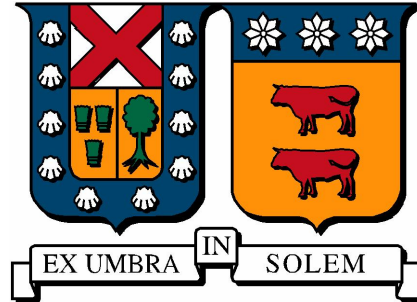


Universidad Técnica Federico Santa María

Departamento de Física



Exploring electron-electron interaction and magnetic phases in few layers of CrI_3

Tesis de grado presentada por

Diego Edmundo Lauer Zegarra

Para optar al grado de Magíster en Ciencias, mención Física

Dr. Eric Suárez Morell, Profesor Tutor

Dr. Jhon W. González, Profesor Co-Tutor

Valparaíso, Marzo 2024

Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Física

**Exploring electron-electron interaction and
magnetic phases in few layers of CrI₃**

Diego Edmundo Lauer Zegarra
para optar al grado de Magíster en Ciencias, mención Física.

Valparaíso, Marzo 2024

WOAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAHHHHHHHHHHH.

R2D2

El estudio de materiales bidimensionales (2D) ha traído sorprendentes resultados en el área de la física. La lista de posibles materiales 2D no deja de crecer y no está limitada por una sola capa atómica (grafeno, siliceno, fosforeno, entre otros), también incluye materiales con dos o más componentes formando planos atómicos fuertemente ligados (dicalcogenuros de metales de transición, haluros de metales de transición, . . .) [1, 2]. Recientemente se midieron las propiedades magnéticas en monocapas de la familia de los trihaluros de metales de transición, en específico, CrI_3 [3, 4]. Debido a efectos de repulsión y localización electrónica, la descripción apropiada de los orbitales 3d del Cr es compleja. En el marco de la teoría de la densidad funcional (DFT), el problema de localización se intenta solucionar principalmente de dos maneras; con funcionales híbridos (por ejemplo HSE06) que incorporan una parte del intercambio exacto de la teoría Hartree-Fock, o incluyendo un parámetro de repulsión electrónica Hubbard U . Por una parte, usar funcionales híbridos es computacionalmente costoso, y, por la otra parte, el término Hubbard U no es transferible y no puede ser determinado directamente.

En esta tesis, proponemos una forma diferente de obtener el valor de la corrección Hubbard U para las capas de CrI_3 . Ajustamos los valores de U en el cálculo de la densidad de estados de DFT con GGA+ U a aquellos obtenidos con el cálculo con el funcional híbrido HSE06. Obtenemos los mejores resultados al colocar una corrección

de Hubbard en los orbitales d de cromo ($U(\text{Cr}_{3d})= 3.5 \text{ eV}$) y los orbitales p de yodo ($U(\text{I}_{5p})= 2.0 \text{ eV}$). Aplicamos estos resultados para calcular el orden magnético en la monocapa y la bicapa de CrI_3 . Además encontramos que para la bicapa es necesario incluir una interacción van de Waals del tipo DF para predecir correctamente el orden magnético de las estructuras LT y HT del CrI_3

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido desarrollada bajo el apoyo técnico, económico y moral de las siguientes instituciones y personas, a las cuales estoy profundamente agradecido:

Dr. Jhon W. González, Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Física, *UTFSM*.

Dr. Eric Suárez, Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Física, *UTFSM*.

Dr. Andrés Ayuela, Centro de Física de Materiales – Materials Physics Center, *CFM-MPC*, Donostia International Physics Center, *DIPC*.

Universidad del País Vasco, *UPV/EHU*.

Proyecto del Dr. Jhon W. González, Fondecyt de iniciación N. 11190934.

Proyecto del Dr. Eric Suárez, ANID-FONDECYT N. 1221301.

... y por supuesto ... a mis amigos y familia.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	I
Agradecimientos	III
Índice general	VI
Índice de figuras	IX
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Materiales 2D	3
1.3. Triyoduro de Cromo, CrI ₃	8
2. Fundamentos Teóricos	11
2.1. Simulaciones	11
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	13
2.3. Funcional de Intercambio y Correlación	17
2.4. Interacción electrón-electrón	21
2.5. Implementación de DFT	23
2.6. Estado del arte	27
2.7. Metodología	32

3. Análisis y resultados	39
3.1. Análisis de convergencia	39
3.2. Resultados	42
3.3. Sin espín-órbita	46
3.4. Con espín-órbita	48
3.5. Cambios inducidos por $U_{Cr,I}$	52
3.6. CrI ₃ Bicapa	56
Conclusiones	61
Bibliografía	63
Apéndice	73

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Diferencia entre monocapa atómica de grafeno (a),(b) y monocapa molecular de sulfuro de molibdeno (MoS_2) (c),(d).	5
1.2. Material masivo (<i>bulk</i> de grafeno (a), multicapa de grafeno (b), Celda de heterojuntura bifacial (c).	7
1.3. Monocapa de CrI_3 vista superior (a), vista lateral (b). Esferas rojas representan yodo, esferas azules representan cromo.	8
1.4. Estructura de la bicapa de CrI_3 . (a)-(b) Apilamiento LT (<i>low-temperature</i>). (c)-(d) apilamiento HT (<i>high-temperature</i>). Esferas rojas representan yodo, esferas azules representan cromo.	9
2.1. Método iterativo para resolver las energías del sistema con el método de DFT.	17
2.2. Escalera al cielo de funcionales de intercambio y correlación [46]. Mientras más se sube la escalera, más complejo es el funcional y más precisión se obtiene.	19
2.3. Parte radial de la función de onda del átomo de cromo (a izquierda) e yodo (a derecha).	23

2.4. (a) Evolución de la energía de anisotropía magnética en función del acoplamiento espín-órbita en el yodo α_I , manteniendo el acoplamiento espín-órbita en el cromo con el valor real $\alpha_{Cr} = 1$. (b) Lo mismo, revirtiendo los roles de I y Cr. Estas curvas muestran la contribución dominante del acoplamiento espín-órbita del yodo a la MAE. Figura extraída de [61].	30
2.5. Muestra experimental de CrI_3 mostrando diferentes capas. Figura extraída de [3].	33
2.6. Posibles lugares de adsorción de átomos en la monocapa de CrI_3 [63].	33
2.7. Densidad de estados para materiales medio-metales, spin gapless semiconductor, metales y semiconductores. [63].	34
3.1. Gráfico de convergencia de la energía de corte. $\Delta E = (E - E_{550})/N$, donde E es la energía total, E_{550} es la energía total calculada con una energía de corte de 550 eV y N es la cantidad de átomos de la celda.	40
3.2. Gráfico de convergencia de los puntos K. $\Delta E = (E - E_{6 \times 6 \times 1})/N$, donde E es la energía total, $E_{6 \times 6 \times 1}$ es la energía total calculada con una malla de $6 \times 6 \times 1$ y N es la cantidad de átomos de la celda.	41
3.3. Gráfico de convergencia del smearing.	42
3.4. Ejemplos de diagramas de dispersión con diferentes valores de coeficiente de correlación. [77].	43
3.5. Factor de reescalado, Correlación de pearson para spin up, spin down y el promedio para el (a) átomo de cromo, (b) átomo de yodo.	44
3.6. Densidad de estados de la monocapa de CrI_3 con diferentes configuraciones. El funcional híbrido HSE06 es nuestra referencia, mostrada como una región sombreada. La densidad de estados DFT+U en bruto se representa con una línea punteada roja y la densidad de estados DFT+U escalada en energía se representa con una línea negra. En el panel (a), los resultados para $U_{Cr,I} = \{0.0, 0.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.78$), en (b) $U_{Cr,I} = \{3.5, 0.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.93$), y en (c) $U_{Cr,I} = \{3.5, 2.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.95$).	47

3.7.	Contribución por átomo a la densidad de estados para varios parámetros. La suma sobre los orbitales d del cromo (a, c, e) y la suma sobre los orbitales p del yodo (b, d, f). Para $U_{Cr,I} = \{0.0, 0.0\}$ en (a, b), para $U_{Cr,I} = \{3.5, 0.0\}$ en (c, d) y para $U_{Cr,I} = \{3.5, 2.0\}$ en (e, f). La región sombreada representa la misma proyección para el caso de HSE06.	49
3.8.	Densidad de Estados de CrI_3 con diferentes configuraciones de Hubbard U con acoplamiento spin-órbita. La escala de colores y la distribución del gráfico son similares a la Figura 3.6. En el panel (a), resultados para $U_{Cr,I} = \{0, 0\}$ ($\mathcal{P} = 0.84$), en el panel (b) para $U_{Cr,I} = \{3.5, 0.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.96$), y en el panel (c) para $U_{Cr,I} = \{3.5, 2.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.98$).	50
3.9.	Densidad de Estados por átomo de CrI_3 con diferentes configuraciones de Hubbard U con acoplamiento spin-órbita. La escala de colores y la distribución del gráfico son similares a la Figura 3.7.	51
10.	(a) Gráfico de fuerza y presión al variar la compresión de la monocapa de CrI_3 . (b) Densidades de estados calculadas con el funcional HSE06 y GGA+U para tres constantes de red distintas. Constante de red comprimida (línea roja continua), constante de red relajada (línea negra punteada) y constante de red dilatada (línea azul continua).	74

1.1. Motivación

Los nanomateriales, que se caracterizan por tener al menos una dimensión en el rango de los nanómetros (entre 1 y 100 nanómetros), han emergido como protagonistas en la investigación científica y tecnológica en los últimos años, gracias a sus propiedades singulares y a las múltiples aplicaciones que ofrecen. La síntesis y caracterización de estos materiales puede presentar desafíos ya que sus propiedades varían en función del tamaño, forma y composición. Por lo tanto, la física de simulaciones se ha convertido en una herramienta valiosa y, en algunos casos, en una alternativa a los métodos experimentales convencionales para estudiar nanomateriales.

Las simulaciones nos permiten explorar las propiedades de estos materiales a nivel atómico y molecular, analizando cómo se relacionan las propiedades emergentes con su estructura y composición. Además, ofrecen información detallada sobre las propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas y térmicas de los nanomateriales, aspectos que pueden ser difíciles de medir experimentalmente. En consecuencia, las simulaciones se han convertido en una herramienta esencial para el diseño y desarrollo de nanomateriales. Para que las simulaciones de nanomateriales tengan resultados que se asemejen a la vida real, es necesario ajustar cuidadosamente las configuraciones

de cada material. Esto incluye la obtención de una presentación precisa de las posiciones de los átomos y la densidad electrónica. La precisión en la configuración de las simulaciones es esencial, ya que puede determinar la diferencia entre una simulación precisa y otra que no lo sea.

La teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory - DFT*) es una de las herramientas computacionales más convenientes para la predicción de materiales. La predicción teórica de propiedades físicas medidas experimentalmente depende de la optimización de varios parámetros. Dentro de estos, el funcional juega un papel crucial, ya que se encarga de representar las interacciones de intercambio y otras interacciones relevantes en el sistema. Los funcionales que incorporan una parte exacta, combinando el intercambio exacto (*exchange*) de la teoría de Hartree–Fock con la energía de intercambio y correlación de otras fuentes empíricas (*ab-initio*), son especialmente efectivos. La desventaja de este enfoque es su alto costo computacional. Por esta razón, es común recurrir a otros funcionales más ligeros como la Aproximación de Densidad Local (*LDA*) o las Aproximaciones de Gradiente Generalizado (*GGA*). Aunque su precisión es aceptable en la mayoría de los casos, estos funcionales pueden presentar limitaciones significativas al tratar con materiales semiconductores o altamente correlacionados, donde fallan dramáticamente en la predicción de las propiedades electrónicas y otras propiedades [5, 6].

Una de las estrategias más aceptadas en la física teórica para abordar esta limitación es la inclusión del término Hubbard U (*DFT+U*), que modela la interacción electrón-electrón, ignorada en DFT. Esta aproximación permite capturar de manera adecuada la densidad electrónica, el magnetismo y las propiedades estructurales de los materiales semiconductores sin incurrir en un costo computacional excesivo. El objetivo de esta tesis es explorar el uso de la corrección de Hubbard U en un nanomaterial semiconductor de relevancia tecnológica, el triyoduro de cromo, CrI_3 , incluyendo la corrección Hubbard U en los niveles 3d del cromo e, inspirados por la literatura en óxidos, donde se aplica la corrección de Hubbard a los orbitales p del oxígeno, además incluimos la corrección Hubbard U en los niveles 5p del yodo.

1.2. Materiales 2D

El nanómetro es una unidad de medida que se puede entender pensando en el tamaño de cinco átomos de silicio ordenados en una línea. Esta distancia es un nanómetro. Dado esta nomenclatura se le llamó nanomateriales a los materiales que van desde 1 a 100 nanómetros. Feynman, en un conferencia del año 1959 titulada "*There's Plenty of Room at the Bottom*", explicó que las leyes de la naturaleza no limitan nuestra capacidad para trabajar a niveles atómicos y moleculares, sino que es la falta de equipo y técnicas adecuadas la que lo limita [7, 8]. Esta conferencia fue impartida solo una década después de la invención del transistor de unión y solo un año después de la implementación del primer circuito integrado, por lo que había un ambiente que motivaba el trabajo de miniaturizar la tecnología [7]. Dos décadas después, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer recibieron el premio nobel por su trabajo y diseño en el primer microscopio de efecto túnel (*STM*), capaz de visualizar átomos individuales [9]. Todos estos avances sembraron el concepto de lo que hoy es conocido como tecnología moderna. Hoy en día, la nanotecnología es usada de manera comercial en pinturas anti-rayas, cosméticos, remediación ambiental, revestimientos superficiales, productos electrónicos, equipamiento deportivo, sensores y dispositivos de almacenamiento de energía e información [10] y más están en desarrollo.

A menudo se asume que las propiedades de los materiales están determinadas únicamente por su composición atómica. Sin embargo, además de la composición, el tamaño y la dimensionalidad de los materiales desempeñan un papel crucial en la determinación de su comportamiento. Esto es sustancialmente cierto para algunos materiales cuando sus dimensiones se reducen a la escala nanométrica. Los nanomateriales se pueden clasificar basados en la cantidad de dimensiones que tienen. Los materiales 2D son materiales con estructura plana, llegando a estructuras con un grosor de pocos átomos. Los materiales 1D son líneas de átomos, como los nanotubos o nanohilos. Por último, los materiales 0D son moléculas o átomos confinados. Debido a diversos efectos asociados a la reducción de la dimensionalidad, las propiedades físicas de los materiales de cero, una y dos dimensiones pueden ser radicalmente

distintas entre sí.

Nuestro interés yace en los nanomateriales 2D, en específico, las monocapas. Las monocapas son estructuras bidimensionales compuestas por pocas capa de átomos dispuestos en una estructura regular, en contraste con los materiales tridimensionales que tienen múltiples capas atómicas, es decir, son los ladrillos que, apilados, constituyen el material de tamaño macro (3D). Un ejemplo fácil de entender es la de la resma de papel; esta está compuesta por múltiples papeles apilados, formando el material macro (*bulk*). Los materiales 2D pueden estar compuestos por una capa atómica o una capa molecular, dependiendo del tipo de átomo que lo constituya, Figura 1.1. Las monocapas generalmente se apilan formando multicapas que se mantienen juntas por fuerzas de van de Waals, es así como algunos materiales se unen para formar un material masivo. Esto puede cambiar las propiedades del material, como momento magnético y óptica. Los materiales 2D han atraído una atención significativa en el campo de la física desde la síntesis del grafeno en 2004 [11], un nanomaterial formado por redes hexagonales de carbono, la cual tiene un átomo de grosor. Estos materiales han atraído una gran popularidad dado sus increíbles propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, gran área superficial y efectos de confinamiento cuántico, teniendo un gran potencial para revolucionar la tecnología [12, 13]. Como resultado, el estudio de los nanomateriales se ha convertido en un campo interdisciplinario en rápido crecimiento que abarca la física, la química, la ciencia de materiales y la ingeniería. Sin embargo, aún quedan muchas preguntas por responder sobre la síntesis, caracterización, aplicaciones y propiedades de las monocapas.

Dentro de los métodos para sintetizar monocapas se incluyen la deposición física en fase de vapor (*PVD*), deposición química en fase de vapor (*CVD*), exfoliación mecánica y deposición electroquímica. La exfoliación mecánica se puede entender como el método en donde se entrega energía mecánica para romper el material bulk en pedazos más pequeños. El método más usado es el proceso de sonicado, en donde ondas de alta frecuencia pasan por una solución que contiene el material bulk. Es un método fácil, rápido y simple, con un costo muy bajo. Novoselov et al. logró sintetizar grafeno por exfoliación mecánica usando cinta adhesiva [11] para separar las capas

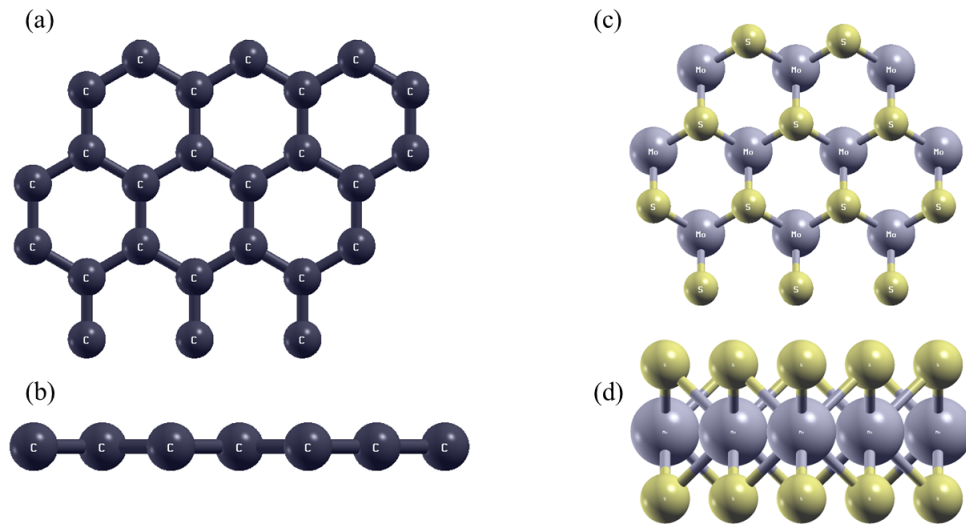


Figura 1.1: *Diferencia entre monocapa atómica de grafeno (a),(b) y monocapa molecular de sulfuro de molibdeno (MoS_2) (c),(d).*

de grafeno. La desventaja principal es que el número de capas no se puede controlar.

La deposición electroquímica consiste en sumergir los reactantes en un líquido en presencia de una corriente eléctrica o en presencia de calor [14, 15]. Este método es preferible sobre el método de exfoliación mecánica dado que se puede controlar el tamaño de la partícula. La desventaja es que este método produce menos producto final que la exfoliación mecánica, además, el resultante suele no ser prístino (es decir, tiene muchos defectos) y es muy difícil de escalarlo para la industria.

PVD y CVD son métodos muy similares en donde se deposita el material deseado sobre un sustrato obteniendo una o varias monocapas apiladas de alta calidad y de forma controlada [16, 17, 18]. La desventaja de este método es que para tener una deposición controlada se necesitan instrumentos muy sofisticados y de alto costo, comparado con los otros métodos. La ventaja de este método viene en su capacidad de escalar a niveles industriales y aplicarse en la industria, permitiendo la síntesis de cantidades significativas de material nanométrico.

En 1986, Boehm acuñó el sufijo “-ene” (“-eno” en inglés) para laminas de carbono dos dimensionales [19], llamando *grafeno* a la monocapa de grafito. Hoy en día se usa este sufijo para cualquier monocapa formada por un átomo, tales como *silicene*,

phosporene, *antimonene*, entre otros. Hasta el 2021 se habían propuesto más de 700 materiales dos dimensionales, pero sólo una fracción ha sido sintetizado [20].

Como las propiedades de materiales 2D son tan distintas de sus contrapartes *bulk* es necesario medir y entender estas propiedades. Unas de las propiedades más interesantes son las propiedades ópticas y magnéticas. Un ejemplo notable es el grafito, un semiconductor de carbono que se usa en los lápices por su color oscuro y su facilidad por desprenderse y dejar su rastro en el papel. Monocapas de carbono unidas por fuerzas van de Waals forman este material masivo. A esta monocapa la llamamos grafeno, Figura 1.2(a),(b), y sus propiedades no podrían ser más distintas que las del grafito. El grafeno tiene una transmitancia del 97.5 % y una resistencia de hoja de 750 Ω /sq, pero se puede bajar a 30 Ω /sq aumentando el número de capas o en combinación con una grilla metálica [21, 22, 23]. Esto lo hace un candidato muy prometedor para las celdas solares. Su alta transmitancia y baja resistencia sirve como óxido conductor transparente en celdas de heterojuntura, facilitando el intercambio de portadores desde el silicio cristalino, donde se forman la mayoría de los pares electron-hueco, y los dedos de plata en la superficie de la celda [24, 25]. La estructura de la celda se puede apreciar en la Figura 1.2(c).

La capacidad de algunas monocapas para exhibir un orden magnético y transitar de un estado ferromagnético a uno antiferromagnético bajo la influencia de tensión y compresión ha sido demostrada en estudios recientes [4]. Esto demuestra la versatilidad de los nanomateriales para poder cambiar sus propiedades.

Las aplicaciones potenciales de los nanomateriales son variadas y diversas, que van desde la electrónica y la energía hasta la nanobiomedicina y la obtención de imágenes de diagnóstico [20]. Por ejemplo, el uso de los nanomateriales en la electrónica ya ha llevado al desarrollo de dispositivos más pequeños, eficientes y potentes como sensores, transistores y celdas solares [20]. Además, los nanomateriales tienen el potencial de revolucionar el campo de la energía al permitir el desarrollo de baterías [26], y materiales para celdas fotovoltaicas [27, 28]. En la biomedicina, los nanomateriales pueden utilizarse para la entrega de medicamentos dirigidos, la imagenología y la terapia [20]. Además, los nanomateriales tienen propiedades ópticas, mecáni-

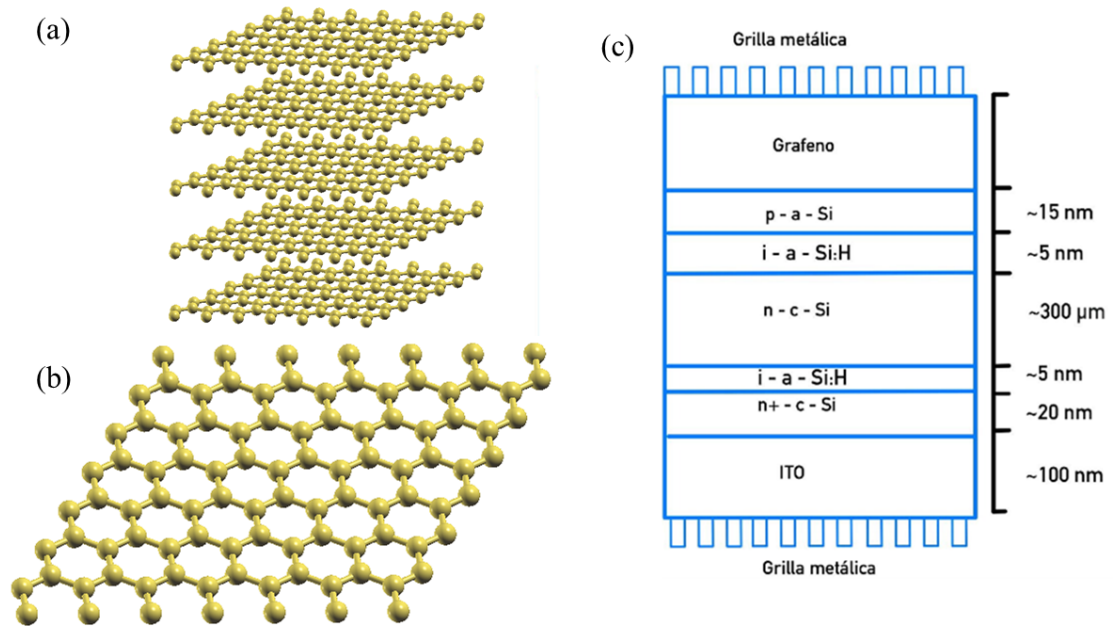


Figura 1.2: *Material masivo (bulk de grafeno (a), multicapa de grafeno (b), Celda de heterojuntura bifacial (c).*

cas y térmicas únicas, lo que los hace valiosos para aplicaciones como la óptica, los recubrimientos y la ciencia de materiales [29].

La síntesis de monocapas no es una tarea sencilla; obtener una monocapa prístina requiere equipos de alto costo y una instrumentación de considerable complejidad. Aunque este proceso puede proporcionar materiales con propiedades muy distintas e interesantes, también tiene sus desventajas. La síntesis a menudo produce monocapas muy pequeñas o con defectos. Por otro lado, las simulaciones teóricas ofrecen una ventaja única: la capacidad de controlar y predecir el comportamiento de las monocapas sin la presencia de defectos, a menos que se introduzcan intencionalmente. Por esta razón, la física experimental y teórica se complementan de manera efectiva. Ambas dependen del avance tecnológico, aunque la física teórica suele estar un paso adelante en términos de desarrollo y disponibilidad de técnicas de medición avanzadas.

1.3. Triyoduro de Cromo, CrI_3

Desde el 1965 se ha estudiado el CrI_3 como cristal 3D. Dillon et al. [30] sintetizaron CrI_3 por CVD, y encontraron que el material exhibía propiedades ferromagnéticas con un gap de 1.26 eV. Sin embargo, el interés en este material fue limitado hasta los años 2000, con la medición de la primera monocapa atómica, el grafeno [11]. En 2015, se confirmó la existencia de dos tipos de apilamiento del material CrI_3 , lo que dio lugar a una investigación más detallada sobre sus propiedades electrónicas y magnéticas [31]. Estas dos estructuras, donde su comportamiento está influenciado por la temperatura, son denominadas como la estructura de baja temperatura (LT), con una disposición romboédrica, y la estructura de alta temperatura (HT), con una disposición monocíclica, Figura 1.4.

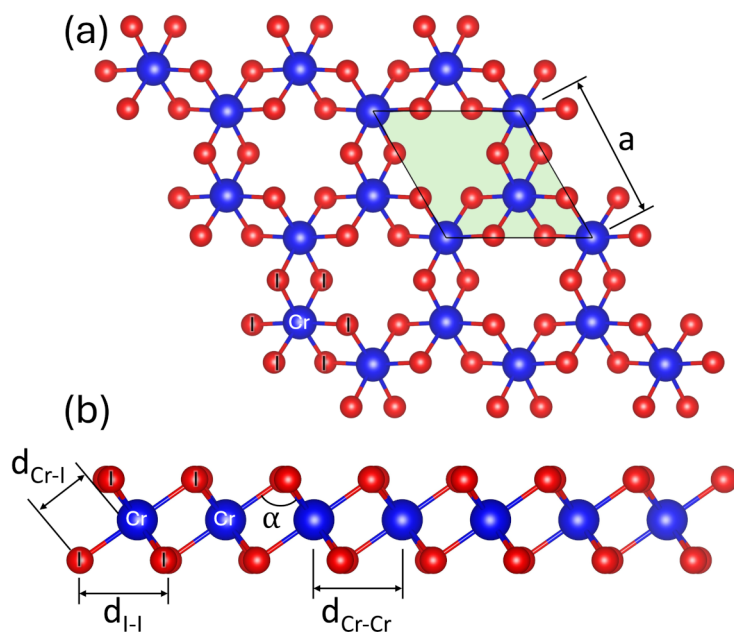


Figura 1.3: Monocapa de CrI_3 vista superior (a), vista lateral (b). Esferas rojas representan yodo, esferas azules representan cromo.

La síntesis de materiales 2D siguió en aumento. Se logró sintetizar otros cristales 2D, como el nitruro de boro hexagonal ($h\text{-BN}$) con un amplio band gap [32, 33], MoS_2 , que muestra una transición de band gap indirecta a directa entre las formas bulk y monocapa [34] y los trihaluros de metales de transición (MX_3) que pueden

exhibir magnones topológicos y propiedades electromagnéticas [35, 36, 37]. A pesar de estos avances, el fenómeno del ferromagnetismo en materiales 2D no se había observado hasta el año 2017. En 1966, Mermin y Wagner plantearon, a través de teorías de aproximación armónica, que la síntesis de un cristal 2D con propiedades ferromagnéticas no era factible [38]. Sin embargo, investigaciones posteriores revelaron que esta aproximación era estable debido a la interacción entre los modos de flexión y estiramiento [39, 40]. Finalmente, en 2017, se logró medir por primera vez el magnetismo en una monocapa, específicamente en una monocapa de CrI_3 .

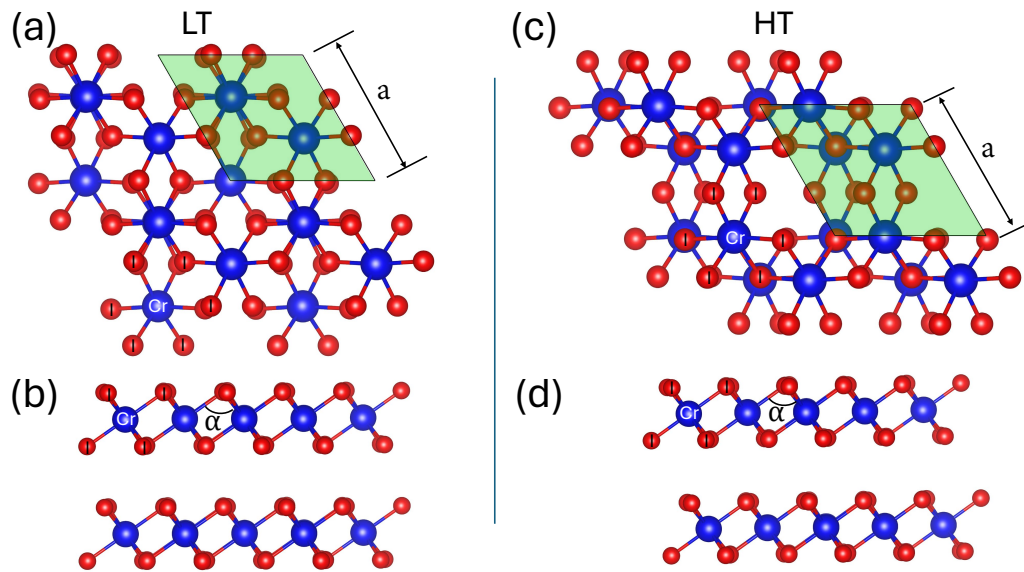


Figura 1.4: Estructura de la bicapa de CrI_3 . (a)-(b) Apilamiento LT (low-temperature). (c)-(d) apilamiento HT (high-temperature). Esferas rojas representan yodo, esferas azules representan cromo.

Esta tesis se enfoca en la monocapa molecular de la familia de trihaluros de metal de transición MX_3 , donde $M = \text{Cr}$ y $X = \text{I}$. La estructura de esta monocapa consiste en un átomo de cromo rodeado por tres átomos de yodo, dispuestos en una red hexagonal de tres capas, con los átomos de yodo encapsulando al átomo de cromo. Los parámetros de red experimentales son $a = b = 6.95 \text{ \AA}$ [41], con una distancia Cr-Cr de 3.965 \AA y una distancia Cr-I de 2.726 \AA [31], como se muestra en la Figura 1.3. En el material bulk, la temperatura de Curie es de 61 K , mientras que en la monocapa desciende a 45 K [31, 3]. Además, cada átomo de cromo contribuye con un momento

magnético de $3 \mu_B$, según mediciones magneto-ópticas [3]. Es importante destacar que la interacción magnética entre los átomos de cromo no es directa, sino que ocurre a través del yodo, un átomo no magnético, actuando como puente. Este mecanismo se conoce como *super-exchange*, propuesto inicialmente por P. W. Anderson [42].

El primer reporte donde miden el magnetismo de la monocapa fue publicado en el año 2017 [3], en donde, por método de exfoliación mecánica, logran aislar pocas capas de CrI₃. Con Microscopio de fuerza atómica (*AFM*) miden y corroboran la aislación de una capa de CrI₃. Luego con mediciones de efecto Kerr magnético-óptico (*MOKE*) lograron medir una magnetización fuera del plano, implicando un ferromagnetismo en la monocapa. Por otro lado, miden la temperatura de Curie, que llega a ser de 45 K, menor que la del contraparte *bulk* ($T_C = 61$ K). Dada la baja temperatura de Curie, la elevada reactividad del CrI₃ con el aire y las dimensiones de las muestras, la obtención de mediciones precisas de las propiedades de este material se vuelve sumamente complicada. Por este motivo, se opta por realizar simulaciones de estos materiales, aprovechando el control y la reproducibilidad que ofrecen las mediciones.

2.1. Simulaciones

Los nanomateriales tienen el potencial de redefinir el futuro gracias a sus sorprendentes propiedades mecánicas, ópticas y magnéticas, pero todavía existen muchos desafíos que deben superarse para que esto suceda, como la síntesis, caracterización y manipulación de estos materiales. Es importante destacar que la síntesis de nanomateriales 2D puede tener un gran impacto ambiental, incluso al fabricar pequeñas cantidades [43]. Es importante tener esto en cuenta al momento de comenzar la producción en masa. Además, las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales dependen en gran medida a su tamaño, forma y composición, esto hace que el estudio de los nanomateriales sea muy complejo y desafiante [8].

Dadas las limitaciones inherentes de la física experimental en el estudio de nanomateriales, resulta más conveniente iniciar con un modelo teórico. Esto se logra haciendo cálculos computacionales mediante el uso de programas avanzados de simulación, que permiten representar de manera precisa y detallada sus propiedades físicas, a fin de poder estudiarlo de forma repetible y confiable en un entorno virtual controlado y seguro.

En la física teórica se investiga con simulaciones/aproximaciones dado que los

modelos exactos son muchas veces muy difícil o incluso imposibles de resolver. Un ejemplo notorio es la diferencia entre el átomo de hidrógeno y el átomo de helio. El átomo de hidrógeno tiene un protón y un electrón. La ecuación de Schrödinger para este caso es muy sencillo.

$$-\underbrace{\frac{1}{2}\nabla_1^2\Psi(\vec{r}_1)}_{KE_1} - \underbrace{\frac{z}{r_1}\Psi(\vec{r}_1)}_{PE_1} = E\Psi(\vec{r}_1), \quad (2.1)$$

donde KE_1 y PE_1 es la energía cinética y la energía potencial, respectivamente. Estamos tomando unidades atómicas, donde $m_e = a_0 = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Resolver esta ecuación no es difícil, dado que sólo tenemos una variable, \vec{r}_1 . El problema comienza cuando tenemos más de un electrón. No sólo tenemos la interacción electrón₁–núcleo y electrón₂–núcleo, sino que ahora tenemos interacción electrón₁ –electrón₂,

$$-\underbrace{\frac{1}{2}\nabla_1^2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{KE_1} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_2^2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{KE_2} - \underbrace{\frac{z}{r_1}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{PE_1} - \underbrace{\frac{z}{r_2}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{PE_2} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{PE_{1-2}} = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.2)$$

El término PE_{1-2} es el detalle que hace que este átomo sea muy complejo de resolver de manera analítica, incluso imposible. Podemos generalizar la ecuación 2.2 para cualquier átomo,

$$-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2\Psi - z\sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i}\Psi + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{i,j}}\Psi = E\Psi. \quad (2.3)$$

El problema aumenta en $3n$ por cada n electrones. El problema se vuelve significativamente más complejo si tomamos en cuenta la interacción entre átomos o moléculas. Entonces, ¿qué se puede hacer para atacar este problema? Una estrategia común es recurrir a aproximaciones. La más básica es la de electrones no interactuantes, que omite la interacción entre electrones, eliminando el término PE_{1-2} . Sin embargo, para calcular sistemas más grandes y más correlacionados, se requieren aproximaciones más sofisticadas y poderosas

Es por esto que las simulaciones se basan en soluciones numéricas aproximadas a los modelos físicos que describen el sistema. Las aproximaciones que se aplican son diversas, como la interacción electrón-electrón de corta distancia, corrección de Coulomb entre electrones cercanos, corrección de van der Waals, entre otros. La investigación teórica de materiales se centra en que la simulación logre resultados análogos a la vida real para luego predecir otras propiedades.

Dada la complejidad y la gran cantidad de variables que intervienen en las simulaciones de fenómenos físicos, es fundamental llevar a cabo pruebas exhaustivas y encontrar las configuraciones adecuadas para que la simulación arroje resultados análogos a lo observado en los experimentos. En este sentido, es común que año tras año se publiquen nuevos resultados en los que se ponen en cuestión ciertos aspectos de los modelos teóricos, se contradicen ciertas hipótesis previas, o se descubren nuevos conocimientos que permiten mejorar los cálculos [44].

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

El objetivo de la simulación en física es poder encontrar propiedades análogas a la física experimental y, por consecuencia, encontrar nuevos materiales o propiedades. Para hacer esto necesitamos encontrar la energía del estado fundamental de un sistema. Esto se hace resolviendo la ecuación de Schrödinger. Esto es un gran desafío, por lo que vamos a empezar de manera muy simple. En primer lugar necesitamos definir la energía cinética y los potenciales. Antes de escribir la ecuación de Schrödinger vamos a recordar que el núcleo es 1800 veces más pesado que el electrón. Teniendo esto en consideración, podemos decir que los electrones reaccionan a cambios mucho más rápido que el núcleo, por lo que vamos a asumir que los núcleos son inmóviles, es decir, no tienen energía cinética,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.4)$$

Esta es nuestra primera ecuación de Schrödinger, los términos en corchetes, en orden,

son la energía cinética de los electrones, interacción entre un electrón y los núcleos, y la interacción entre electrones. Ψ es nuestra función de onda del electrón y E es la energía. Podemos ver fácilmente que el problema escala muy rápido mientras aumentamos el número de electrones. Si tomamos una molécula de CO_2 , la función de onda tendría 66 dimensiones (3 dimensiones por cada uno de los 22 electrones). Si tomamos 100 oxígenos, la función de onda tendría más de 2000 dimensiones. Por lo tanto, se vuelve un problema muy complicado de resolver, incluso para sistemas simples. Además, es importante decir que no nos interesa Ψ , dado que no es un valor observable/medible. La cantidad que sí podemos medir es la probabilidad de que N electrones estén en cierto conjunto de coordenadas, $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Esta probabilidad es igual a $\Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Una cantidad muy parecida es la densidad de electrones en cierta posición en el espacio, $n(\mathbf{r})$, esto se puede definir como,

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Esto se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta densidad nos entrega mucha información que es físicamente medible, siendo solo una función de tres coordenadas, comparada con la función de onda, con $3N$ coordenadas. Sabiendo esto, ¿Será posible que sea más fácil encontrar la energía fundamental mediante la densidad electrónica?

Kohn y Hohenberg se hicieron la misma pregunta. Formularon y demostraron dos teoremas que, junto con la derivación de un set de ecuaciones por Kohn y Sham en los '60, son la base de toda la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory, DFT*).

- *La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un único funcional de la densidad electrónica*

Este teorema afirma que hay un mapeo directo entre la función de onda del ground-state y la densidad electrónica del mismo estado. Es decir, que podemos encontrar la energía del ground-state simplemente resolviendo $E[n(\mathbf{r})]$, siendo $E[X]$ un funcional. Es por esto que se le llama *Teoría del funcional de la*

densidad. Otra forma de verlo es pensando que la densidad electrónica del ground-state define todas las propiedades, incluyendo la energía y la función de onda. Ahora sabemos que podemos encontrar la energía del sistema con sólo saber la densidad electrónica, el problema es que el teorema no nos dice nada de cómo es el funcional, sólo nos confirma su existencia.

- *La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional global es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

Si conociéramos la forma funcional "verdadera", podríamos variar la densidad electrónica hasta que la energía del funcional se minimice. Esto nos proporcionaría una guía para encontrar la densidad electrónica relevante/real.

Una manera simple de pensar en nuestro problema es escribir el funcional de la energía de la siguiente manera,

$$E[\Psi_i] = E_{\text{conocida}}[\Psi_i] + E_{\text{XC}}[\Psi_i].$$

Esto nos da un indicio de cómo podemos resolver el problema. En primer lugar, tenemos la energía que conocemos, $E_{\text{conocida}}[\Psi_i]$ y otra que no conocemos, $E_{\text{XC}}[\Psi_i]$. Los términos que conocemos incluyen la energía cinética de los electrones e interacciones de Coulomb. El término que no conocemos, $E_{\text{conocida}}[\Psi_i]$, se le llama funcional de intercambio y correlación e incluye todas las interacciones que no son incluidas en el término "conocido". Entonces, ¿Cómo resolvemos un funcional, que no conocemos, con un funciones, que tampoco conocemos? Kohn y Sham resolvieron esta pregunta formulando la siguiente ecuación,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.6)$$

Esta ecuación es muy similar a la ecuación 2.4, pero fundamentalmente distinta. La diferencia principal es que la ecuación de Kohn–Sham no tiene la sumatoria que tiene la ecuación 2.4. Esto es porque la solución de la ecuación de Kohn–Sham son

funciones de onda de un solo electrón que dependen solo de tres variables espaciales $\Phi_i(\vec{r})$, es decir, es una ecuación para un electrón independiente, no interactuante y más sencilla de resolver. Todos los términos difíciles están dentro del potencial de intercambio y correlación, V_{XC} . Otra diferencia es que el potencial que teníamos antes se separa en tres, V y V_H , que conocemos, y V_{XC} , que no conocemos. V_H es el potencial de Hartree y se puede definir como,

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'.$$

Este potencial describe la repulsión de Coulomb entre un electrón y la densidad electrónica definida por todos los electrones. Es interesante destacar que el potencial de Hartree incluye una contribución de auto-interacción, dado que el electrón que estamos definiendo también está definido dentro de la densidad electrónica. Este efecto no es físico y es incorrecto [45]. La corrección a este error y muchos otros errores está dentro del potencial de intercambio y correlación, V_{XC} . Este potencial está definido de la siguiente manera,

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})}.$$

Esta es una definición y nos da una relación entre la energía y el potencial de intercambio y correlación. Se usa el término δ dado que se está derivando un funcional, no es lo mismo que derivar una función, pero se puede entender como lo mismo. Como no se sabe cómo es el funcional de energía, se tiene que encontrar una aproximación para encontrar un valor.

Entonces, al resolver las ecuaciones (que dependen de una densidad de sólo un electrón) se obtiene la densidad y la energía del estado fundamental del sistema interactuante original, con una precisión limitada únicamente por las aproximaciones en el funcional de intercambio-correlación. Entonces, con todas las ecuaciones que tenemos, ¿cómo logramos encontrar la energía del estado fundamental?, podemos encontrar una solución numérica aproximada con los siguientes pasos de la Figura 2.1

1. Definimos una densidad electrónica $n(\vec{r})$.
2. Calculamos el potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$.
3. Resolvemos la ecuación de Kohn–Sham (ecuación 2.6).
4. Calculamos la densidad electrónica (ecuación 2.5).

Figura 2.1: *Método iterativo para resolver las energías del sistema con el método de DFT.*

Si en el punto 4 las densidades iniciales y finales son similares/iguales, entonces encontramos la densidad electrónica del sistema interactuante. Si no son iguales, volvemos al paso 2, cambiando o actualizando el potencial $V_{XC}(\vec{r})$ de alguna manera.

Nos saltamos muchos pasos importantes (¿cómo cambiamos el potencial $V_{XC}(\vec{r})$? ¿cómo definimos la densidad inicial? ¿cómo resolvemos esta ecuación si tomamos en cuenta el spin del electrón?), pero con esta guía aproximada se puede entender qué es y tener una idea de cómo se resuelven los problemas de DFT.

2.3. Funcional de Intercambio y Correlación

Hemos visto cómo resolver las ecuaciones de Kohn–Sham. Estas ecuaciones definidas sólo por la densidad de un electrón logran darnos soluciones de un sistema de muchos electrones interactuantes. Todo gracias al funcional del potencial de intercambio y correlación $V_{XC}(\vec{r})$. No hemos hablado sobre qué es el funcional de intercambio y correlación y de cómo encontrarlo. Esta es una tarea muy importante dado que este funcional nos define la precisión del resultado de las ecuaciones de Kohn–Sham.

Encontrar el funcional de intercambio y correlación exacto es mérito de premio Nobel. Esto nos puede dar un indicio de lo difícil que es tener un funcional que ajuste| de manera perfecta para todos los materiales. Es por esto que se han desarrollado distintas aproximaciones a este funcional para atacar este problema.

Hay un funcional sencillo que se puede derivar exactamente; el gas de electrones uniforme. Este gas tiene densidad constante en todos los puntos del espacio, es decir, $n(\vec{r}) = \text{constante}$. Este funcional puede parecer ser poco útil, dado que la variación en la densidad electrónica viene naturalmente en los materiales, pero este funcional funciona bien siempre y cuando la densidad electrónica sea bastante uniforme, además, nos da un buen punto de inicio para usar las ecuaciones de Kohn–Sham. Para hacer esto definimos el potencial de intercambio y correlación para cierto punto a partir de la densidad de un gas de electrones con la misma densidad en dicho punto. Podemos escribirlo de la siguiente manera,

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{\text{gas electrón}}[n(\vec{r})].$$

Esta aproximación usa la densidad local para definir el funcional de intercambio y correlación, es por esto que se le llama aproximación local de la densidad (*Local density approximation, LDA*). La LDA nos da una manera de definir por completo las ecuaciones de Kohn–Sham y poder resolverlas. Es importante recordar que los resultados de estas ecuaciones no son resultados exactos a la ecuación de Schrödinger dado que no estamos usando el verdadero funcional de intercambio y correlación, sino una aproximación. Esto sucede para todos los funcionales desarrollados.

Ahora que conocemos la primera aproximación al funcional de intercambio y correlación, podemos presentar la escalera al cielo de funcionales, Fig 2.2. Esta escalera nos da una mirada a los distintos funcionales, su complejidad y precisión. Vamos a explicar alguno de estos funcionales.

Luego del LDA, se han desarrollado otros funcionales más complejos. Luego de una densidad constante, el siguiente paso es tener en cuenta el gradiente de esta densidad. Kohn y Sham sugirieron en su paper original la aproximación de la expansión del gradiente (*gradient expansion approximation, GEA*) [47]. Este funcional usa, como dice su nombre, el gradiente de la densidad electrónica. La desventaja es que suele predecir propiedades de manera incorrecta, dado que el gradiente en materiales reales es muy grande, por ende, la expansión deja de funcionar [48]. Es por



Figura 2.2: Escalera al cielo de funcionales de intercambio y correlación [46]. Mientras más se sube la escalera, más complejo es el funcional y más precisión se obtiene.

esto que se generalizó, arreglando algunos de estos errores, creando así el funcional de la aproximación generalizada del gradiente (*generalized gradient approximation*, *GGA*).

Hay distintas formas de corregir estos errores provenientes de tener grandes gradientes en el funcional, preservando las propiedades físicas. Es por esto que han desarrollado distintos sabores de GGA. Los más usados son el funcional Perdew–Wang (PW91) y el funcional Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE).

Luego de entender los funcionales LDA y GGA, el siguiente escalón en la escalera de la figura 2.2 corresponde a los funcionales híbridos. Los funcionales híbridos son funcionales que tienen la forma [46],

$$E_{XC}^{hybrid} = E_{XC}^{LF} + 0.25 (E_X^{HF} - E_X^{LF}), \quad (2.7)$$

donde E_{XC}^{LF} es la energía de intercambio y correlación de un funcional local, E_X^{HF} es la energía de intercambio no-local del funcional de Hartree-Fock y E_X^{LF} es la energía de intercambio de un funcional local. Estos funcionales son muy utilizados dado su capacidad de predecir propiedades como el band gap (brecha de energía), el magnetismo, entre otros. El problema con los funcionales híbridos viene dado porque son funcionales computacionalmente costosos [49], llegando a necesitar 70 % más de recursos que los funcionales no-híbridos.

La diferencia recae en que da mejores resultados que sus contrapartes no-híbridadas es el hecho de que no sólo toma la energía dada por la densidad electrónica, sino que usa además las funciones de onda electrónicas individuales para calcular la energía. Esto está incluido en el término E_X^{HF} , de la ecuación 2.7. Esta energía se calcula mediante el método de Hartree-Fock. Este método requiere su propia sección, pero vamos a explicarlo en pocas palabras.

El método de Hartree-Fock hace el uso de la determinante de Slater ¹, ecuación 2.8, para calcular la función de onda de electrones individuales y así resolver la

¹Es importante explicar que la determinante de Slater es una combinación lineal del producto de Hartree, definida como $\Psi = \Psi_1(\vec{r})\Psi_2(\vec{r})\dots, \Psi_N(\vec{r})$. Se usa la combinación lineal para así asegurar el principio de la antisimetría.

ecuación de Schrödinger:

$$\Psi = \det \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \dots \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \vdots & \vdots & & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

Se dice que E_X^{HF} es una energía exacta dado que logra describir el intercambio de electrones de manera exacta, es decir, si cambiamos dos coordenadas de dos electrones, las propiedades se mantienen. Es por esto que se dice que los funcionales híbridos toman una parte exacta del funcional de intercambio [46]. Es importante destacar que el método de Hartree-Fock no es una teoría exacta, es una aproximación a la ecuación de Schrödinger. La aproximación consiste en suponer que cada electrón siente solo la repulsión promedio de Coulomb de todos los demás electrones. De manera aislada, no logra predecir propiedades, pero si incluimos esta energía en la definición de la ecuación 2.7, podemos estimar la energía total utilizando tanto la densidad electrónica como las funciones de onda electrónicas individuales. Esto conduce a resultados más precisos en comparación con la suposición de una densidad local constante, como en los funcionales LDA o GGA [45], a pesar de un mayor costo computacional asociado.

2.4. Interacción electrón-electrón

Resolver las energías de la ecuación de Schrödinger usando el método de DFT es una herramienta que cambió el área de la física y química [44]. En la actualidad es la técnica más ampliamente utilizada para predecir propiedades en diversos tipos de materiales [50, 51]. Aunque su precisión es aceptable cuando se trata de propiedades estructurales o cohesivas, falla en la predicción de propiedades electrónicas y otras propiedades relacionadas con semiconductores [52]. Este error viene dado por el uso del potencial de Hartree en funcionales como LDA o GGA y se intensifica en sistemas altamente correlacionados debido a la auto-interacción entre electrones. Este

problema se puede resolver usando funcionales más complejos como lo son los funcionales híbridos, que incluyen una parte exacta de la teoría de Hartree-Fock. Pero incluso hay casos en donde los funcionales híbridos fallan en reproducir propiedades como el band gap, como sucede en semiconductores altamente correlacionados, como los aislantes de Mott [53, 54]. Para resolver el problema de la auto interacción del electrón se desarrolló el método de la corrección de Hubbard U (U). Comparando con alternativas, DFT+U ha demostrado su capacidad de predecir band gaps con la ventaja de necesitar muchos menos recursos computacionales que los funcionales híbridos y otros métodos [55].

En esencia, la función del término Hubbard U en DFT es corregir problemas de interacción entre electrones. Esto se logra mediante la introducción de un término llamado Hubbard U, que tradicionalmente se aplica a los orbitales d o f debido a su naturaleza no localizada, mientras que los demás electrones de valencia son tratados con las aproximaciones normales de DFT. Los orbitales d y f tienden a interactuar fuertemente con los orbitales de electrones cercanos, dado que su función de onda tiene un radio muy amplio y alejado del núcleo. Podemos observar un ejemplo en la Figura 2.3. Notamos que a medida que el orbital es más elevado, se vuelve más deslocalizado y se aleja más del núcleo.

En DFT+U, el Hubbard U está descrito por dos parámetros; El parámetro de Coulomb de sitio “ U ” y el termino de intercambio “ J ”. Por simplicidad, en este trabajo vamos a tomar un valor Hubbard efectivo, definido como $U_{eff} = U - J$, y por razones históricas llamado simplemente “ U ”. Este término corrige la localización de ciertos orbitales sin tocar la función de onda, añadiendo en el Hamiltoniano un término que aumenta la energía total cuando dos electrones, tradicionalmente d o f , están localizados en el mismo catión [56], es decir, penaliza la interacción entre orbitales del mismo sitio. Al aplicar DFT+U la energía se calcula de la siguiente manera,

$$E^{DFT+U}[n] = E^{DFT}[n] + E^U[n_i^\sigma] - E^{dc}[n_i^\sigma], \quad (2.9)$$

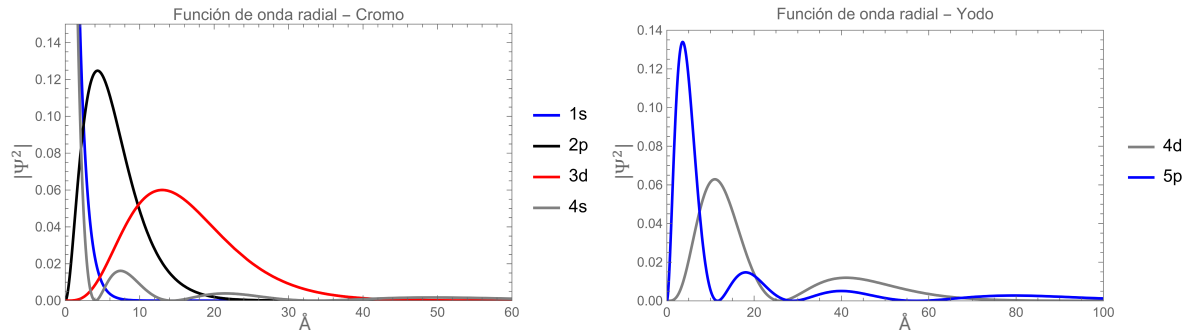


Figura 2.3: Parte radial de la función de onda del átomo de cromo (a izquierda) e yodo (a derecha).

donde $E^{dc}[n_i^\sigma]$ es llamada la energía de "doble conteo". Debido a que agregamos explícitamente el término de Hubbard, debemos eliminar la contribución de energía de estos orbitales incluidos en la función $E^{DFT}[n]$ para no contar dos veces sus contribuciones. Se hace el uso de n_i^σ dado que el U se usa sólo en ciertos orbitales.

Hemos hablado las ventajas de usar la aproximación del término Hubbard U en DFT, pero no hemos hablado de cómo se elige este valor. Aunque la definición de Hubbard U es física, su valor es desconocido y es distinto para cada material y geometría. Es por esto que se suele ajustar de manera semiempírica este término para lograr un buen acuerdo con resultados experimentales o con cálculos computacionales de mayor nivel [55]. Aunque el valor sea difícil de encontrar, suele ser una mejor alternativa que usar funcionales más complejos [55]

2.5. Implementación de DFT

Hemos aprendido los principios físicos de DFT pero no hemos hablado de cómo resolverlo. Esto es un tanto más complicado y no se puede hacer a mano, es por esto que hay recurrir a métodos computacionales como la iteración de la Figura 2.1. Existen muchos métodos de modelación de materiales. Uno de los más populares es *Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)* [57]. El objetivo de esta sección es explicar básicamente cómo funciona el programa VASP, qué funciones de onda toma, cómo toma los potenciales de los átomos y sus configuraciones más importantes para

así entender la sección 2.7 donde hablamos de la metodología.

En primer lugar, vamos a hablar del concepto de *convergencia* en DFT. Para implementar DFT tenemos que preguntarnos constantemente si los cálculos convergieron. Para entender este concepto tenemos que volver a la Figura 2.1. Para resolver la ecuación de Kohn–Sham tenemos que tomar muchas aproximaciones, no sólo físicas sino que aproximaciones numéricas. Los computadores no pueden procesar en continuo, todo tiene que ser discreto, es decir, las integrales van a resolverse de manera aproximada y, por ende, nuestro resultado va a tener un error asociado a la cantidad de precisión que tengamos. Mientras más recursos computacionales pongamos, más cerca va a estar este resultado aproximado del resultado matemático. A esto llamamos convergencia. Un cálculo “bien convergido” significa que los observables no difieren mucho cuando se compraran con otros cálculos usando parámetros más elevados (o estrictos).

Para implementar DFT tenemos que definir los átomos que componen nuestro cristal por medio de tres vectores de red \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 . En materia condensada se define la forma y contenido de una celda, esta es repetida periódicamente en el espacio real. Esto se conoce en física de sólidos como celda unitaria. Si resolvemos la ecuación de Schrödinger para un sistema periódico, la solución tiene que ser expresada como,

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.10)$$

Esto se conoce como el teorema de Bloch, donde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ es un término con la misma periodicidad que nuestra celda. El término $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ es conocido en física como ondas planas. Muchos problemas que DFT posee son mucho más convenientes resolverlos en el espacio recíproco \vec{k} que en espacio real \vec{r} . Como existen vectores de red en el espacio real, podemos definir vectores de red en el espacio recíproco,

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}.$$

Un ejemplo simple es tomar una red cúbica simple, donde $|\vec{a}_i| = a$, por ende, los vectores en el espacio recíproco serían $|\vec{b}_i| = 2\pi/a$. Podemos ver que esta celda, llamada *zona de Brillouin*, está directamente relacionada con la celda primitiva, pero existe en el espacio recíproco. Es interesante destacar que mientras más grande sea el vector en el espacio real, más pequeño va a ser el vector en el espacio recíproco.

La zona de Brillouin es muy importante en cálculos DFT con ondas planas dado que mucho trabajo que hace el programa se reduce a resolver integrales de la forma,

$$g = \frac{V_{celda}}{2\pi} \int_{BZ} g(\vec{k}) d\vec{k}. \quad (2.11)$$

Esta integral está definida en el espacio recíproco e integra sobre todos los posibles valores de \vec{k} . Por lo que los programas como VASP tienen que encontrar una manera eficiente de resolver estas integrales.

Para resolver las integrales de la ecuación 2.11 se eligen puntos discretos de acuerdo al método de Monkhorst–Pack [58]. Estos puntos k existen en el espacio recíproco y tienen la forma $N_x \times N_y \times N_z$. Esta variable está definida en un fichero llamado KPOINTS en VASP. Pero, ¿Cómo saber cuántos puntos k usar? Un enfoque simple es probar diferentes cantidades de puntos k y evaluar la energía final del cálculo. Cuando la energía haya convergido al valor deseado, indica que se ha establecido la cantidad óptima de puntos k . Es importante destacar que la elección de la cantidad adecuada de puntos k es crucial, ya que el tiempo de resolución de las integrales de la ecuación 2.11 está directamente vinculado con el número de puntos.

Recordemos que las soluciones a la ecuación de Schrödinger tienen la forma de la ecuación 2.10. Si buscamos la definición de la parte periódica $u_k(\vec{r})$ encontramos que tiene forma de ondas planas expandidas,

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}},$$

donde la suma está sobre todos los vectores definida como $\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$, con m_i como número entero. Combinando esta nueva definición con la ecuación 2.10

nos da,

$$\phi_k(\vec{r}) = C e^{i\vec{k} + \vec{G} \cdot \vec{r}}. \quad (2.12)$$

Según esta nueva ecuación, evaluar un punto k significa sumar sobre una infinita cantidad de posibles valores de \vec{G} . Podemos ver fácilmente que esto no es muy recomendado. Afortunadamente, las funciones presentes en la ecuación 2.12 pueden entenderse como soluciones de la ecuación de Schrödinger, representando soluciones con energía cinética,

$$E = \frac{h^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2.$$

Es razonable pensar que las energías bajas son más importantes físicamente que las energías altas, por lo que podemos truncar y definir una energía máxima,

$$E_{corte} = \frac{h^2}{2m} g_{corte}^2.$$

Esto hace que la suma infinita se reduzca a,

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k} + \vec{G}| < g_{corte}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}.$$

Lo relevante de esta explicación es que hemos establecido una energía de corte, lo que significa que las ondas planas que consideremos no podrán tener más energía que la que hayamos definido. Esto se denomina *ENCUT* en VASP. VASP proporciona la energía de corte para cada elemento, y uno puede utilizar esta información como guía para seleccionar una energía de corte apropiada. El método más común para determinar la energía de corte adecuada es realizar cálculos con diferentes valores de energía de corte y ajustarla hasta alcanzar la precisión deseada.

La discusión previa señala la necesidad de utilizar una energía de corte considerablemente alta para representar los electrones cercanos al núcleo, ya que estos están asociados con ondas planas que oscilan en escalas de longitud cortas en el espacio

real. Desde un punto de vista físico, los electrones próximos al núcleo no participan en los enlaces químicos; en cambio, son los electrones de valencia los que desempeñan este papel. Es así como podemos reducir la cantidad de ondas planas, es decir, la energía de corte.

Esto se hace a través de el uso de pseudopotenciales. Conceptualmente, los pseudopotenciales reemplazan los electrones próximos al núcleo por una densidad suave que coincide con las propiedades físicas y matemáticas del núcleo. Las propiedades de estos electrones quedan fijadas de manera aproximada en este nuevo término. Esto se llama aproximación del núcleo congelado, o *frozen core approximation* en inglés. Un ejemplo notable es el uso de pseudopotencial llamado proyector de ondas aumentadas (*projector augmented-wave, PAW*). Un pseudopotencial creado con método PAW puede llegar a dar resultados en concordancia con cálculos donde se toma en cuenta todos los electrones requiriendo menos recursos computacionales [59].

2.6. Estado del arte

Hasta el momento, hemos abordado la naturaleza de los materiales 2D, proporcionamos una breve introducción a la monocapa de CrI_3 , exploramos sus propiedades fundamentales y comprendimos la aplicación del DFT. En esta sección, nos adentraremos en investigaciones relevantes para entender las trayectorias de investigación del CrI_3 , identificar los aspectos conocidos y desconocidos, y proyectar el futuro de este material.

En primer lugar, es crucial mencionar el hito en la medición del momento magnético en una monocapa de CrI_3 , un logro alcanzado por Huang et al. [3]. Utilizando el método de exfoliación mecánica, sintetizaron uno, dos e incluso seis capas de CrI_3 , como se puede observar en la Figura 2.5. Dada la reactividad del material, los experimentos deben realizarse en un ambiente inerte. Para determinar el número de capas y analizar la muestra, se empleó un método de contraste óptico basado en el valor de los píxeles rojo-verde-azul (RGB). Además, se realizó un análisis adicional utilizando un microscopio de fuerza atómica, revelando que el grosor de cada capa

era de aproximadamente 0.7 nm. Una vez obtenida la monocapa aislada, se utilizó el método de mediciones del efecto Kerr magneto-óptico polar (MOKE) en función del campo magnético externo aplicado perpendicularmente al plano de la muestra (geometría de Faraday). Estas mediciones revelaron que el ferromagnetismo en dirección fuera del plano presente en el material bulk se mantiene incluso en el límite de la monocapa.

Luego de determinar el momento magnético de la monocapa de CrI_3 se midió la temperatura de Curie (T_C). El análisis reveló que esta temperatura es ligeramente inferior, situándose en los 45 K, mientras que para el material con tres capas o más se mantiene constante en 61 K.

El análisis del efecto Kerr magneto-óptico polar (*MOKE*) de la monocapa revela un comportamiento notablemente distinto al de la bicapa de CrI_3 . Los resultados sugieren que cada capa de la bicapa está ordenada ferromagnéticamente fuera del plano, mientras que el acoplamiento entre capas es antiferromagnético. Además, se identificó una anisotropía fuera del plano cercana a cero, atribuida a la competencia entre la anisotropía magnética (fuera del plano) y la anisotropía geométrica (en el plano).

En 2020, Kundu et al. [60] lograron sintetizar una monocapa de CrI_3 utilizando el método de transporte de vapor químico (*CVT*). Además, corroboraron sus resultados con cálculos DFT. Realizaron mediciones espectroscopía de fotoemisión con resolución angular (*ARPES*) para obtener información detallada sobre la estructura electrónica de la monocapa de CrI_3 . Encuentran que el máximo de la banda de valencia está dominado por el orbital 5p del yodo. Además, observan que la predicción precisa de este comportamiento requiere la inclusión de la corrección del término Hubbard U.

Una vez confirmada la existencia de esta monocapa, su relevancia y popularidad se incrementaron notablemente. Esto generó un considerable interés en investigaciones teóricas orientadas a explorar los límites y las propiedades fundamentales del material. Lado et al. [61] usan el programa Quantum-ESPRESSO y el código ELK para modelar la monocapa de CrI_3 , usando la corrección Hubbard U, que se aplicó

exclusivamente al átomo de cromo, con un valor de U de 2.7 eV y un parámetro J de 0.7 eV. El objetivo de la investigación es descubrir el origen de la anisotropía magnética en el material, centrándose en cálculos que incorporan el efecto de spin-órbita (*SOC*).

El procedimiento inicial implica calcular el valor de la anisotropía magnética en CrI_3 , correspondiendo a la diferencia de los momentos magnéticos normal (out-of-plane) y en el plano (in-plane) del CrI_3 , denotada como $\epsilon_{MAE} = E(\text{in-plane}) - E(\text{out-plane})$. El resultado obtenido muestra una anisotropía de $\epsilon_{MAE} = 0.65$ meV/Cr, lo que sugiere una preferencia de orientación fuera del plano. Para descubrir el origen de la anisotropía magnética, utilizan un Hamiltoniano que permite cambiar independientemente el acoplamiento espín-órbita en cada átomo, es decir, tienen la capacidad de activar y desactivar este acoplamiento entre átomos según sea necesario. Sus análisis revelaron que la anisotropía magnética surge predominantemente del acoplamiento espín-órbita en los átomos de yodo. Se puede apreciar claramente en la Figura 2.4 que existe un cambio drástico en la MAE al aumentar el acoplamiento espín-órbita en el átomo de yodo. Sin embargo, este cambio no se observa al aumentar el acoplamiento espín-órbita en el átomo de cromo. Este hallazgo sugiere que la anisotropía magnética se origina principalmente a través del mecanismo de superexchange.

Una vez entendido el magnetismo en la monocapa de CrI_3 , es interesante ver cómo este cambia bajo el efecto de otros átomos. Guo et al. [62] encuentran que la adsorción de litio no altera la estructura de la monocapa, cambiando la constante de red en aproximadamente 0.01 %. Otro resultado es el aumento del momento magnético del átomo de cromo, que pasa de $3.00 \mu_B$ a $3.30 \mu_B$ al introducir el litio. El resultado más notable es el efecto del litio en las propiedades eléctricas de CrI_3 , lo cual proporciona propiedades semi-metálicas. La estructura de bandas del espín mayoritario se vuelve metálica, mientras que la estructura de bandas del espín minoritario presenta un gap considerable, con un valor de 2.48 eV.

El proceso de adsorción de litio en la monocapa de CrI_3 aumenta la diferencia entre los estados AF y FM ($E_{AF-FM} = E_{AF} - E_{FM}$) de 21 a 31 meV para la monocapa

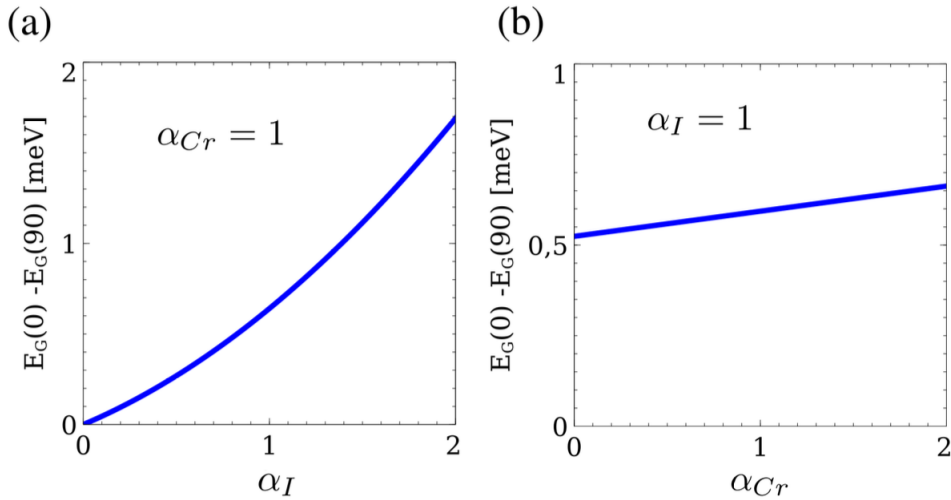


Figura 2.4: (a) Evolución de la energía de anisotropía magnética en función del acoplamiento espín-órbita en el yodo α_I , manteniendo el acoplamiento espín-órbita en el cromo con el valor real $\alpha_{Cr} = 1$. (b) Lo mismo, revirtiendo los roles de I y Cr. Estas curvas muestran la contribución dominante del acoplamiento espín-órbita del yodo a la MAE. Figura extraída de [61].

prístina y la monocapa con litio, respectivamente. Esto indica que el ferromagnetismo es más estable tras la adsorción de átomos de Litio.

Una vez demostrada la capacidad del litio para modificar las propiedades de la monocapa de CrI_3 , Yang et al. [63] decidieron investigar cómo mejorar las propiedades magnéticas de este material, específicamente mediante la adsorción de metales de transición, de Sc hasta Zn. Se hizo el uso de un Hubbard U con valor 3.0 eV en el orbital de los átomos de cromo. Se exploraron tres posibles sitios de adsorción para los átomos. En el medio del hexágono (*Hollow*), encima de un átomo de cromo (*Cr-top*) y encima de un átomo de yodo (*I-top*), como se ve en la Figura 2.6. Se determinó que el sitio preferido es el lugar Hollow.

El proceso de adsorción de Sc en la monocapa de CrI_3 conlleva un cambio notable en sus propiedades eléctricas. La monocapa experimenta un cambio de un comportamiento semiconductor a uno medio-metálico², Figura 2.7. Este cambio ocurre

²El término “semimetálicos” se refiere a materiales que exhiben comportamiento metálico para un spin específico (generalmente el spin mayoritario), mientras que para el otro spin (generalmente el spin minoritario) muestran comportamiento semiconductor [64].

específicamente en el spin-up, mientras que en el spin-down se conserva un gap de 1.76 eV. Los átomos Ti, V, Cr y Zn muestran un comportamiento similar. Por otro lado, con la adsorción de los átomos Mn y Co, se presenta un fenómeno conocido como semiconductor sin gap de spin (*spin gapless semiconductor*)³. En contraste, la adsorción de los átomos Fe y Ni conlleva un comportamiento metálico. Finalmente, la adsorción de Cu reduce el tamaño del gap, disminuyendo su valor de 1.13 a 0.69 eV. Después de calcular las propiedades electrónicas, se determinó la temperatura de Curie (T_C). Se encontró que para todos los metales de transición, excepto el Cu, los valores de T_C están entre los 59 K y 131 K, superando la T_C calculada por el autor para el CrI_3 prístino de 46 K. En contraste, la T_C del Cu disminuye por debajo de la del CrI_3 prístino.

Haddadi et al. [65] estudian las propiedades estructurales y electrónicas de la monocapa de CrI_3 con DFT, introduciendo la metodología DFT+U+V, donde U representa el parámetro de interacción de Coulomb en el sitio y V representa el parámetro de interacción de Coulomb entre sitios. Encuentran que la adición de las correcciones de Hubbard U desplaza hacia los negativos las bandas de conducción de spin minoritario del Cr(3d) en 3 eV. Esto conlleva a que los estados I(5p) dominen la parte superior de la banda de valencia, un resultado consistente con experimentos ARPES [60].

El cálculo de la densidad de estados del CrI_3 da resultados muy interesantes. Sin la corrección de Hubbard el gap tiene un valor de 1.22 eV. Es relevante destacar que la parte superior de la banda de valencia está dominada por Cr(3d) y I(5p). En el cálculo con $U = 6.53$ eV únicamente en el átomo de cromo, se observa un gap de 0.73 eV, mientras que al emplear $U = 6.41$ eV en el cromo y $V = 0.28$ eV en el átomo de yodo (5p), se evidencia un aumento en el gap, alcanzando un valor de 0.90 eV. En estos dos últimos casos, la contribución principal a la banda de valencia proviene

³Para comprender el concepto de spin gapless semiconductor es necesario entender qué implica ser un gapless semiconductor. Este tipo de material exhibe un comportamiento en el cual el gap es menor a 0.1 eV, pero no lo suficientemente baja como para considerarse un metal. En este contexto, los materiales tienen un gap, pero es extremadamente pequeño. Por lo tanto, un spin gapless semiconductor es un material que actúa como un gapless semiconductor únicamente para un spin, mientras que para el otro spin presenta un comportamiento semiconductor [64].

de los orbitales de I(5p). Posteriormente, se calcularon los parámetros U^\uparrow y U^\downarrow para los orbitales de Cr(3d). Con esta nueva configuración, se obtiene un gap de 1.33 eV, y nuevamente la banda de valencia está mayormente conformada por orbitales de I(5p).

Luego de estudiar las propiedades de la monocapa de manera experimental y teórica, nos adentramos en la comprensión del bulk de CrI_3 . McGuire et al. [31] llevaron a cabo un estudio detallado de las propiedades estructurales del CrI_3 en sus fases de alta temperatura (HT) y baja temperatura (LT). Estas configuraciones de apilamiento son análogas a las que posee la bicapa (ver Figura 1.4). La síntesis del material se realizó mediante el método de CVT. Utilizando difracción de rayos X y variando la temperatura entre 20 y 300 K, se determinó la temperatura de transición de fase cristalina (de HT a LT), así como la temperatura de Curie (T_C) para la estructura LT. Observaron que la transición de fase cristalina ocurre en un amplio rango de temperaturas, entre 150 y 200 K. Además, descubrieron que la temperatura de Curie (T_C) para la estructura LT es de 61 K. Descubrieron que la estructura LT exhibe magnetismo ferromagnético por y entre capas, mientras que la estructura HT muestra ferromagnetismo por capa y antiferromagnetismo entre capas.

2.7. Metodología

Nuestros sistemas se modelan dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) usando el sabor de pseudopotencial llamado proyector de ondas aumentadas (PAW) implementado en Vienna ab-initio Simulation Package (VASP) [57]. Usamos el PBE-GGA para representar las interacciones de intercambio y correlación [66]. Para corregir los problemas de localización electrónica incluimos la corrección Hubbard U (DFT+U) utilizando la aproximación invariante a la rotación de Dudarev [67].

Dada la capacidad de los funcionales híbridos de predecir correctamente las propiedades electrónicas, comparamos nuestros cálculos DFT+U con el funcional de intercambio y correlación Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [68]. El funcional HSE06

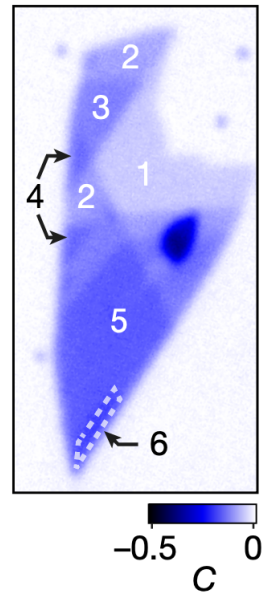


Figura 2.5: Muestra experimental de CrI_3 mostrando diferentes capas. Figura extraída de [3].

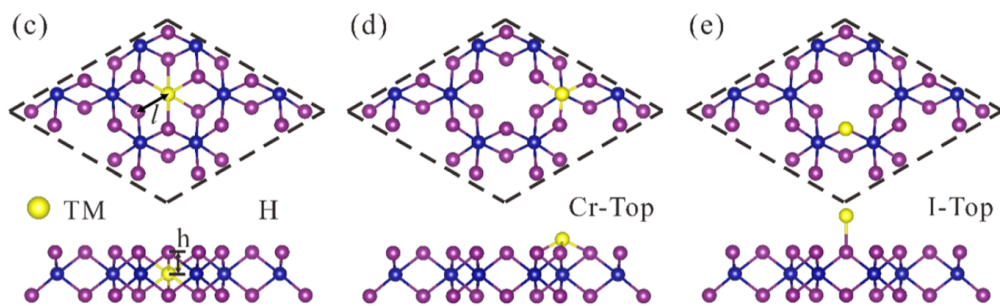


Figura 2.6: Posibles lugares de adsorción de átomos en la monocapa de CrI_3 [63].

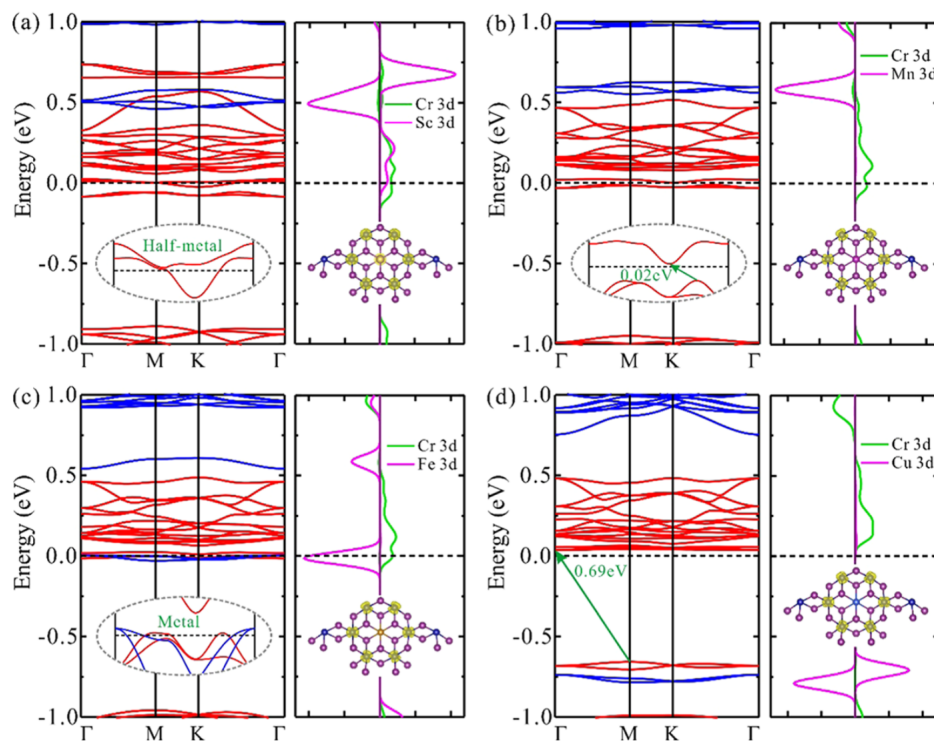


Figura 2.7: Densidad de estados para materiales medio-metales, spin gapless semiconductor, metales y semiconductores. [63].

nos proporciona una representación más precisa de la estructura de bandas del sistema. Sin embargo, es computacionalmente exigente y existen limitaciones técnicas, como la incompatibilidad de incluir correcciones de muchos cuerpos para las interacciones de van der Waals. [69, 70, 49]

Consideramos tres configuraciones principalmente; sin la corrección Hubbard, ($U_{Cr,I} = \{0.0, 0.0\}$), el enfoque tradicional con la corrección Hubbard sólo en los orbitales d del átomo de cromo, ($U_{Cr,I} = \{U_d, 0.0\}$), y un novedoso enfoque que incluye el término de repulsión Hubbard-U para los orbitales d del átomo de cromo y los orbitales p del átomo de yodo ($U_{Cr,I} = \{U_d, U_p\}$).

Después de realizar pruebas de convergencia, donde la variación en la energía total respecto a los parámetros es inferior a 10^{-5} eV/átomo, mapeamos el espacio recíproco con un muestreo de Monkhorst-Pack. Para los cálculos de relajación estructural, la grilla-k fue centrada en Γ de $6 \times 6 \times 1$, mientras que para calcular la densidad de estados (DOS), se usó una grilla más densa, centrada en Γ de $15 \times 15 \times 1$. Establecemos un corte de energía de 550 eV para las funciones de onda. Como sugiere Huang [71], reoptimizamos la geometría del sistema luego de usar un U, dado que la estructura depende fuertemente del entorno químico. Para reducir la interacción entre imágenes, incluimos una región de vacío de 20 Å en la dirección fuera del plano.

Utilizamos el código VASPKIT para el postprocesamiento de los datos calculados por VASP [72]. Calculamos la temperatura de Curie de acuerdo al modelo de Heisenberg que describe la interacción entre momentos magnéticos en un material a través de la ecuación

$$k_B T_C = \frac{2}{3} J S(S+1),$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T_C es la temperatura de Curie, J la constante de intercambio promedio entre los momentos magnéticos, definida como $J = \frac{E_{AF} - E_{FM}}{zS(S+1)}$, z el número de primeros vecinos magnéticos y S el número cuántico de spin.

Para encontrar los valores óptimos de Hubbard U, comparamos la densidad de estados del DFT+U con la del funcional HSE06 a través del promedio del coeficiente

de correlación de Pearson \mathcal{P} [73, 74, 75]. El promedio del coeficiente de correlación de Pearson es definido como

$$\mathcal{P}_i = \frac{N (\sum \mathcal{L}_U \mathcal{L}_H - \sum \mathcal{L}_U \sum \mathcal{L}_H)}{\sqrt{(N \sum \mathcal{L}_U^2 - (\sum \mathcal{L}_U)^2) (N \sum \mathcal{L}_H^2 - (\sum \mathcal{L}_H)^2)}},$$

$$\mathcal{P} = \frac{\mathcal{P}_\uparrow + \mathcal{P}_\downarrow}{2}, \quad (2.13)$$

donde \mathcal{P}_i es el coeficiente de correlación de Pearson para la componente de spin i ($i = \uparrow, \downarrow$), N es la cantidad de datos y $\mathcal{L}_U, \mathcal{L}_H$ son las densidades de estados con corrección U y el funcional híbrido HSE06, respectivamente.

Observamos que la densidad de estados del funcional híbrido es sistemáticamente más extendido en energía que la densidad de estados calculada con DFT+U [70, 76, 69]. Para comparar la densidad de estados directamente, ajustamos un factor de escala que ajusta la energía de la densidad de estados del DFT+U con los resultados del funcional híbrido HSE06. El parámetro de escalamiento de energía, ε , multiplica el eje de energía de DFT+U, con el objetivo de alinear la densidad de estados en un rango particular de energías.

Para encontrar el valor óptimo de ε , multiplicamos la energía de la densidad de estados calculada con GGA, con la energía de Fermi situada en cero ($E_F = 0$ eV), por este factor positivo e interpolamos la densidad de estados para una comparación uno a uno con la densidad de estados de HSE06. Luego, para cada factor de escala, calculamos el factor de correlación de Pearson promedio entre DFT+U escalado y HSE06 por cada spin por separado. El valor óptimo de ε corresponde al promedio de correlación más alto para el spin-up y el spin-down.

Al realizar este análisis de correlación, buscamos sistemáticamente el valor máximo del coeficiente de correlación, lo que indica una correlación más sólida entre la configuración GGA+U y la funcional híbrido HSE06. Nuestro análisis incluye tres configuraciones: DFT sin correcciones Hubbard-U ($U = \{0.0, 0.0\}$), DFT con Hubbard-U solo en los niveles 3d del átomo de cromo ($U = \{3.5, 0.0\}$), y DFT con corrección Hubbard-U en los niveles 2p del átomo de yodo y 3d del átomo de cromo

($U = \{3.5, 2.0\}$). Esta metodología nos facilita identificar la configuración con una mejor coincidencia con la densidad de estados electrónicos del funcional híbrido.

Para evaluar las capacidades de esta metodología, calculamos el carácter magnético (AF-FM), la energía de anisotropía magnética (MAE), $MAE = E_{in-plane} - E_{out-plane}$, energía de formación y energía de adsorción con litio para la monocapa de CrI_3 .

Exploramos el carácter magnético de la bicapa de CrI_3 mediante diferentes aproximaciones, teniendo en cuenta el magnetismo ferromagnético dentro y entre las capas del acople LT, así como el ferromagnetismo dentro de cada capa y el antiferromagnetismo entre las capas del acople HT.

3.1. Análisis de convergencia

En esta sección, nos adentramos en el proceso crucial de los cálculos de convergencia en DFT. Estos cálculos constituyen una etapa fundamental para obtener resultados fiables y precisos en nuestros estudios. El DFT, como herramienta fundamental en la investigación de materiales, proporciona una comprensión detallada de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de diversos sistemas. Sin embargo, la precisión de los resultados depende en gran medida de la convergencia de los parámetros utilizados en los cálculos.

En esta sección, exploraremos los diferentes aspectos de los cálculos de convergencia de la energía total del sistema en DFT, incluida la variación de la energía total en función de los parámetros de cálculo clave, como el tamaño de la grilla-k (*KPOINTS*), el límite de energía cinética de los electrones *ENCUT*, y otros.

Mediante una cuidadosa exploración de los cálculos de convergencia en DFT, podemos garantizar la fiabilidad y precisión de nuestros resultados, lo que nos permite realizar interpretaciones significativas y extraer conclusiones sólidas sobre los sistemas estudiados. En última instancia, esta sección nos proporcionará una base sólida para los análisis posteriores y la interpretación de nuestros resultados.

En primer lugar, ajustamos la energía de corte en un intervalo de [200, 700] eV, con incrementos de 50 eV. La Figura 3.1 muestra el comportamiento de la energía final del material a medida que se varía la energía de corte. El valor no converge hasta alcanzar la energía de corte de 300 eV. Alrededor de los 400 eV, se observa que el valor ha convergido, pero al examinar el inserto, se aprecia que los valores aún fluctúan. Sobre los 500 eV podemos decir que la energía dejó de variar, dado que la diferencia de energía entre dos pasos es de 10^{-4} eV/átomo. Por ende, se elige un valor un poco mayor del punto donde llegó al criterio de convergencia. Es por esto que usaremos una energía de corte de 550 eV.

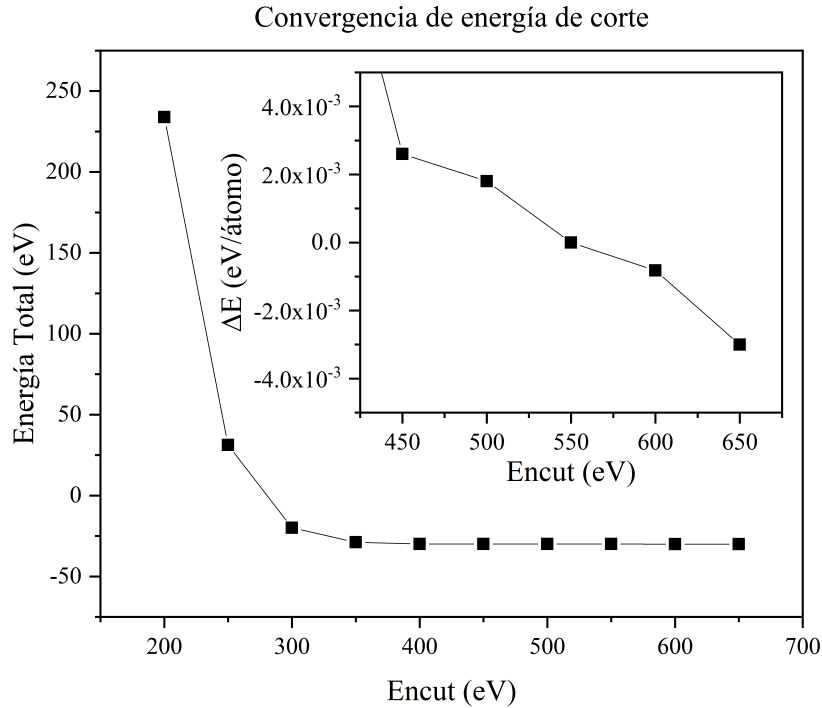


Figura 3.1: Gráfico de convergencia de la energía de corte. $\Delta E = (E - E_{550})/N$, donde E es la energía total, E_{550} es la energía total calculada con una energía de corte de 550 eV y N es la cantidad de átomos de la celda.

Después de converger la energía de corte, procedemos a converger los puntos k en el espacio recíproco. Los puntos k se definen como $N_x \times N_y \times N_z$. Dado que nuestro material tiene constantes de red $a = b \neq c$, convergemos los puntos k de la siguiente manera: $N \times N \times 1$. Dado que una gran distancia en el espacio real se traduce en una pequeña distancia en el espacio recíproco, y considerando que estamos trabajando

con una monocapa, hemos utilizado un valor de N_z igual a 1. Los resultados se pueden ver en la Figura 3.2. Se observa que la energía disminuye bruscamente hasta alcanzar una configuración de $5 \times 5 \times 1$. Posteriormente, las energías comienzan a oscilar. Si comparamos las energías de los puntos K con una grilla de $6 \times 6 \times 1$, como se puede observar en el inserto, vemos que las energías oscilan al rededor de cero. Esto confirma que los puntos K con una configuración de $6 \times 6 \times 1$ están correctamente convergidos.

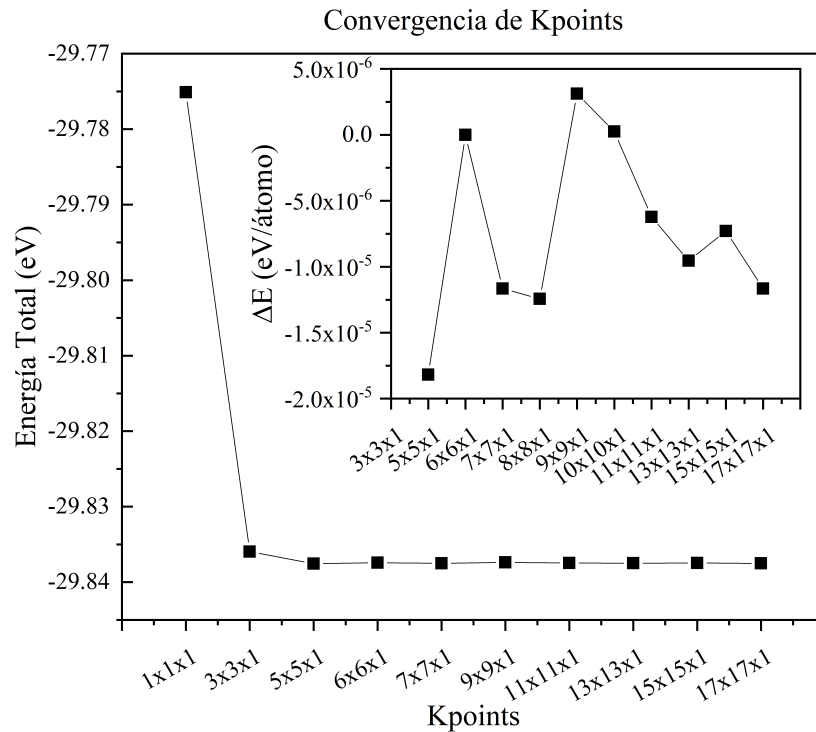


Figura 3.2: Gráfico de convergencia de los puntos K. $\Delta E = (E - E_{6 \times 6 \times 1})/N$, donde E es la energía total, $E_{6 \times 6 \times 1}$ es la energía total calculada con una malla de $6 \times 6 \times 1$ y N es la cantidad de átomos de la celda.

Finalmente, procedemos a converger el parámetro de suavizado (*smearing*). Muchas aproximaciones o modelos resultan en espectros discretos, los cuales son difíciles de trabajar matemática y numéricamente. Por ejemplo, las condiciones de contorno periódicas u otras condiciones de contorno que hacen que el sistema sea finito (inevitable en la simulación numérica). El smearing, en el contexto del DFT, implica la conversión de estos espectros discretos en uno continuo. Una técnica común para

lograr esto es mediante el ensanchamiento de los niveles discretos, lo que crea una distribución de densidad de estados más suave y continua. Observamos en la Figura 3.3 que la energía aumenta hasta alcanzar aproximadamente 0.2 eV, después de lo cual se estabiliza y sigue como una constante. Basándonos en este comportamiento, seleccionamos un valor de smearing de 0.1 eV.

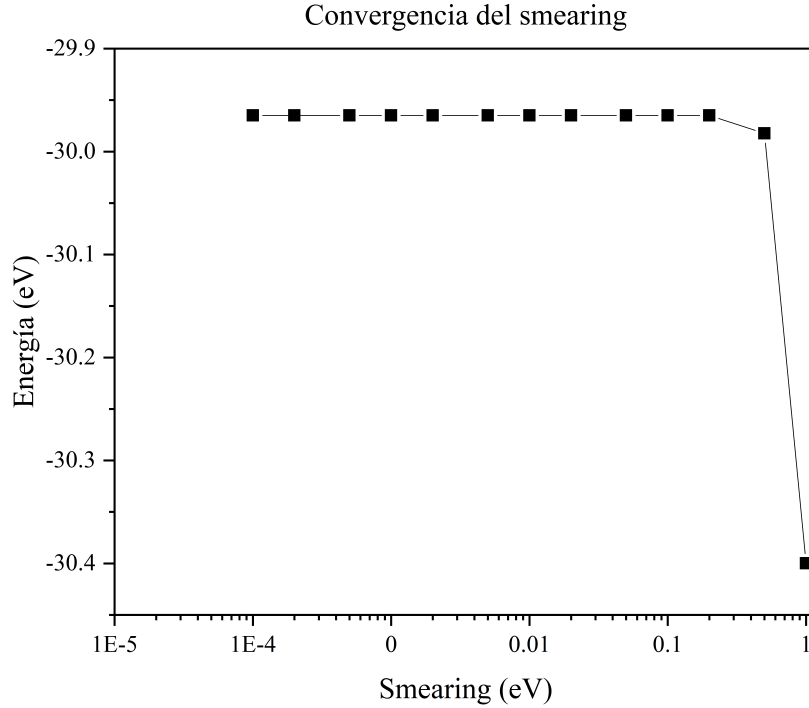


Figura 3.3: *Gráfico de convergencia del smearing.*

3.2. Resultados

Para encontrar los valores óptimos de el coeficiente de correlación \mathcal{P} , nos enfocamos en el rango $[-6.0, 0.0]$ eV de energías en la densidad de estados. El factor de escalado ε fue definido dentro del rango $[0.5, 1.5]$. Además, consideramos el $U_{Cr,I} = \{U_d, U_p\}$ dentro de un rango de valores, donde U_d cambia entre $[0.0, 7.0]$ para los orbitales d del átomo de cromo y cambios de U_p entre el rango $[0.0, 5.0]$ para los orbitales p del átomo de yodo.

Para entender los resultados de correlación de Pearson, hay que entender qué

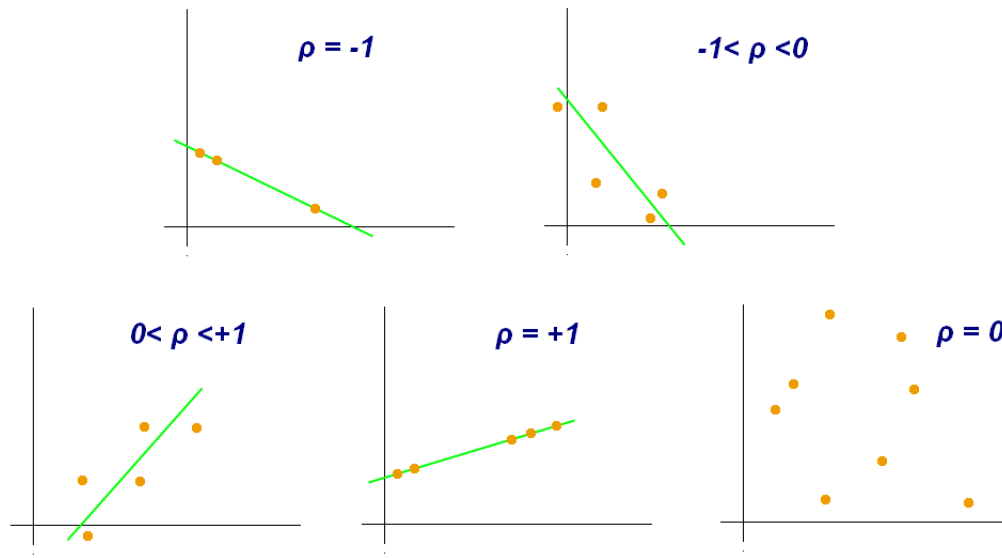


Figura 3.4: Ejemplos de diagramas de dispersión con diferentes valores de coeficiente de correlación. [77].

información nos da este parámetro. La correlación de Pearson es una medida estadística que evalúa la relación lineal entre dos variables. En esta tesis denotamos el coeficiente de correlación con la letra \mathcal{P} y éste puede variar en un rango de -1 a 1. Un valor de 1 indica una correlación positiva perfecta, -1 indica una correlación negativa perfecta y 0 indica ausencia de correlación lineal (Figura 3.4). En otras palabras, la correlación de Pearson mide la fuerza y la dirección de la relación lineal entre dos variables numéricas.

Los resultados del cálculo de la correlación de Pearson para diferentes configuraciones se muestran en la Figura 3.5. En la Figura 3.5(a), se observa cómo varía la correlación al variar U_{Cr} . El promedio aumenta hasta alcanzar $U_{Cr,I} = \{3.5, 0.0\}$, y luego comienza a disminuir. Este valor corresponde a la configuración exclusivamente con U_{Cr} que muestra una mejor correlación con el funcional HSE06, con un reescalado de 1.13. Una vez seleccionado U_{Cr} , procedemos a encontrar U_I con la mayor correlación (Figura 3.5(b)). Para este caso, se observa un comportamiento similar, donde el pico se encuentra en $U_{Cr,I} = \{3.5, 2.0\}$, con un reescalado de 1.13.

El resumen con las mejores correlaciones, \mathcal{P} , entre el la densidad de estados del DFT+U y del funcional HSE06 se puede observar en la Tabla 3.1. Las correlaciones

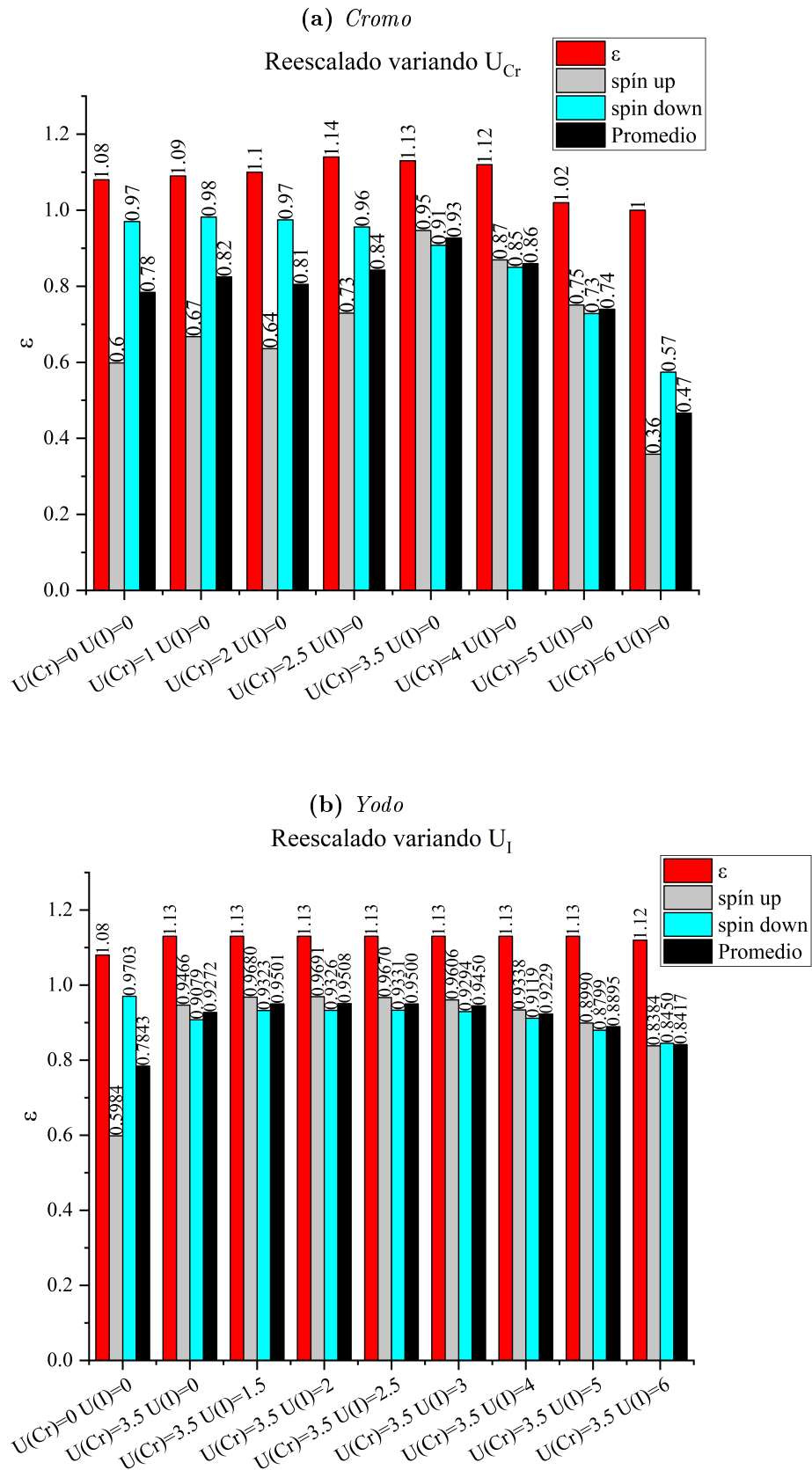


Figura 3.5: Factor de reescalado, Correlación de Pearson para spin up, spin down y el promedio para el (a) átomo de cromo, (b) átomo de yodo.

Tabla 3.1: Valores promedio de correlación de Pearson \mathcal{P} y escalado de energía óptima ε para diferentes configuraciones de Hubbard U con y sin efectos de espín-órbita.

U_{Cr_d, I_p} (eV)	\mathcal{P}	ε	\mathcal{P}_{SOC}	ε_{SOC}
{0.0, 0.0}	0.78	1.08	0.84	1.13
{3.5, 0.0}	0.93	1.13	0.96	1.16
{3.5, 2.0}	0.95	1.13	0.98	1.15

sin Hubbard ($U_{Cr,I} = \{0.0, 0.0\}$) es la más baja entre las alternativas, con $\mathcal{P} = 0.78$. Al introducir Hubbard U en el átomo de cromo ($U_{Cr,I} = \{U_d, 0.0\}$), la correlación aumenta significativamente a un valor de $\mathcal{P} = 0.93$. Finalmente, la configuración con Hubbard U en los orbitales p del átomo de yodo y los orbitales d del átomo de cromo ($U_{Cr,I} = \{U_d, U_p\}$) da la correlación más alta, con un valor de $\mathcal{P} = 0.95$, indicando que, con esto parámetros, conseguimos una representación más cercana a la densidad de estados del funcional híbrido HSE06. Los cálculos con spin órbita sigue la misma tendencia, pero con valores un poco mayor.

Es importante destacar que al incluir Hubbard U en ambos átomos nos permite representar la densidad de estados de forma precisa a una fracción del costo computacional del HSE06. Adicionalmente, DFT+U nos permite incluir correcciones de varios cuerpos a la interacción van de Waals (vdW-DF), necesaria para describir correctamente el magnetismo en la bicapa en la configuración HT [31]. Hasta donde sabemos, al momento de escribir esta tesis, no es posible incluir HSE06 y vdW-DF en el mismo cálculo.

Después de encontrar los parámetros óptimos para cada configuración, Tabla 3.1, analizamos la densidad de estados, detalles en la Figura 3.6. Nuestro punto de comparación es la densidad de estados calculada con el funcional HSE06, mostrada como la región sombreada (reportada en los tres paneles), la línea roja punteada representa la densidad de estados DFT+U, y la línea negra sólida representa la densidad de estados DFT+U con el escalado de energía.

3.3. Sin espín-órbita

En general, a través de los tres paneles de la Figura 3.6, podemos ver cómo la densidad de estados del DFT+U (línea roja punteada) está comprimida respecto al funcional híbrido HSE06 (curva sombreada) y cómo, incluyendo el factor de escalado de energía (línea negra), corrige esta compresión de las energías causada por efectos de correlación electrónica.

La medición del gap en DFT presenta sus propias complicaciones. Los funcionales más complejos, como el funcional híbrido HSE06, son altamente efectivos para obtener el valor correcto del gap. Sin embargo, esta precisión se limita principalmente a materiales en forma bulk; en el caso de monocapas, el funcional HSE06 tiende a sobreestimar el valor del gap [78]. Por otro lado, los funcionales más simples, como el LDA y el GGA, tienden a proporcionar un valor consistentemente más bajo que el experimental. Por lo tanto, podemos considerar el gap obtenido con los funcionales híbridos como una cota superior, mientras que los funcionales GGA y LDA representan una cota inferior del gap experimental.

Hasta donde sabemos, al momento de escribir esta tesis, no se ha medido experimentalmente el gap en la monocapa de CrI_3 . El dato con el que los investigadores comparan es el dato de una medición CrI_3 en bulk medido en el año 1965 por Dillon et al. con un valor de 1.26 eV [30]. El gap calculado con el funcional HSE06 es el más grande (1.95 eV), superando el valor de Dillon et al. Esto concuerda con resultados DFT anteriores [79, 80]. Los estados justo por encima del nivel de Fermi (entre 1.5 y 2.0 eV) están dominados por estados d-Cr [65, 60]. En DFT+U, este estado se desplaza a energías más bajas, lo que resulta en gaps más pequeños. Dentro de nuestro espacio de parámetros, modificar este estado sin modificar las bandas por debajo del nivel de Fermi no fue posible, incluso considerando los términos de repulsión Hubbard-J. Los gaps para el DFT+U son los siguientes; 1.19 eV para $U_{Cr,I} = \{0, 0\}$, 1.04 eV para $U_{Cr,I} = \{3.5, 0.0\}$, y 1.02 eV para $U_{Cr,I} = \{3.5, 2.0\}$. Los valores con Hubbard están por debajo del valor experimental, pero están en línea con estudios previos [65, 81, 62].

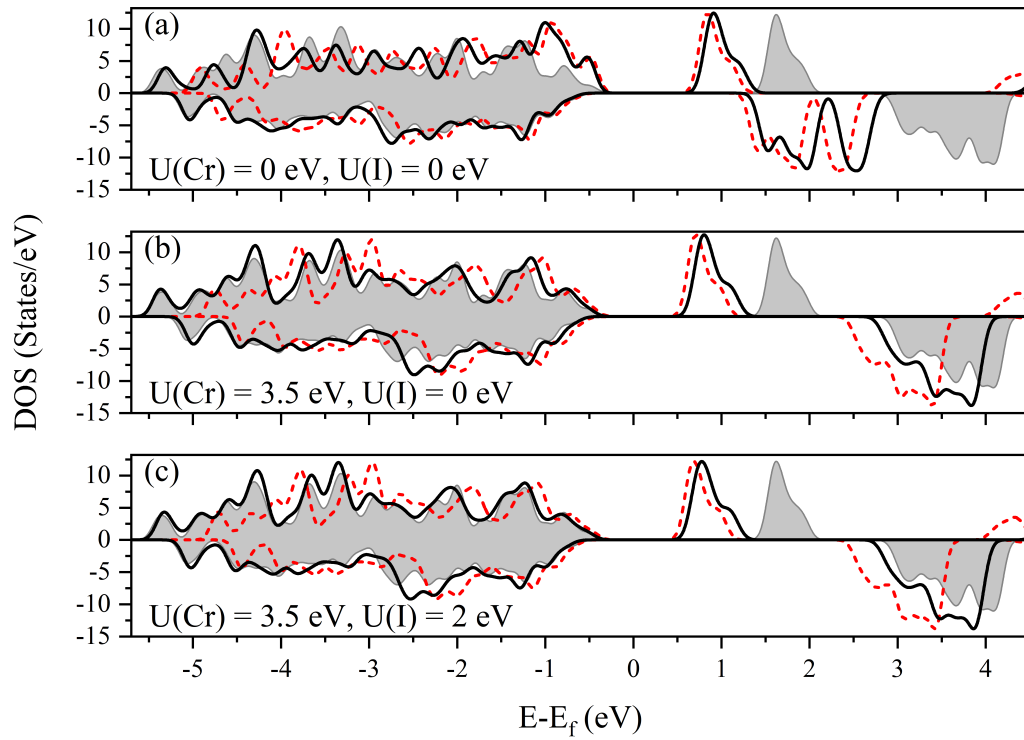


Figura 3.6: Densidad de estados de la monocapa de CrI_3 con diferentes configuraciones. El funcional híbrido HSE06 es nuestra referencia, mostrada como una región sombreada. La densidad de estados DFT+U en bruto se representa con una línea punteada roja y la densidad de estados DFT+U escalada en energía se representa con una línea negra. En el panel (a), los resultados para $U_{\text{Cr,I}} = \{0.0, 0.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.78$), en (b) $U_{\text{Cr,I}} = \{3.5, 0.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.93$), y en (c) $U_{\text{Cr,I}} = \{3.5, 2.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.95$).

En la Figura 3.6(a), la densidad de estados con $U_{\text{Cr,I}} = \{0, 0\}$ no coincide con el funcional HSE06. La banda de valencia del spin-up presenta estados d-Cr adicionales cerca del nivel de Fermi. Esta es una característica incompatible con el funcional HSE06 y resultados ARPES [65], los cuales llegan a la conclusión de que esta región está dominada por estados p-I; Inesperadamente, el componente de spin-down se alinea bastante bien con los resultados del funcional híbrido.

Se puede observar el efecto que tiene el término U en los orbitales d-Cr, como se muestra en la Figura 3.6(b, c). La densidad de estados en la región de -6.0 eV y 0.0 eV coincide con HSE06, con una mejora sutil al incorporar el término U en los orbitales p-I.

En la Figura 3.6(c), la introducción del término de Hubbard U en los estados 2p

del átomo de yodo resulta en un desplazamiento hacia la izquierda en las bandas de spin-up y spin-down. Este desplazamiento conduce a una mejor alineación con los resultados del funcional híbrido HSE06, como se muestra en la Tabla 3.1.

Para entender mejor los cambios inducidos por el término Hubbard U en los estados p del yodo, graficamos la densidad de estados proyectada por átomo, Figura 3.7. La densidad con $U = 0$, Figura 3.7 (a,b), revela que la contribución del cromo no coincide con la predicción del funcional HSE06, y lo mismo ocurre con la contribución del yodo spin-up. Sin embargo, es notable que la contribución del yodo para el spin-down coincide muy bien con el funcional HSE06. Cuando $U_{Cr,I} = \{3.5, 0.0\}$, Figura 3.7 (c,d), los estados p del yodo en la banda de valencia del spin-up (-1.5 a 0.0 eV) están muy bien alineados con el funcional HSE06. Este efecto es observable al comparar el spin-up cercano al nivel de Fermi; Figura 3.6 (b) y (d). Además, incluir el término U_p , Figura 3.7 (e,f), también mejora la semejanza de los estados del átomo de cromo para DFT+ U y el funcional HSE06

Dado que se han predicho mecanismos de superexchange magnético para la monocapa de CrI_3 [61] y super-superexchange para su bicapa [82], esperamos que los cambios en la ubicación de los estados p - I afectarán no solo las propiedades electrónicas sino también las propiedades magnéticas de las mono- y bicapas.

3.4. Con espín-órbita

La Tabla 3.1 muestra cómo la correlación \mathcal{P} entre DFT y el funcional HSE06 mejora cuando consideramos los efectos del acoplamiento de spin órbita. Esto puede deberse a la superposición de las proyecciones magnéticas positivas y negativas. Es interesante notar que el factor de escalado de energía varía ligeramente en los tres casos mostrados.

La densidad de estados calculadas con acoplamiento spin órbita para las diferentes configuraciones de U se pueden observar en la Figura 3.8. En la Figura 3.8(a), con una correlación de $\mathcal{P} = 0.84$, la densidad de estados calculada con DFT sin el término de corrección Hubbard tiene menor correlación con el funcional HSE06. Eso se debe

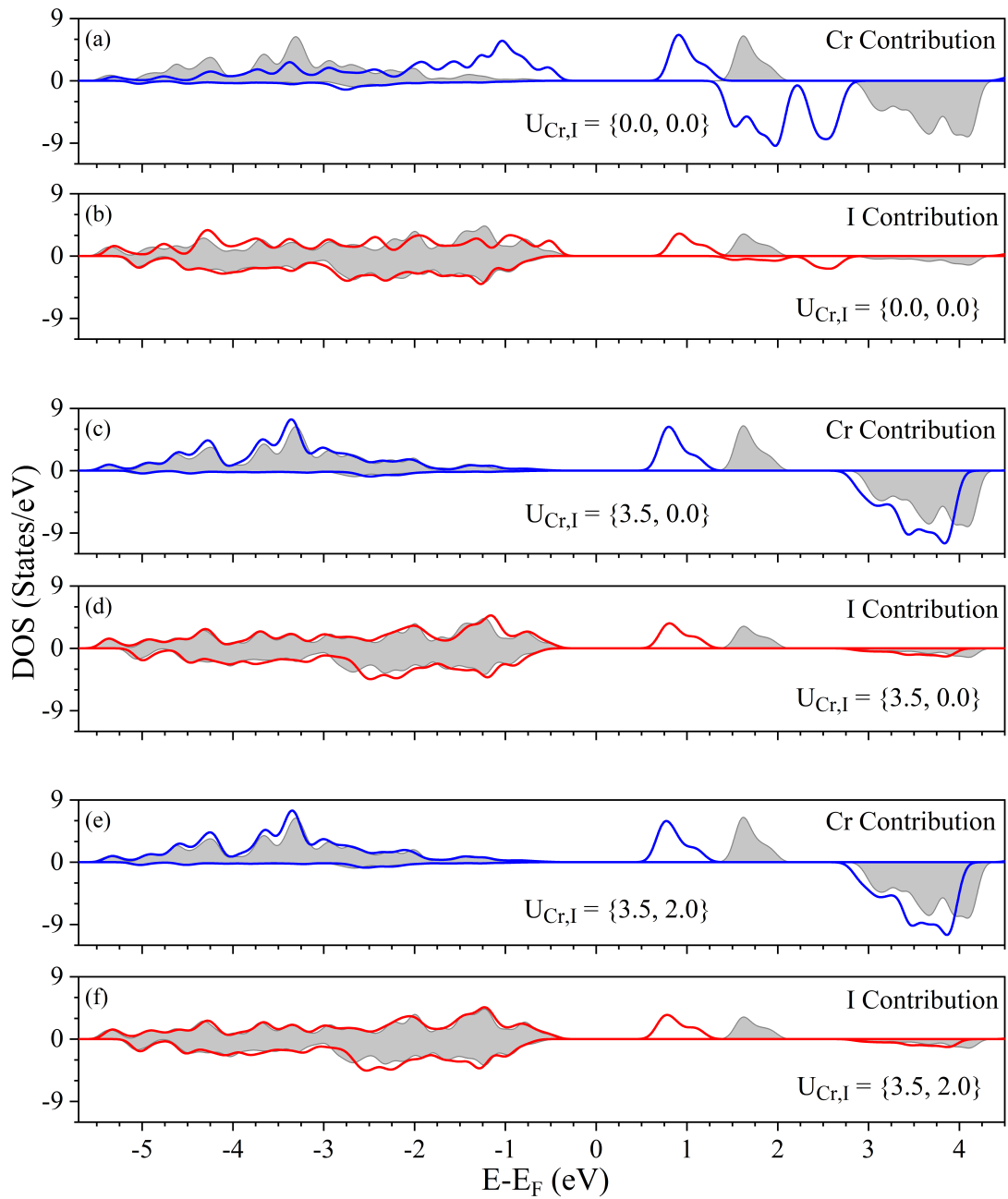


Figura 3.7: Contribución por átomo a la densidad de estados para varios parámetros. La suma sobre los orbitales d del cromo (a, c, e) y la suma sobre los orbitales p del yodo (b, d, f). Para $U_{Cr,I} = \{0.0, 0.0\}$ en (a, b), para $U_{Cr,I} = \{3.5, 0.0\}$ en (c, d) y para $U_{Cr,I} = \{3.5, 2.0\}$ en (e, f). La región sombreada representa la misma proyección para el caso de HSE06.

a que los orbitales d del átomo de cromo que aparecen cerca del nivel de Fermi (entre -2.0 y 0.0 eV) para DFT (línea negra) no están presentes para el funcional

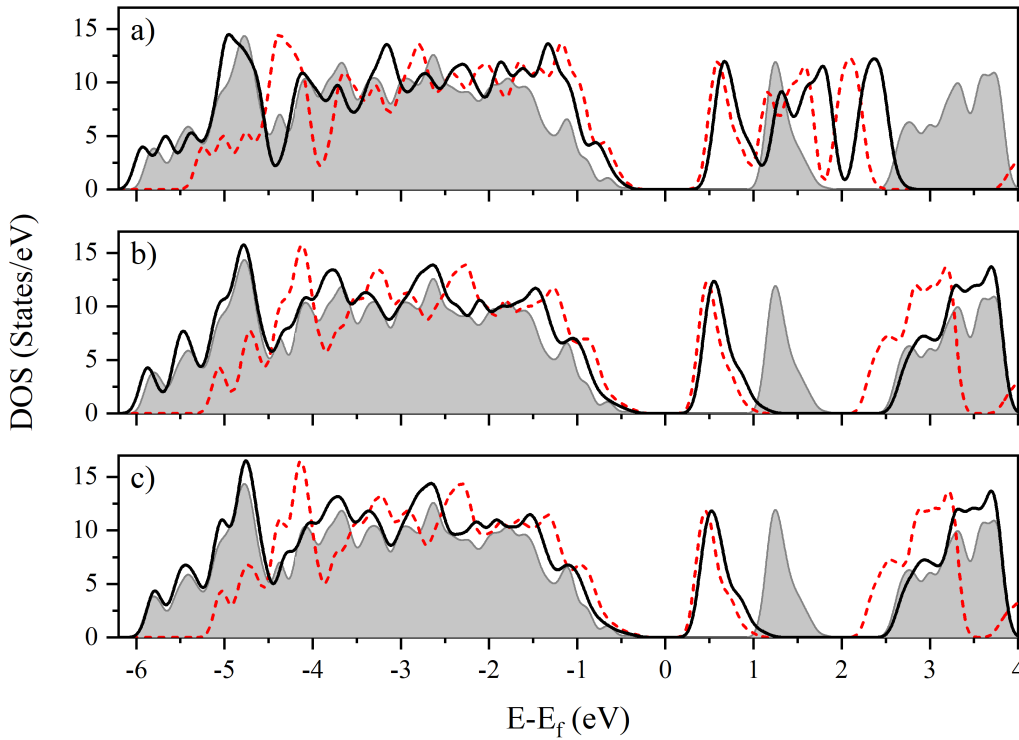


Figura 3.8: Densidad de Estados de CrI_3 con diferentes configuraciones de Hubbard U con acoplamiento spin-órbita. La escala de colores y la distribución del gráfico son similares a la Figura 3.6. En el panel (a), resultados para $U_{\text{Cr,I}} = \{0, 0\}$ ($\mathcal{P} = 0.84$), en el panel (b) para $U_{\text{Cr,I}} = \{3.5, 0.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.96$), y en el panel (c) para $U_{\text{Cr,I}} = \{3.5, 2.0\}$ ($\mathcal{P} = 0.98$).

HSE06 (área sombreada). Cuando incluimos el término U_d en el orbital d del átomo de cromo (Figura 3.8(b, c)), notamos que los de estados presentan un corrimiento a la izquierda. Finalmente, al incluir el término Hubbard a los orbitales p del átomo de yodo, Figura 3.8(c), el gap no mejora en valor comparado con los resultados con sólo término U_d (panel (b)). Sin embargo, notamos mejoras en la representación de la densidad de estados, donde podemos diferenciar algunos estados que no están presentes en el panel (b). Podemos observar que al incluir U_p , como se muestra en la Figura 3.9 (e,f), la similitud entre el funcional GGA+U y el HSE06 mejora de manera similar al caso sin acoplamiento de espín-órbita.

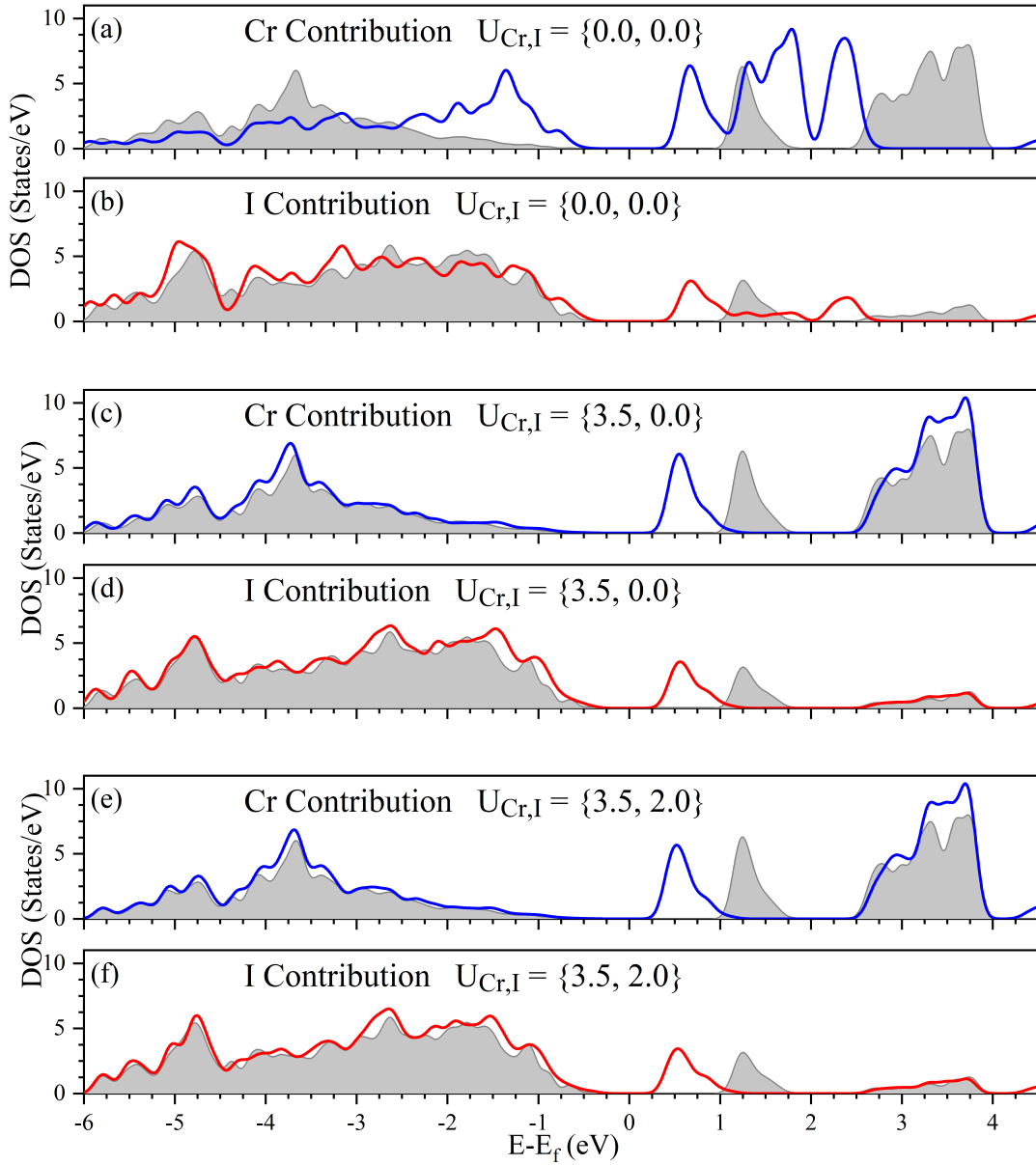


Figura 3.9: Densidad de Estados por átomo de CrI_3 con diferentes configuraciones de Hubbard U con acoplamiento spin-órbita. La escala de colores y la distribución del gráfico son similares a la Figura 3.7.

Tabla 3.2: *Band gap* ($gap \uparrow, \downarrow$), *energía antiferromagnética a ferromagnética (AF-FM)* (un valor positivo indica configuración ferromagnética), *temperatura de Curie* (T_C), *momentos magnéticos* (valores individuales para cromo y yodo, así como el momento magnético total) bajo diversas configuraciones de Hubbard U .

U_{Cr_d, I_p} (eV)	AF-FM (meV/Cr)	T_C (K)	m_{Cr} (μ_B)	m_I (μ_B)	m_T (μ_B)	gap \uparrow (eV)	gap \downarrow (eV)
HSE06	23.46	40.32	3.23	-0.11	5.8	1.95	3.69
{0.0, 0.0}	17.70	30.43	3.02	-0.69	6.0	1.19	1.93
{3.5, 0.0}	26.76	45.99	3.39	-0.14	6.0	1.04	3.05
{3.5, 2.0}	28.43	48.86	3.43	-0.17	6.0	1.02	3.13

Tabla 3.3: *Constante de red* (a), *distancias* ($Cr-Cr$, $Cr-I$, $I-I$), y *ángulos* ($\angle Cr-I-Cr$, $\angle I-Cr-I$) bajo diversas configuraciones de Hubbard U .

U_{Cr_d, I_p} (eV)	a (Å)	d_{Cr-Cr} (Å)	d_{Cr-I} (Å)	d_{I-I} (Å)	$\angle Cr-I-Cr$ (Deg)	$\angle I-Cr-I$ (Deg)
HSE06	6.837	3.947	2.716	3.856	93.2	90.2
{0.0, 0.0}	6.837	3.947	2.716	3.846	93.2	90.2
{3.5, 0.0}	6.915	3.993	2.758	3.945	92.8	89.3
{3.5, 2.0}	6.928	4.000	2.794	3.908	92.7	88.9

3.5. Cambios inducidos por $U_{Cr,I}$

Después de demostrar los cambios en la densidad de estados realizados por nuestro modelo, que incluye la corrección a la localización en los orbitales p del yodo y los orbitales d del cromo, pudimos reproducir la densidad de estados de la funcional híbrido HSE06 con una precisión aceptable a una fracción del costo computacional. Nuestro próximo paso es estudiar cómo los cambios en el término de Hubbard afectan diferentes propiedades físicas.

La Tabla 3.2 y 3.3 resume las propiedades físicas de la monocapa de CrI_3 calculadas con HSE06 y DFT+U.

Verificamos el carácter magnético de la monocapa de CrI_3 ; en todos los escenarios, la monocapa se mantiene ferromagnética. Al calcular el magnetismo con el funcional híbrido HSE06, obtenemos una energía $AF - FM$ de 23.46 meV/Cr, consistente con estudios previos [83, 62, 81]. Los cálculos de DFT sin incluir el término Hubbard

($U = 0$) arrojan resultados más bajos (17.70 meV/Cr). Introducir el parámetro Hubbard U para el átomo de cromo ($\{3.5, 0.0\}$) acentúa la tendencia ferromagnética, resultando en una energía $AF - FM$ de 26.76 meV/Cr, superando la obtenida por HSE06. El carácter ferromagnético se ve aún más fortalecido al incorporar el término U para los orbitales p del átomo de yodo ($\{3.5, 2.0\}$), con una diferencia de energía $AF - FM$ de 28.43 meV/Cr.

La temperatura de Curie experimental (T_C) de la monocapa de CrI_3 se reporta como 45 K [3]. Sin embargo, el funcional HSE06 predice un valor más bajo de T_C , 40.32 K, lo que corresponde a una desviación de -10.4% respecto al valor experimental. consistente con la diferencia de energía $AF - FM$, los cálculos sin el término Hubbard conducen a la T_C más baja, subestimando el valor experimental en -32.4% . En contraste, la incorporación de $U_{Cr} \neq 0$ sobreestima T_C en un 2.2% ; para $U_I = 0$ y en un 8.6% para $U_I = 2.0$ eV en comparación con el valor experimental.

Los momentos magnéticos calculados (para Cr, I y total) obtenidos usando HSE06 y $U_{Cr} \neq 0$ son similares y coinciden estrechamente con los valores reportados [84, 81]. Los momentos magnéticos con $U_{Cr} = 0$ son los más bajos que encontramos, pero siguen una tendencia similar al resto de los cálculos.

El gap para los electrones con spin-up calculado con el funcional HSE06 es el más grande, con un valor de 1.95 eV, en línea con otros estudios (1.93 eV) [80, 85], seguido por un gap de 1.19 eV cuando $U = 0$. Cuando $U_{Cr} \neq 0$, el gap es aproximadamente de 1.1 eV. El gap para los electrones con spin-down es mayor para el funcional HSE06 [80], siendo de 3.69 eV, seguido por el cálculo con $U_{Cr} \neq 0$ con un gap de aproximadamente 3.1 eV. Para $U = 0$, el gap es de 1.9 eV, consistente con resultados de estudios anteriores [80, 62, 81, 63] Si consideramos el factor de escala de energía (\mathcal{P}) usado para mejorar la correlación de la densidad de estado con HSE06, los gaps calculados con DFT+U aumentan. Los gaps \uparrow / \downarrow para $U = 0$ y $U_{Cr,I} \neq 0$ son 3.1/2.1 eV y 1.2/3.5 eV, respectivamente. Estos últimos gaps aumentan, demostrando la necesidad de incluir el término de repulsión Hubbard U en los cálculos DFT para obtener mejores resultados.

Los cambios en la localización incluidos por el término Hubbard U generan una

Tabla 3.4: La influencia del acoplamiento spin-órbita en varias propiedades magnéticas de CrI_3 se calcula con diferentes parámetros. Mostramos el gap, la anisotropía magnética ($MAE = E_{out-plane} - E_{in-plane}$, donde $MAE > 0$ indica un eje de salida fácil) y los momentos magnéticos proyectados en la dirección z (en Cr y en total).

U_{Cr_d, I_p} (eV)	gap (eV)	MAE (meV/f.u.)	$m_{Cr} \hat{z}$ (μ_B)	$m_T \hat{z}$ (μ_B)
HSE06	1.55	1.26	3.24	5.80
{0.0, 0.0}	0.87	1.24	3.02	5.60
{3.0, 0.0}	0.69	1.48	3.40	5.95
{3.5, 2.0}	0.64	1.75	3.45	5.90

expansión en la estructura atómica, incluyendo constante de red y posiciones atómicas. Es importante recordar que los cálculos con el funcional HSE06 se realizan con la geometría del sistema $U = 0$. Nuestros resultados (~ 6.9 Å) están en línea con reportes previos (~ 7.0 Å) [85, 62, 81, 86, 31], indicando una ligera disminución. La distancia entre átomos Cr-I siguen en línea con previos estudios (2.74 Å) [63]. Cuando consideramos U en los orbitales p del átomo de yodo, encontramos un aumento menor en la distancia Cr-I, acompañado por una disminución de la distancia I-I. Finalmente, los ángulos medidos muestran variaciones de menos del 1 %.

La incorporación de efectos de acoplamiento spin-órbita cambia las propiedades físicas y magnéticas de la monocapa de CrI_3 , como se muestra en la Tabla 3.4; estas variaciones pueden atribuirse a un cambio en el momento angular del electrón que conduce a un cambio en la estructura electrónica de los átomos al romper la degeneración de los niveles de energía. El gap calculado con HSE06+SOC es más pequeño, disminuyendo a 1.55 eV (aproximadamente 0.5 eV menos que sin SOC); para los cálculos de DFT, la reducción del gap es más drástica, siendo aproximadamente la mitad del valor sin SOC. El gap HSE06+SOC es casi tres veces mayor que el calculado con DFT+SOC. Considerando el factor de escala \mathcal{P} , esta diferencia de gap disminuye. Para $U = 0$, el gap es de 0.98 eV, para $U = \{3.0, 0.0\}$ es 0.80 eV y para $U = \{3.5, 2.0\}$ el gap alcanza 0.74 eV.

La anisotropía magnética (MAE) mide la preferencia de la magnetización por un eje particular. Nuestros cálculos indican una preferencia por un eje fuera del

plano consistente con reportes anteriores [87, 86, 61]. Los cálculos HSE06 y DFT con $U = 0$ arrojan valores similares (1.2 meV por celda), lo que sugiere que la geometría del sistema impacta significativamente en la anisotropía magnética y que la MAE puede no ser adecuada para ajustar el valor de U . Al establecer $U_{Cr} \neq 0$, este valor aumenta, alcanzando 1.5 meV por celda para $U = \{3.5, 0.0\}$. Cuando se considera U en los orbitales p de I, $U = \{3.5, 2.0\}$, el MAE aumenta a 1.8 meV por celda. Estos valores son consistentes con otros estudios que sugieren un valor de MAE cercano a 1.6 meV/f.u. [87, 86, 61].

Investigamos la energía de formación de CrI_3 y la energía de adsorción de litio, como se resume en la Tabla 3.5. Por un lado, la energía de formación de la monocapa se puede definir como $E_f = E_{CrI_3} - 2E_{Cr} - 6E_I$, donde E_{CrI_3} es la energía de la monocapa, E_{Cr} es el potencial químico de Cr calculado a partir de un átomo de Cr en una celda unitaria BCC, y E_I es el potencial químico de I calculado a partir de una celda ortorrómbica. Por otro lado, la energía de adsorción de litio se lee como $E_{ads} = E_{LiCrI_3} - E_{Li} - E_{CrI_3}$, donde E_{total} es la energía de la monocapa de CrI_3 con un átomo de Li adsorbido, E_{Li} es el potencial químico de Li calculado a partir de un cristal FCC [88]. Es importante destacar que las energías E_{LiCrI_3} , E_{CrI_3} , E_{Cr} , E_I se calculan dentro del mismo conjunto de parámetros.

Probamos tres posiciones para el átomo de litio, tal como se muestra en la Figura 2.6: *Top-I*, donde el átomo de litio se ubica encima de un átomo de yodo y *Hollow*, donde el átomo de litio se ubica en el centro del hexágono creado por los yodos. Observamos que la posición preferida para el átomo de litio es la posición *Hollow*, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [89, 63]. Los resultados obtenidos son los siguientes: el funcional HSE06 exhibe la mayor energía de formación, mientras que la configuración $U = \{0.0, 0.0\}$ muestra la más baja. Los valores para $U = \{3.0, 0.0\}$ y $U = \{3.0, 2.0\}$ son muy similares y se asemejan estrechamente al funcional HSE06. Es importante destacar que la energía de adsorción obtenida con el funcional HSE06 y las configuraciones $U = \{3.0, 0.0\}$ y $U = \{3.0, 2.0\}$ son bastante similares, con una diferencia de 0.149 y 0.183 eV/átomo, respectivamente. Estos resultados están en línea con estudios previos de DFT [62]. La configuración $U = \{3.0, 0.0\}$ muestra la

Tabla 3.5: *Energía de formación y energía de adsorción de litio en CrI₃ con diferentes configuraciones de Hubbard U.*

U_{Cr_d, I_p} (eV)	Energía de formación (eV/atom)	Energía de adsorción (eV/atom)
HSE06	-0.797	-0.289
{0.0, 0.0}	-0.471	-0.241
{3.0, 0.0}	-0.648	-0.303
{3.5, 2.0}	-0.614	-0.297

energía de adsorción más baja. Estos resultados sugieren que la monocapa podría ser utilizada como una batería, como han sugerido otros estudios [88].

3.6. CrI₃ Bicapa

Después de estudiar la influencia del parámetro de Hubbard U en los orbitales d del cromo (d-Cr) y los orbitales p del yodo (p-I) y cómo esto modifica las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la monocapa de CrI₃, ahora extendemos nuestra investigación para estudiar cómo las modificaciones en el parámetro U afectan a las propiedades de las bicapas de CrI₃.

La bicapa de CrI₃ presenta dos posibles apilamientos: la estructura monocíclica, asociada con altas temperaturas (HT, grupo espacial $C2/m$), y la estructura romboédrica, observada a bajas temperaturas (LT, grupo espacial $R\bar{3}$), como se ilustra en la Figura 1.4 [90, 4].

Mientras que en la monocapa los dos átomos de Cr en la celda unitaria pueden estar acoplados magnéticamente de manera ferromagnética ($\uparrow\uparrow$) o antiferromagnética ($\uparrow\downarrow$), la bicapa presenta un panorama más complejo. Los experimentos revelan que la estructura HT presenta un comportamiento ferromagnético dentro de las capas y antiferromagnético entre las capas ($\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$ o $\downarrow\downarrow / \uparrow\uparrow$). En contraste, la estructura LT es ferromagnética dentro y entre las capas ($\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$ o $\downarrow\downarrow / \downarrow\downarrow$) [91, 31].

Dada la función crítica de las interacciones magnéticas del super-super-exchange débil pero de largo alcance en la determinación del carácter antiferromagnético de

las interacciones entre capas dentro del apilamiento HT de las bicapas de CrI_3 , como se observa experimentalmente, la inclusión de correcciones no locales de van der Waals (vdW) se vuelve esencial. Después de realizar varios análisis comparativos para evaluar el método computacional más preciso para capturar estas interacciones, seleccionamos el enfoque vdW-DF [92, 93, 94, 95]. En contraste, los cálculos que emplean correcciones vdW locales a través de los métodos DFT+D2, DFT+D3 (sin amortiguamiento) y DFT+D3 (BJ) arrojaron resultados inconsistentes con las observaciones experimentales [93, 94]

La introducción de la corrección no local de van der Waals (vdW-DF) presenta una importante limitación técnica. Actualmente, esta corrección es incompatible con los funcionales híbridos, lo que hace imposibles los cálculos en el momento de esta publicación [96]. Los resultados reportados utilizando el funcional híbrido HSE06 se basan en cálculos de un solo punto, es decir, sin relajación estructural. Estos cálculos se realizan sin incorporar ninguna corrección de van der Waals (vdW), pero utilizan la geometría relajada para $U=\{0.0, 0.0\}$ con la corrección vdW-DF.

La Tabla 3.6 resume nuestros resultados para la bicapa en las configuraciones de apilamiento HT y LT. Es importante destacar que tanto el funcional híbrido HSE06 como las configuraciones $U=\{0.0, 0.0\}$ no logran predecir la magnetización HT, lo que conduce a un acoplamiento ferromagnético entre capas.

Por el contrario, las configuraciones con $U=\{3.5, 0.0\}$ y $U=\{3.5, 2.0\}$ capturan con precisión el antiferromagnetismo fuera del plano observado experimentalmente. La introducción de correcciones de Hubbard no nulas para el cromo y el yodo mejora significativamente la naturaleza antiferromagnética del acoplamiento entre capas. Específicamente, el carácter AF en la configuración $U=\{3.5, 2.0\}$ es aproximadamente 1.4 veces mayor que en la configuración $U=\{3.5, 0.0\}$, lo que destaca el papel crítico de la corrección de Hubbard aplicada a los orbitales p del yodo en el fortalecimiento de las interacciones super-super-exchange. En la configuración de apilamiento LT, para $U=\{0.0, 0.0\}$ y $U=\{3.5, 2.0\}$, son comparables, mientras que el valor para $U=\{3.5, 0.0\}$ aumenta en un factor de 2. Esto puede entenderse como un efecto de la ubicación de los orbitales p del yodo, que favorece las interacciones

entre capas antiferromagnéticas. Nuestros resultados para ambos apilamientos son comparables con estudios previos [97, 4, 90, 89].

La constante de red para ambas configuraciones de apilamiento aumenta con la corrección del término de Hubbard. Debido a las diferencias en las correcciones de van der Waals en el plano, nuestra constante de red es aproximadamente un 4 % más grande en comparación con informes teóricos anteriores, sin embargo, la distancia entre capas permanece similar [97, 4, 89].

El bandgap para los estados con spin-up del apilamiento HT-FM muestra una tendencia decreciente cuando se introduce un aumento de corrección Hubbard. Específicamente, los valores del bandgap son de 0.98 eV para $U=\{0.0, 0.0\}$, 0.93 eV para $U=\{3.5, 0.0\}$, y 0.91 eV para $U=\{3.5, 2.0\}$. De manera similar, el apilamiento LT-AF también muestra una reducción en el bandgap con el aumento de la corrección Hubbard, con valores ligeramente superiores a los de la fase HT-FM. Los bandgaps son de 1.09 eV para $U=\{0.0, 0.0\}$, 1.04 eV para $U=\{3.5, 0.0\}$, y 1.02 eV para $U=\{3.5, 2.0\}$. Estos hallazgos contrastan con otros estudios, que han reportado bandgap en el rango de [0.5, 0.6] eV para HT-FM y 0.64 eV para LT-AF [97, 4]. Cabe destacar que el bandgap de spin-down sin corrección de Hubbard ($U = 0$) es menor en comparación con las configuraciones donde se aplica Hubbard U ($U \neq 0$), lo que resalta la influencia significativa de las correcciones de Hubbard en las propiedades electrónicas a través de diferentes fases magnéticas.

Tabla 3.6: Bicapa de CrI_3 en apilamiento HT y LT. Diferencia entre acoplamientos magnéticos AF y FM. Constante de red, distancia entre capas (medida entre átomos de cromo de diferentes capas) y band gap (gap \uparrow, \downarrow).

Configuration	Stacking	$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow - \uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$ (meV/Cr)	Magnetism	a (Å)	d (Å)	gap \uparrow (eV)	gap \downarrow (eV)
HSE06	HT	0.837	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.11	6.82	1.77	3.90
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.11	6.83	1.87	1.87
	LT	-0.004	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.10	6.72	1.80	3.93
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.10	6.72	1.87	1.87
{0.0, 0.0}	HT	0.286	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.11	6.82	0.98	2.04
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.11	6.83	1.09	1.09
	LT	1.183	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.20	6.72	1.03	2.03
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.18	6.72	1.09	1.09
{3.5, 0.0}	HT	-0.392	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.18	7.03	0.93	3.24
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.20	7.00	1.04	1.04
	LT	2.464	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.10	7.04	0.99	3.29
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.10	6.93	1.04	1.04
{3.5, 2.0}	HT	-0.534	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.19	7.03	0.91	3.34
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.21	6.99	1.03	1.03
	LT	1.107	$\uparrow\uparrow / \uparrow\uparrow$	7.20	6.94	0.97	3.38
			$\uparrow\uparrow / \downarrow\downarrow$	7.20	6.98	1.02	1.02

CONCLUSIONES

Esta tesis se centra en la exploración del efecto Hubbard U en pocas capas de CrI_3 utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para lograr esto, empleamos el funcional híbrido HSE06 como punto de referencia para ajustar las densidades de estados calculadas con el funcional GGA+ U . Encontramos que la corrección Hubbard en los orbitales 3d del cromo no es suficiente para reproducir adecuadamente las propiedades del funcional HSE06. Inspirados por la corrección Hubbard U aplicada a los orbitales p del oxígeno, para así ajustar las propiedades catalíticas medidas de los óxidos, incluimos la corrección Hubbard U en los orbitales 5p del yodo. Encontramos que esta corrección logra una mejor representación de las densidades de estados. En conjunto con la corrección proporcionada por el parámetro Hubbard, encontramos un factor de escala que mejora el ajuste entre el funcional HSE06 y el funcional GGA+ U . Luego calculamos la temperatura de Curie, momentos magnéticos, band gaps, energías de adsorción y formación para ver los límites de esta corrección. Posteriormente, encontramos que la bicapa de CrI_3 calculada con el funcional híbrido HSE06 no logra representar adecuadamente el magnetismo. Con los parámetros extraídos de la monocapa, podemos representar de manera correcta el magnetismo de la bicapa de CrI_3 en las estructuras LT y HT.

Dadas las complejas interacciones entre átomos, se necesita una investigación más amplia para poder entender los efectos de la corrección Hubbard U en la mono- y bicapa de CrI_3 . Además, se necesita comparar más propiedades con resultados experimentales. Como trabajo futuro, es importante usar esta aproximación para

otros materiales 2D, además de comprobar sus limitaciones.

En resumen, podemos decir que la corrección Hubbard con valores $U=\{3.5, 2.0\}$ eV logran representar adecuadamente el comportamiento de la densidad de estados de la monocapa de CrI_3 calculada con el funcional HSE06, después de ajustar del eje de energías. Además, esta corrección logra representar el magnetismo de la bicapa con estructuras LT y HT de manera correcta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chengxi Huang et al. “Prediction of intrinsic ferromagnetic ferroelectricity in a transition-metal halide monolayer”. En: *Physical review letters* 120.14 (2018), pág. 147601.
- [2] F Gonca Aras et al. “A review on recent advances of chemical vapor deposition technique for monolayer transition metal dichalcogenides (MX_2 : Mo, W; S, Se, Te)”. En: *Materials Science in Semiconductor Processing* 148 (2022), pág. 106829.
- [3] Bevin Huang et al. “Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit”. En: *Nature* 546.7657 (2017), págs. 270-273.
- [4] AM León et al. “Strain-induced phase transition in CrI_3 bilayers”. En: *2D Materials* 7.3 (2020), pág. 035008.
- [5] A Seidl et al. “Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem”. En: *Physical Review B* 53.7 (1996), pág. 3764.
- [6] Gang Yang. *Density Functional Calculations: Recent Progresses of Theory and Application*. BoD–Books on Demand, 2018.
- [7] William H Fissell. “What is nanotechnology?” En: *Advances in Chronic Kidney Disease* 20.6 (2013), págs. 452-453.

-
- [8] Nadeem Baig, Irshad Kammakakam y Wail Falath. “Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges”. En: *Materials Advances* 2.6 (2021), págs. 1821-1871.
- [9] Heinrich Rohrer Ernst Ruska Gerd Binnig. *Press release*. [NobelPrize.org](https://www.nobelprize.org). 1986.
- [10] Shahriar Sharifi et al. “Toxicity of nanomaterials”. En: *Chemical Society Reviews* 41.6 (2012), págs. 2323-2343.
- [11] Kostya S Novoselov et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. En: *science* 306.5696 (2004), págs. 666-669.
- [12] Qiong Wu et al. “Mechanical properties of nanomaterials: A review”. En: *Nanotechnology Reviews* 9.1 (2020), págs. 259-273.
- [13] Juh Tzeng Lue. “Physical properties of nanomaterials”. En: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* 10.1 (2007), págs. 1-46.
- [14] Xi Wan et al. “Controlled Electrochemical Deposition of Large-Area MoS₂ on Graphene for High-Responsivity Photodetectors”. En: *Advanced Functional Materials* 27.19 (2017), pág. 1603998.
- [15] Xianpei Ren et al. “One-step hydrothermal synthesis of monolayer MoS₂ quantum dots for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution”. En: *Journal of Materials Chemistry A* 3.20 (2015), págs. 10693-10697.
- [16] Jiawen You, Md Delowar Hossain y Zhengtang Luo. “Synthesis of 2D transition metal dichalcogenides by chemical vapor deposition with controlled layer number and morphology”. En: *Nano Convergence* 5 (2018), págs. 1-13.
- [17] Anupam Giri et al. “Synthesis of 2D metal chalcogenide thin films through the process involving solution-phase deposition”. En: *Advanced Materials* 30.25 (2018), pág. 1707577.
- [18] Jeong-Gyu Song et al. “Vapor deposition techniques for synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides”. En: *Applied Microscopy* 45.3 (2015), págs. 119-125.

-
- [19] H.P. Boehm, R. Setton y E. Stumpp. “Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds”. En: *Carbon* 24.2 (1986), págs. 241-245.
- [20] Subhash Singh, Kartikey Verma y Chander Prakash. *Advanced Applications of 2D Nanostructures: Emerging Research and Opportunities*. Springer, 2021.
- [21] Laura Lancellotti et al. “Graphene as non conventional transparent conductive electrode in silicon heterojunction solar cells”. En: *Applied Surface Science* 525 (2020), pág. 146443.
- [22] Gunho Jo et al. “The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices”. En: *Nanotechnology* 23.11 (2012), pág. 112001.
- [23] Chuan Xu, Hong Li y Kaustav Banerjee. “Modeling, analysis, and design of graphene nano-ribbon interconnects”. En: *IEEE transactions on electron devices* 56.8 (2009), págs. 1567-1578.
- [24] Diego Lauer. “Grafeno como electrodo transparente en celdas solares de silicio de heterojuntura”. Tesis pregrado. Universidad Técnica Federico Santa María, 2021.
- [25] Amanda Merino. “Grafeno como Conductor Transparente en Celdas Solares de Heterojuntura”. Tesis Magister. Universidad Técnica Federico Santa María, 2023.
- [26] Lin Ma et al. “Nanomaterials: Science and applications in the lithium–sulfur battery”. En: *Nano Today* 10.3 (2015), págs. 315-338.
- [27] Xin Su et al. “Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review”. En: *Advanced Energy Materials* 4.1 (2014), pág. 1300882.
- [28] F Vaianella, G Rosolen y B Maes. “Graphene as a transparent electrode for amorphous silicon-based solar cells”. En: *Journal of Applied Physics* 117.24 (2015), pág. 243102.
- [29] Ved Prakash Sharma et al. “Advance applications of nanomaterials: a review”. En: *Materials Today: Proceedings* 5.2 (2018), págs. 6376-6380.

- [30] JF Dillon Jr y CE Olson. “Magnetization, resonance, and optical properties of the ferromagnet CrI_3 ”. En: *Journal of Applied Physics* 36.3 (1965), págs. 1259-1260.
- [31] Michael A McGuire et al. “Coupling of crystal structure and magnetism in the layered, ferromagnetic insulator CrI_3 ”. En: *Chemistry of Materials* 27.2 (2015), págs. 612-620.
- [32] Spencer Sterling. “Structural studies of boron nitride compounds under extreme conditions”. Tesis doct. Université d’Ottawa/University of Ottawa, 2021.
- [33] Daniela Pacile et al. “The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes”. En: *Applied Physics Letters* 92.13 (2008).
- [34] Andrea Splendiani et al. “Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 ”. En: *Nano letters* 10.4 (2010), págs. 1271-1275.
- [35] David Soriano, Mikhail I Katsnelson y Joaquín Fernández-Rossier. “Magnetic two-dimensional chromium trihalides: A theoretical perspective”. En: *Nano Letters* 20.9 (2020), págs. 6225-6234.
- [36] Lebing Chen et al. “Topological spin excitations in honeycomb ferromagnet CrI_3 ”. En: *Physical Review X* 8.4 (2018), pág. 041028.
- [37] Inhee Lee et al. “Fundamental spin interactions underlying the magnetic anisotropy in the Kitaev ferromagnet CrI_3 ”. En: *Physical Review Letters* 124.1 (2020), pág. 017201.
- [38] N David Mermin y Herbert Wagner. “Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models”. En: *Physical Review Letters* 17.22 (1966), pág. 1133.
- [39] D. Nelson, T. Piran y S. Weinberg. *Statistical Mechanics Of Membranes And Surfaces: 2nd Edition*. World Scientific Publishing Company, 2004.
- [40] Pierre Le Doussal y Leo Radzihovsky. “Self-consistent theory of polymerized membranes”. En: *Physical review letters* 69.8 (1992), pág. 1209.

-
- [41] Peigen Li et al. “Single-layer CrI₃ grown by molecular beam epitaxy”. En: *Science Bulletin* 65.13 (2020), págs. 1064-1071.
- [42] Philip W Anderson. “Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction”. En: *Physical Review* 79.2 (1950), pág. 350.
- [43] Tawfik A Saleh. “Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants”. En: *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 28 (2020), e00101.
- [44] Axel D Becke. “Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics”. En: *The Journal of chemical physics* 140.18 (2014).
- [45] David S Sholl y Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [46] John P Perdew y Karla Schmidt. “Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy”. En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 577. 1. American Institute of Physics. 2001, págs. 1-20.
- [47] Frank Herman, John P Van Dyke e Irene B Ortenburger. “Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems”. En: *Physical Review Letters* 22.16 (1969), pág. 807.
- [48] Keith A Brueckner et al. “Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density”. En: *Physical Review* 165.1 (1968), pág. 18.
- [49] Sumeet C Pandey et al. “Electronic and vibrational properties of transition metal-oxides: Comparison of GGA, GGA+ U, and hybrid approaches”. En: *Chemical Physics Letters* 669 (2017), págs. 1-8.
- [50] Wolfram Koch y Max C Holthausen. *A chemist’s guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [51] Ann E Mattsson et al. “Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer”. En: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 13.1 (2004), R1.

- [52] A Seidl et al. “Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem”. En: *Physical Review B* 53.7 (1996), pág. 3764.
- [53] Matteo Cococcioni. “The LDA+ U approach: a simple Hubbard correction for correlated ground states”. En: *Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation 2* (2012).
- [54] Burak Himmetoglu et al. “Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+ U description of correlated systems”. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014), págs. 14-49.
- [55] Sarah A Tolba et al. “The DFT+ U: Approaches, accuracy, and applications”. En: *Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application 1* (2018), pág. 5772.
- [56] Zhenpeng Hu y Horia Metiu. “Choice of U for DFT+ U calculations for titanium oxides”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.13 (2011), págs. 5841-5845.
- [57] Georg Kresse y Jürgen Furthmüller. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”. En: *Physical review B* 54.16 (1996), pág. 11169.
- [58] Hendrik J Monkhorst y James D Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. En: *Physical review B* 13.12 (1976), pág. 5188.
- [59] Georg Kresse y Daniel Joubert. “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”. En: *Physical review b* 59.3 (1999), pág. 1758.
- [60] Asish K Kundu et al. “Valence band electronic structure of the van der Waals ferromagnetic insulators: VI_3 and CrI_3 ”. En: *Scientific reports* 10.1 (2020), pág. 15602.
- [61] Jose L Lado y Joaquín Fernández-Rossier. “On the origin of magnetic anisotropy in two dimensional CrI_3 ”. En: *2D Materials* 4.3 (2017), pág. 035002.
- [62] Yilv Guo et al. “Half-metallicity and enhanced ferromagnetism in Li-adsorbed ultrathin chromium triiodide”. En: *Journal of Materials Chemistry C* 6.21 (2018), págs. 5716-5720.

- [63] Qiang Yang et al. “Enhancing Ferromagnetism and tuning electronic properties of CrI₃ monolayers by adsorption of transition-metal atoms”. En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.18 (2021), págs. 21593-21601.
- [64] Xiao Lin Wang. “Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors”. En: *Physical review letters* 100.15 (2008), pág. 156404.
- [65] Fatemeh Haddadi et al. “On-site and inter-site Hubbard corrections in magnetic monolayers: The case of FePS₃ and CrI₃”. En: *arXiv preprint arXiv:2306.06286* (2023).
- [66] John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865.
- [67] Sergei L Dudarev et al. “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study”. En: *Physical Review B* 57.3 (1998), pág. 1505.
- [68] Aliaksandr V Krukau et al. “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals”. En: *The Journal of chemical physics* 125.22 (2006).
- [69] Jianhui Yang y Qiang Fan. “Understanding electronic and optical properties of strontium titanate at both PBE and HSE06 levels”. En: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 167. IOP Publishing. 2017, pág. 012010.
- [70] Rina Ibragimova et al. “First-principles study of SnS electronic properties using LDA, PBE and HSE06 functionals”. En: *Philosophical Magazine* 98.8 (2018), págs. 710-726.
- [71] Xu Huang, Sai Kumar Ramadugu y Sara E Mason. “Surface-specific DFT+ U approach applied to α -Fe₂O₃ (0001)”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.9 (2016), págs. 4919-4930.

- [72] Vei Wang et al. “VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code”. En: *Computer Physics Communications* 267 (2021), pág. 108033.
- [73] Jeffrey M Wooldridge. *Introducción a la econometría. Un enfoque moderno: un enfoque moderno*. Ediciones Paraninfo, SA, 2006.
- [74] Jules J. Berman. “Chapter 4 - Understanding Your Data”. En: *Data Simplification*. Ed. por Jules J. Berman. Boston: Morgan Kaufmann, 2016, págs. 135-187.
- [75] DC Howell. “Correlation and Regression”. En: *Statistical Methods for Psychology. 7th Edition Canada, Wadsworth CENGAGE Learning* (2010).
- [76] Jawad Nisar et al. “Optical gap and native point defects in kaolinite studied by the GGA-PBE, HSE functional, and GW approaches”. En: *Physical Review B* 84.7 (2011), pág. 075120.
- [77] Kiatdd. *Examples of scatter diagrams with different values of correlation coefficient (ρ)*. 2012. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Correlation_coefficient.png.
- [78] Wenqing Li et al. “Density functional theory and beyond for band-gap screening: performance for transition-metal oxides and dichalcogenides”. En: *Journal of chemical theory and computation* 9.7 (2013), págs. 2950-2958.
- [79] Peiheng Jiang et al. “Spin direction-controlled electronic band structure in two-dimensional ferromagnetic CrI₃”. En: *Nano letters* 18.6 (2018), págs. 3844-3849.
- [80] Jiayong Zhang et al. “Strong magnetization and Chern insulators in compressed graphene/CrI₃ van der Waals heterostructures”. En: *Physical Review B* 97.8 (2018), pág. 085401.
- [81] Hongbo Wang et al. “Doping enhanced ferromagnetism and induced half-metallicity in CrI₃ monolayer”. En: *Europhysics Letters* 114.4 (2016), pág. 47001.
- [82] Nikhil Sivadas et al. “Stacking-dependent magnetism in bilayer CrI₃”. En: *Nano letters* 18.12 (2018), págs. 7658-7664.

- [83] Sukanya Ghosh, Nataša Stojić y Nadia Binggeli. “Structural and magnetic response of CrI₃ monolayer to electric field”. En: *Physica B: Condensed Matter* 570 (2019), págs. 166-171.
- [84] Vijay Kumar Gudelli y Guang-Yu Guo. “Magnetism and magneto-optical effects in bulk and few-layer CrI₃: a theoretical GGA+U study”. En: *New Journal of Physics* 21.5 (2019), pág. 053012.
- [85] Wei-Bing Zhang et al. “Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides”. En: *Journal of Materials Chemistry C* 3.48 (2015), págs. 12457-12468.
- [86] Lucas Webster y Jia-An Yan. “Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer CrCl₃, CrBr₃, and CrI₃”. En: *Physical Review B* 98.14 (2018), pág. 144411.
- [87] Jie Liu et al. “Analysis of electrical-field-dependent Dzyaloshinskii-Moriya interaction and magnetocrystalline anisotropy in a two-dimensional ferromagnetic monolayer”. En: *Physical Review B* 97.5 (2018), pág. 054416.
- [88] J.W. González, E. Flórez y J.D. Correa. “MoS₂ 2D-polymorphs as Li-/Na-ion batteries: 1T' vs 2H phases”. En: *Journal of Molecular Liquids* (2024), pág. 123904.
- [89] Yu Guo et al. “Enhanced ferromagnetism of CrI₃ bilayer by self-intercalation”. En: *Chinese Physics Letters* 37.10 (2020), pág. 107506.
- [90] E Suárez Morell et al. “Control of magnetism in bilayer CrI₃ by an external electric field”. En: *2D Materials* 6.2 (2019), pág. 025020.
- [91] Bevin Huang et al. “Electrical control of 2D magnetism in bilayer CrI₃”. En: *Nature nanotechnology* 13.7 (2018), págs. 544-548.
- [92] Timo Thonhauser et al. “Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond”. En: *Physical Review B* 76.12 (2007), pág. 125112.
- [93] Max Dion et al. “Van der Waals density functional for general geometries”. En: *Physical review letters* 92.24 (2004), pág. 246401.

- [94] Guillermo Román-Pérez y José M Soler. “Efficient implementation of a van der Waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes”. En: *Physical review letters* 103.9 (2009), pág. 096102.
- [95] Jiří Klimeš, David R Bowler y Angelos Michaelides. “Van der Waals density functionals applied to solids”. En: *Physical Review B* 83.19 (2011), pág. 195131.
- [96] *Nonlocal vdW-DF functionals - VASP Wiki*. https://www.vasp.at/wiki/index.php/Nonlocal_vdW-DF_functionals.
- [97] Peiheng Jiang et al. “Stacking tunable interlayer magnetism in bilayer CrI₃”. En: *Physical Review B* 99.14 (2019), pág. 144401.

En la figura 10(a) se observa que tanto el funcional HSE06 como el GGA+U muestran un comportamiento similar ante la compresión y la expansión. En la figura 10(b) se presentan las densidades de estados correspondientes a diferentes constantes de red para los funcionales HSE06 y GGA+U. Se aprecia que, para ambos funcionales, la densidad de estados se contrae (expande) al aumentar (disminuir) la constante de red. Además, se nota que la densidad de estados del funcional híbrido está más expandida que la del funcional GGA+U. Asimismo, se evidencia que el funcional HSE06 es más sensible a los cambios en la constante de red. Por lo tanto, no es posible ajustar la densidad de estados únicamente modificando la constante de red, sin alterar otras propiedades fundamentales del material.

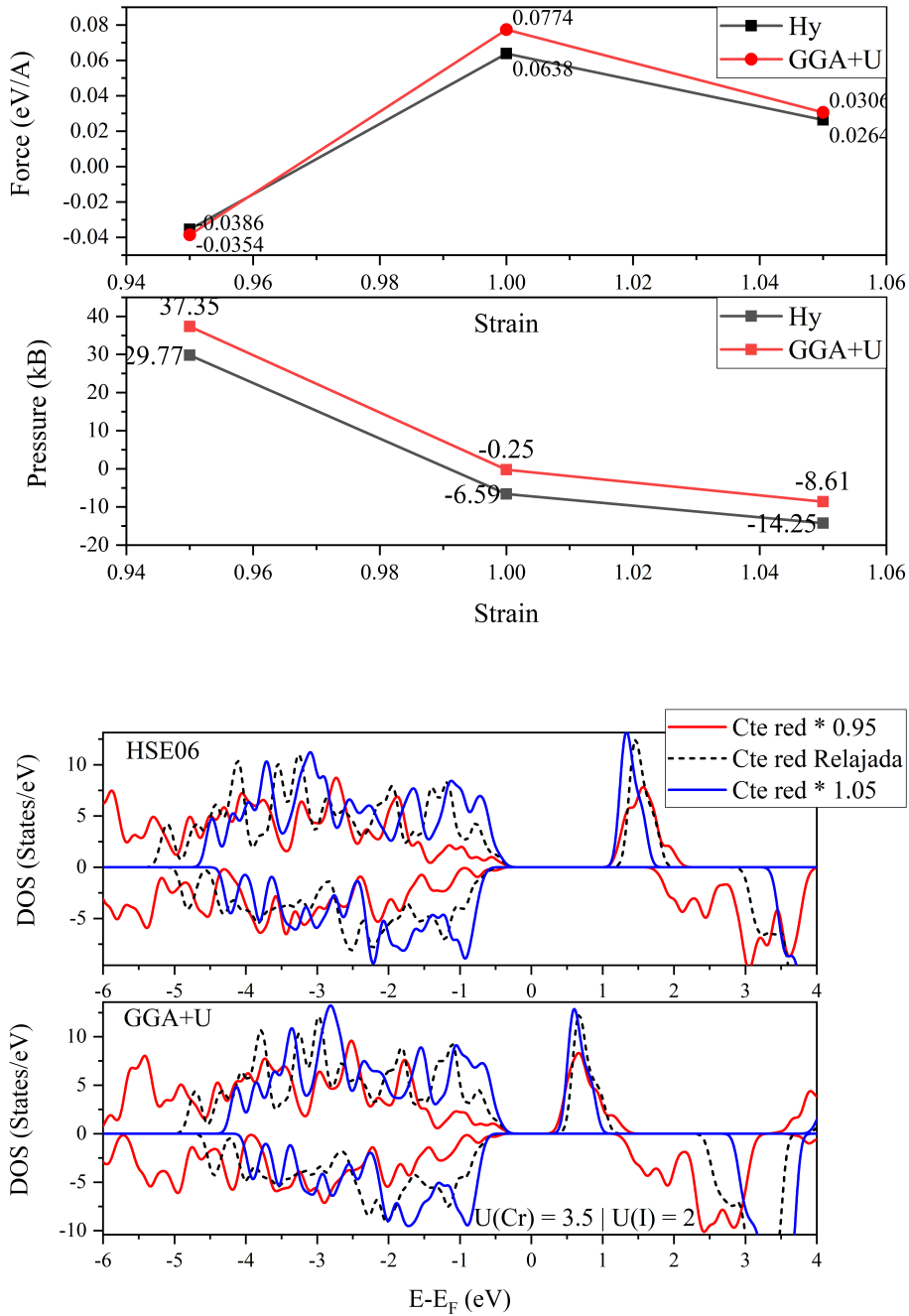


Figura 10: (a) Gráfico de fuerza y presión al variar la compresión de la monocapa de CrI_3 . (b) Densidades de estados calculadas con el funcional HSE06 y GGA+U para tres constantes de red distintas. Constante de red comprimida (línea roja continua), constante de red relajada (línea negra punteada) y constante de red dilatada (línea azul continua).