lo mismo

$$p_F = \left[\frac{3h^3}{8\pi} \rho \right]^{1/3}$$

donde ambas ecuaciones son dependientes de r, por lo que se mantiene la condición quasiclasica.

Asumimos que el electrón se mueve de manera clásica, así que la energía del electrón mas rápido es

$$E_{max} = \frac{p_f^2(\mathbf{r})}{2m} + V(\mathbf{r})$$

que utilizando la expresión de momentum se puede escribir

$$E_{max} = \frac{1}{2m} \left[\frac{3h^3}{8\pi} \right]^{1/3} \rho^{2/3} + V(\mathbf{r})$$

Ahora se considera la energía de toda la distribución de electrones, energía potencial y cinética. Se recupera la densidad de energía cinética t a partir de la energía cinética $T = \int t(\mathbf{r})$

$$t = \frac{T}{V} = \frac{1}{V} \int \frac{p^2}{2m} dN = \frac{1}{V} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \frac{8\pi p^2 V}{h^3} dp$$

$$= \frac{8\pi}{2mh^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{8\pi}{2mh^3} \frac{p_F^5}{5}$$

Utilizando el momentum en la ecuación anterior

$$= \frac{8\pi}{2mh^3} \frac{1}{5} \left[\frac{3h^3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{5/3} = C_k [\rho(\mathbf{r})]^{5/3}$$

con

$$C_k = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}$$

La energía potencial es dada por la interacción con los campos externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ e interacciones electroestáticas de la densidad del electrón con ella misma

$$U = e \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$$

Por lo que la energía total es

$$E_{total} = \int C_k [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} + e \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$$

2.1.3. Interacción de Coulomb

Para comenzar con el modelamiento de materiales a escala atómica, hay que reconocer que son simplemente una complicada colección de electrones y núcleos.

Los materiales se mantienen juntos manteniendo un equilibrio entre la acción repulsiva de la interacción de Coulomb entre pares de electrones y núcleos, la interacción atractiva entre pares de electrones y el núcleo. Si un par de electrones se encuentran a una distancia d_{ee} , la energía asociada a la repulsión de Coulomb es

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}}$$

donde e es la carga del electrón y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. La energía de repulsión entre dos núcleos con número atómico Z a una distancia d_{nn} es similar.

$$E_{nn} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}}$$

La energía asociada con la atracción entre el núcleo y el electrón a una distancia d_{en} es:

$$E_{en} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}}$$

el signo negativo es porque la interacción es atractiva. [12]

2.1.4. Ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos

Utilizando conceptos de mecánica cuántica y cumpliendo con un pequeño grupo de prerequisites se desarrollan las ecuaciones fundamentales de materiales. A partir de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno y el formalismo que requiere estudiar los electrones y el núcleo surge la llamada Teoría de la estructura atómica (Electronic structure theory) [12]

Para entender el comportamiento de las partículas cuánticas, se hace necesario determinar la ecuación de onda $\psi(\mathbf{r})$ para cada punto $\mathbf{r} = x\mathbf{u}_x + y\mathbf{u}_y + z\mathbf{u}_z$, en la región de interés. Donde $\mathbf{u}_x$, $\mathbf{u}_y$ y $\mathbf{u}_z$ corresponden a vectores unitarios en el plano cartesiano.

Si consideramos los estados electrónicos estacionarios, buscaremos soluciones independientes del tiempo para la ecuación de Schrödinger

La probabilidad de encontrar una partícula en un punto $\mathbf{r}$ es $|\psi(\mathbf{r})|^2$ y en particular para el electron sometido a un potencial $V(\mathbf{r})$, podemos escribir la ecuación de Schrödinger como

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

donde m_e es la masa del electrón y el operador de momentum mecánico cuántico es dado por

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$$

donde $\hbar$ es la constante de Plank reducida y

$$\nabla = \mathbf{u}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{u}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{u}_z \frac{\partial}{\partial z}$$

Denominamos el estado de mas baja energía con ψ_0 . La distribución de carga del electrón en equilibrio es dada por $|\psi_0(\mathbf{r})|^2$

Al agregar una electrón al sistema la distribución de carga cambiará. El principio de Paulli dice que podemos acomodar el nuevo electrón en el estado propio ψ_0 , dado que los electrones tomarán un spin opuesto. En esta distribución la distribución de carga es $2|\psi_0|^2$.

Pero si consideramos la interacción entre electrones, notamos que es repulsiva, lo que modifica ψ_0 y el termino de potencial V en la ecuación de Schrödinger, por lo que nuestra primera aproximación no es muy precisa.

Es necesario desarrollar una teoría realista de materiales, donde se describa apropiadamente sistemas con muchos electrones y núcleos.

Introducimos una función llamada función de varios cuerpos, Ψ , que depende de la posición de cada electrón y nucleo en el sistema. En el caso de N electrones con coordenadas

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ y M núcleos con coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ tenemos

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$$

De la misma forma que $|\psi(\mathbf{r})|^2$ representa la probabilidad de encontrar un electrón en la posición $\mathbf{r}$, $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2$ representa la probabilidad de encontrar simultáneamente al electrón número uno en el punto $\mathbf{r}_1$, electrón número dos en el punto $\mathbf{r}_2$ y así con el resto de electrones.

La probabilidad de encontrar un electrón en $\mathbf{r}$, mientras los otros electrones están ordenados de cualquier forma es $P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r})$, es la combinación de todas las configuraciones donde $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ y $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_M$, se distribuye por todo el volumen del material

$$P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M$$

La probabilidad de encontrar cualquier electrón en la posición $\mathbf{r}$, entonces la densidad de electrones es

$$n(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) + P(\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}) + \dots + P(\mathbf{r}_N = \mathbf{r})$$

Ahora recordando que en mecánica cuántica los electrones son partículas indistinguibles, por eso podemos escribir el resultado

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M$$

Si la función de onda de varios cuerpos es normalizada a la unidad, en el material

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M = 1$$

La integral de densidad de carga electrónica en todo el material depende de la cantidad de electrones N

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

Podemos escribir la energía cinética, tomando en cuenta N electrones y M núcleos

$$K = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

Donde $M_1, M_2 \dots$ son las masas de los núcleos. En este caso las derivadas en los operadores de Laplace ∇^2 son dados respecto a las coordenadas de cada partícula.

$$\nabla_1^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2}$$

La ecuación para el potencial entre electrones es

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

donde los índices i y j van de 1 a N . los términos $i = j$ no se consideran porque un electrón no se repele a si mismo.

En el caso de la interacción entre núcleos el potencial es

$$U_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

Aquí los índices I y J van hasta M y Z_I representa los números atómicos.

Por último la interacción entre electrones y el núcleo es

$$U_{en} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

donde i va de 1 a N , por otro lado I va de 1 a M . En este punto podemos escribir la ecuación de Schrödinger como

$$\left[- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi$$

De la misma forma i, j y I, J van de 1 a N y de 1 a M respectivamente.

Si pudiéramos calcular el estado propio de menor energía, llamado estado fundamental del sistema, entonces podríamos encontrar múltiples propiedades de equilibrio del material, desde propiedades elásticas a propiedades térmicas y diagramas de fase. Resolver esta ecuación para el caso mas simple resulta muy complejo, por lo que se pueden hacer simplificaciones, a partir de valores medidos y aproximaciones, siendo uno de los resultados mas importantes las ecuaciones de Hartree-Fock.

Hemos visto lo complejo que puede llegar a ser modelar estados cuánticos de sistemas con N electrones, porque involucra $3N$ coordenadas cartesianas en la ecuación $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Para resolver este problema es necesario responder preguntas como:

¿Cómo conectar rigurosamente las funciones de onda de cada partícula, con cada partícula? ¿Cuál es la ecuación que satisface las ecuaciones de onda? ¿Cómo determinar la energía total del sistema?[12]

2.1.5. Energía total del estado base

La energía total puede ser escrita como

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

La estructura de este Hamiltoniano no depende del material en particular, por lo que cualquier cambio en E depende de los cambios en la función de onda de muchos cuerpos. Esto se puede expresar diciendo que E es funcional de Ψ , indicamos esta propiedad usando corchetes

$$E = F[\Psi]$$

La parte mas importante de teoría del funcional de densidad, es la observación que E es el estado de menos energía del sistema, entonces E es un funcional para la densidad del electrón solamente.

$$E = F[n]$$

Mientras la energía de cualquier estado cuántico por lo general es funcional de la función de onda completa, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, que contiene 3N variables, pero el estado base de energía depende solo de $n(\mathbf{r})$, que es función solo de tres variables. La consecuencia es que para calcular la energía total en el estado base, solo se requiere de la densidad de electrones, n . [12]

2.1.6. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Estos teoremas sientan las bases teóricas para lo que sería la teoría del funcional de densidad.

Primer teorema: El potencial $v_{ext}(\mathbf{r})$ está determinado unívocamente, excepto por una constante, por la densidad de partículas del estado base $n_0(\mathbf{r})$

Demostración: Supongamos primero que lo opuesto es valido, es decir, hay dos potenciales externos $v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $v_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ que difieren por más que sólo una constante aditiva, y que ambos

corresponden a la misma densidad basal $n_0(\mathbf{r})$. Cada potencial determina un Hamiltoniano distinto, $\hat{H}^{(1)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^{(2)}$, y las funciones de onda del estado base respectivas $\psi^{(1)}$ y $\psi^{(2)}$. Dado que $\psi^{(2)}$ no es el estado base de $\hat{H}^{(1)}$, tenemos:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle$$

El lado derecho de la desigualdad puede expresarse como

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \langle \psi^{(2)} | \hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [v_{ext}^{(1)} - v_{ext}^{(2)}] n_0(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

De manera análoga, si intercambiamos los roles de (1) y (2), la relacion establecida es:

$$E^{(2)} < E^{(1)} - \int d\mathbf{r} [v_{ext}^{(1)} - v_{ext}^{(2)}] n_0(\mathbf{r})$$

Sumando ambas desigualdades se encuentra el contradictorio resultado $E^{(2)} + E^{(1)}$. Esto significa, por reducción al absurdo, que no pueden existir dos potenciales externos, que difieran por más que una constante, que tengan como solución la misma densidad de partículas $n_0(\mathbf{r})$ en el estado base. Por lo tanto la densidad $n_0(\mathbf{r})$ determina unívocamente el potencial externo, exepcto por una constante.

Como consecuencia de esto la densidad $n_0(\mathbf{r})$ también determina el Hamiltoniano del sistema, para el cual las funciones de onda pueden ser, en principio, obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas dada la densidad $n_0(\mathbf{r})$ del estado base.

Segundo teorema: Se puede definir un funcional universal para la energía $E[n]$ en terminos de la densidad $n(\mathbf{r})$, válido par cualquier potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$. Para un v_{ext} particular, la energía exacta del estado base del sistema es el mínimo global de este funcional y la densidad que minimiza el funcional es la densidad exacta de partículas del estado base.

Demostración: Según lo especificado por el Primer Teorema, como cada cantidad del sistema está determinada por la densidad $n(\mathbf{r})$, estas propiedades pueden verse como funcionales de $n(\mathbf{r})$. De esta manera escribimos el funcional de energía total.

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_H \\ &= F[n] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_H \end{aligned} \tag{2.1}$$

donde el funcional $F[n] = T[n] + E_{int}[n]$ contiene la energía cinética y potencial del sistema de electrones interactuantes.

Consideramos ahora un potencial externo $v^{(1)}(\mathbf{r})$ cuya densidad en el estado base corresponde a $n^{(1)}(\mathbf{r})$. La energía del estado base está dada por el valor esperado de $\hat{H}^{(1)}$

$$E^{(1)} = E[n^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle$$

donde $\psi^{(1)}$ es la función de onda del estado base. Si ahora consideramos otra densidad $n^{(2)}(\mathbf{r})$, esta corresponderá necesariamente a otra función de onda $\psi^{(2)}$. La energía de este estado, para el mismo potencial externo, cumplirá con

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle > \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle = E^{(1)}$$

Por lo tanto, la energía total es dado por 2.1 y evaluada en la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$, es menor que la energía evaluada para cualquier otra densidad $n(\mathbf{r})$. En consecuencia, si el funcional $F[n]$ fuese conocido, se puede minimizar el funcional de energía $E[n]$ respecto a la densidad de $n(\mathbf{r})$ y encontrar tanto el mínimo de energía como la densidad $n_0(\mathbf{r})$ del estado base correspondiente. [13]

2.1.7. Ecuaciones de Kohn-Sham

Unos de los principales obstáculos que supone la teoría de Hohenberg-Kohn es la dificultad en encontrar una expresión explícita de la energía cinética como funcional de la densidad. La idea desarrollada por Kohn y Sham se basa en utilizar como referencia un sistema ficticio de partículas no-interactuantes inmersas en un potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$, que corresponde a una densidad $n(\mathbf{r})$ idéntica al sistema original, y que debido a los teoremas de Hohenberg-Kohn, su energía es la misma que la del sistema interactuante original. Esta reformulación de la teoría de Hohenberg-Kohn evita el cálculo directo del funcional de energía cinética, pero introduce un término que incorpora toda la información que no puede ser capturada por el sistema no-interactuante, llamado el funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}[n]$

El sistema no-interactuante se encuentra descrito por el Hamiltoniano

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}_i) \right)$$

por lo que su función de onda puede escribirse como un determinante de Slater de los orbitales de un electrón (ϕ_i)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

Los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ son conocidos como los orbitales de Kohn-Sham, y son obtenidos mediante la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r})$$

donde $\hat{H}_{KS}$ es el hamiltoniano efectivo de un electrón

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})$$

La densidad electrónica, que por construcción es idéntica a la del sistema original, puede ser escrita en terminos de estos orbitales,

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

y la energía cinética del sistema no-interactuante queda expresada como

$$\begin{aligned} T_{NI}[n] &= \langle \psi | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 \right) | \psi \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \psi \rangle \end{aligned}$$

En la formulación de Kohn-Sham, el funcional universal $F[n] = T[n] + E_{int}[n]$ del sistema interactuante es reescrito como

$$\begin{aligned} F_{KS}[n] &= T_{NI}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \\ &= T_{NI}[n] + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] \end{aligned}$$

donde se utilizó la energía cinética del sistema no-interactuante $T_{NI}[n]$, y se separó la energía de interacción electrónica $E_{int}[n]$ en dos términos, la energía de Hartree $E_H[n]$ correspondiente a la energía electrostática clásica de los electrones, y la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$. Comparando con $F_{KS}[n]$ con el funcional $F[n]$ original, se puede notar que el termino de intercambio y correlacion cumple la relación

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_{NI}[n]) + (E_{int}[n] - E_H[n])$$

es decir que todos los efectos asociados a la naturaleza cuántica de las interacciones en un sistema de muchos cuerpos que no son capturadas por el sistema no-interactuante, se encuentran contenidas en el funcional $E_{xc}[n]$. Este funcional que en principio es desconocido, es uno de los principales retos de la teoría del funcional de la densidad, con nuevas aproximaciones siendo activamente desarrolladas. El funcional de energía del sistema queda entonces escrito como

$$E_{KS} = T_{NI}[n] + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int \mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] + E_H \quad (2.2)$$

De acuerdo a los teoremas de Hohenberg-Kohn, el estado base del sistema se puede encontrar al minimizar $E_{KS}[n]$ con respecto a la densidad $n(\mathbf{r})$. Considerando la condición de un número de partículas constante $\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r}) = N$, el problema de minimización puede ser llevado a cabo por el Método de Euler-Lagrange,

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E_{KS}[n] - \mu \left(\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange. Reemplazando la expresión de $E_{KS}[n]$ dada por la ecuación 2.2,

$$\frac{\delta T_{NI}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.3)$$

Por otro lado, dado que el sistema ficticio no-interactuante posee la misma densidad $n(r)$ en su estado base, su energía debe ser la misma. El funcional de energía de dicho sistema se encuentra dada por

$$E_{NI}[n] = T_{NI}[n] + \int d\mathbf{r} v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$$

La minimización de este funcional permite encontrar una relación para el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$,

$$\frac{\delta T_{NI}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) - \mu = 0$$

Combinando este resultado con la ecuación 2.3, se encuentra que el potencial efectivo está dado por

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= v_{ext} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

donde se han definido los potenciales de Hartree $v_H(\mathbf{r})$ y de intercambio y correlación $v_{xc}(\mathbf{r})$ como

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Conociendo el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$, se pueden calcular mediante las ecuaciones de Kohn-Sham los orbitales de Kohn-Sham ϕ_i y así encontrar el estado base y obtener su densidad electrónica, sin embargo, este potencial se encuentra definido en terminos de la densidad que se desea calcular, por lo que el problema debe resolverse de manera auto-consistente. [13]

2.2. Teoría moderna de polarización

En la teoría electrostática es esencial describir el momento dipolar eléctrico, particularmente describiendo la respuesta de sistemas a campos electricos aplicados. En el límite iónico el momento dipolar, d , de una colección de cargas, q_i , en la posición $\mathbf{r}_i$ es definido por

$$\mathbf{d} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

en el caso de la densidad de carga, $en(\mathbf{r})$ (donde e es la carga de un electrón y $n(\mathbf{r})$ es la densidad numérica), esta expresión se extiende a

$$\mathbf{d} = \int en(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r}$$

Dado que la molécula o grupo no tiene carga neta, estas expresiones están bien definidas.

Esta teoría se hace mas débil cuando la intentamos extender a pequeños sólidos, este problema trajo mucha confusión en el área, llegando a discusiones fundamentales, como si la polarización puede ser considerada como una propiedad del solido o es determinados por los detalles en su superficie.

La respuesta surge cuando se dan cuenta que es mejor trabajar con los cambios en la polarización antes de los valores absolutos, porque estos valores están bien definidos y pueden ser medidos. La confusión fue resuelta veinte años después en la llamada "Teoría moderna de la polarización". Esta teoría muestra rigurosamente que la polarización es una celda,

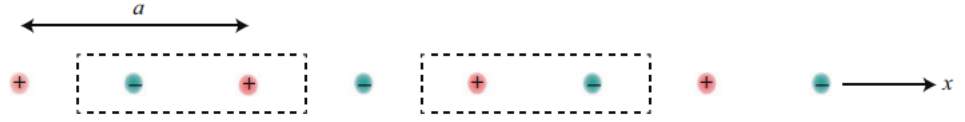


Figura 2.1: Cadena unidimensional con aniones y cationes alternados, separados una distancia $a/2$, donde a es la constante de celda. La línea punteada indica dos celdas unitarias representativas que serán usadas en los siguientes cálculos de polarización- Figura extraída de [14]

mas que un vector y esta celda de polarización puede ser calculada de manera mecánico cuántica, usando métodos de estructura electrónica como density-functional theory. [14]

2.2.1. Periodicidad de los grupos, celda de polarización y el cuanto de polarización

Tomaremos el caso mas simple, una cadena unidimensional con solo una carga alternando aniones y cationes. Primero notar que todos los iones son centros de inversión de simetría, dado que la interacción a la derecha e izquierda de un ion son similares. Por definición esta celda es no polar.

Calculando el momento dipolar por unidad de distancia usando las dos celdas unitarias que se muestran en la Figura 2.1 para obtener el momento dipolar.

Primero, la celda de la izquierda. Tomando el borde izquierdo de la celda como el origen ($x = 0$). Tenemos un ion con carga -1 en la posición $\frac{a}{4}$ y un ion con carga +1 en la posición $\frac{3a}{4}$, así que la polarización o el momento dipolar por unidad de largo es

$$p = \frac{1}{a} \sum_i q_i x_i = \frac{1}{a} \left(-1 \times \frac{a}{4} + 1 \times \frac{3a}{4} \right) = \frac{1}{a} \frac{2a}{4} = \frac{1}{2}$$

en unidades de $|e|$. El problema es que usando este método obtuvimos una polarización distinta a cero en una cadena no polar.

Haremos el mismo ejercicio usando la celda mas a la derecha y usando el borde izquierdo de la celda como el origen esta vez hay un ion positivo en $\frac{a}{4}$ y un ión cargado negativo en $\frac{3a}{4}$, de la misma manera

$$p = \frac{1}{a} \left(+1 \times \frac{a}{4} - 1 \times \frac{3a}{4} \right) = \frac{1}{a} \times -\frac{2a}{4} = -\frac{1}{2}$$

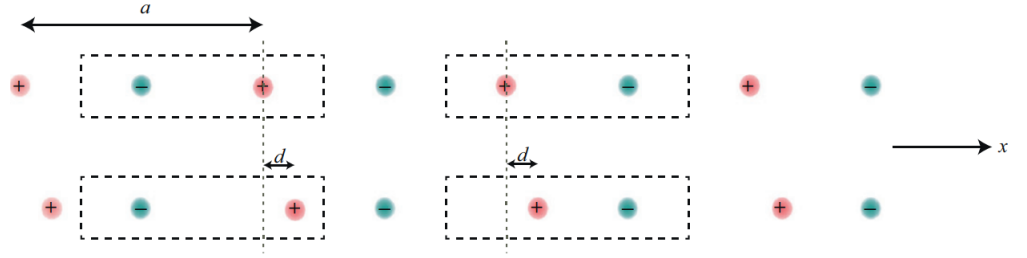


Figura 2.2: El panel superior reproduce la cadena unidimensional alternando aniones y cationes de Fig 1 (en este documento es la Figura 2.1) En el panel inferior, cationes son desplazados una distancia d relativa a los aniones, con las líneas punteadas verticales indican la posición inicial de estos.

Nuevamente un valor distinto de cero, con un valor distinto al anterior. Si repetimos este ejercicio con muchas celdas unitarias arbitrarias, obtendremos valores de polarización, cada uno distinto con un entero $(-5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2)$. A esta colección de valores de polarización la llaman celda de polarización. Note que la polarización podría no ser cero alrededor de estos elementos, pero va a ser simétrica alrededor de cero.

El espacio entre cada valor de polarización, en este caso 1, es causado por el movimiento de un electrón a otra celda, causando que una de ellas resulte con un valor de polarización mayor que cero y otra menor. El valor de polarización resultante del movimiento del electrón a otra celda es llamado Cuanto de polarización, P_q . En una dimensión es dado por la división entre la constante de celda y el largo de la celda unitaria.

2.2.2. Cuanto de polarización en un sistema polar

En la siguiente Figura 2.2 se muestran dos cadenas no polares unidimensionales, siendo la de abajo similar a la primera, pero los cationes fueron desplazados una distancia d respecto a los aniones para crear un sistema polar. Si repetimos los cálculos para la cadena unidimensional, pero esta vez consideramos dos celdas de ambas cadenas. Para el lado izquierdo

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{d}{a} = \frac{1}{a} \sum_i q_i x_i \\
 &= \frac{1}{a} \left(-1 \times \frac{a}{4} + 1 \times \left(\frac{3a}{4} + d \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{d}{a}$$

y al lado derecho

$$p = \frac{1}{a} \left(+1 \times \left(\frac{a}{4} + d \right) - 1 \times \frac{3a}{4} \right)$$

$$= -\frac{1}{2} + \frac{d}{a}$$

De nuevo las respuestas son distintas, pero ahora podemos reconocer el cuanto de polarización. Calcularemos el cambio en la polarización entre la cadena polar y no polar, usando cada celda unitaria como base. Primero la celda de la izquierda.

$$\delta p = \left(\frac{1}{2} + \frac{d}{a} \right) - \frac{1}{2} = \frac{d}{a}$$

y para la celda a la derecha

$$\delta p = - \left(-\frac{1}{2} + \frac{d}{a} \right) - \left(\frac{-1}{2} \right) = \frac{d}{a}$$

Como vemos en este caso el cambio en la polarización es el mismo entre las cadenas polares y no polares. Pasaría lo mismo sin importar que celda unitaria escogiéramos.

Al analizar el mismo problema en tres dimensiones, notamos que los valores permitidos para la polarización forman una celda en tres dimensiones, con valores separados por $\frac{1}{\Omega} e \mathbf{R}$, donde e es la carga electrónica, Ω es el volumen de la celda unitaria y $\mathbf{R} = \sum_i n_i R_i$ son cada vector de celda, con R_i el largo del i -ésimo vector base. Las unidades son dipolo por unidad de área, por lo general se reportan en $\mu C cm^{-2}$.

Hay 3 cuantos de polarización, uno para cada dirección de los vectores base.

Si la polarización espontánea va en una dirección general que no es la de un vector de celda, es obtenida de la proyección de las celdas tridimensionales en el espacio. [14]

2.2.3. Representación de Warner y fase de Berry

La función de Wannier, $w_n(\mathbf{r})$, en la celda unitaria $\mathbf{R}$ asociada con la banda n es definida como

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

donde $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, $u_{n\mathbf{k}}$ es una parte periodica de la celda y Ω es el volumen de la celda unitaria, integrada sobre la zona de Brillouin.

Como la función de Bloch está deslocalizada en el espacio, Las funciones fr Wannier son localizadas, por esto suelen ser usadas para visualizar los enlaces químicos y como base para cálculos de la estructura atómica.

Dado que las funciones de Wannier están localizadas trabajaremos la posición de los electrones con estas funciones. El centro de Wannier está asociado con la banda n y es definido como el valor de expectación del operador $\mathbf{r}$ para la función de Wannier $w_n(\mathbf{r})$

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \int w_n^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} w_n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Es útil escribir esta función utilizando el operador de posición $\mathbf{r} = -i(\partial/\partial\mathbf{k})$

$$\bar{r}_n = i \frac{Q}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left\langle \partial u_{n\mathbf{k}} \left| \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right. \right\rangle$$

Centrando las cargas de la figura anterior en el centro de Wannier, cada una ocupando una función Wannier, n

$$p = \frac{1}{a} \left(\sum_i (q_i x_i)^{iones} + \sum_n^{occ} (q_n \bar{\mathbf{r}}_n)^{WFs} \right)$$

Entonces el momento dipolar por unidad de largo en la celda unitaria es

$$p = \frac{1}{a} \left(+1 \times \frac{a}{4} + 1 \times \frac{3a}{4} + -2 \times \frac{a}{4} \right) = \frac{1}{2}$$

Es el mismo valor mostrado anteriormente.

Teniendo esto en cuenta podríamos escribir una expresión para la polarización espontánea, δp , a partir de los centros de Wannier. La polarización espontánea es la diferencia entre la polarización de la misma celda.

$$\delta p = p^f - p^0$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_i [q_i^f \mathbf{r}_i^f - q_0^f \mathbf{r}_i^0] - \frac{-2ie}{(2\pi)^3} \sum_n^{OCC} \left[\int_{BZ} d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left\langle u_{n\mathbf{k}^f} \left| \frac{\partial u_{n\mathbf{k}^f}}{\partial \mathbf{k}} \right. \right\rangle - \langle \partial u_{n\mathbf{k}^0} | \partial \mathbf{k} \rangle \right]$$

donde f y 0 indican las posiciones iniciales, esta ecuación puede ser utilizada para calcular la polarización con una extensión a DFT. Para hacer cálculos de la fase de Berry se desarrollará a partir de la función $u_{n\mathbf{k}}$ que se desarrolla en el camino $\mathbf{K}$. El formalismo para calcular la polarización usando este método es llamado comunmente Teoría de polarización de la fase de Berry. [14]

2.3. Implementación computacional

En el próximo capítulo se utilizarán herramientas computacionales como VASP que permiten simular materiales a partir de métodos como DFT, para simular hBN bajo distintas condiciones, como campo eléctrico y defectos, estos son estudiados en el capítulo usando plataformas detalladas en el Apéndice A4 que permiten desde visualizar las estructuras, someter cálculos hasta procesar datos de los cálculos.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo recopilamos los resultados obtenidos hasta la fecha por el presente autor en este proyecto de investigación. Utilizando implementaciones computacionales para DFT tales como VASP, además de diferentes programas hechos de manera propia y basados en las librerías como pytmagen, hemos realizado cálculos de primeros principios para el modelamiento de las propiedades ferroeléctricas de una bicapa de hBN. Dichas propiedades ferroeléctricas ya han sido parcialmente estudiadas [5] en el caso de capas sin defectos y para ángulos de rotación particulares. Sin embargo, poco aún se sabe según el estado del arte en la bibliografía de sistemas con defectos puntuales. En este caso estudiaremos dos tipos de defectos puntuales: (1) antisitios para B/N; (2) vacancias de B/N. El espacio de configuraciones que resulta de la rotación y translación relativa entre dos capas de hBN es en principio gigantesco, incluso bajando la simetría a través de la introducción de defectos. De esta manera, y por razones de tiempo y complejidad para los propósitos de esta tesina, estudiaremos una bicapa de hBN sin variar el ángulo de rotación entre capas y para traslaciones de una de las capas a lo largo de una sola dirección respecto de la segunda, esta última escogida de manera tal que podamos comparar con los resultados previos para la bicapa prístino. Nos enfocaremos en una caracterización energética y de la polarización eléctrica resultante, sin profundizar aún demasiado en todos los aspectos electrónicos, es decir, no discutiremos en profundidad acá aspectos relacionados a la ocupancia electrónica o posibles transiciones semimetal/metall-semiconductor más allá de categorizar a qué sistema se puede aplicar la Teoría Moderna de la polarización y la fase de Berry, e identificar redistribuciones de carga totales localmente. Por otro lado, asumiremos en esta tesina que al mover las capas una respecto de la otra, con estos defectos incluso, el sistema permanece sin corrugación, así como sin deformaciones de su simetría hexagonal planar. Esto último significa que estaremos presentando resultados en un rango

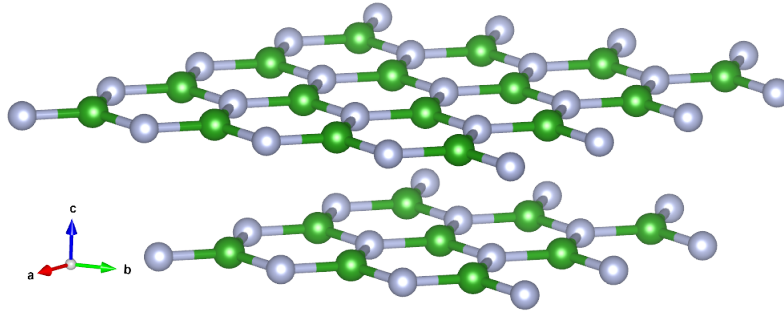


Figura 3.1: Respresentación celda bicapa hBN sin defectos, átomos de boro en verde y nitrogeno en gris.

de no relajación iónica para las posiciones intermedias que se discuten cuando el sistema va cambiando de tipo de apilamiento (AB a BA, BA a AA, AA a AB y vice-versa). Resultados para relajaciones más complejas han sido realizados y el autor ha participado parcialmente de la obtención y discusión de los mismos, pero no se discutirán como parte de esta tesina.

Finalmente, al ser esta tesina parte de un proyecto aún en desarrollo, trataré de dar impresiones preliminares de lo que la física está sugiriendo de manera general y discutir cuales serían las primeras conclusiones importantes sobre la respuesta ferroeléctrica de la bicapa de hBN, con o sin campo eléctrico, si los resultados de su estabilización estática presentados acá fueran realizados experimentalmente.

3.1. hBN bicapa: desplazamiento de capas

Para identificar los átomos dentro de una estructura sólida, se establece un átomo de referencia y a partir de esta se eligen las celdas unitarias que formarán el material. Un material en dos dimensiones solo tiene átomos en un plano, es decir, todos los átomos pueden ser ubicados con una mezcla de los vectores $x_1 = [100]$ y $x_2 = [010]$, para ubicar una capa sobre otra utilizaremos como medida el vector $x_3 = [001]$. Al posicionar una capa diatómica sobre otra idéntica podremos notar que al rotar o desplazar una de las capas se producen distintas configuraciones, una es AA', cuando dos átomos del tipo A se encuentran alineados en el eje del vector x_3 , otra opción es que se encuentre un átomo de tipo B bajo del otro átomo, a lo que se denomina AB, que es simétrico a BA y la última opción es que se encuentren dos átomos del tipo B alineados, es decir BB'. [15] el caso de hBN

se denomina A y B a los átomos de Boro y Nitrogeno y como la estructura es hexagonal, al rotar o desplazar la estructura.

Configurando la estructura en AB y BA, notamos que ambos casos tendrán una interacción igual, dado que si vemos AB desde abajo se verá igual que BA, de la misma forma para este punto, entonces la configuración AB y BA son simétricas. Como vimos la posición en que apilemos las capas de hBN afecta a la configuración estructural y electrónica, por el balance que hay en las fuerzas. Si desplazamos una capa sobre otra y estudiamos sus propiedades, podremos analizar cual es la configuración mas estable, posibles simetrías entre las configuraciones y como cambia la polarización.

En este estudio vamos a desplazar la capa superior de hBN en dirección de la diferencia de los vectores de celda $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$, donde el primer átomo de boro se encuentra justo sobre el origen $0.5855\text{\AA}$ como se observa en la Figura 3.1 .

$$\mathbf{r}_1 = (7.5389, 0, 0)$$

$$\mathbf{r}_2 = (-3.7694, 6.5289, 0)$$

$$\mathbf{r}_3 = (0, 0, 18.1)$$

Celdas que contienen nueve átomos de Boro y de Nitrógeno, por capa, serían dieciocho átomos de cada tipo por celda y treinta y dos átomos en total, esto representa tres celdas unitarias de hBN. Cada capa está ubicada en la dirección $\mathbf{r}_3$ que podríamos relacionar con el eje z o la altura de las capas en la celda unitaria, encontramos la primera capa a la altura $\mathbf{r} = (0, 0, 0.4144)$ y la segunda en $\mathbf{r} = (0, 0, 0.5855)$ la separación entre estas es $-3.0992\text{\AA}$.

Desplazaremos la capa superior en dirección de la diferencia $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ es dividida en tres, para desplazarnos finalmente una sola celda unitaria de hBN. Escogemos la dirección $\mathbf{d}$ para trasladar la capa desde una configuración AB, pasando por configuraciones BA y AA hasta llegar a configurarse como AB nuevamente. Para ir desde la configuración AB hasta BA la capa se desplaza un tercio de el vector $\mathbf{d}$, al igual que para ir desde BA hasta AA.3.2.

$$\mathbf{d} = (-3.7694, 2.1763, 0) \quad (3.1)$$

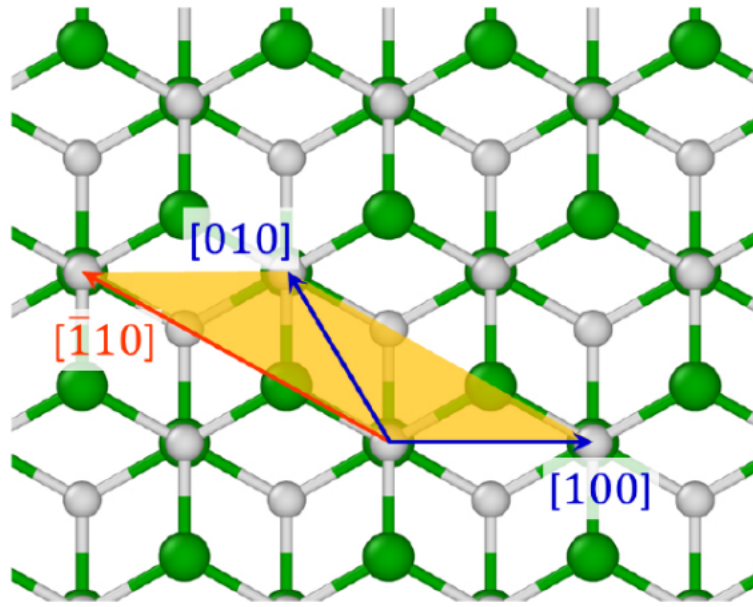


Figura 3.2: Representación del vector de traslación a partir de la configuración AB, en rojo el vector de desplazamiento y en azul los vectores de la celda. Figura extraída de [5].

Desplazaremos la capa superior una fracción del vector $\mathbf{d}$, en cada punto realizaremos la traslación para la capa superior en $\frac{\mathbf{d}}{15}$, esta transformación será aplicada para celdas de bicapa hBN sin modificaciones y también bicapas sometidas a campos eléctricos e imperfecciones.

3.2. Caracterización de hBN bicapa sin defectos

Lo primero que debimos realizar fue la caracterización de la bicapa de hBN buscando reproducir los recientes resultados publicados para multicapas de hBN sin defectos [5].

Para los cálculos hemos utilizado en las zonas de Brillouin $12 \times 12 \times 1$ y $24 \times 24 \times 1$ k-points usando el esquema Monkhorst-pack para los cálculos de relajación en el caso de los sitios referenciales de apilamientos AB, BA y AA, mientras que para las imágenes estructurales intermedias hemos realizado cálculos estáticos, respectivamente.

La figura 3.3 (a) muestra el mapa de cambio de energía respecto de la energía del apilamiento AB cuando nos desplazamos a lo largo del camino que va de AB hacia BA y luego a AA hasta llegar de nuevo al apilamiento AB siguiendo el vector $[110]$ en la Figura 3.2. Vemos que dichos AB y BA entregan además los valores más relevantes de polarización fuera del plano (cero en el plano por simetría), formando un semi-loop desde valores positivos hacia negativos, los cuales pueden entenderse en términos de la distribución de

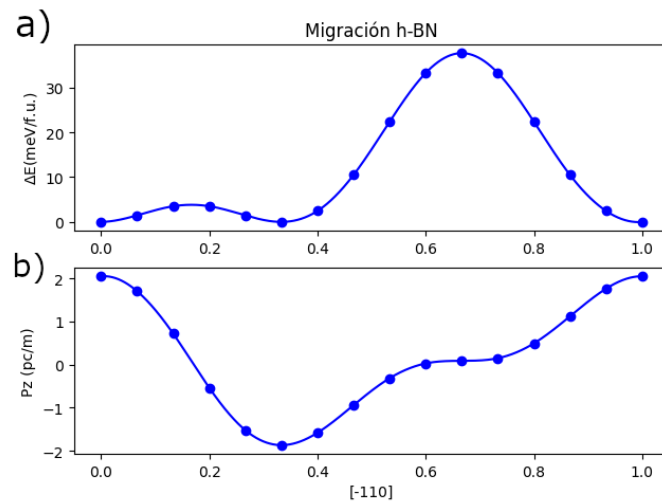


Figura 3.3: Interpolación de la variación de la energía y polarización en la migración de la capa superior de una bicapa hBN. Gráfico reproducido de [5].

Densidad de carga volumétrica			
E	AB	BA	AA
-0.4			
0			
0.4			

Tabla 3.1: Densidad electrónica de hBN bicapa sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa sin ser sometida a campo eléctrico ($E=0$)

carga al mirar la fila del medio de la Tabla 3.1.

La configuración AA resulta tener la mayor energía (cargas más cercanas), lo cual se

entiende al ver su distribución de carga, con apilamientos de carga verticales e idénticos en cada sitio ocupado y con ausencia de distribución de carga dentro de los hexágonos. Esto por supuesto lleva a una polarización nula pues se restan verticalmente en cada sitio atómico al estar polarizados de manera opuesta en cada capa.

En la tabla 3.1 se muestra como cambia la densidad de carga al aplicar campo eléctrico al bicapa de hBN prístino. En este último caso el campo eléctrico redistribuye la carga favoreciendo una transferencia hacia los iones de B, lo cual incrementa el valor absoluto de la polarización perpendicular al plano (el campo es perpendicular a las capas) a medida que aumenta el campo eléctrico.

3.3. Defectos considerados en esta tesis

En las siguientes secciones mostraremos los resultados para el cambio de energía y polarización eléctrica al trasladar una de las capas de hBN con defectos puntuales, al igual que se realizó con la bicapa hBN sin defectos. Estas imperfecciones son específicamente anti sitios en Boro y Nitrogeno, también se estudiarán vacancias en las mismas ubicaciones. Compararemos los resultados con la bicapa de hBN prístino para analizar los efectos de los defectos. Aplicaremos campos eléctricos, buscaremos cambios en las propiedades del material y relaciones entre las propiedades del sistema sometido a campos eléctricos e imperfecciones.

3.3.1. Antisitio en B

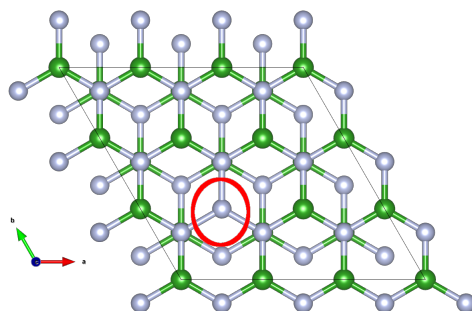


Figura 3.4: Celda unitaria hBN bicapa antisitio en B.

Reemplazando un átomo de Boro por uno de Nitrógeno obtenemos el llamado antisitio B. Las consecuencias más notorias de este reemplazo al mirar la Figura 3.5 desde el punto

de vista energético, es que hemos roto la degeneración entre los estados AB y BA, creando un estado metaestable en BA, y además hemos logrado disminuir la gran barrera de energía que tenemos al migrar de BA a AA. Esto principalmente debido a la influencia de esos dos electrones extras que trae consigo el Nitrógeno, que localmente en BA introducen una mayor repulsión de Coulomb entre dos N. En el caso de AA, la energía ha disminuido parcialmente porque hemos estadísticamente introducido un apilamiento BA donde antes había solo apilamientos AA, pero BA representa una menor interacción Coulombiana, por lo que esperamos que baje la energía.

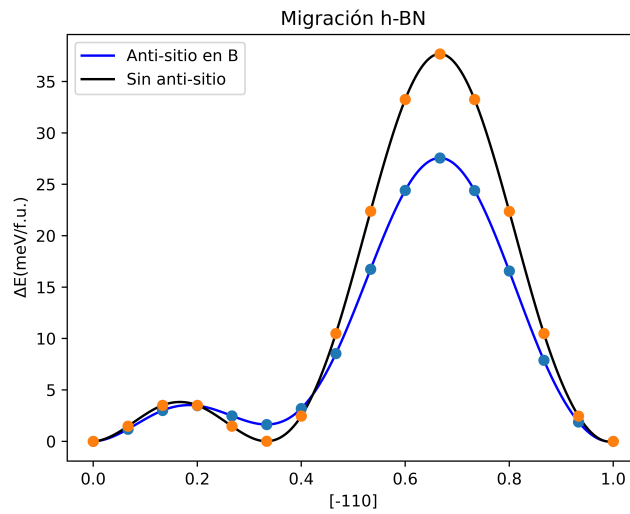


Figura 3.5: Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con un antisitio en B y original.

3.3.1.1. Antisitio B: campo eléctrico

Por otro lado, al aplicar campo eléctrico como podemos ver en la Figura 3.6, el estado en BA modula su energía recuperando lo que sucede con hBN sin defecto para campos positivos, aumentando la energía para campos negativos, haciendo este apilamiento menos estable.

3.3.1.2. Antisitio B: polarización eléctrica

En términos de la polarización eléctrica, vemos en la Figura 3.7 que de manera general el antisitio B genera una respuesta eléctrica ligeramente mayor para campos negativos entre

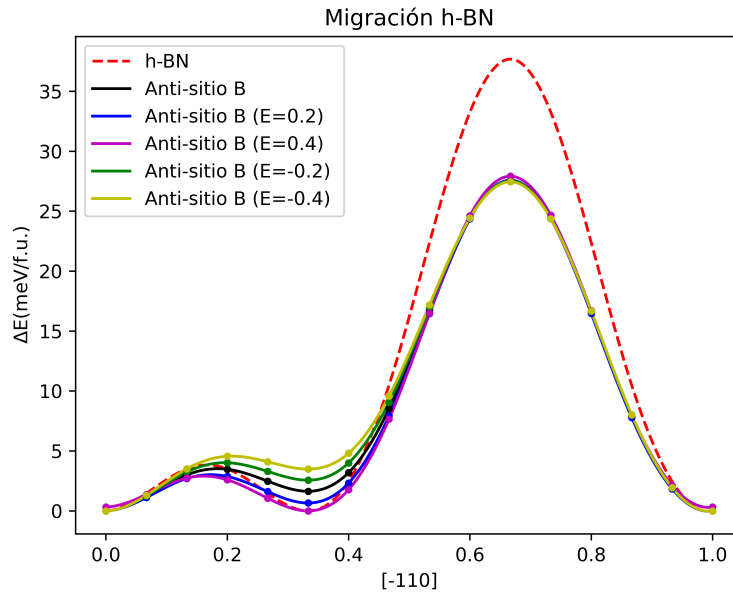


Figura 3.6: Bicapa hBN con vacancia en N sometida a campos eléctricos de magnitud E de 0.4, 0.2, -0.2 y -0.4 eV/Å.

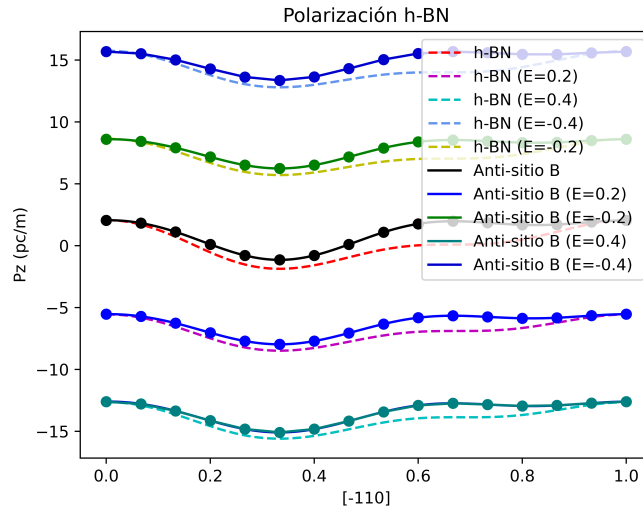


Figura 3.7: Polarización eléctrica bicapa de hBN con y sin campos eléctricos.

BA y AA, y ligeramente menor para campos positivos entre BA y AA. La migración entre AB y BA, resulta ser menos sensible al efecto del campo eléctrico. Cuando me acerco a una configuración del tipo AA, es más sensible el sistema respecto de aquel sin antisitio, a una interacción con el campo eléctrico. Esto probablemente debido el gran costo energético

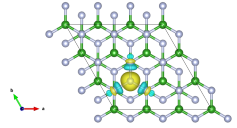
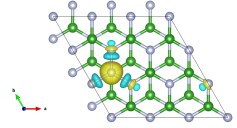
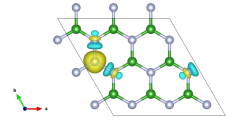
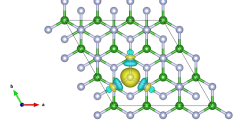
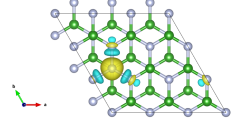
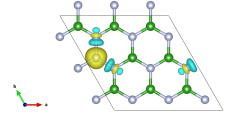
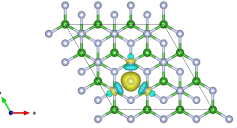
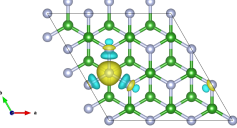
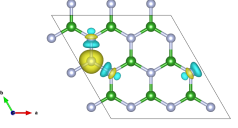
Densidad de carga volumétrica hBN bicapa con antisitio en B			
E	AB	BA	AA
-0.4			
0			
0.4			

Tabla 3.2: Densidad electrónica de hBN bicapa con antisitio en B sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa hBN prístino sin ser sometida a campos eléctricos. ($E=0$)

del tipo Coulombiano para un apilamiento AA, en donde con un antisitio B, tenemos una redistribución de carga (exceso de electrones) que para BA y AB queda localizada sobre el centro de un hexágono.

En la tabla 3.2 se muestra como cambia la densidad de cargas al aplicar campos eléctricos a una bicapa de hBN con antisitio en B, respecto a la bicapa hBN prístino. Notar como campos eléctricos positivos presentan una distribución muy parecida al campo eléctrico negativo.

3.3.2. Antisitio en N

Las consecuencias de reemplazar un átomo de Nitrógeno por uno de Boro son visibles en la Figura 3.9, desde el punto de vista energético, hemos roto la degeneración entre los estados AB y BA, pero esta vez creamos un estado metaestable en BA y de la misma manera que con el antisitio B, hemos logrado disminuir la barrera de energía que tenemos al migrar de BA a AA. Esto se debe a que existe una configuración AB en lo que antes solo eran estados AA, lo que disminuye la energía parcialmente.

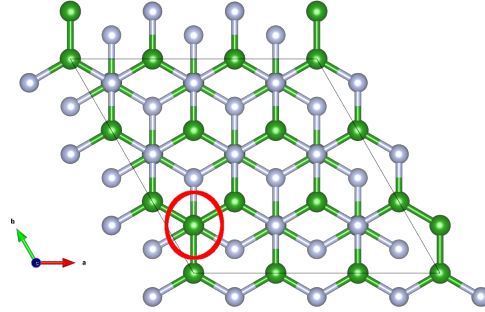


Figura 3.8: Celda unitaria hBN bicapa antisitio N, destacado con un círculo rojo.

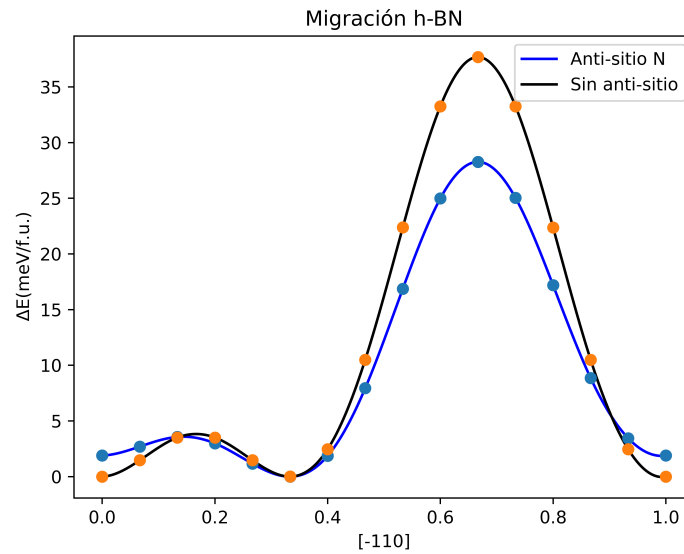


Figura 3.9: Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con un antisitio en B y original.

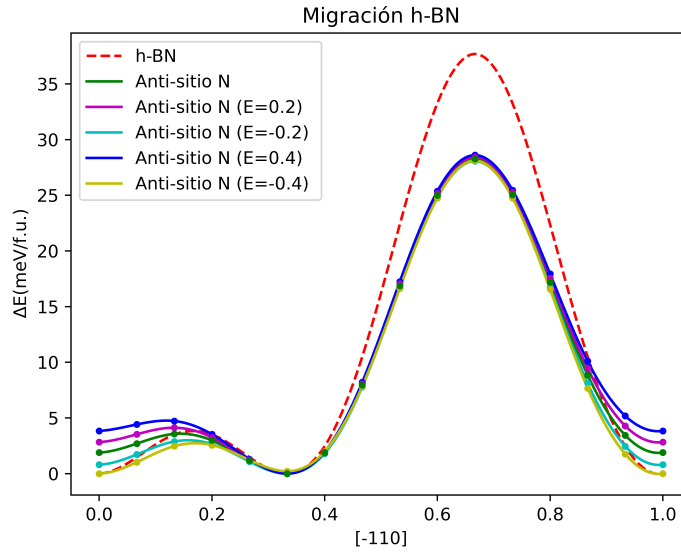


Figura 3.10: Bicapa hBN con antisitio en N sometida a campos eléctricos de magnitud E de 0.4, 0.2, -0.2 y -0.4 eV/Å.

3.3.2.1. Antisitio en N: campo eléctrico

Al someter la bicapa de hBN a un campo eléctrico, como muestra la Figura 3.10, AB modula su energía recuperando lo que sucede con hBN pero esta vez con campos negativos, haciendo este apilamiento menos estable.

3.3.2.2. Antisitio N: polarización eléctrica

Vemos en la Figura 3.11, que de manera general el antisitio N genera una respuesta eléctrica ligeramente mayor para campos eléctricos negativos entre los estados AB y AA. La migración es mas sensible a un campo eléctrico positivo que el antisitio B, muestra respuesta eléctrica en todos los estados intermedios. Probablemente, el estado metaestable generado en AB aumente la sensibilidad al campo eléctrico respecto al sistema sin antisitio. Campos negativos tendrán menos efecto sobre el antisitio N, en términos energéticos un campo negativo recupera lo que sucede en uno sin defectos, haciendo este apilamiento mas inestable.

En la tabla 3.3 se muestra como cambia la densidad de cargas al aplicar campos eléctricos a una bicapa de hBN con antisitio en N, respecto a la bicapa hBN prístino. Notar como campos eléctricos positivos presentan una distribución muy parecida al bicapa sometido a campo eléctrico negativo, lo que refleja la poca sensibilidad a los campos eléctricos.

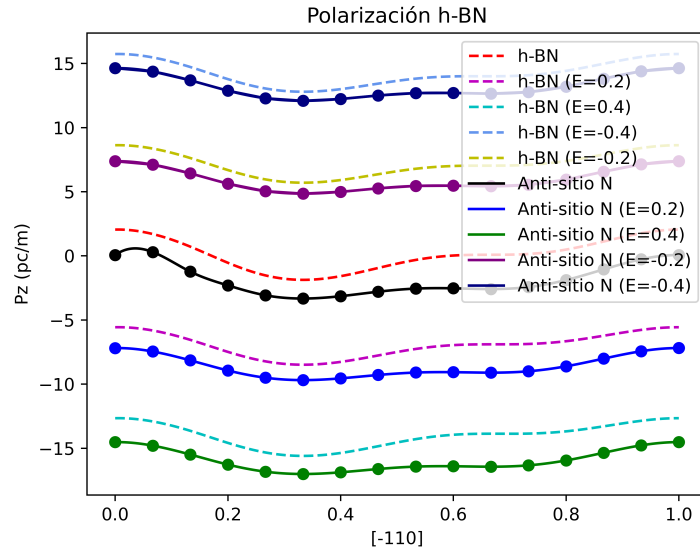


Figura 3.11: Polarización eléctrica bicapa de hBN antisitio en N con y sin campos eléctricos.

3.3.3. Vacancia en N

Al quitar un átomo de Nitrógeno, como se ve en la Figura 3.13, se rompe la degeneración entre los estados AB y BA como los defectos anteriores. Presenta una disminución en la barrera energética al migrar entre BA y AA. Esto debido a que al retirar un átomo de Nitrógeno, la repulsión que existía entre los átomos de nitrógeno en los estados AA es menor que el sistema sin defectos, dado que en la vacancia no existirá la repulsión que es propia de un estado AA. Como se ve en la Tabla 3.4, en general las cargas se redistribuyen generando una gran densidad de carga positiva sobre la vacancia N, esto quiere decir que el sistema perdió electrones localmente.

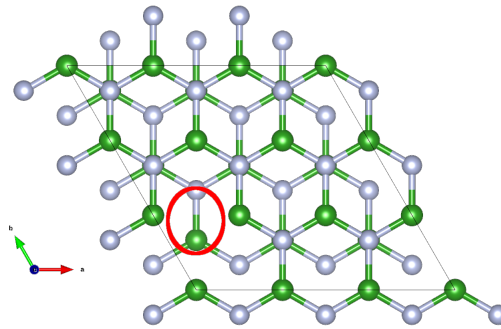


Figura 3.12: Celda unitaria hBN bicapa con vacancia en N, destacada con un círculo rojo.

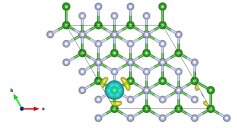
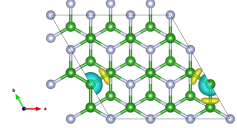
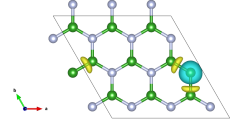
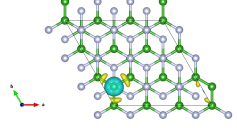
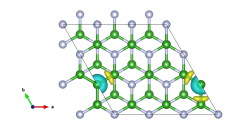
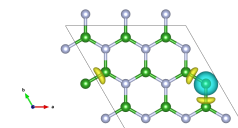
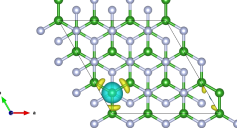
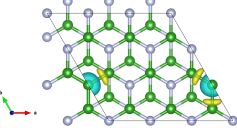
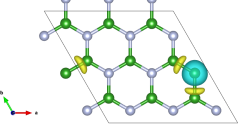
Densidad de carga volumétrica hBN bicapa con antisitio en N			
E	AB	BA	AA
-0.4			
0			
0.4			

Tabla 3.3: Densidad electrónica de hBN bicapa con antisitio en N sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa hBN pristino sin ser sometida a campos eléctricos. ($E=0$)

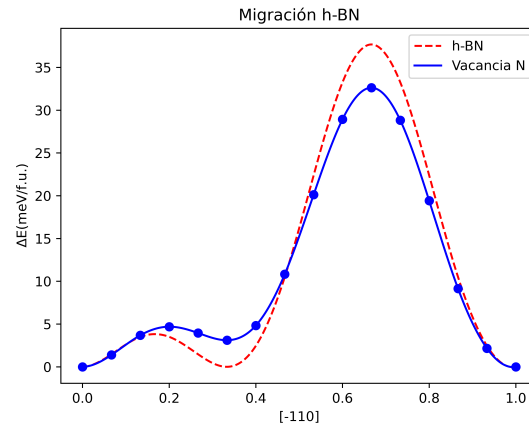


Figura 3.13: Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con una vacancia en N y original.

3.3.3.1. Vacancia en N: campo eléctrico

Al someter la bicapa con vacancia en N a un campo eléctrico como muestra la Figura 3.14, el estado BA modula su energía recuperando lo que sucede con el sistema sin defec-

tos al ser sometido a un campo positivo, aumentando la energía para campos negativos. Esto es similar a lo que pasa en el antisitio B donde se observa el mismo rompimiento en la degeneración, en el antisitio B es el campo positivo el que restaura lo que sucede con el sistema prístino, de la misma manera que la vacancia N.

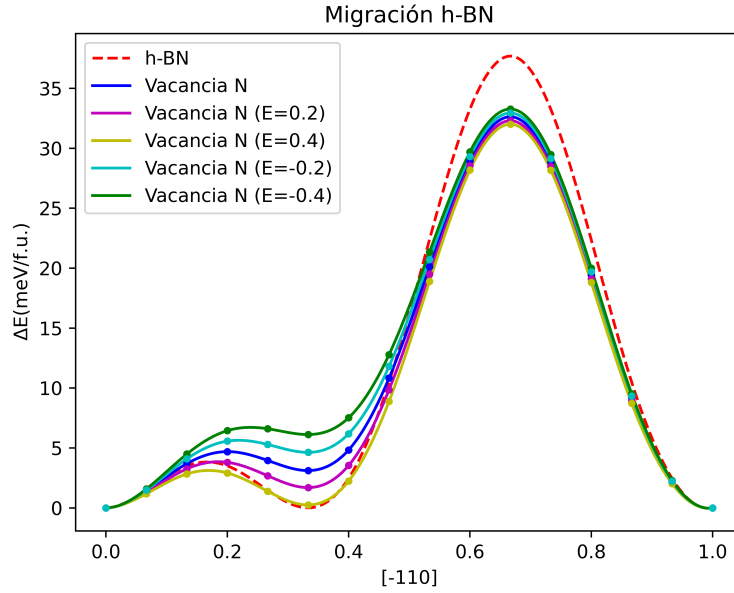


Figura 3.14: Bicapa hBN con vacancia en N sometida a campos eléctricos de magnitud E de 0.4, 0.2, -0.2 y -0.4 eV/Å.

3.3.3.2. Vacancia en N: polarización eléctrica

En términos de la polarización eléctrica, la Figura 3.15 de manera general muestra una respuesta eléctrica ligeramente mayor para campos negativos entre estados BA y AA. Esta respuesta es ligeramente mayor para un campo positivo entre los estados AB y BA. Esto puede ser debido a la falta de cargas negativas que pueden ser contrarrestada por un campo negativo. En la tabla 3.4

3.3.4. Vacancia en B

Al quitar un átomo de Boro como se ve en la Figura 3.16, notaremos como se rompe la degeneración de los estados AB y BA, Figura 3.17, presenta una disminución en la barrera para migrar entre BA y AA. Esto es debido a que retirar un átomo reduce la repulsión que existe en la configuración AA, generando atracción entre cargas positivas locales y cargas

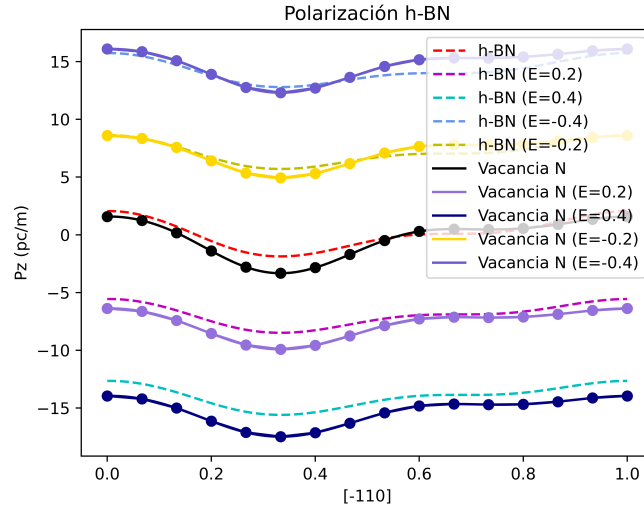


Figura 3.15: Polarización eléctrica bicapa de hBN antisitio en N con y sin campos eléctricos.

de la otra capa. Notar en la Tabla 3.5 como la vacancia genera una gran carga positiva en el lugar del átomo faltante, dejando pequeñas cargas en los átomos de nitrógeno mas próximos y cargas positivas en átomos de Boro de la celda. Esto puede deberse a los electrones de los átomos de Nitrógeno que rodean el antisitio, al quedar electrones de tres átomos sin interactuar se redistribuyen las cargas en respuesta a estas cargas negativas.

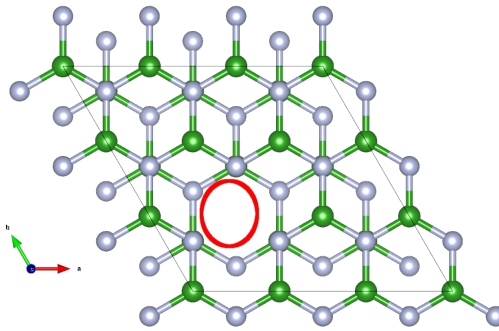


Figura 3.16: Bicapa hBN con vacancia en B, destacada con un círculo rojo.

Notar que la vacancia en B tiene un efecto similar al antisitio B aumentando la diferencia energía en la configuración BA, donde átomos distintos se enfrentan.

Densidad de carga volumétrica hBN bicapa con vacancia en N			
E	AB	BA	AA
-0.4			
0			
0.4			

Tabla 3.4: Densidad electrónica de hBN bicapa con vacancia en N sometido a campo eléctrico menos la de la bicapa hBN pristino sin ser sometida a campos eléctricos. ($E=0$)

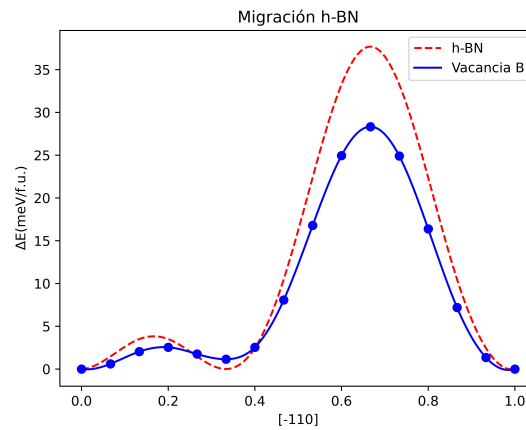


Figura 3.17: Interpolación de la diferencia entre la energía menor con cada uno de los puntos calculados del desplazamiento, curvas para bicapa hBN con una vacancia en N y original.

3.3.4.1. Vacancia en B: campo eléctrico

Al someter la bicapa con vacancia en B a un campo eléctrico como muestra la Figura 3.14, el estado BA modula su energía llegando a estar muy cerca del sistema sin defectos. Las curvas presentan diferencias entre los estados AB y BA. Aunque la barrera energética

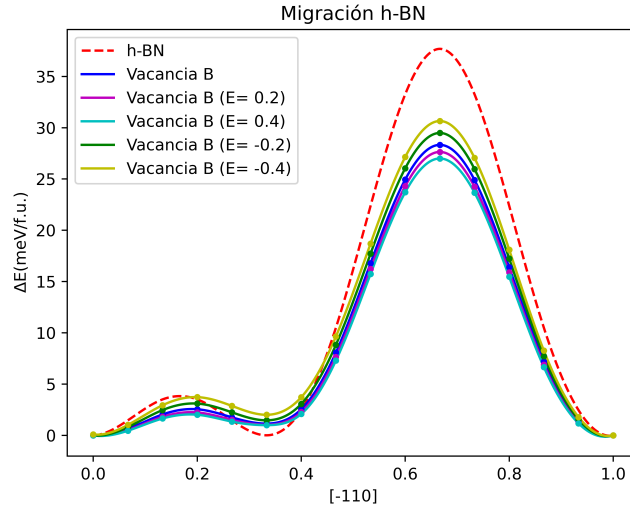


Figura 3.18: Vacancia en B: polarización eléctrica

que presenta el desplazamiento entre BA y AA disminuye, es posible aumentar esta barrera con un campo negativo y se puede reducir con un campo positivo. Solo el estado AB parece mostrar un estado estable para la vacancia con y sin campo.

3.3.4.2. Vacancia en B: polarización eléctrica

En este caso no se presenta un estudio de la polarización eléctrica. La razón es que el sistema presenta un carácter conductor y en nuestro caso la Teoría Moderna de la Polarización está siendo aplicada dentro del contexto donde no haya apantallamiento debido a electrones de conducción, es decir, dentro del contexto de sistemas aislantes o semiconductores. La vacancia de B permite que se cierre el band-gap al permitir un exceso de electrones libres que no están localizados formando enlaces en la capa.

En la tabla 3.5 se muestra cómo cambia la densidad de cargas al aplicar campos eléctricos a una bicapa de hBN con vacancia en B, respecto a la bicapa hBN prístino. Notar cómo campos eléctricos positivos presentan una distribución muy parecida al campo eléctrico negativo. En este caso se aprecia que el núcleo llega a tener una gran carga positiva con pequeñas zonas con cargas negativas en los enlaces, esto podría explicar el equilibrio que permite que este sistema no esté polarizado.

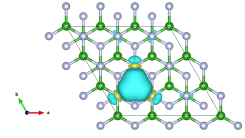
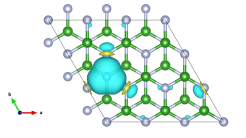
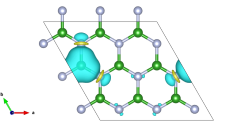
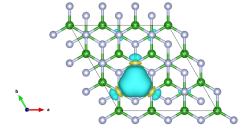
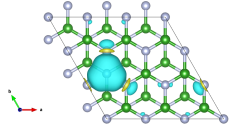
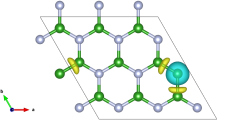
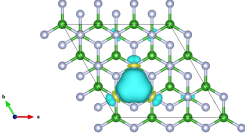
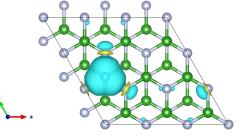
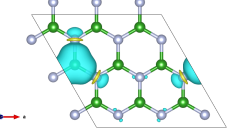
Densidad de carga volumétrica hBN bicapa con vacancia en B			
E	AB	BA	AA
-0.4			
0			
0.4			

Tabla 3.5: Densidad electrónica de hBN bicapa con vacancia en B sometido a campos eléctricos menos la de la bicapa hBN prístino sin ser sometida a campo eléctrico. ($E=0$)

3.4. Conclusiones

Bicapas de hBN con defectos pueden simular el efecto de un campo eléctrico según su apilamiento, esto podría servir para acondicionar sistemas o reducir el requerimiento energético en procesos nanoscópicos. Permite reducir la cantidad de energía que se aplica en forma campos eléctricos.

Podemos encontrar y producir estados mas estables sometiendo distintos apilamientos de bicapa hBN a campos eléctricos, podemos corregir estructuras con defectos o podemos encontrarlos examinando como se comportan las bicapas al ser sometidas al campo eléctrico.

Es posible cambiar la dirección y magnitud de la polarización espontánea, escogiendo el campo eléctrico y defecto adecuadamente.

Los estudios presentados en esta tesis muestran que la formación de defectos puntuales puede ser ventajoso en la twistrónica y nuevos materiales 2D, donde los defectos no solo nos permiten modular el efecto ferroeléctrico sino que se presentan como un nicho de posibles nuevos fenómenos cuánticos y físico-químicos.

El estudio de defectos usando física de primeros principios y de muchos cuerpos es fundamental para la ciencia de materiales y la física de materia condensada. Estudio de un pequeño espacio de configuraciones de alta simetría pueden luego ser usados como, por ejemplo, vectores en modelos de Machine Learning y Redes Neuronales que busquen sintetizar computacionalmente nuevos materiales, que incluso sean estables bajo relajaciones más complejas. Este estudio mezcla la física de muchos cuerpos, la química-cuántica en la materia condensada, la computación y la ciencia del manejo de datos y se presenta como un gran reto emocionante para un estudiante que ingresa al mundo de la investigación al más alto nivel.

3.5. Perspectivas

La caracterización del hBN bicapa con múltiples defectos nos permite hacernos una idea de como se comporta el material en la realidad. Los cálculos realizados de manera estática no consideran las fuerzas que ejercen los átomos entre si al dejar que avance el tiempo, por lo que no tenemos una idea de como puede llegar a ser el material relajado (el sistema llega a equilibrio mecánico). Esta investigación propone llegar a caracterizar la bicapa con defectos considerando su dependencia temporal, lo que nos permitirá saber cual de los estados es estable mecánicamente y puede mantener sus propiedades en el tiempo.

Una investigación completa de variedad de antisitios y vancancias, para dos y tres capas, con y sin campo eléctrico y para un conjunto pertinente de ángulos de rotación esta siendo preparada por el grupo de simulaciones, de la cual hago parte como co-autor, y en dicha investigación responderemos prontamente muchas de las preguntas que la aproximación estática no puede responder pero además, mostraremos qué efectos acá presentados sí parecen ser robustos a la relajación estructural o a la migración elastica entre diferentes apilamientos.

Esta en mis perspectivas poder completar este trabajo, publicarlo, y utilizar esta oportunidad para continuar con mi carrera y postgrados en esta bonita área de la física que mezcla todas estas herramientas (mecánica cuántica, física computacional, la tabla periodica, estadística, manejo de datos, experimentos) que he ido aprendiendo y he utilizado para intentar desvelar la naturaleza de esta bicapa de hBN.

Capítulo 4

Aprendice A

4.1. Plataformas computacionales

Para llegar a obtener resultados aplicables en materiales nanoscópicos con la precisión que es requerida en la actualidad hay que realizar cálculos que solo son posibles con la ayuda de computadoras.

Llegar a simular una capa de grafeno o hBN se hace posible gracias a las plataformas que se han desarrollado especializadas en materiales, esta investigación se desenvuelve modelando estos sistemas con Vienna Ab Initio Simulation Package, como dice su nombre es un paquete computacional, desarrollado en Python, que permite realizar simulaciones basadas en métodos Ab Initio. Procesar los datos obtenidos al simular en VASP requiere múltiples herramientas que se han desarrollado de la mano de las plataformas especializadas en la producción de este tipo de datos.

4.1.1. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Vienna Ab initio Simulation Package es un programa computacional para modelar materiales a escala atómica. VASP computa una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger, utilizando DFT, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham 2 o con la aproximación de Hartree-Fock, resolviendo las ecuaciones de Roothaan. Funcionales híbridos que mezclan la aproximación Hartree-Fock con DFT que se complementan muy bien. Métodos de las funciones de Green y teoría de perturbaciones de varios cuerpos están disponibles en VASP. Las cantidades centrales en VASP, como orbitales de un electrón, densidad de carga electrónica y potencial local son expresados en sets básicos de ondas planas. Para determinar los estados base electrónicos, VASP usa técnicas de diagonaliza-

ción iterativas muy eficientes.

Algunas de las aplicaciones de VASP son funcionales, relajación de estructuras, dinámica molecular, magnetismo, métodos de función de Green, teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, primeras derivadas, respuesta lineal a desplazamientos iónicos, respuesta lineal a campos eléctricos, propiedades ópticas y fases de Berry. [16].

4.1.2. Pymatgen

Python Materials Genomics (Pymatgen) es una robusta librería para el análisis de materiales. Algunas de las principales características de esta plataforma son.

- 1) Clases altamente flexibles para representar elementos, sitios, moléculas o objetos de estructura.
- 2) Soporte extensivo para input y output, incluyendo VASP.
- 3) Poderosas herramientas de análisis, incluyendo generación de diagramas de fase, diagramas Pourbaix, análisis de difusión, reacciones, etc.
- 4) Análisis de estructura electrónica, como densidad de estados y estructuras de bandas.
- 5) Integración con Materials Project REST API, Crystallography Open Database y otras fuentes externas.

[17]

4.1.3. Materials Project

Materials Project es un esfuerzo multi-institucional para computar las propiedades de todos los materiales inorgánicos y proveer datos asociados con análisis algorítmicos para cada investigación libre de costo. La última meta de la iniciativa es reducir drásticamente el tiempo necesario para inventar nuevos materiales, enfocándose en costosas investigaciones que requieren mucho tiempo con compuestos que se muestran mas prometedores computacionalmente.

[18]

4.2. VASP

Para someter cálculos en VASP hay que especificar cada uno de los elementos del sistema, la posición de los átomos, medidas de las celdas, entre múltiples características del sistema que podrían modificar las propiedades del material que estamos simulando. Cada

uno de los parametros será indicado en archivos de texto que contendrán información sobre la tarea que se realizará en VASP que debe ser llamado INCAR, otro archivo contendrá la posición de cada átomo llamado POSCAR, otro archivo indicará las zonas de Brillouin del sistema KPOINTS y el ultimo archivo tendrá información sobre el potencial que tiene cada átomo presente en el sistema POTCAR.

INCAR: Contiene parámetros de los cambios que sufrirá el sistema, es el conductor del cálculo. Puede realizar cambios en la posición de los átomos, la cantidad de cargas, campos eléctricos externos, especificar si el sistema será relajado o los cálculos se realizarán de manera estática entre multiples funciones que incluye el paquete de simulación. VASP es capaz de obtener resultados como densidades de cargas, energía total del sistema, magnetización, polarización y en general resultados de DFT bajo las condiciones que indicamos en este archivo. Podemos encontrar los resultados de los cálculos en el archivo de salida OUTCAR, que contiene especificaciones de cada uno de los pasos e información resumida, tambien encontraremos resultados en el archivo vasprun.xml que reúne todos los cálculos. Hay archivos que contendrán información específica del sistema con las condiciones indicadas, por ejemplo el archivo CHGCAR contendrá las densidades de carga, que pueden ser visualizadas usando VESTA. Tambien podemos obtener una nueva versión del POSCAR actualizado bajo condiciones del INCAR en el archivo CONTCAR. Un archivo INCAR para un cálculo estático como los que se realizaron en este trabajo se ve en la Figura 4.1

POSCAR: Indica la posición de las celdas unitarias, su tamaño y la base de átomos que la compone. Es el archivo encargado de orientar la geometría del sistema, especifica forma y los átomos que lo componen. Materials Project es una plataforma que nos entrega de manera libre la representación de las estructuras tienen formato POSCAR, esto permite poder visualizar gráficamente en el software como VESTA.

POTCAR: Es el archivo mas complejo que se requiere para calcular en VASP, es el detalle del pseudo-potencial atómico, está formulado con teoría que incluye soluciones para cada especie, especificando los niveles electrónicos y nucleares. Este documento es de carácter privado y se puede obtener por medio de una licencia.

KPOINTS: Especifica la zona de Brillouin en la que se realizarán los cálculos, tiene la forma como muestra la figura 4.3

```
ALGO = Fast

EDIFF = 0.00001 # from paper
#EDIFFG = -0.005 # from paper
ENCUT = 520 # paper uses 400

IBRION = -1 # static
ISIF = 2 # only ions

ISMEAR = -5
ISPIN = 2
LASPH = True
LORBIT = 11
LREAL = Auto
LWAVE = False
MAGMOM = 36*0.0001
NELM = 100
NSW = 0
PREC = Accurate
SIGMA = 0.05
LCHARG = .TRUE.

IVDW = 1 #DFT-D2 method of Grimme (available as of VASP.5.2.11)

#NPAR = 8
#NSIM = 1

EMIN = -10
EMAX = 10
NEDOS = 2000

LCALCPOL = .TRUE.
DIPOL = 0 0 0
```

Figura 4.1: Captura de pantalla INCAR cálculos estáticos

4.3. VESTA

Poder visualizar las estructuras cristalinas antes de calcular sus propiedades es clave para asegurarnos de conseguir los resultados correctos.

VESTA es un software que nos permite ver estructuras cristalinas en 3D y modificarlas. Gracias a su gran compatibilidad podemos utilizar archivos de múltiples plataformas y obtener sus versiones modificadas de manera grafica. Es muy útil para calcular esta nueva estructura en el software que utilicé el usuario, en este caso VASP es compatible.

Tras una instalación bastante intuitiva podremos acceder a la ventana principal de VASP. Se arrastrará un archivo compatible, en este caso un POSCAR, sobre la ventana principal (o bien se puede ir a File-Open) y se podrá ver la estructura, donde se podrán apreciar representaciones de los átomos y los enlaces entre ellos.

Las estructuras base suelen ser celdas unitarias y conseguirlas es facil, existe un proyecto que se encarga de recopilar las propiedades de los materiales llamado Materials Project, su página oficial explica que intentan evitar el proceso de adivinar las estructuras.

Materials Project es capaz de sugerir estructuras para cada átomo y basta dar un clic en

```

B18 N18
1.0
7.538940000 0.000000000 0.000000000
-3.769470000 6.528912000 0.000000000
0.000000000 0.000000000 18.100000000
B N
18 18
direct
0.000000000 0.000000000 0.585547000 B
0.000000000 0.333333000 0.585547000 B
0.000000000 0.666667000 0.585547000 B
0.333333000 0.000000000 0.585547000 B
0.333333000 0.333333000 0.585547000 B
0.333333000 0.666667000 0.585547000 B
0.666667000 0.000000000 0.585547000 B
0.666667000 0.333333000 0.585547000 B
0.666667000 0.666667000 0.585547000 B
0.111111000 0.222222000 0.414477000 B
0.111111000 0.555556000 0.414477000 B
0.111111000 0.888889000 0.414477000 B
0.444444000 0.222222000 0.414477000 B
0.444444000 0.555556000 0.414477000 B
0.444444000 0.888889000 0.414477000 B
0.777778000 0.222222000 0.414477000 B
0.777778000 0.555556000 0.414477000 B
0.777778000 0.888889000 0.414477000 B
0.111111000 0.222222000 0.585707000 N
0.111111000 0.555556000 0.585707000 N
0.111111000 0.888889000 0.585707000 N
0.444444000 0.222222000 0.585707000 N
0.444444000 0.555556000 0.585707000 N
0.444444000 0.888889000 0.585707000 N
0.777778000 0.222222000 0.585707000 N
0.777778000 0.555556000 0.585707000 N
0.777778000 0.888889000 0.585707000 N
0.222222000 0.111111000 0.414269000 N
0.222222000 0.444444000 0.414269000 N
0.222222000 0.777778000 0.414269000 N
0.555556000 0.111111000 0.414269000 N
0.555556000 0.444444000 0.414269000 N
0.555556000 0.777778000 0.414269000 N
0.888889000 0.111111000 0.414269000 N
0.888889000 0.444444000 0.414269000 N
0.888889000 0.777778000 0.414269000 N

```

Figura 4.2: Archivo de texto que contiene informacion de la posición de cada átomo de la celda

```
Monkhorst Pack
0
Gamma
24 24 1
0 0 0
```

Figura 4.3: Archivo de texto que contiene los k points de la estructura

algún símbolo de los elementos químicos para obtener una lista con las distintas nomenclaturas que se forman con dicho elemento. Podría ser problemático al empezar a hacer cálculos, no conocer la nomenclatura que se usa y no saber reconocer si estas estructuras provienen de alguna cristalización distinta a la que buscamos o podría no ser una celda primitiva, lo cual se verá reflejado en los resultados del cálculo. Obtener el archivo POSCAR y modificarlo de manera correcta para nuestra conveniencia no es trivial.

4.4. Pymatgen

Se utilizó esta plataforma de análisis de datos por la compatibilidad que tiene con nuestros archivos y la gran capacidad para modificar objetos, orientado específicamente a materiales. Para realizar el desplazamiento de la capa superior de hBN se crea un archivo con el nuevo POSCAR que incluirá el desplazamiento para cada átomo de forma automatizada, conservando el formato POSCAR. Al realizar estas operaciones es importante cuidar las coordenadas en que se trabajan y el formato de los archivos. Un ejemplo es la Figura 4.4

Se utilizó funciones que permiten extraer datos desde los archivos con resultados, específicamente se obtuvo la polarización eléctrica. El código se ve a continuación en la Figura 4.5

4.5. Graficar y evaluar datos

Para interpolar los puntos y graficar las interpolaciones se utiliza matplotlib, una librería de python para hacer gráficos y representaciones cuantitativas. Incluimos en un archivo python datos de cada uno de los cálculos, realizamos la interpolación y guardamos una "imagen.png", que contendrá el gráfico de la interpolación, los puntos y la leyenda. En este caso mostraremos el ejemplo de un gráfico de cambio de energía, el código se ve a continuación en la figura 4.6

```
from pymatgen.core import Lattice, Structure, Molecule #Importar paquetes

pwd #revisar direccion

cd Documentos/hbn/AB_15_relax #ir a la direccion de los archivos

structure = Structure.from_file("POSCAR") #define POSCAR como structure

dd= 15/15 #definicion, cantidad de pasos

a = (7.53894, 0.0, 0.0) #primer vector de la celda
b = (-3.76947, 6.528912, 0.0) #segundo vector de la celda
cx = (b[0] - a[0])*dd/3 #componente x de nuevo vector
cy = (b[1] - a[1])*dd/3 #componente y de nuevo vector
cz = 0 #componente z de nuevo vector
c = (cx,cy,cz) #nuevo vector
c

la=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,18,19,20,21,22,23,24,25,26] #lista con posiciones de los átomos a migrar, capa de arriba

s = structure.cart_coords #define structure en coordenadas cartesianas
s

structure.translate_sites(la,c, False, True) #traslada las posiciones "la" una cantidad "c"
structure

structure.to("POSCAR2",fmt="POSCAR") #escribe el nuevo archivo POSCAR
```

Figura 4.4: Código utilizado para generar las estructuras trasladadas

```

from pymatgen.analysis.ferroelectricity.polarization import Polarization, zval_dict_from_potcar
from pymatgen.io.vasp.outputs import Outcar, Vasprun
from pymatgen.io.vasp.inputs import Potcar, Poscar
from pymatgen.analysis.eos import np

def get_centered_pol(pol_ion, pol_elec, pol_q, struct, units='pC/m'):
    vol = struct.lattice.volume
    c = struct.lattice.c
    area = vol/c
    if units == "Cx1e-12/m" or units == "pC/m":
        units = 1.60217646e-19 / area / 1e-10 / 1e-12
    elif units == "C/m":
        units = 1.60217646e-19 / area / 1e-10
    elif units == "e/A":
        units = 1.0 / area
    units *= -1

    pol_temp = np.array([0.,0.,0.])
    for i in range(3):
        pol_temp[i] = (pol_ion+pol_elec)[i] % pol_q[i]
        if pol_temp[i] >= pol_q[i]/2:
            pol_temp[i] -= pol_q[i]
        elif pol_temp[i] <= -pol_q[i]/2:
            pol_temp[i] += pol_q[i]

    return(pol_temp*units)

# -----
# Aqui hay que implementar la lectura de la estructura (struct) y outcar (out)
# -----
from pymatgen.io.vasp.outputs import Outcar
from pymatgen.core import Structure
struct = Structure.from_file("POSCAR")
out = Outcar("OUTCAR")

pol = Polarization.from_outcars_and_structures(structures=[struct], outcars=[out], calc_ionic_from_zval=True)

pol_q = pol.get_lattice_quanta(convert_to_muC_per_cm2=False)[0]
pol_elec, pol_ion = pol.get_pelecs_and_pions(convert_to_muC_per_cm2=False)
pol_elec, pol_ion = (pol_elec[0], pol_ion[0])
pol_center = get_centered_pol(pol_ion, pol_elec, pol_q, struct, units='pC/m')

# dirección z de la polarización
print(pol_center[2])

```

Figura 4.5: Código utilizado para obtener polarización desde archivo vasprun.xml que entrega vasp

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import math as mt
from scipy.interpolate import interp1d          ## librerias necesarias

#####
#####h-BN#####
#####

x00 = [0, 1/15,2/15, 3/15, 4/15, 5/15, 6/15, 7/15, 8/15, 9/15, 10/15, 11/15, 12/15, 13/15, 14/15, 15/15]          #posicion en x
y00= [0, 1.470112222, 3.50773, 3.509860556, 1.472126111, 0.008201667, 2.461611667, 10.495143333, 22.379361667, 33.259796111, 37.688273889, 33.257461111, 22.378764444, 10.
2.457076667, 0.000007222]          #valor de cambio de energía

#####
#####INTERPOLAR#####
#####

Yt00= interp1d(x00,y00, 'cubic')          ## Funcion interpolar cambios de energía
xnw00 = np.arange(0, 1, 0.00001)          ## Arreglo con la cantidad de pasos evaluados en la interpolación
ynw00 = Yt00(xnw00)          ## definir funcion de interpolación
#####
#####PLOT#####
#####
plt.plot(xnw00, ynw00,'r',label = "h-BN")          # graficar los datos interpolados
plt.title("Migración h-BN")          # título del gráfico
plt.xlabel("[-110]")          #etiqueta del eje x
plt.ylabel("$\Delta E$(meV/f.u.)")          #etiqueta del eje y
plt.legend()          #mostrar leyenda
plt.savefig("migracion_hBN", dpi= 720 )          #guardar imagen

```

Figura 4.6: Código utilizado para graficar la diferencia en la energía en la migración

Bibliografía

- [1] Janne Nevalaita y Pekka Koskinen. “Atlas for the properties of elemental two-dimensional metals”. En: *Physical Review B* 97.3 (2018), pág. 035411.
- [2] Haider I Rasool, Colin Ophus y Alex Zettl. “Atomic defects in two dimensional materials”. En: *Advanced materials* 27.38 (2015), págs. 5771-5777.
- [3] K S Novoselov et al. “2D materials and van der Waals heterostructures”. En: *Science* 353.6298 (2016), aac9439.
- [4] S. H. Simon. *Simon, S. H. (2013). The Oxford solid state basics*. OUP Oxford., 2013.
- [5] Emilio A Cortés, Juan M Florez y Eric Suárez Morell. “Ferroelectric response to interlayer shifting and rotations in trilayer hexagonal Boron Nitride”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 173 (2023), pág. 111086.
- [6] Kailiang Zhang et al. “Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications”. En: *Journal of Materials Chemistry C* 5.46 (2017), págs. 11992-12022.
- [7] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. 2005.
- [8] Colin Wood y Debdeep Jena. *Polarization effects in semiconductors: from ab initio theory to device applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [9] Yuhuan Xu. *Ferroelectric materials and their applications*. Elsevier, 2013.
- [10] Angela B Shiflet y George W Shiflet. *Introduction to computational science: modeling and simulation for the sciences*. Princeton University Press, 2014.
- [11] Seeram Ramakrishna et al. “Materials informatics”. En: *Journal of Intelligent Manufacturing* 30 (2019), págs. 2307-2326.
- [12] Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.

-
- [13] Emilio Andrés Cortés Estay. “Efectos de vacancias de oxígeno en la polarización eléctrica de $\text{SrTiO}_3\delta$ sustituido con Co y Fe. Tesis Para Optar Al Grado De Magister en Ciencias Mención física”. En: (2020).
- [14] Nicola A. Spaldin. “A beginner’s guide to the modern theory of polarization”. En: *Journal of Solid State Chemistry* 195 (2012), págs. 2-10.
- [15] Andre Konstantin Geim. “Graphene: status and prospects”. En: *science* 324.5934 (2009), págs. 1530-1534.
- [16] VASP. <https://www.vasp.at/info/about/>. Accessed: 25-03-2023.
- [17] pymatgen. <https://pymatgen.org/#>. Accessed: 25-03-2023.
- [18] Materials Project. <https://materialsproject.org/about>. Accessed: 25-03-2023.