



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**CARRERA FÍSICA**

**MAGNETISMO EN SISTEMAS BIDIMENSIONALES:  
CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS  
MAGNÉTICOS DEL DIYODURO DE CROMO (CrI<sub>2</sub>)**

**Trabajo de Integración Curricular**

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

**FÍSICO**

**AUTOR:**

**LEONARDO ALEJANDRO LÓPEZ CUENCA**

Riobamba - Ecuador

2023



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**CARRERA FÍSICA**

**MAGNETISMO EN SISTEMAS BIDIMENSIONALES:  
CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS  
MAGNÉTICOS DEL DIYODURO DE CROMO (CrI<sub>2</sub>)**

**Trabajo de Integración Curricular**

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

**FÍSICO**

**AUTOR:** LEONARDO ALEJANDRO LOPEZ CUENCA

**DIRECTOR:** Dr. ARQUÍMEDES XAVIER HARO VELASTEGUÍ

**CODIRECTOR:** Dr. JOSÉ MEJÍA LÓPEZ (UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE)

Riobamba - Ecuador

2023

© 2023, Leonardo Alejandro López Cuenca

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Leonardo Alejandro López Cuenca, declaro que el presente trabajo de integración curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de integración curricular. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 13 de diciembre del 2023

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'L. López Cuenca', with a stylized flourish at the end.

**Leonardo Alejandro López Cuenca**

**220044344-4**

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**CARRERA FÍSICA**

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular; Tipo: Proyecto de Investigación, **MAGNETISMO EN SISTEMAS BIDIMENSIONALES: CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS MAGNÉTICOS DEL DIYODURO DE CROMO (CrI<sub>2</sub>)**, realizado por el señor: **LEONARDO ALEJANDRO LÓPEZ CUENCA**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científico, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal autoriza su presentación.

**FIRMA**

**FECHA**

Dr. Celso Guillermo Recalde Moreno  
**PRESIDENTE DE TRIBUNAL**



2023-12-13

Dr. Arquímedes Xavier Haro Velasteguí  
**DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR**



2023-12-13

Dr. Daniel Lagos Llaguno  
**ASESOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR**



2023-12-13

## **DEDICATORIA**

A Matilde mi madre, a Peluso, Bethoven, Negras y Luna, y a mis mejores amigos peluditos que ya no están, pero siempre los llevo conmigo. También le dedico este trabajo a aquel niño que siempre admiró a las grandes mentes que con su esfuerzo forjaron el mundo actual y que siempre anheló ser como ellos, aún nos falta mucho, pero sin duda estamos en el camino correcto.

Leonardo

## AGRADECIMIENTO

De todo el trabajo escrito, en lo personal, este es el apartado más difícil de todos, me tomaría otra tesis agradecer a todas las personas que me han apoyado directa o indirectamente a lo largo de mi corta vida estudiantil, pero con mucha humildad voy a hacerlo. Agradezco profundamente a mi profesor, mentor y amigo Marlon Bastantes, quien me inspiró a estudiar esta hermosa carrera, me ha brindado apoyo e ideas de las cuales siempre estaré agradecido, también a mi profesor José Mejía López, mi tutor de tesis, también mi mentor quién ha tenido la paciencia y vocación de enseñarme como se hace ciencia de verdad, a mis profesores de la universidad en especial al profesor Celso y Arquímedes, cada uno me ha aportado su grano de conocimiento y estoy intensamente agradecido con la probabilidad por haber coincidido. Agradezco de igual manera a Nicole y a todos mis amigos que ustedes saben quiénes son, y no pongo sus nombres porque seguro se me queda uno afuera y mejor se los dejo en el beneficio de la duda.

Leonardo

## ÍNDICE DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS .....	x
INDICE DE ILUSTRACIONES .....	xi
INDICE DE ANEXOS .....	xiii
RESUMEN .....	xivv
SUMMARY/ABSTRACT .....	xv
INTRODUCCIÓN .....	1

### CAPITULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN. ....	3
1.1. Planteamiento del Problema .....	3
1.2. Problema general de investigación.....	4
1.3. Problemas específicos de investigación.....	4
1.4. Objetivos.....	4
1.4.1 <i>Objetivo General</i> .....	4
1.4.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	4
1.5. Justificación .....	4

### CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Teoría funcional de la densidad (DFT).....	6
2.2. Aproximación de Born – Oppenheimer.....	7
2.3. Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	9
2.3.1. <i>Teorema 1</i> :.....	9
2.3.2. <i>Teorema 2</i> :.....	10
2.4. El método de Kohn–Sham.....	10
2.4.1. <i>Aproximaciones para la energía de correlación e intercambio</i> .....	12
2.5. Sistemas Bidimensionales. ....	14
2.5.1. <i>Materiales 2D emergentes para la electrónica de la próxima generación</i> .....	15

<b>2.6. Magnetismo en sistemas 2D.....</b>	<b>15</b>
<b>2.6.1. Modelo de Heisenberg de acoplamiento magnético .....</b>	<b>17</b>
<b>2.6.2. Ruptura espontánea de la simetría y fases de transición .....</b>	<b>18</b>
<b>2.6.3. Teorema de Mermin-Wagner .....</b>	<b>18</b>
<b>2.6.4. Anisotropía Magnética.....</b>	<b>19</b>
<b>2.6.4.1 Anisotropía Magnetocristalina .....</b>	<b>19</b>
<b>2.6.4.2 Anisotropía de forma.....</b>	<b>19</b>
<b>2.6.4.3 Anisotropía de superficie e interfaces.....</b>	<b>20</b>

### **CAPÍTULO III**

<b>3. MARCO METODOLÓGICO .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. Definición de parámetros iniciales .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Estructura cristalina 3D .....</b>	<b>21</b>
<b>3.3. Relajación geométrica del bulk y de la monocapa.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4. Cálculo de energía auto consistente a bulk y monocapa .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5. Cálculo de estructura de bandas y densidad de estados (DOS) a bulk .....</b>	<b>24</b>
<b>3.6. Cálculo de las frecuencias vibratorias en el punto <math>\Gamma</math> .....</b>	<b>27</b>
<b>3.7. Obtención de la monocapa .....</b>	<b>28</b>
<b>3.8. Relajación de las monocapas.....</b>	<b>28</b>
<b>3.9. Cálculo auto consistente de las monocapas .....</b>	<b>29</b>
<b>3.10. Cálculo de estructura de bandas de la monocapa en el punto <math>\Gamma</math>.....</b>	<b>29</b>
<b>3.11. Densidad de carga y momento magnético. ....</b>	<b>30</b>
<b>3.12. Constantes de intercambio .....</b>	<b>31</b>
<b>3.13. Espectro de fonones .....</b>	<b>33</b>
<b>3.14. Anisotropía cristalina .....</b>	<b>34</b>

### **CAPÍTULO IV**

<b>4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1. Tipo de ordenamiento magnético del sistema CrI2 bulk.....</b>	<b>36</b>

4.2. Cálculo de densidad de estados .....	41
4.2.1. <i>DOS de la fase monoclinico AFM</i> .....	42
4.2.2. <i>DOS de la fase ortorrómbica AFM</i> .....	44
4.3. Cálculo de estructura de bandas.....	46
4.3.1. <i>Bandas de la estructura monoclinica AFM</i> .....	47
4.3.2. <i>Bandas de la estructura ortorrómbico AFM</i> .....	48
4.4. Constantes de intercambio del bulk del CrI2.....	49
4.5. MONOCAPA del CrI2.....	50
4.6. Cálculo de frecuencias vibratorias en el punto $\Gamma$ .....	54
4.7. Cálculo de densidad de estados de la monocapa.....	54
4.8. Cálculo de la estructura de bandas de la monocapa.....	56
4.9. Análisis de Bader.....	57
4.10. Cálculo de constantes de intercambio.....	59
4.11. Cálculo del espectro de fonones .....	60
4.12. Cálculo del espectro fonónico.....	61
4.13. Propiedades termodinámicas .....	62
4.14. Anisotropía cristalina .....	62

## CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	65
5.1. CONCLUSIONES.....	65
5.2. RECOMENDACIONES.....	67

## BIBLIOGRAFÍA

## ANEXOS

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3-1.</b> Puntos <b>K</b> de alta simetría en la primera zona de Brillouin del espacio recíproco para el cálculo de estructura de bandas en el punto $\Gamma$ de la fase hexagonal .....	25
<b>Tabla 3-2.</b> Puntos de alta simetría <b>K</b> en la zona de Brillouin de la fase monoclinica.....	26
<b>Tabla 3-3.</b> Puntos <b>K</b> de alta simetría en la primera zona de Brillouin de la fase ortorrómbica...	27
<b>Tabla 3-4.</b> Puntos alta simetría en la primera zona de Brillouin para la monocapa del CrI2 .....	30
<b>Tabla 4-5.</b> Parámetros de red usando el funcional GGA PBE.....	36
<b>Tabla 4-6.</b> Parámetros de red usando el funcional GGA-PBEsol.....	36
<b>Tabla 4-7.</b> Energías autos consistentes correspondiente a cada átomo .....	40
<b>Tabla 4-8.</b> Energías relativas auto consistentes para los funcionales PBE y PBsol.....	41
<b>Tabla 4-9.</b> Valores de las bandas prohibidas de los cálculos de estructura de bandas y DOS.....	49
<b>Tabla 4-10.</b> Constantes de intercambio a primeros vecinos usando el modelo de Heisenberg ...	50
<b>Tabla 4-11.</b> Parámetros de red de las monocapas monoclinica y ortorrómbica.....	50
<b>Tabla 4-12.</b> Energías auto consistentes de la monocapa para un potencial PBE .....	51
<b>Tabla 4-13.</b> Energías auto consistentes relativas de la monocapa del CrI2, .....	53
<b>Tabla 4-14.</b> Frecuencias vibratorias de las fases ortorrómbicas y monoclinicas .....	54
<b>Tabla 4-15.</b> Cargas y momentos magnéticos de los átomos de Cr e I en la monocapa.....	59
<b>Tabla 4-16.</b> Constantes de intercambio a primeros vecinos de la monocapa del CrI2.....	60

## INDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 2-1.</b> Esquema de la aproximación de Born-Oppenheimer .....	9
<b>Ilustración 2-2.</b> El enfoque de Kohn – Sham .....	12
<b>Ilustración 2-3.</b> Magnitudes relativas de las contribuciones a la energía de valencia .....	12
<b>Ilustración 2-4.</b> Espectro electromagnético cubierto por materiales 2D seleccionados .....	15
<b>Ilustración 2-5.</b> Modelos de espín .....	17
<b>Figura 2-6.</b> Ordenamiento magnético del espín .....	17
<b>Ilustración 3-7.</b> Muestreo de los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin .....	25
<b>Ilustración 3-8.</b> Puntos <b>K</b> de alta simetría para el bulk de la estructura monoclinica .....	26
<b>Ilustración 3-9.</b> Puntos <b>K</b> de alta simetría para el bulk de la estructura ortorrómbica. ....	27
<b>Ilustración 3-10.</b> Primera zona de Brillouin de la monocapa del CrI <sub>2</sub> .....	29
<b>Ilustración 3-11</b> Máximos y mínimos de la densidad de carga aplicando análisis de Bader.....	30
<b>Ilustración 4-12.</b> Bulk de la estructura hexagonal del CrI <sub>2</sub> .....	37
<b>Ilustración 4-13.</b> Estructura monoclinica del CrI <sub>2</sub> bulk.....	38
<b>Ilustración 4-14.</b> Bulk de la estructura ortorrómbica del CrI <sub>2</sub> .....	39
<b>Ilustración 4-15.</b> DOS del bulk de la estructura monoclinica con ordenamiento .....	42
<b>Ilustración 4-16.</b> PDOS de los átomos de Cr e I .....	43
<b>Ilustración 4-17.</b> DOS del bulk de la estructura ortorrómbica con ordenamiento AF.....	45
<b>Ilustración 4-18.</b> PDOS de los átomos de Cr e I .....	46
<b>Ilustración 4-19.</b> Estructura de bandas de la fase monoclinica con ordenamiento AFM. ....	47
<b>Ilustración 4-20.</b> MBV y MBC de la fase monoclinica con ordenamiento .....	48
<b>Ilustración 4-21.</b> Estructura de bandas de la fase ortorrómbica con ordenamiento AFM. ....	48
<b>Ilustración 4-22.</b> MBV y MBC de la fase ortorrómbica con ordenamiento AFM .....	49
<b>Ilustración 4-23.</b> CrI <sub>2</sub> bulk de las estructuras monoclinica (a) y ortorrómbica (b). ....	51
<b>Ilustración 4-24.</b> Monocapas aisladas del CrI <sub>2</sub> .....	52
<b>Ilustración 4-25.</b> Función de distribución radial para las monocapas CrI <sub>2</sub> .....	52
<b>Ilustración 4-26.</b> Monocapa del CrI <sub>2</sub> .....	53
<b>Ilustración 4-27.</b> DOS de la monocapa del CrI <sub>2</sub> con ordenamiento AFM .....	55
<b>Ilustración 4-28.</b> PDOS de la monocapa CrI <sub>2</sub> .....	56
<b>Ilustración 4-29.</b> Estructura de bandas en el límite a monocapa del CrI <sub>2</sub> .....	57
<b>Ilustración 4-30.</b> MBV y MBC de monocapa con ordenamiento AFM.....	57
<b>Ilustración 4-31.</b> Análisis de Bader de densidades momento magnético.....	58
<b>Ilustración 4-32.</b> Análisis de Bader de la densidad de carga encerrada .....	59
<b>Ilustración 4-33.</b> Relaciones de dispersión de fonones .....	60
<b>Ilustración 4-34.</b> Espectro fonónico mostrando los modos acústicos y ópticos.....	61

<b>Ilustración 4-35.</b> Propiedades termodinámicas de la monocapa del CrI <sub>2</sub> .....	62
<b>Ilustración 4-36.</b> Dos vistas diferentes de la energía como función de $\theta$ y $\phi$ .....	63
<b>Ilustración 4-37.</b> Anisotropía cristalina, eje de magnetización fácil.....	64
<b>Ilustración 5-38.</b> Comprobación experimental de las distancias entre átomos de I .....	66
<b>Ilustración 5-39.</b> Estructura de la monocapa CrI <sub>2</sub> obtenida desde nuestros cálculos. ....	66

## **INDICE DE ANEXOS**

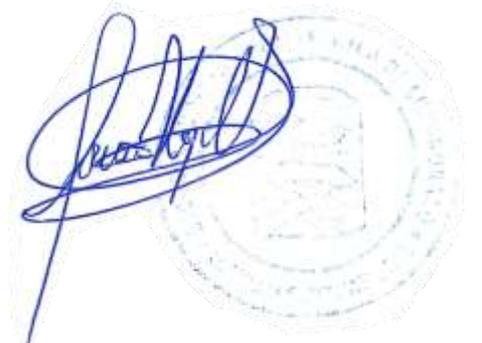
- ANEXO A:** EJEMPLO DEL INCAR PARA EL CÁLCULO DE LA RELAJACIÓN GEOMÉTRICA.
- ANEXO B:** POSCAR PARA LAS ESTRUCTURAS HEXAGONAL, MONOCLÍNICA Y ORTORRÓMBICA.
- ANEXO C:** KPOINTS.
- ANEXO D:** RESULTADOS DE DOS CON CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.
- ANEXO E:** RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DE LA ESTRUCTURA MACROSCÓPICA PARA CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.
- ANEXO F:** RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE LA DOS EN EL LÍMITE DE LA MONOCAPA PARA CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.
- ANEXO G:** RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS EN EL LÍMITE DE LA MONOCAPA PARA CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.
- ANEXO H:** ANÁLISIS DE BADER DE LA MONOCAPA DEL  $\text{CrI}_2$  PARA UN ORDENAMIENTO FM
- ANEXO I:** CONVERGENCIA DE MOMENTOS MAGNÉTICOS Y ENERGÍA AUTOCONSISTENTE

## RESUMEN

Las heteroestructuras a monocapa de materiales magnéticos son plataformas únicas para el estudio de los fenómenos relacionados con el espín en dos dimensiones, teniendo prometedoras aplicaciones en dispositivos espintrónicos y magnónicos aún en auge. Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación fue realizar la caracterización de la estructura electrónica de la monocapa del material magnético bidimensional diyoduro de cromo ( $\text{CrI}_2$ ). La metodología implementada tuvo una óptica cuantitativa, se empleó un enfoque ab initio utilizando la teoría funcional de la densidad, un método de modelado mecánico cuántico computacional. Los cálculos de la caracterización de la monocapa primero partieron de la obtención de la estructura de estado fundamental macroscópico del  $\text{CrI}_2$  con sus respectivos ordenamientos magnéticos; estos cálculos se llevaron a cabo utilizando el paquete de simulación Viena Ab-initio Simulation Package (VASP), software que calcula una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger. En los cálculos macroscópicos y a monocapa se emplearon varios funcionales de correlación e intercambio de aproximación de gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), mientras que, para el cálculo de fonones en el límite a monocapa se utilizó el software de código abierto Phonopy. Mediante esta metodología se logró determinar que la estructura de estado fundamental macroscópico del  $\text{CrI}_2$  es la fase ortorrómbica con ordenamiento antiferromagnética empleando PBE y utilizando PBE for solids se obtiene la fase monoclinica con ordenamiento antiferromagnético como la estructura de estado fundamental. En el límite a monocapa se determinó que tanto la estructura ortorrómbica como la monoclinica llevan al mismo sistema 2D, con un ordenamiento de estado fundamental antiferromagnética y que es estable de acuerdo con los cálculos de fonones realizados, además, y más importante, se determinó la anisotropía cristalina del sistema y el eje de magnetización fácil del sistema 2D empleando cálculos del acoplamiento espín-orbita.

**Palabras clave:** <ESTRUCTURA ELECTRÓNICA>, <FONONES>, <MAGNETISMO EN SISTEMAS 2D>, <PHONOPY>, <TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD>, <VASP >, <YODURO DE CROMO II>.

2269-DBRA-UPT-2023



## ABSTRACT

Monolayer heterostructures of magnetic materials are unique platforms for the study of phenomena related to spin in two dimensions, having promising applications in spintronics and magnonics devices that are still on the rise. Therefore, the objective of the present investigation was to characterize the electronic structure of the monolayer of the two-dimensional magnetic material chromium II iodide (CrI<sub>2</sub>). The methodology implemented had a quantitative approach, an ab-initio approach was used using density functional theory, a computational quantum mechanical modeling method. The calculations for the characterization of the monolayer first started from obtaining the macroscopic ground state structure of CrI<sub>2</sub> with its respective magnetic arrangements; These calculations were carried out using the Viena Ab-initio Simulation Package (VASP), software that calculates an approximate solution to the Schrödinger equation. Various generalized gradient approximation (GGA) correlation and exchange functionals were used in the macroscopic and hand-layer calculations, while the open source Phonopy software was used for the calculation of phonons in the hand-layer limit. Through this methodology it was determined that the macroscopic ground state structure of CrI<sub>2</sub> is the orthorhombic phase with antiferromagnetic ordering using PBE and using PBE for solids the monoclinic phase with antiferromagnetic ordering as the ground state structure was obtained. In the monolayer limit, it was determined that both the orthorhombic and monoclinic structures lead to the same 2D system, with an antiferromagnetic ground state ordering and that it is stable according to the phonon calculations carried out. In addition, and more importantly, the crystalline anisotropy of the system and the easy magnetization axis of the 2D system using spin-orbit coupling calculation.

**Key words:** <ELECTRONIC STRUCTURE>, <PHONONS>, <MAGNETISM IN 2D SYSTEMS>, <PHONOPY>, <DENSITY FUNCTIONAL THEORY>, <VASP>, <CHROMIUM II IODIDE>.

2269-DBRA-UPT-2023

A handwritten signature in blue ink, enclosed in a hand-drawn oval. The signature appears to read 'Luis Armando Quishpe Hipo'.

Lic. Luis Armando Quishpe Hipo, Mgs.  
C.I. 0102801016  
DOCENTE INGLES CARRERA DE FISICA

## INTRODUCCIÓN

Los materiales bidimensionales (2D) son materiales cristalinos que se componen de una o unas pocas capas atómicas, donde las interacciones entre átomos en el plano son mucho más intensas que las interacciones a lo largo de la dirección de apilamiento (Xiong et al., 2021, pág. 1). Desde el exitoso descubrimiento del grafeno en el 2004, una nueva rama de la ciencia enfocada al estudio de los materiales 2D fue abierta (Novoselov et al., 2004, págs. 666-669). Aunque el grafeno es ampliamente investigado y reconocido como el material 2D más estudiado, la naturaleza alberga una vasta cantidad de estos, con una amplia gama de propiedades ya sea metálicas, semimetálicas, semiconductoras o aislantes (Silva, 2015, pág. 1).

De todos estos materiales dispersos en la naturaleza, los magnéticos 2D, están generando un gran interés en la comunidad científica de la materia condensada, debido a su excelente capacidad de exhibir propiedades magnéticas y electrónicas poco comunes. Por un lado, su estructura extremadamente delgada los convierte en candidatos muy prometedores para su utilización en la electrónica. Además, las propiedades físicas de estas monocapas a menudo experimentan cambios drásticos en comparación con los materiales tridimensionales (3D), principales (Mounet et al., 2016; citado en Butler et al., 2013). Estos sistemas ofrecen la posibilidad de lograr una fuerte interacción entre el magnetismo y las propiedades electrónicas u ópticas, lo que los convierte en una opción adecuada para explorar diversas aplicaciones en campos como la magneto-óptica, magneto-transporte o magneto-electricidad (Bandyopadhyay et al., 2022, pág. 1).

Debido con la revolución tecnológica y a la demanda de búsqueda de nuevos dispositivos espintrónicos se propone el estudio, mediante cálculos de primeros principios basados en el marco la teoría funcional de la densidad (DFT) utilizando Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), de la caracterización del sistema magnético 2D apenas explorado: yoduro de cromo II ( $\text{CrI}_2$ ). Este material ha despertado un creciente interés debido a su potencial en magnetismo y estados altamente correlacionados (S. Zhang et al., 2022, pág. 1), pues no se ha reportado el sistema 2D antiferromagnético (J. Zhang et al., 2020, pág. 1).

En esta tesis de investigación se explorará las propiedades magnéticas de las distintas estructuras del  $\text{CrI}_2$ : hexagonal, monoclinico y ortorrómbica, como también el tipo de ordenamiento magnético, constantes de intercambio, anisotropía magnética, densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés), el cálculo de estructura de bandas. El estudio será realizado considerando dos funcionales de correlación e intercambio (XC por sus siglas en inglés) de aproximación de gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), entre ellos el PBE (Perdew-Burke-

Ernzerhof) que es el más comúnmente usando en física del estado sólido, y el PBEsol (Perdew-Burke-Ernzerhof for solids), un XC netamente para sólidos.

El estudio de tipo de ordenamiento magnético, DOS, bandas y cálculo de frecuencias se realizará tanto para los sistemas 3D como para la monocapa 2D, así como también el cálculo de energías de estado fundamental auto consistentes, con el fin de describir el comportamiento del sistema general en sus distintas fases.

## CAPITULO I

### 1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.

#### 1.1. Planteamiento del problema

El campo del magnetismo en materiales sólidos abarca una amplia gama de fenómenos que pueden ser descritos por diferentes conceptos y cantidades, como el momento magnético, el orden magnético, la temperatura de ordenamiento magnético, anisotropía magnética, constantes de intercambio, entre otros.

Los materiales magnéticos 2D han demostrado un prometedor potencial en la investigación fundamental como en la aplicación de dispositivos espintrónicos, no obstante, hasta el momento se ha descubierto un número limitado de materiales magnéticos en esta categoría, y sus propiedades magnéticas monótonas no cumplen con los requisitos de las aplicaciones prácticas (Zhao et al., 2021a, pág. 1).

El hallazgo del fenómeno del magnetismo en monocapas cristalinas ha abierto un camino innovador en el ámbito de los materiales 2D. Los imanes 2D no solo despiertan gran interés por sus propiedades intrínsecas, sino que, su incorporación en heteroestructuras de van del Waals permite la exploración de efectos novedosos y exóticos en la escala ultrafina (Soriano et al., 2020, pág. 6625).

En la investigación del magnetismo para sistemas 2D no existen estudios de los parámetros magnéticos y propiedades termodinámicas para el yoduro de cromo II ( $\text{CrI}_2$ ), pues se desconoce a ciencia cierta si este es un material que tiene un tipo de ordenamiento de estado magnético: colineal o no-colineal (J. Zhang et al., 2020, pág. 2). Lo que se ha estudiado en cierta manera es su estructura cristalina. A diferencia del tricloruro de cromo ( $\text{CrCl}_3$ ) o el triyoduro de cromo ( $\text{CrI}_3$ ) ambos han sido muy ampliamente estudiados (Soriano, Katsnelson, Fernández-Rossier 2020, pág. 6225, mientras que para el  $\text{CrI}_2$  se desconoce casi por completo sus parámetros magnéticos tales como: momento magnético, anisotropía magnética, constantes de intercambio entre otros.

Por tal motivo, en este trabajo de titulación se pretende realizar un estudio de investigación de las propiedades magnéticas 2D, para el caso particular del  $\text{CrI}_2$ , utilizando cálculos de primeros principios en el marco de DFT, que es uno de los métodos más utilizados para cálculos de estructura electrónica y con el cual se pueden obtener diferentes magnitudes que caracterizan al sistema, entre ellos los parámetros magnéticos antes mencionados.

La importancia fundamental de la problemática de este estudio recae en la oportunidad de ser una de las pocas y primeras investigaciones que provean cálculos de tales parámetros del sistema bidimensional propuesto, estudiando principalmente su estructura electrónica y desglosando su fenomenología, pudiendo ser los pioneros de la caracterización y en futuros trabajos aplicación de este material bidimensional a nuevas tecnologías en auge.

## **1.2. Problema general de investigación**

¿Se puede caracterizar la estructura electrónica del diioduro de cromo ( $\text{CrI}_2$ ) para establecer sus propiedades magnéticas usando el método de la teoría funcional de la densidad (DFT)?

## **1.3. Problemas específicos de investigación**

¿Son computables y cuantificables los valores de los parámetros magnéticos a monocapa del diioduro de Cromo ( $\text{CrI}_2$ )?

¿Es posible determinar el tipo de ordenamiento magnético, cálculo de frecuencias, espectro fonónico y propiedades termodinámicas a nivel de monocapa para el diioduro de cromo ( $\text{CrI}_2$ )?

## **1.4. Objetivos**

### ***1.4.1. Objetivo general***

Caracterizar la estructura electrónica a monocapa del diioduro de cromo para obtener sus propiedades magnéticas usando la teoría del funcional de la densidad (DFT).

### ***1.4.2. Objetivos específicos***

Determinar el tipo de ordenamiento magnético que tiene el sistema bidimensional  $\text{CrI}_2$ .

Describir el comportamiento de las diferentes estructuras del  $\text{CrI}_2$  macroscópico (bulk) y monocapa

Calcular los valores de las magnitudes de los parámetros magnéticos del  $\text{CrI}_2$  usando DFT

Establecer los cálculos de frecuencias vibratorias, espectro fonónico, anisotropía cristalina y propiedades termodinámicas

## **1.5. Justificación**

La presente investigación propone abordar el estudio de la caracterización del primer material bidimensional antiferromagnético predicho, el yoduro de cromo II ( $\text{CrI}_2$ ), basándose en cálculos

de primeros principios en el marco de DFT usando Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), uno de los métodos más utilizados para cálculos de estructura electrónica y con el cual se pueden obtener diferentes magnitudes que caracterizan al sistema.

Cabe destacar que la mayoría de los materiales 2D magnéticos descubiertos presentan ordenamiento ferromagnético. En comparación con el rápido avance en la investigación de los ferromagnetos bidimensionales, el estudio de antiferromagnetos de baja dimensionalidad se limita principalmente al análisis de los acoplamientos entre capas en multicapas ferromagnéticas de van der Waals y rara vez se informa de un sistema que presente un ordenamiento antiferromagnético en el contexto de la monocapa como se pretende descubrir en esta investigación.

Como un desafío fundamental en el campo de la física de la materia condensada y específicamente en la ciencia de materiales, el estudio del sistema  $\text{CrI}_2$  ofrece la oportunidad de ser una de las primeras investigaciones que describa la caracterización a nivel de monocapa del sistema mencionado, y provea los cálculos tanto de la estructura electrónica como de propiedades magnéticas que involucra este novedoso sistema, ya que en la actualidad no existen reportes científicos sobre sus parámetros magnéticos.

Teniendo en cuenta lo anterior, esta investigación es sumamente viable ya que pretende convertirse en referencia de futuras investigaciones sobre el material propuesto o para materiales antiferromagnéticos bidimensionales diferentes aún no descubiertos, asentando las bases teóricas sobre sus propiedades para futuros estudios. Al mismo tiempo, el estudio del sistema 2D mencionado ofrece grandes oportunidades para las tecnologías en auge de información de la próxima generación, con la ventaja de un bajo consumo de energía y un funcionamiento rápido de los dispositivos espintrónicos.

En el aspecto académico, la caracterización del  $\text{CrI}_2$  debido a la relevancia de la investigación, se aspira a contribuir con la publicación de un artículo científico en una revista de alto impacto y también, trazar el primer bosquejo para un nuevo campo de investigación en la ESPOCH referente al estudio de materiales magnéticos bidimensionales y además incentivar a mejorar el nivel investigativo en la comunidad académica estudiantil, principalmente de la carrera de física.

## CAPITULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Teoría funcional de la densidad (DFT)

El DFT es una metodología ampliamente reconocida para determinar la configuración electrónica de átomos, moléculas y materiales sólidos. Su propósito fundamental radica en lograr una comprensión cuantitativa de las propiedades de los materiales basada en los principios fundamentales de la mecánica cuántica (Kurth et al., 2005, pág. 395)

Como un problema cuántico de muchos cuerpos, uno de los desafíos principales en la determinación de las propiedades de los materiales es el tratamiento adecuado de la interacción electrón-electrón. Para las propiedades en estado fundamental, se ha demostrado que este problema de muchos cuerpos puede ser reducido de manera exacta a la resolución de un problema de una partícula con campo auto consistente utilizando DFT (Cohen & Louie, 2016, pág. 141).

Los métodos tradicionales de estructura electrónica buscan encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger de  $N$  electrones interactuantes que se mueven en un potencial externo electrostático (generalmente el potencial de Coulomb generado por los núcleos atómicos). Sin embargo, este enfoque presenta limitaciones importantes: (1) el problema es altamente complejo, incluso para valores muy pequeños de  $N$ , y las funciones de onda resultantes son objetos complicados, y (2) el esfuerzo computacional aumenta rápidamente a medida que  $N$  se incrementa, lo que hace que la descripción de sistemas más grandes sea prohibitiva (Kurth et al., 2005, pág. 395)

En la teoría del funcional de la densidad se adopta un enfoque diferente, donde en lugar de utilizar la función de onda de muchos cuerpos, se utiliza la densidad de un cuerpo como la variable fundamental. Dado que la densidad  $n(\mathbf{r})$  es una función que depende únicamente de tres coordenadas espaciales (en lugar de las  $3N$  coordenadas de la función de onda), la teoría del funcional de la densidad es computacionalmente factible incluso para sistemas grandes (Kurth et al., 2005, pág. 395)

Para un sistema de muchos electrones interactuantes, es útil distinguir entre las propiedades en estado fundamental y las propiedades electrónicas en estados excitados o propiedades espectroscópicas. A bajas temperaturas, las propiedades de un cristal, como la estructura, las energías de cohesión, las propiedades estructurales y vibratorias, y la estabilidad de fase estructural, son propiedades en estado fundamental porque están determinadas colectivamente

por todos los electrones en el estado fundamental. Muchas de estas propiedades se pueden obtener conociendo la energía total en estado fundamental del sistema en función de las coordenadas atómicas. Sin embargo, las propiedades de excitación electrónica, como las medidas en experimentos de fotoemisión, transporte y tunelado, implican la creación de una partícula excitada (Cohen & Louie, 2019, pág. 141)

## 2.2. Aproximación de Born – Oppenheimer

El esquema descrito en la introducción de este capítulo se aplicará para determinar las propiedades de los electrones. El punto de partida se basa en el modelo de un sólido descrito por Born Oppenheimer, el cual consiste en una agrupación de núcleos iónicos y electrones de valencia itinerantes. Se asume que los estados electrónicos del núcleo tienen características similares a los átomos, son inalterables y se encuentran fuertemente unidos a los núcleos. Por lo tanto, para muchas aplicaciones, cada núcleo, compuesto por el núcleo y los electrones más fuertemente enlazados al núcleo (electrones del core), puede considerarse como una partícula única que lo llamamos ion. Existe una fuerza de atracción de Coulomb entre los iones positivos y los electrones de valencia (los electrones débilmente enlazados al núcleo y que participan en los enlaces químicos). Cuando nos acercamos a un ion, una carga de prueba negativa experimentará un potencial de atracción que está relacionado con la presencia de todos los protones en el núcleo. No obstante, fuera del núcleo, la carga efectiva del núcleo disminuye debido a la influencia de los electrones del core (Cohen & Louie, 2019, pág. 141).

El Hamiltoniano total  $H_T$  para el sistema de electrones de valencia y iones es:

$$\begin{aligned}
 H_T = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \\
 & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}
 \end{aligned} \tag{1}$$

donde  $\mathbf{R}_n$  representa las coordenadas espaciales del n-ésimo ion y  $\mathbf{r}_i$  las coordenadas del i-ésimo electrón. Los dos primeros términos de ecuación 1, después del signo igual, representan la energía cinética de los electrones de valencia y la energía cinética de los iones respectivamente, el tercer término es la interacción de Coulomb entre iones, el cuarto término es la interacción de Coulomb entre electrones y por último el quinto término representa la interacción entre electrones y iones (Junquera., pág. 13).

Podemos reescribir la ecuación 1 de una manera más compacta con lo dicho en el párrafo anterior

$$H_T = T_R + V_R + T_e + V_e + V_{R,e} \quad (2)$$

Los dos primeros términos después del signo igual aluden a la energía cinética y potencial de los iones, los términos tercero y cuarto representan la energía cinética y potencial de los electrones, mientras que el quinto término es la interacción entre electrones y iones (Erhart, 2016, pág. 14).

Los iones tienen una masa mucho mayor que la de los electrones. A densidades típicas de sólidos, los iones se comportan como partículas clásicas, mientras que los electrones forman un gas de electrones degenerado. Esto resulta en una diferencia significativa en las energías cinéticas de ambas especies, con una diferencia de órdenes de magnitud (Cohen, Louie 2019). Debido a esta diferencia, la dinámica de electrones y redes de iones se puede desacoplar ya que el sistema electrónico tiene una velocidad considerablemente mayor y puede ajustarse prácticamente al instante a las nuevas posiciones de los iones (aproximación adiabática) (Erhart, 2016, pág. 19).

Se procederá en tres pasos para describir la aproximación de Born – Oppenheimer como se muestra en la figura 1 (Malic & Johannesson, pág. 15)

- Describir el movimiento de los electrones en una red de iones estáticos

$$H_e = H_{e,kin} + H_{e-e} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón, y  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío.

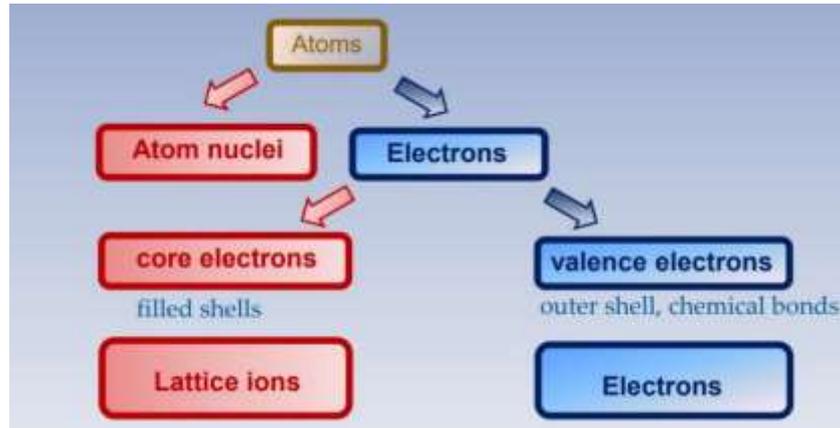
- Describir el movimiento de iones en un mar de electrones homogéneo

$$H_i = - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (4)$$

donde  $M_n$  es la masa de los iones.

- Descripción perturbativa de la interacción electrón – ion

$$H_{e-i} = \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \quad (5)$$



**Ilustración 2-1.** Esquema de la aproximación de Born-Oppenheimer

Fuente: Malic y Johannesson, 2016.

Desarrollando la ecuación 5 mediante una expansión de Taylor se tiene:

$$H_{e-i} \approx \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} [V_{ei}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n^0|) + \boldsymbol{\mu}_n \cdot \nabla_{\mathbf{R}_n} V_{ei}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|)_{\mathbf{R}_n^0}] \quad (6)$$

El primer término del desarrollo de la serie de Taylor describe el movimiento de los electrones en un potencial estático de iones  $H_{e-i}^0$ . El segundo término representa la interacción de electrones con potencial de iones dependientes del tiempo.  $\boldsymbol{\mu}_n(t)$  son las distorsiones de red.

### 2.3. Teoremas de Hohenberg – Kohn

Hohenberg y Kohn desarrollaron dos teoremas que permiten abordar el problema de muchos cuerpos en términos de la densidad electrónica (Silva, 2015, pág. 4). DFT es posible gracias a la existencia de estos dos teoremas presentados y probados por Hohenberg y Kohn en 1964. Estos teoremas son aplicables a cualquier sistema de partículas que interactúan bajo la influencia de un potencial externo:

#### 2.3.1. Teorema 1:

Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo, el potencial externo se determina de manera única, excepto por una constante, mediante la densidad de partículas en el estado fundamental". (Hohenberg y Kohn, 1964, págs. 864-865).

Corolario 1: Dado que el Hamiltoniano está completamente determinado, excepto por un desplazamiento constante de la energía, se sigue que las funciones de onda de muchos cuerpos para todos los estados (fundamentales y excitados) están determinadas. Por lo tanto, todas las

propiedades del sistema están completamente determinadas solo conociendo la densidad del estado fundamental (Hohenberg y Kohn, 1964, págs. 864-865).

### 2.3.2. Teorema 2:

Se puede definir un funcional universal para la energía en función de la densidad, válido para cualquier potencial externo. Para un valor particular de este último, la energía del estado fundamental exacto del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad que minimiza el funcional es la densidad del estado fundamental exacto. (Hohenberg y Kohn, 1964, pág. 865)

Corolario 2: “El funcional por sí sola es suficiente para determinar la energía y la densidad exactas del estado fundamental”. (Hohenberg y Kohn, 1964, pág. 865)

Siguiendo los lineamientos de los teoremas de Hohenberg – Kohn las ecuaciones de la energía funcional tienen la siguiente forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

donde:  $E[n(\mathbf{r})]$  representa la energía funcional,  $n(\mathbf{r})$  es la densidad de electrones del estado fundamental,  $v_{ext}(\mathbf{r})$  es el potencial externo.  $F[n(\mathbf{r})]$  es el funcional universal de la energía que contiene las contribuciones individuales de energía cinética, interacción clásica de Coulomb y la corrección de la auto interacción no clásica (Erhart, 2016, pág. 41)

Hasta este punto, se ha desarrollado una teoría precisa gracias a los teoremas previos. Los teoremas de Hohenberg-Kohn establecen los fundamentos teóricos esenciales para desarrollar un enfoque efectivo de una sola partícula, el cual permite calcular la densidad y la energía del estado fundamental en sistemas de electrones que interactúan entre sí (Kurth et al., 2005, pág. 396). Sin embargo, el funcional en sí no está completamente conocido. Además, el problema de minimización presenta una complejidad matemática significativa. Afortunadamente, las contribuciones de Kohn y Sham han proporcionado soluciones a estos desafíos (Silva, 2015, pág. 5).

## 2.4. El método de Kohn–Sham

El enfoque de Kohn – Sham consiste en combinar todos los términos de interacción de muchos cuerpos que dificultan el tratamiento teórico en un potencial de correlación e intercambio ( $V_{xc}$ ). Este enfoque nos permite abordar el sistema interactivo de muchos cuerpos como un sistema de un solo electrón que no interactúa (ecuación 8), pero que está influenciado por este potencial (Kohn y Sham, 1965, págs. 864-870).

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

El concepto principal del esquema de Kohn-Sham radica en la construcción de un potencial de una sola partícula  $v_s(\mathbf{r})$  de modo que la densidad del sistema auxiliar, en el cual las partículas no interactúan, sea idéntica a la densidad del sistema de interés, donde sí hay interacciones entre las partículas (Kurth et al., 2005, pág. 396).

De la ecuación 7 se tiene:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n] \quad (9)$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (10)$$

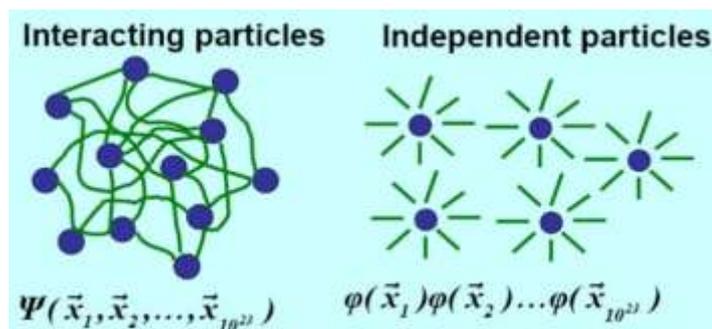
$$E_{xc}[n] = T[n] + V_{ee}[n] - E_H[n] - T_s[n] \quad (11)$$

donde  $T_s[n]$  representa la energía cinética de electrones no interactuante, y  $E_H[n]$  la energía de Hartree que se refiere a la interacción Coulombiana clásica. Minimizando la energía y reemplazando en 8 se tiene:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Resolviendo la nueva ecuación de Schrödinger (ecuación 12) se obtienen los orbitales de Kohn-Sham ( $\varphi_i$ ) y los autovalores de la energía ( $\varepsilon_i$ ).

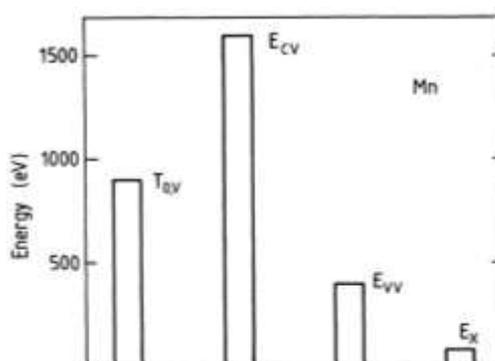
En el enfoque de Kohn-Sham, el problema de partículas interactuantes se transforma en un problema de partículas no interactuantes, en presencia de un potencial efectivo  $v_{xc}$ , que produce la misma energía y densidad de carga que el sistema real (figura 2.2); aunque el potencial  $v_{xc}$  sigue siendo desconocida (López, 2022, pág. 5). La totalidad de las características del sistema se encuentran plenamente definidas únicamente a partir de la densidad correspondiente al estado fundamental. (Junquera, pág. 30). Si se tuviera conocimiento de  $E_{xc}$ , resolver de manera auto consistente las ecuaciones de Kohn-Sham brindaría la densidad electrónica exacta y la energía del estado fundamental del sistema interactuante en función de las coordenadas atómicas, además de una serie de otras propiedades relacionadas con el estado fundamental (Cohen & Louie, 2016, pág. 145).



**Ilustración 2-2.** El enfoque de Kohn – Sham considera electrones como partículas independientes moviéndose en un potencial efectivo.

Fuente: Erhart, P., 2016.

Para ilustrar la ventaja de la separación de las energías mediante el enfoque de Kohn – Sham (ecuación 9), se muestra en la figura 2-3 como los electrones de valencia contribuyen a la energía total del átomo de manganeso. La energía cinética de los electrones de valencia ( $T_{0,v}$ ), la interacción electrostática entre los electrones del core y los electrones de valencia ( $E_{c,v}$ ), y la interacción electrostática entre electrones de valencia ( $E_{vv}$ ), se calculan de manera precisa, solo la energía de intercambio ( $E_x$ ) y la contribución de correlación (que es aún más pequeña) requieren aproximación.



**Ilustración 2-3.** Magnitudes relativas de las contribuciones a la energía de valencia total del átomo de manganeso.

Fuente: Jones y Gunnarsson, 1989.

#### 2.4.1. Aproximaciones para la energía de correlación e intercambio ( $E_{xc}$ )

El enfoque DFT, especialmente dentro del marco de Kohn-Sham, representa una simplificación significativa, tanto conceptual como técnica, al eliminar la necesidad de considerar la función de onda de muchos electrones de  $3N$  dimensiones. Sin embargo, la existencia de un funcional universal se demostró mediante un proceso de prueba por contradicción, y el cálculo exacto del término de intercambio y correlación ( $E_{xc}$ ) aún es desconocido (Cohen, Louie, 2016, pág. 144).

DFT en sí no proporciona una guía sobre cómo construir aproximaciones para los funcionales de correlación e intercambio, plantea tanto la promesa como el desafío de que el  $E_{xc}$  verdadero es un funcional universal de la densidad, lo que implica que tiene la misma forma funcional para todos los sistemas. Esto es prometedor porque una vez construido, un funcional aproximado puede aplicarse a cualquier sistema de interés. Sin embargo, también supone un desafío, ya que una buena aproximación debería funcionar igual de bien en situaciones físicas muy diferentes (Kurth, Marques, Gross 2005, pág. 397).

Existen diversas aproximaciones disponibles para tratar el término de correlación e intercambio en los cálculos, entre ellas se encuentran la aproximación de densidad local (LDA), la aproximación de gradiente generalizado (GGA), los funcionales híbridos y los funcionales de van der Waals, entre otros. Estas aproximaciones ofrecen enfoques diferentes para capturar los efectos de correlación e intercambio en los sistemas estudiados (Silva, 2015, pág. 5).

LDA se fundamenta en la premisa de que podemos simplificar un sistema no homogéneo, cuyo potencial de correlación e intercambio en una posición  $\mathbf{r}$  depende no solo de la densidad en ese punto, sino también de su valor en todo el espacio, a un sistema homogéneo en el cual el potencial solo se relaciona con el valor de la densidad en esa misma posición  $\mathbf{r}$ , ignorando todas las variaciones. Esto conlleva a una expresión para la energía de correlación e intercambio dada por:

$$E_{xc}^{LDA} [n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (13)$$

donde  $\varepsilon[n(\mathbf{r})]$  es la densidad de energía de correlación e intercambio de un gas de electrones uniforme de densidad  $n(\mathbf{r})$ . A pesar de que puede parecer una aproximación simplista, generalmente produce resultados altamente satisfactorios y, por lo tanto, es ampliamente utilizado.

La aproximación de densidad de espín local (LSDA por sus siglas en inglés) es una extensión de la aproximación de densidad local (LDA) que considera el espín de las partículas. Para utilizar esta aproximación, se requieren las energías por partícula de un gas uniforme que está polarizado en términos de su espín.

El método LDA+U es una técnica desarrollada con el objetivo de mejorar la representación de sistemas que involucran electrones  $d$  o  $f$  altamente correlacionados. Estos sistemas tienden a ser mal descritos utilizando los funcionales estándar LDA y GGA. Por lo tanto, se propuso el método LDA+U como una solución para obtener descripciones más precisas en estos casos (Anisimov, Zaanen, Andersen, 1991, págs. 943-954).

Existen algunas variantes del método LDA+U que únicamente difieren en la manera en la que el término de doble conteo es calculado. Para esta tesis se utilizó el enfoque simplificado (rotacionalmente invariante) de LDA+U. Según (Dudarev et al., 1998, págs. 1505-1508):

$$E_{DFT+U} = E_{LSDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} [n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2] \quad (14)$$

donde el número de electrones ( $N_{\sigma}$ ) se expresa como,  $N_{\sigma} = \sum_m n_{m,\sigma}$ . En el enfoque de Dudarev, los parámetros  $U$  y  $J$  no ingresan por separado, solo la diferencia  $U - J$  tiene sentido.

## 2.5. Sistemas Bidimensionales.

Los materiales bidimensionales se refieren a sustancias que tienen un grosor de solo unos pocos angstroms. En estos materiales, los electrones tienen la libertad de moverse exclusivamente dentro del plano bidimensional (XY). En los últimos años, ha surgido un gran interés en los materiales en capas 2D tanto desde el punto de vista de la física básica como de la ciencia aplicada (Guo et al. 2021, pág. 1). En la era actual de la nanotecnología, el hallazgo del grafeno ha allanado el camino para investigar y desarrollar una amplia gama de materiales 2D innovadores

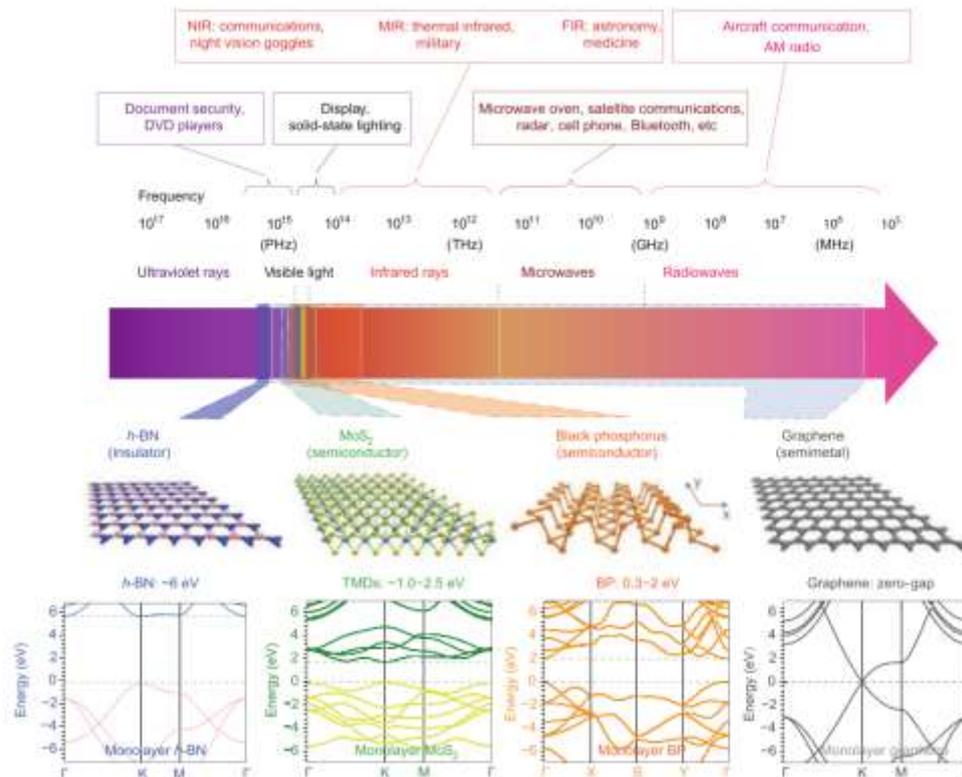
Estos materiales poseen propiedades físicas y químicas únicas que los distinguen de los materiales macroscópicos utilizados comúnmente en diversas aplicaciones. Se espera que la investigación exhaustiva en materiales 2D conduzca al descubrimiento de nuevos materiales con propiedades mejoradas que aporten beneficios significativos tanto a la industria como a la sociedad en su conjunto (Shanmugam et al., 2022, pág. 3).

La familia de cristales 2D ha experimentado un crecimiento impresionante. Se han introducido numerosos nuevos sistemas, y se espera descubrir muchos más en el futuro. Estos materiales abarcan una amplia gama de propiedades, incluyendo metales, semimetales, aislantes topológicos, semiconductores y aislantes. Además, estos cristales albergan una amplia variedad de fenómenos de correlación, como superconductividad, ondas de densidad de carga y aislamiento de Mott (Gibertini et al., 2019, pág. 408). Además, estos materiales exhiben bandas prohibidas directas e indirectas que abarcan todo el espectro (Figura 2-4), desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, incluyendo el rango visible (Zeng et al. 2018, pág. 6337).

Hasta hace poco, había una pieza faltante en esta familia: los imanes 2D. Sin embargo, en los últimos dos años, la situación ha cambiado con la aparición de una variedad de cristales magnéticos extremadamente delgados a nivel atómico (Gibertini et al. 2019, pág. 409).

### 2.5.1. Materiales 2D emergentes para la electrónica de la próxima generación

El descubrimiento del grafeno y sus sorprendentes propiedades ha dado origen a una nueva clase de materiales bidimensionales (2D). Más allá del grafeno, diversos materiales 2D también han atraído considerable atención debido a sus propiedades físicas y químicas variadas y únicas. El origen de estas propiedades se atribuye al efecto de la dimensionalidad y la modulación de su estructura de bandas (Zeng et al. 2018, pág. 6237).



**Ilustración 2-4.** Espectro electromagnético cubierto por materiales 2D seleccionados y sus posibles aplicaciones

Fuente: Xia et al., 2014.

### 2.6. Magnetismo en sistemas 2D

Los materiales 2D con propiedades magnéticas han despertado un interés considerable a nivel mundial debido a su rica física fundamental y su enorme potencial para aplicaciones en campos como el almacenamiento magnético, la espintrónica, la espin caloritronica y diversos dispositivos multifuncionales (Kumari et al. 2021, pág. 1). El magnetismo, como una propiedad esencial de los materiales, se define por la interacción de intercambio entre los espines de sus componentes, lo cual resulta en la organización de los momentos magnéticos en una orientación preferente (Zhao et al. 2021, pág. 4).

El espín es una característica esencial de los electrones y desempeña un papel fundamental en sus propiedades. Fue Heisenberg quien inicialmente planteó la idea de una interacción entre espines, conocida como interacción de intercambio (ver figura 2-5). La versión dependiente del espín de la teoría de la función de densidad (DFT) utiliza espinores para describir la distribución de la densidad de espín  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  (Bihlmayer, 2018, pág. 5):

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \langle \phi(\mathbf{r}) | \boldsymbol{\sigma} | \phi(\mathbf{r}) \rangle; \phi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \phi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \phi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (15)$$

donde  $\boldsymbol{\sigma}$  representan las matrices de Pauli:

$$\underline{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

La densidad de magnetización es obtenida al multiplicar  $-\mathbf{s}(\mathbf{r})$  con el magnetón de Bohr,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ . Con esto, una matriz de densidad compuesta puede ser introducida que corresponde a la partícula y a la densidad del espín y análogamente una matriz potencial denotada como

$$v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})I - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

La ecuación de Schrödinger 8 en el marco DFT tiene la forma:

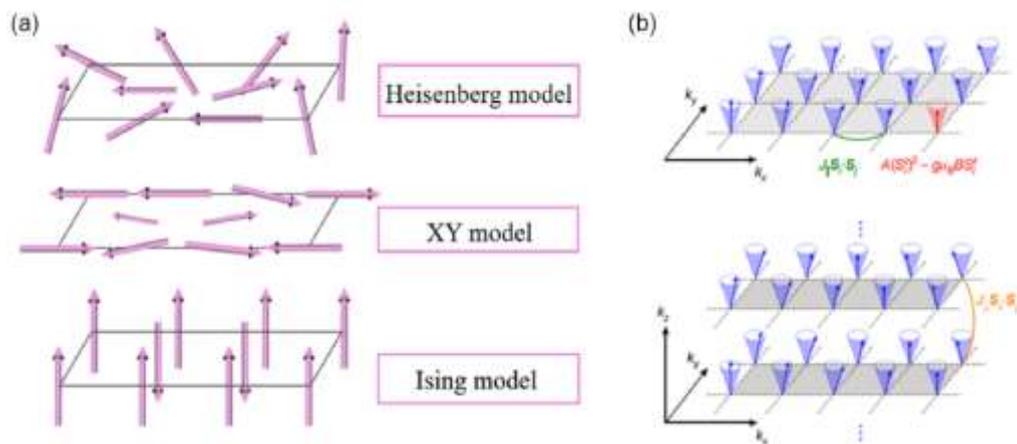
$$\left[ \left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_H(\mathbf{r}) \right) I + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \begin{pmatrix} \phi_i^{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \phi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} \phi_i^{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \phi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (18)$$

donde  $v_{xc}$  se define como la derivada funcional de la energía de correlación e intercambio con respecto a la matriz de densidad. Esto ofrece una ventaja adicional al brindar una herramienta para calcular no solo el estado magnético fundamental, sino también otros órdenes magnéticos meta estables (Bihlmayer, 2018, pág. 6).

Existen cuatro modelos que representan la orientación de los espines en cristales atómicos magnéticos: el modelo de Heisenberg, el modelo de Ising, el modelo XY y el modelo de Stoner (figura 5a) y cuando la anisotropía magnética es introducida, se adopta el modelo anisotrópico de Heisenberg (figura 5b) (Zhao et al. 2021, pág. 7).

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_i A(S_i^z)^2 - g\mu_B \sum_i BS_i^z \quad (19)$$

dónde el término A se refiere a la anisotropía de un solo ion, mientras que B representa el campo magnético externo. El factor de Landé es denotado por  $g$ , y  $\mu_B$  representa el magnetón de Bohr.

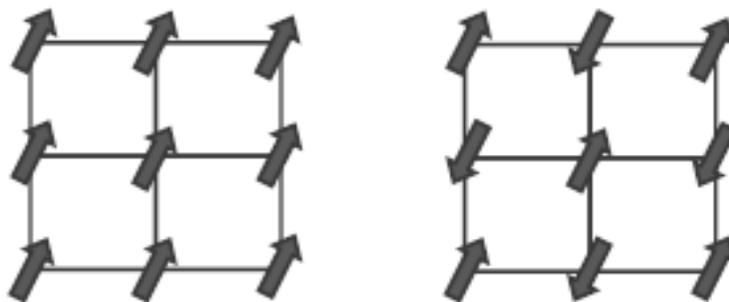


**Ilustración 2-5.** a) Modelos de espín, modelo de Heisenberg, modelo XY y modelo de Ising. b) Esquema de excitaciones de ondas del espín en el sistema 2D (arriba) y el sistema 3D (abajo).

Fuente: Gong et al., 2017.

### 2.6.1. Modelo de Heisenberg de acoplamiento magnético

El magnetismo surge cuando la interacción de intercambio ordena los espines en una sola dirección. En los estados ferromagnéticos, los espines están alineados en el mismo sentido, mientras que en los estados antiferromagnéticos tienen orientaciones opuestas y una magnetización neta igual a cero (Zhao et al. 2021, pág. 6), como se muestra en la figura 2-6.



**Figura 2-6.** Ordenamiento magnético del espín. Izquierda: Ferromagnéticos (todos los spines alineados). Derecha: Antiferromagnético.

Fuente: Simon, S.,2013.

El modelo de Heisenberg es ampliamente reconocido y comprendido como uno de los modelos de magnetismo más utilizados y aceptados (Joyce et al. 1962, pág. 479). El modelo de Heisenberg requiere la existencia de momentos permanentes y localizados que interactúan entre sí mediante un mecanismo de intercambio directo o indirecto (Katsura, 1962, pág. 1508). Por lo tanto, este modelo es especialmente adecuado para describir materiales aislantes con propiedades magnéticas. En el modelo de Heisenberg, el intercambio directo se refiere a la interacción magnética que ocurre

directamente entre los momentos magnéticos vecinos, sin necesidad de un intermediario. Sin embargo, en general, el intercambio directo juega un papel secundario en comparación con otros mecanismos en la determinación de las propiedades magnéticas, debido a la falta de superposición suficiente entre los orbitales magnéticos adyacentes (Xing et al., 2023, pág. 3).

El Hamiltoniano de Heisenberg se expresa como

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (20)$$

donde  $\mathbf{S}_i$  y  $\mathbf{S}_j$  son los operadores de un espín arbitrario 'i' y 'j' y  $J_{ij}$  es la constante de intercambio entre los spins  $\mathbf{S}_i$  y  $\mathbf{S}_j$  que favorece un orden de estado ya sea ferromagnético ( $J_{ij} > 0$ ) o antiferromagnético. ( $J_{ij} < 0$ ) (Simon, 2013, pág. 225).

### **2.6.2. Ruptura espontánea de la simetría y fases de transición**

La ruptura espontánea de la simetría se refiere a la condición en la cual el estado fundamental de un sistema físico presenta una simetría inferior a la simetría inherente del sistema mismo (Bijker), pág. 1. Un ejemplo de esto es el estado fundamental del hierro magnético, donde todos los espines atómicos están alineados en la misma dirección, creando un campo magnético a nivel macroscópico. Si se elige una dirección específica en el espacio, se rompería la simetría rotacional del sistema. Sin embargo, aumentar la energía del sistema podría restaurar la simetría, pero al mismo tiempo destruir el campo magnético (Bijker, pág. 1).

El ferromagnetismo, al igual que la superfluidez y la superconductividad, son ejemplos de transiciones de fase de segundo orden, donde la aparición de una fase ordenada por debajo de una temperatura crítica puede reducir la simetría del sistema (Suzuki, 1968, pág. 355 ).

### **2.6.3. Teorema de Mermin-Wagner**

Aunque se ha investigado ampliamente el magnetismo en materiales macroscópicos, durante mucho tiempo se ha creído que el ferromagnetismo de largo alcance apenas se mantiene en el límite bidimensional. Esto se basa en el teorema de Mermin-Wagner, el cual establece que los modelos isotrópicos bidimensionales de Heisenberg no pueden exhibir ferromagnetismo ni antiferromagnetismo a una temperatura diferente de cero debido a las fluctuaciones térmicas (Mermin, Wagner, 1966, pág. 1133). Según (Mermin, Wagner, 1966, págs. 1133-1136), a temperaturas no nulas las fluctuaciones térmicas de los modos Nambu-Goldstone impiden la existencia de un orden de largo alcance y, por lo tanto, evitan la ruptura espontánea de la simetría de una o dos dimensiones.

Por lo tanto, según el teorema de Mermin-Wagner, en el modelo isotrópico de Heisenberg no hay magnetización espontánea en una y dos dimensiones, ya que las excitaciones de ondas de espín sin espacios pueden ocurrir fácilmente a cualquier temperatura finita. Sin embargo, es importante destacar que este teorema es válido únicamente para el modelo isotrópico de Heisenberg y no se aplica incluso en presencia de una anisotropía débil. Esto plantea la posibilidad de buscar materiales de baja dimensión que sean intrínsecamente ferromagnéticos o antiferromagnéticos y que presenten una anisotropía magnética significativa (Xing et al., 2023, pág. 3).

#### 2.6.4. Anisotropía Magnética

La anisotropía magnética se refiere a la tendencia direccional del momento magnético en los materiales. Debido a esta anisotropía, existen direcciones preferidas en el espacio para la orientación del momento magnético, conocidas como ejes de magnetización fáciles. Cualquier desviación de estas direcciones implica un aumento en la energía del sistema, lo que se conoce como energía de anisotropía (Bruno, 2002, pág. 2). La anisotropía magnética puede originarse a partir de diversas fuentes, tales como:

##### 2.6.4.1 Anisotropía Magnetocristalina

es una propiedad inherente del material que se origina debido a la interacción espín-órbita de los electrones. La disposición espacial de los orbitales electrónicos está estrechamente relacionada con la estructura cristalina del material. Como resultado, cuando los electrones interactúan a través de sus espines, se ven obligados a alinearse a lo largo de ejes cristalográficos específicos. La simetría de la estructura del cristal es responsable de la presencia de la anisotropía magnética y determina las direcciones preferidas de alineación del momento magnético (Gruszecki et al. 2019, pág. 87). La energía de anisotropía se puede representar fenomenológicamente a través de funciones que tengan mínimos a lo largo de los ejes de anisotropía, por ejemplo, para un sistema cúbico se tiene la ecuación:

$$E_{MAE} = K_0 + K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2) + K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2 \quad ((21))$$

donde  $\alpha_i$  representa los cosenos directores de la magnetización normalizada  $\mathbf{m}$  con respecto a los ejes cartesianos de la red. Los  $K_i$  son las constantes anisotrópicas magnetocristalinas, es decir,  $K_0$ ,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de anisotropía cristalina de cero, primer y segundo orden (Gruszecki et al. 2019, pág. 88).

##### 2.6.4.2 Anisotropía de forma

Otro factor que contribuye a la anisotropía magnética es la forma anisotrópica del material magnético. En este caso, la interacción dipolar anisotrópica entre los polos magnéticos libres, incluyendo los campos dispersos y de desmagnetización, influye en la magnetización del material.

Esto provoca que los momentos magnéticos tiendan a alinearse paralelamente a las superficies para minimizar la energía magnetostática. En resumen, la forma del material juega un papel importante en la orientación preferida de los momentos magnéticos debido a la interacción dipolar anisotrópica (Gruszecki et al. 2019, pág. 88).

#### 2.6.4.3 Anisotropía de superficie e interfaces

La presencia de superficies e interfaces en películas delgadas magnéticas y multicapas puede llevar a una ruptura de simetría y, por lo tanto, introducir anisotropía en el sistema. Esto tiene como consecuencia que la constante de anisotropía efectiva ( $K^{eff}$ ) se divida en dos componentes:

$$K^{eff} = K^V + \frac{2K^S}{d} \quad (22)$$

con  $K^S$  siendo la superficie anisotrópica. La segunda componente de la constante de anisotropía efectiva muestra una relación inversa con el espesor  $d$  del sistema y, en muchos casos, favorece una magnetización fuera del plano de la muestra (Gruszecki et al. 2019, pág. 88).

En términos generales, la anisotropía magnética está determinada principalmente por dos elementos: el acoplamiento entre el espín y la órbita, que contribuye a la anisotropía magneto-cristalina, y las interacciones magnetostáticas dipolo-dipolo, que contribuyen a la anisotropía de forma (Weinberger 2008). La forma específica del operador de anisotropía en un cristal magnético está determinada por el grupo de simetría de su red cristalina (Xing et al. 2023, pág. 4).

## CAPÍTULO III

### 3. MARCO METODOLÓGICO

En esta sección del trabajo se definirán los métodos utilizados para el desarrollo de los cálculos de la caracterización del sistema CrI<sub>2</sub>

#### 3.1. Definición de parámetros iniciales.

Para describir la naturaleza del sistema CrI<sub>2</sub>, los cálculos DFT son llevados a cabo utilizando VASP (Kresse & Furthmüller, 1996, págs. 169-186). La interacción electrón-ion es descrito con el método de proyector de ondas aumentadas (PAW) (Blöchl 1994; Kresse, Joubert 1999). Se emplea una energía cinética de corte de 500 eV para la expansión de las funciones de onda en la base de ondas planas, todo esto tanto para los cálculos en el bulk y en la monocapa.

En el caso del bulk la zona de Brillouin se muestrea con una malla de puntos K Monkhorst-Pack. Para el caso de la estructura Hexagonal, monoclinica y ortorrómbica se utilizó una configuración de 13x13x4, 7x13x7 y 13x7x4, respectivamente. Para investigar las propiedades electrónicas y magnéticas del CrI<sub>2</sub> se utilizó dos funcionales de correlación e intercambio GGA: PBE (Perdew et al., 1996, págs. 3865-3868), PBEsol (Perdew et al., 2008, págs. 1-4).

Los cálculos de la caracterización de la monocapa se centran en las estructuras monoclinica y ortorrómbica. En el límite a monocapa se configura un muestreo en la zona de Brillouin de puntos K Monkhorst-Pack de 13x7x1 para la monocapa de la estructura monoclinica y 13x7x4 para la monocapa de la estructura ortorrómbica manteniendo una energía cinética de corte de 500 eV.

#### 3.2. Estructura cristalina 3D

Las distintas estructuras cristalinas del CrI<sub>2</sub> como se lo mencionó anteriormente son: hexagonal (The Material Project), monoclinica (The Material Project) y ortorrómbica (The Material Project). Para caracterizar la monocapa inicialmente se debe partir de la relajación y cálculo de energías auto consistentes mediante DFT del bulk o estructura 3D. Para esto es necesario conocer en qué tipo de sistema se cristaliza el CrI<sub>2</sub> a una temperatura de cero absoluto, o en mejores términos a cuál de estas estructuras le corresponde el estado de mínima energía del material.

Las celdas unitarias de las estructuras hexagonal y monoclinica están conformadas por dos átomos de cromo (Cr) rodeados por seis átomos de yodo (I) cada uno, mientras que la celda unitaria de la estructura ortorrómbica tiene cuatro átomos de cromo (Cr) rodeada por seis átomos de yodo (I) y su modo de coordinación es similar al M<sub>6</sub>S<sub>6</sub> en los metales dicalcogenuros de metales de transición (TMD) de fase 1T octaédrica (S. Zhang et al., 2022, pág. 2).

Debido a la naturaleza magnética del cromo es posible determinar el estado fundamental del tipo de ordenamiento magnético del sistema  $\text{CrI}_2$  ya sea este ferromagnético (FM) o antiferromagnético (AFM) configurando los spines up y down de los átomos de cromo. En todas las celdas unitarias se toma un valor inicial de momento magnético de  $4\mu_B$ . Para las celdas unitarias de las estructuras hexagonal y monoclinica se realizan dos configuraciones de ordenamientos magnético: ferromagnético y antiferromagnético. Mientras que para la celda unitaria de la estructura ortorrómbica se realizan cuatro tipos de configuraciones ordenamientos magnéticos: FM, AFM1, AFM2, AFM3. Esto último debido a que la celda unitaria de la estructura ortorrómbica tiene cuatro átomos de cromo, lo que permite mayor número de configuraciones magnéticas del sistema.

En el caso de la monocapa, las estructuras monoclinicas y ortorrómbicas tienen dos átomos de cromo rodeados de seis átomos de yodo, lo cual permite realizar configuraciones de espín up-down para un ordenamiento FM y AFM en ambos casos.

### **3.3. Relajación geométrica del bulk y de la monocapa**

En el cómputo de la relajación geométrica se aplicó un enfoque ‘Relajación completa’ lo que representa determinar el tensor de tensión y que grados de libertad principales pueden cambiar en la estructura cristalina (posiciones iónicas, volumen de celda, forma de celda) en las ejecuciones de VASP.

Para relajar los iones a su estado fundamental se utiliza el algoritmo de gradiente conjugado. En este algoritmo los iones y la forma de la celda cambian a lo largo de la dirección de descenso más pronunciado, es decir, dirección de las fuerzas calculadas y tensor de tensión. El método del gradiente conjugado en el primer paso iónico calcula las fuerzas para la configuración inicial leída del archivo POSCAR, luego realiza un paso predictor y un paso corrector (Press et al., 1990, págs. 387-395).

Para el caso del bulk se utilizó un criterio de convergencia (EDIFF) de  $1 \times 10^{-8} \text{eV}$ , es decir, la relajación geométrica de los grados de libertad electrónicos se detiene cuando tanto el cambio de energía total (libre) como el cambio de energía de estructura de banda entre dos pasos son ambos más pequeños que el valor EDIFF, por lo que se tendrá cálculos más tardados, pero más precisos. El número de pasos iónicos para el cálculo de las fuerzas y tensiones exactas Hellmann-Feynman (NSW) se lo configuró en 150 pasos electrónicos.

Los métodos descritos son llevados a cabo por VASP, específicamente en el archivo de entrada INCAR, con el objetivo de realizar la optimización electrónica lo que nos permite encontrar el estado fundamental del sistema. Primero se define los archivos de entrada, INCAR, POSCAR, KPOINTS y POTCAR en VASP (Anexo A). El archivo INCAR contiene todas las configuraciones de parámetros iniciales, algoritmos y métodos a utilizar para la relajación del sistema

Los flags especificados en el archivo INCAR son utilizadas para obtener cálculos de mayor precisión para el caso de LDA con ordenamiento ferromagnético (FM). En el caso de cálculos LDA con ordenamiento antiferromagnético (AFM) únicamente se cambia la configuración de los espines en la etiqueta MAGMOM que da la configuración magnética inicial del sistema. En este trabajo, a los espines del estado FM se le ha dado un valor inicial de momento magnético de +4.0 y +4.0 magnetones de Bohr correspondiente a los dos átomos de cromo presentes en la celda unitaria. Los átomos de iodo, debido a su naturaleza no metálica, tienen un momento magnético inicial de 0 magnetones de Bohr; debido a que son seis átomos de iodo, se los multiplica  $6 \times 0$  para insertar el momento magnético. Si quisiéramos determinar la relajación geométrica para el mismo sistema con ordenamiento AF cambiamos la dirección del espín a 4.0 y -4.0 magnetones de Bohr correspondiente a los átomos de cromo y los iodios se quedan de la misma manera  $6 \times 0$ . Este tipo de configuraciones magnéticas iniciales se lo puede aplicar para N átomos de cromo y iodo presentes en la celda unitaria, con ello, podemos también cambiar las configuraciones de sus espines para conseguir un ordenamiento ya sea antiferromagnético, ferromagnético, paramagnético o ferrimagnético.

Para llevar a cabo la ejecución de los cálculos empleando funcionales PBE y PBEsol se debe tomar en consideración en el archivo INCAR la definición de más parámetros iniciales para la descripción del sistema tomando en cuenta muchos más factores, haciendo más compleja su ejecución y por lo tanto probablemente una descripción más real a la hora de describir el sistema (Anexo B).

Los parámetros descritos en esta sección serán tomados en cuenta para la relajación del bulk y la monocapa, debido a que el proceso y métodos de optimización o relajación electrónica son las mismas para la mayoría de las estructuras cristalinas de esta clasificación.

El método empleado para calcular la relajación geométrica de las estructuras 3D del  $\text{CrI}_2$  se emplea también para realizar la relajación de la monocapa, la diferencia sustancial es, que en la monocapa se agrega vacío en el eje Z de la celda unitaria para evitar interacción entre las monocapas y asegurarse de que realmente se está caracterizando una sola capa de átomos del

sistema, y como consecuencia de esto varían los flags NGX, NGY y NGZ en el archivo de entrada INCAR.

### **3.4. Cálculo de energía auto consistente a bulk y monocapa**

Una vez realizada la relajación de las distintas estructuras con las diferentes configuraciones magnéticas de spines up-down se procede a la obtención de uno de los valores energético más importante del trabajo, la energía auto consistente, ya que esta energía determina el estado fundamental electrónico del sistema sin perturbar los iones, es decir, el estado de mínima energía.

La energía auto consistente se obtiene por un cálculo estático, es decir, fijar la posición de los iones calculados en la relajación geométrica (ver ANEXO A). Con esto se busca leer la densidad de carga del archivo CHGCAR y WAVECAR generado en el cálculo anterior y extrapolar las posiciones anteriores a las nuevas posiciones utilizando una densidad lineal de carga atómica para mejorar la convergencia y reducir el número de pasos electrónicos. Para este propósito se copia el archivo de salida CONTCAR en el archivo POSCAR y VASP leerá las nuevas posiciones calculadas en la relajación geométrica. Para la auto consistencia se utiliza también el método del algoritmo de gradiente conjugado y se calculan únicamente las fuerzas, tensor estrés y las posiciones se mantienen constantes.

Los procedimientos y métodos especificados se utilizan de manera similar tanto para el cálculo de una estructura en el bulk como en la monocapa. La diferencia sustancial es que, como los átomos se acomodan dentro de la celda unitaria cuando existe interacción entre capas, es decir, cuando existe apilamiento y cómo se comportan cuando no tienen interacción entre capas, esta información se encuentra en el archivo POSCAR y en el archivo de puntos K (K-POINTS) (ver ANEXO C).

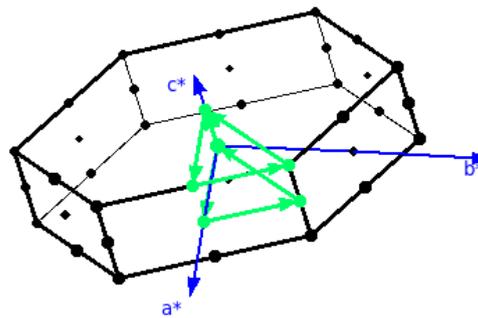
### **3.5. Cálculo de estructura de bandas y densidad de estados (DOS) a bulk**

La caracterización de la estructura electrónica conlleva a determinar la densidad de estados del sistema y los cálculos de las estructuras de bandas en la primera zona de Brillouin.

Para llevar a cabo estos cálculos es indispensable primeramente obtener la energía auto consistente del sistema a evaluar y corroborar que las presiones y las fuerzas sobre la celda unitaria de tales estructuras sean prácticamente cero. Esto permitirá obtener los valores propios para la estructura de bandas o densidad de estados de una densidad de carga ya calculada con un enfoque 'full relaxation', esto también permite que la densidad de carga calculada se mantenga constante.

En el cálculo de la estructura de bandas, para obtener cálculos precisos se utiliza un smearing Gaussiano, ya que éste determina de buena manera como se establecen las ocupaciones  $f_{nk}$  para cada orbital, mientras que para el cálculo de densidad de estados se usa el método del tetraedro con correcciones de Blöchl. Este método da resultados muy precisos en el cálculo de densidad electrónica de estados (ver ANEXO C). El número de puntos grid, en el que se evalúa el cálculo de densidad de estados y la estructura de bandas, es de 1000 para evitar dispersiones en los picos al momento de graficar las bandas y la densidad de estados.

El cálculo de la estructura de bandas muestrea la primera zona de Brillouin, para ello se hace uso del software xCrysDen que permite mapear los puntos de alta simetría de la estructura de interés en un camino cerrado (ver tabla 3-1).



**Ilustración 3-7.** Muestreo de los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin para el bulk de la estructura hexagonal del CrI2 en xCrysDen.

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 3-7 se muestra la primera zona de Brillouin del bulk de la estructura hexagonal, los ejes  $a^*$ ,  $b^*$  y  $c^*$ , representan las coordenadas recíprocas  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$ , respectivamente y las flechas verdes indican un camino cerrado de alta simetría que se va a recorrer para el cálculo de la estructura de bandas, tales puntos o vectores  $\mathbf{K}$  son especificados en la tabla 3-1.

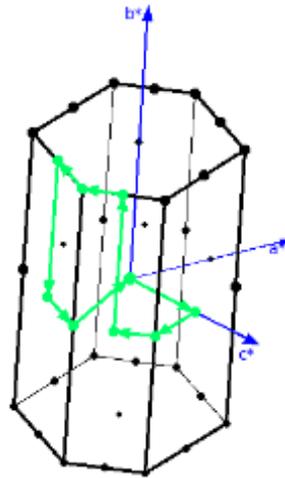
**Tabla 3-1.** Puntos  $\mathbf{K}$  de alta simetría en la primera zona de Brillouin del espacio recíproco para el cálculo de estructura de bandas en el punto  $\Gamma$  de la fase hexagonal

Primera zona de Brillouin Estructura hexagonal			
$\mathbf{K}$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
$\Gamma$	0	0	0
M	0.5	0	0
K	0.33	0.33	0
$\Gamma$	0	0	0
A	0	0	0.5
L	0.5	0	0.5
H	0.33	0.33	0.5

A	0	0	0.5
$\Gamma$	0	0	0

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 3-8 se presenta la primera zona de Brillouin del bulk de la fase monoclinica y el camino de alta simetría, delimitado por flechas de color verde, a través de los vectores **K**. El mapeo de los puntos de alta simetría es mostrado en la tabla 3-2.



**Ilustración 3-8.** Puntos **K** de alta simetría en la primera zona de Brillouin para el bulk de la estructura monoclinica.

Realizado por: López, L., 2023.

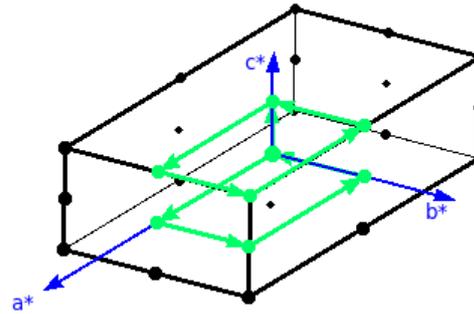
En la figura 3-9 se muestra la primera zona de Brillouin de la estructura ortorrómbica y el camino de alta simetría, delimitado por flechas de color verde, a través de los puntos **K** utilizando el software XCrysDen. Los vectores **K** con los cuales se va a mapear las bandas dentro de esta zona se reflejan en la tabla 3-3.

**Tabla 3-2.** Puntos de alta simetría de vectores **K** en la primera zona de Brillouin de la fase monoclinica

Primera zona de Brillouin Estructura monoclinica			
<b>K</b>	<b>b1</b>	<b>b2</b>	<b>b3</b>
$\Gamma$	0.00	0.00	0.00
Y	0.00	0.00	0.50
H	-0.37	0.00	0.66
C	-0.50	0.00	0.50
E	-0.50	0.50	0.50
M <sub>1</sub>	-0.63	0.50	0.34
A	-0.50	0.5	0.00
X	-0.50	0.00	0.00
H <sub>1</sub>	-0.63	0.00	0.34

$\Gamma$	0.00	0.00	0.00
----------	------	------	------

Realizado por: López, L., 2023.



**Ilustración 3-9.** Puntos **K** de alta simetría en la primera zona de Brillouin para el bulk de la estructura ortorrómbica.

Realizado por: López, L., 2023

**Tabla 3-3.** Puntos **K** de alta simetría en la primera zona de Brillouin de la fase ortorrómbica

Primera zona de Brillouin Estructura ortorrómbica			
<b>K</b>	<b>b1</b>	<b>b2</b>	<b>b3</b>
$\Gamma$	0.00	0.00	0.00
X	0.50	0.00	0.00
S	0.50	0.50	0.00
Y	0.00	0.50	0.00
$\Gamma$	0.00	0.00	0.00
Z	0.00	0.00	0.50
U	0.50	0.00	0.50
R	0.50	0.50	0.50
T	0.00	0.50	0.50
Z	0.00	0.00	0.50

Realizado por: López, L., 2023.

El cálculo de la estructura de bandas de las estructuras hexagonal, monoclinica y ortorrómbica será indispensable para caracterizar el sistema, ya que mediante esta herramienta se puede observar la naturaleza del material, ya sea metálica, semiconductor o aislante. También se podrá analizar las bandas tanto de conducción como de valencia, la banda prohibida y muchas propiedades interesantes.

### 3.6. Cálculo de las frecuencias vibratorias en el punto $\Gamma$

Para el estudio del cálculo de los modos de frecuencias vibratorias se utilizó el enfoque de diferencias finitas y también el método de diferencias centrales, es decir, cada ion se desplaza en cada dirección por un pequeño desplazamiento positivo y negativo. Los desplazamientos tienen que ser lo suficientemente pequeños para garantizar que la aproximación armónica se cumpla con

seguridad, por esto se configura el ancho del desplazamiento de cada ion en 0,001 Å para calcular la matriz Hessiana, esto permitirá que los desplazamientos sean lo suficientemente pequeños para detectar mínimos en la superficie de potenciales.

Después del primer cálculo de la geometría de equilibrio, los desplazamientos se realizan para cada grado de libertad. A partir de estos desplazamientos se configura y se diagonaliza la matriz dinámica. En la salida del archivo se obtendrá los vectores y valores propios de la matriz Hessiana. Debido a que tenemos seis átomos y tres grados de libertad, entonces obtendremos dieciocho frecuencias vibratorias.

Las frecuencias determinadas permiten obtener importante información sobre si el sistema se encuentra verdaderamente en un estado de mínima energía, para ello se aplica el criterio de la segunda derivada en la matriz Hessiana.

### **3.7. Obtención de la monocapa**

Una vez conocidos, evaluados e interpretados los cálculos del bulk se procede a la obtención de la monocapa de las estructuras monoclinica y ortorrómbica, ya que las energías relativas por átomo de ambas muestran una diferencia muy pequeña. Para ello se hace uso del software VESTA que permite visualizar las estructuras relajadas en 3D.

Para la obtención de la monocapa de cualquier estructura cristalina se añade vacío en el eje Z, esto permitirá que la monocapa no sea perturbada y no interactúe con sus imágenes, o lo haga de manera muy débil de manera que pueda considerarse despreciable. En el caso de la monocapa de la estructura monoclinica se añade un vacío de 33Å y para la monocapa de la estructura ortorrómbica un vacío de 30Å.

Una vez obtenidas las monocapas en VESTA, este software proporcionará un archivo.vasp y otro .xyz que contiene información de las constantes de red en coordenadas cartesianas.

### **3.8. Relajación de las monocapas**

La relajación geométrica de las monocapas, al igual que en el bulk, es el primer paso para caracterizar cualquier estructura de cualquier dimensionalidad, para ello se ingresa la información de las posiciones de los átomos en la celda unitaria (POSCAR) obtenido de VESTA en VASP y se configura el archivo de puntos K (KPOINTS) en 13x7x1. Para la relajación de la monocapa se utiliza un enfoque 'full relaxation' al igual que en bulk, la gran diferencia es que en este caso se deja constante el eje Z, es decir, como no existe interacción con otros átomos de otras capas en el eje Z este grado de libertad permanece invariable, ya que si se lo toma en cuenta existe el riesgo

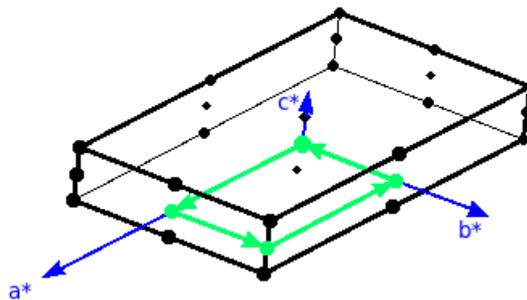
de que la estructura converja nuevamente al bulk obtenido anteriormente. Los métodos utilizados para este cálculo son los mismos que los especificados en la sección 1.4.

### 3.9. Cálculo auto consistente de las monocapas

En la determinación del cálculo de la energía auto consistente se copia el archivo CONTCAR en el archivo POSCAR, con esto el programa leerá la nueva información de la celda unitaria y posiciones de los átomos ya relajados, es decir, las posiciones calculadas en la optimización geométrica realizada en el punto anterior. Se configura para que VASP lea el archivo CHGCAR y WAVECAR y se realiza un cálculo estático, donde se mantienen fijo los iones y se calcula únicamente las fuerzas, el tensor estrés dejando fijo la forma y volumen de la celda.

### 3.10. Cálculo de estructura de bandas de la monocapa en el punto $\Gamma$

Caracterizar un material implica conocer cuál es su banda prohibida, densidad de estados, energías y orbitales involucrados en las propiedades de transporte, etc., por ello en este apartado se realizará el cálculo de la estructura de bandas de la monocapa del  $\text{CrI}_2$ . Por tal motivo como primera instancia, se convierte el archivo de salida CONTCAR del cálculo auto consistente en un archivo.xsf.gz y se utiliza el software XCrySDen para mostrar la primera zona de Brillouin de la estructura en el espacio recíproco. Se observa que a diferencia del bulk, en la monocapa se recorren los puntos de alta simetría solo en el plato XY, debido a que en el eje Z no tenemos conducción por el vacío que se introdujo anteriormente para obtener la monocapa (ver figura 4-10).



**Ilustración 3-10.** Primera zona de Brillouin de la monocapa del  $\text{CrI}_2$  y puntos de alta simetría.

Realizado por: López, L., 2023

En la tabla 3-4 se muestran los puntos de alta simetría (vectores  $\mathbf{K}$ ) en la primera zona de Brillouin mostrada en la figura 3-10, las flechas verdes indican el recorrido del camino de ciclo cerrado.

**Tabla 3-4.** Puntos alta simetría en la primera zona de Brillouin para la monocapa del CrI<sub>2</sub>

Coordenadas recíprocas: Monocapa del CrI <sub>2</sub>			
	<b>b1</b>	<b>b2</b>	<b>b3</b>
Γ	0	0	0
X	0.5	0	0
S	0.5	0.5	0
Y	0	0.5	0
Γ	0	0	0

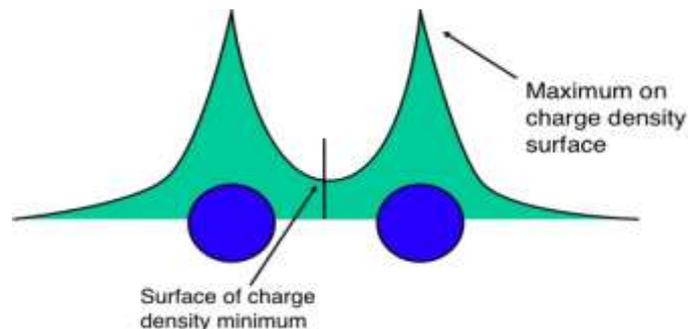
Realizado por: López, L., 2023

### 3.11. Densidad de carga y momento magnético.

Las cargas atómicas en moléculas o sólidos no son directamente observables y, por lo tanto, no están determinadas por la teoría de la mecánica cuántica. El resultado de los cálculos mecánicos cuánticos es una distribución continua de densidad de carga electrónica, y no está claro cómo deben asignarse los electrones entre los diferentes fragmentos del sistema, como átomos o moléculas (Skúlason, págs. 1-25).

El cálculo de densidad de carga y momento magnético son llevados a cabo por el software VASP que emplea análisis de Mulliken, este análisis puede ser aplicado cuando se utilizan funciones básicas centradas en los átomos, como por ejemplo esferas. Al momento de determinar las cargas individuales de los átomos del sistema van a existir ciertos intersticios que estas esferas no toman en cuenta y se puede tener como un valor incompleto de la carga calculada por VASP.

Para llevar a cabo una mejor representación de la distribución de la carga y el momento magnético en cada átomo se aplica análisis de Bader. Este método se basa puramente en la densidad de carga electrónica  $\rho(x, y, x)$  del sistema. Bader utiliza una superficie de flujo cero para dividir átomos, esta superficie bidimensional encontrará la densidad de carga como un mínimo perpendicular a la superficie, como se muestra en la figura 3-11.



**Ilustración 3-11** Máximos y mínimos de la densidad de carga aplicando análisis de Bader

Fuente: Henkelman Group.

En este trabajo se utilizan métodos computacionales para grandes sistemas físicos empleados en el software VASP desarrollados por Henkelman Group (Yu, Trinkle 2011; Henkelman, Arnaldsson, Jó Nsson; Sanville et al. 2007). Para ejecutar estos algoritmos se aplica un enfoque ‘all electron’ en VASP, es decir, se analiza la densidad del núcleo, la densidad de carga atómicas superpuestas y la densidad de electrones de valencia auto consistente (ecuación 23). En VASP se configura el archivo INCAR y se activa la etiqueta LAECHG, esto permitirá al software aplicar el enfoque ‘all electron’ mencionado. Estas densidades se escribirán en archivos AECCAR0, AECCAR1 y AECCAR2. El primero de estos archivos contiene la densidad de carga del núcleo, el segundo contiene la densidad de carga atómica de valencia superpuesta y el último contiene la densidad de carga de los electrones de valencia auto consistentes.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\psi}_{nk} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_{nk} \rangle + \sum_{\alpha, \beta} (\phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\beta}(\mathbf{r})) - \sum_{\alpha, \beta} (\tilde{\phi}_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_{\beta}(\mathbf{r})) \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\psi}_{nk} | \tilde{p}_{\alpha} \rangle \langle \tilde{p}_{\beta} | \tilde{\psi}_{nk} \rangle \quad (23)$$

Con el fin de llevar a cabo el análisis de Bader, se utiliza el algoritmo chgsum.pl para sumar la densidad del núcleo y la densidad de carga de valencia auto consistente, AECCAR0+AECCAR2, con lo que se obtendrá un archivo CHGCAR\_sum. Este archivo servirá como referencia de la densidad de carga del sistema. Se aplica el análisis de Bader tomando como referencia la suma de las densidades del núcleo y de valencia obtenido anteriormente y obtenemos la carga encerrada de los iones.

Del mismo modo se puede realizar el análisis de Bader para el cálculo de momentos magnéticos, para ello se debe inicialmente separar la densidad de magnetización de la densidad de carga total. Para ello se aplica el archivo chgsplit.pl al CHGCAR con lo que se obtendrá la densidad de carga total (CHGCAR\_tol) y la densidad de magnetización (CHGCAR\_mag) (espines up-down) que se está buscando, una vez más, se aplica el archivo Bader a la densidad de magnetización obtenida tomando como referencia de igual manera la suma de la densidad del núcleo y la densidad de valencia, teniendo como resultado los momentos magnéticos correspondientes a cada átomo de cromo presente en el sistema.

### 3.12. Constantes de intercambio

Las interacciones de intercambio, junto con la anisotropía magnética, son las características clave que gobiernan las propiedades magnéticas de los compuestos de metales de transición. Estas

interacciones de intercambio representan el efecto físico más significativo para la mayoría de los sistemas moleculares magnéticos (Ruiz 2013).

Con el fin de calcular las constantes de intercambio, usamos el modelo de Heisenberg especificado en el marco teórico. Para llevar a cabo el cálculo de las constantes de intercambio a primeros vecinos iniciamos planteando una hipótesis, la energía total del sistema relajado está compuesta por su contribución tanto eléctrica como magnética (ecuación 24)

$$E_{total} = H_{mag} + H_{elec} \quad ((24))$$

En donde el primer término después de la igualdad representa el Hamiltoniano de Heisenberg especificado en la ecuación 25. Entonces, como se desconoce el valor de la aportación de la energía eléctrica se debe plantear un sistema de dos ecuaciones para evitar el término eléctrico.

Para el sistema estudiado se tiene que cada átomo Cr tiene cuatro primeros vecinos, por lo tanto, en el Hamiltoniano de Heisenberg se tendrá se tendrá ocho interacciones entre spines especificadas en la siguiente ecuación, cada interacción entre spines con su respectivo ángulo  $\theta$ :

$$H_{ex}^{\uparrow\downarrow} = -\frac{1}{2}J \sum_{i \neq j=1}^5 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad ((25))$$

$$\begin{aligned} H_{ex}^{\uparrow\downarrow} = & -\frac{1}{2}J(S_1S_2 \cos(\theta) + S_1S_3 \cos(\theta) + S_1S_4 \cos(\theta) + S_1S_5 \cos(\theta) \\ & + S_2S_1 \cos(\theta) + S_3S_1 \cos(\theta) + S_4S_1 \cos(\theta) \\ & + S_5S_1 \cos(\theta)) \end{aligned} \quad (26)$$

El cálculo de constantes de intercambio se realiza para el estado magnético fundamental, el AFM, por lo que se tendrá que el ángulo  $\theta = 180$ , ya que la diferencia angular entre spines up y down es de  $180^\circ$ , entonces nuestra ecuación 26 se reduce a lo siguiente:

$$H_{ex}^{\uparrow\downarrow} = J(4S_1S_2) \quad (27)$$

Se realiza el mismo procedimiento para encontrar la aportación energética magnética esta vez en la configuración FM de la monocapa monoclinica para obtener la segunda ecuación

$$\begin{aligned} H_{exc}^{\uparrow\uparrow} = & -\frac{1}{2}J \{(S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4 + S_1S_5 + S_2S_1 + S_3S_1 + S_4S_1 \\ & + S_5S_1)\} \end{aligned} \quad (28)$$

En este caso, la diferencia angular entre spines up-up o down-down es de cero, por lo que se tiene la segunda ecuación:

$$H_{exc}^{\uparrow\uparrow} = -4JS_1S_2 \quad (29)$$

Con la ecuación AFM y FM podemos encontrar la constante de intercambio J, resolviendo el siguiente sistema:

$$\begin{cases} E_{DFT}^{\uparrow\downarrow} = H_{ex}^{\uparrow\downarrow} + E_{elec}^{\uparrow\downarrow} \\ E_{DFT}^{\uparrow\uparrow} = H_{exc}^{\uparrow\uparrow} + E_{elec}^{\uparrow\uparrow} \end{cases} \quad (30)$$

En donde  $E_{DFT}^{\uparrow\downarrow}$  y  $E_{DFT}^{\uparrow\uparrow}$  representan las energías auto consistentes respectivamente. El término de la aportación de energía eléctrica se cancela entre sí en el sistema ya que se considera el mismo, teniendo la siguiente expresión:

$$J_1 = \frac{E_{DFT}^{\uparrow\downarrow} - E_{DFT}^{\uparrow\uparrow}}{8S_1S_2} \quad (31)$$

### 3.13. Espectro de fonones

Una vez relajadas las estructuras, obtenidas las energías auto consistentes y calculadas las frecuencias vibratorias en el punto  $\Gamma$ , se procede a obtener el espectro de fonones del sistema 2D, mismo que brindará importantísima información sobre los modos de vibración de la red en la zona de Brillouin. En el espectro de fonones se obtienen ramas ópticas pertenecientes a la primera zona de Brillouin y ramas acústicas en el punto  $\Gamma$ . Para ello se utiliza el software Phonopy, mismo que permite obtener las propiedades ópticas de la red.

Phonopy es un paquete de código abierto que inicialmente acepta únicamente superceldas lo suficientemente grandes para realizar pequeñas perturbaciones en los desplazamientos de la estructura relajada. Por eso es necesario en primera instancia duplicar la celda unitaria del sistema 2D relajado en el eje x y en el eje y manteniendo el eje z constante para conservar la naturaleza de monocapa en phonopy, es decir, expandimos “2 2 1” veces la celda unitaria con el código:

- `phonopy -d --dim="2 2 1"`

Además de la duplicación de la supercelda, phonopy genera inmediatamente varios archivos de salida como: SPOSCAR que es la estructura perfecta de la supercelda, phonopy.yalm contiene información sobre los desplazamientos y los archivos POSCAR que corresponden a las diferentes perturbaciones de los desplazamientos atómicos escritos en el archivo phonopy.yalm.

Dichos los archivos de los distintos desplazamientos (POSCAR) generados por phonopy se deben ubicar en diferentes directorios en VASP para realizar un cálculo de auto consistencia con los archivos KPOINTS, POTCAR e INCAR.

Cuando los cálculos auto consistentes de todos los desplazamientos (POSCAR) estén finalizados se calculan las constantes de fuerza mediante phonopy, para ello se deberá llamar desde la carpeta en la que se generó la supercelda a cada archivo vasprun.xml perteneciente a cada desplazamiento auto consistente (POSCAR) con el siguiente comando:

- phonopy -f 1/vasprun.xml 2/vasprun.xml 3/vasprun.xml... 24/vasprun.xml

Esto proporcionará como se mencionó, las constantes de fuerza a partir de un conjunto de fuerzas. Además, una parte de la matriz dinámica se construyen a partir de las constantes de fuerza, la misma que permitirá el cálculo de la frecuencia de fonones y los vectores propios.

Para el cálculo de muestreo de la malla de puntos K de la primera zona de Brillouin se prepara un archivo que se llamará mesh.conf, este permitirá el cálculo de la densidad de estados totales y parciales, espectro fonónico y propiedades termodinámicas del sistema.

### 3.14. Anisotropía cristalina

Para calcular la anisotropía magnetocristalina, se debe realizar cálculos no colineales de la magnetización del sistema. Este tipo de cálculos lo realiza VASP cuando se coloca la etiqueta LNONCOLLINEAR=.TRUE. y se cambia el valor de ISPIN a 1. La minimización electrónica trata con la densidad de espín completa de 2x2

$$n_{\sigma\sigma'} = \sum_{i=1}^N \psi_{n\sigma}(\mathbf{r})\psi_{n\sigma'}^*(\mathbf{r}) \quad (32)$$

que se escribe en el archivo CHGCAR. En el espacio de los espinores, la parte de la densidad de espín proporcional a la matriz unidad 2x2 corresponde a la densidad de carga, y la parte proporcional al vector de matrices de Pauli es la densidad de magnetización. Esto permite la consideración de estructuras magnéticas no colineales dentro de la teoría funcional de densidad de espín. En el caso no colineal, la etiqueta MAGMOM en el INCAR establece los momentos magnéticos iniciales en magnitud y dirección.

Para encontrar las constantes de anisotropía, se realiza cálculos no colineales con los momentos magnéticos de los átomos Cr apuntando en la misma dirección, pero en diferentes ángulos en el espacio, i.e., se hace un barrido en las direcciones representadas por el ángulo polar  $0 \leq \theta < \pi$  y

el ángulo acimutal  $0 \leq \phi < 2\pi$ . Una vez obtenida las energías  $E(\theta, \phi)$  se realiza una expansión en armónicos esféricas, cuyos coeficientes nos dan las constantes de anisotropía buscadas.

## CAPÍTULO IV

### 4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

En esta sección del trabajo se presentarán los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de la tesis en base a los objetivos planteados en el capítulo 1.

#### 4.1. Tipo de ordenamiento magnético del sistema CrI<sub>2</sub> bulk

Los resultados de los cálculos llevados a cabo para determinar el tipo de ordenamiento magnético se especifican en la tabla 4-5.

**Tabla 4-5.** Parámetros de red usando el funcional GGA PBE

	HEXAGONAL		MONOCLÍNICO		ORTORRÓMBICO			
	AFM	FM	AFM	FM	AFM1	AFM2	AFM3	FM
a	4.10	4.10	3.94	3.94	3.93	3.93	3.94	3.94
b	4.10	4.10	7.84	7.89	7.86	7.83	7.90	7.90
c	15.57	14.90	8.33	8.22	15.26	15.26	15.26	15.07
$\alpha$	90°	90°	113.11	113.11	90°	90°	90°	90°
Cr-I	2.87	2.87	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
Cr-I2	2.86	2.86	3.36	3.39	3.37	3.37	3.37	3.39

Realizado por: López, L., 2023.

En la tabla 4-5 se presentan los valores de los parámetros de red a, b y c convergidos mediante relajación geométrica. Se puede apreciar que los valores de los parámetros de red entre un ordenamiento FM y AFM de una misma estructura puede variar debido a como están ordenados sus spines en dicha red, este resultado se observa principalmente en el parámetro 'c' debido a que el ordenamiento FM tiene a alinearse en una dirección por lo tanto sus átomos se acercan entre ellos, mientras que las estructuras con ordenamiento AFM tienden a anular su momento magnético y por lo tanto no se acercan.

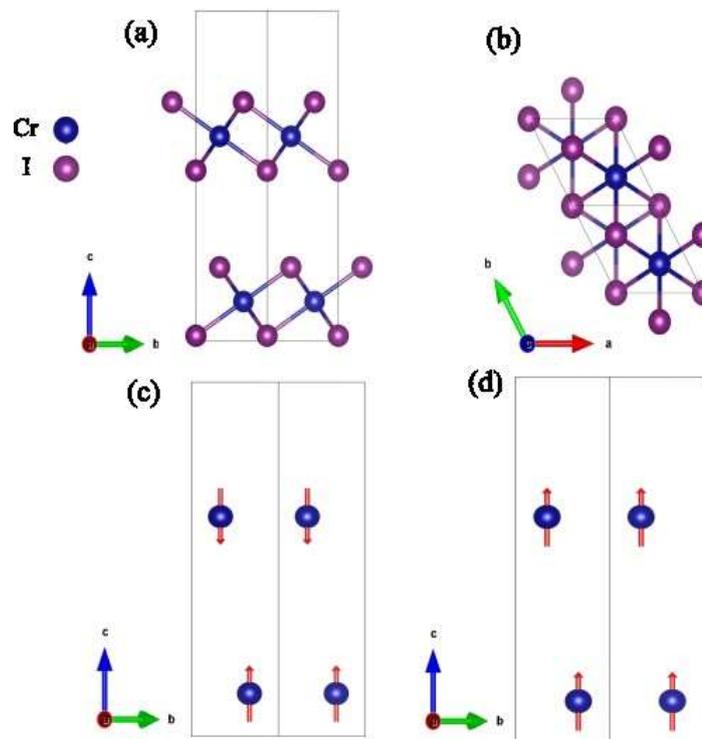
**Tabla 4-6.** Parámetros de red usando el funcional GGA-PBEsol

	HEXAGONAL		MONOCLÍNICO		ORTORRÓMBICO			
	AFM	FM	AFM	FM	AFM1	AFM2	AFM3	FM
a	4.00	4.01	3.89	4.00	3.87	3.86	13.89	4.00
b	4.00	4.01	7.30	6.94	7.34	7.34	7.38	6.94
c	13.86	13.32	7.42	7.05	13.61	13.64	13.66	13.32
$\alpha$	90°	90°	113.39°	113.39°	90°	90°	90°	90°
Cr1-I	2.81	2.81	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71
Cr2-I	2.81	2.81	3.12	3.15	3.12	3.12	3.12	3.14

Fuente: López, L., 2023.

En la tabla 4-6 se presentan los parámetros de red calculados utilizando un funcional de correlación e intercambio GGA PBE-sol. Se observa que obtiene pequeñas diferencias en los parámetros de red de las estructuras relajadas, principalmente en el parámetro  $c$ . Esto es debido a que las diferentes monocapas interactúan débilmente y no se está considerando la interacción de van der Waals.

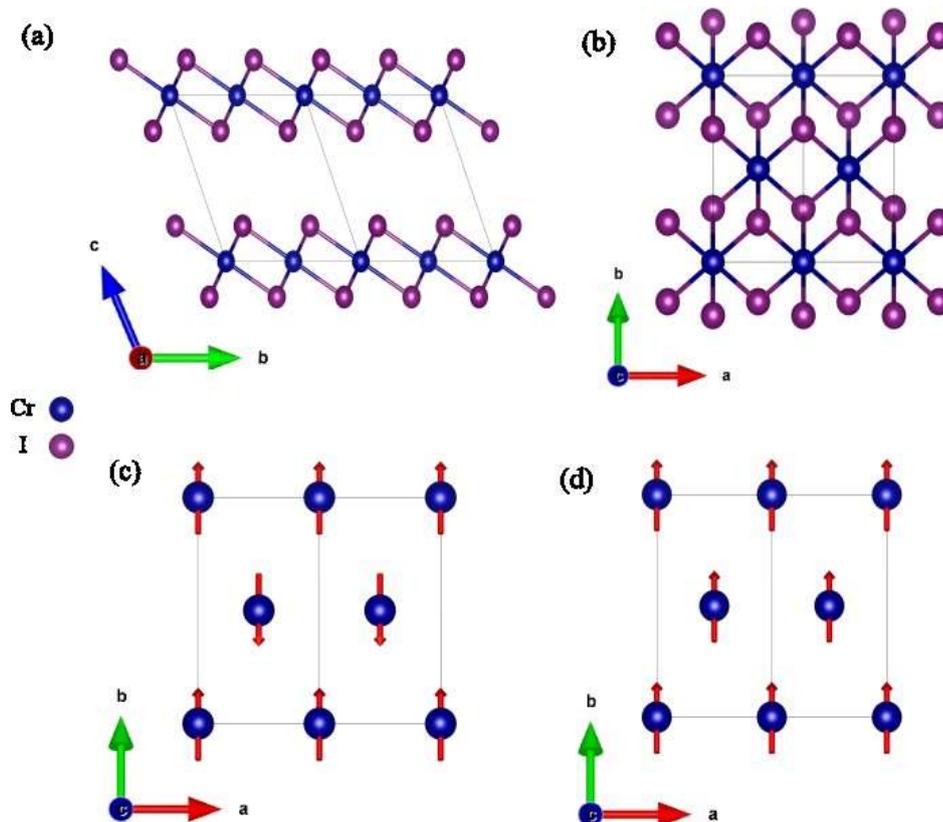
En las siguientes figuras se presentarán los resultados de las estructuras optimizadas geoméricamente correspondientes a los datos de las tablas 4-5 y 4-6. En la figura 4-12 se presenta el bulk de la estructura hexagonal del  $\text{CrI}_2$ , donde la celda unitaria de la estructura está delimitada por el rectángulo de líneas negras. Se usa 6 átomos (2 Cr y 4 I) en la celda primitiva porque es la base atómica que describe el sistema dentro de la estructura cristalina que lo representa. En la figura 4-12a se observa lateralmente la estructura del material y se observa que la celda unitaria de la estructura hexagonal está conformada por dos capas de átomos de cromo y yodo. En la figura 4-12b se observa que los átomos de cromo están enlazados con seis átomos de yodo. Las figuras 4-12c y 4-12d muestran los ordenamientos AFM y FM o arreglo de espines que pueden realizarse dentro de la celda unitaria en esta estructura y con los que se realizaron los cálculos presentados en la tabla 4-5 y 4-6.



**Ilustración 4-12.** Bulk de la estructura hexagonal del  $\text{CrI}_2$ , a) vista lateral de la estructural, b) vista superior, c) ordenamiento de los espines del Cr AFM, d) ordenamiento de los espines del Cr FM.

Realizado por: López, L., 2023.

La figura 4-13 muestra el bulk de la estructura monoclinica perteneciente al sistema  $\text{CrI}_2$ . se observa en la figura 4-13a una vista lateral de la estructura donde los átomos de Cr (color azul) se enlazan con todos los vecinos de los átomos de I (color violeta). La celda primitiva también consta de 6 átomos, 2 Cr y 4 I. En la figura 4-13b se visualiza las celdas unitarias desde una vista superior, en el que se constata que la estructura monoclinica está conformada por una triple capa de átomos de I–Cr–I, y al igual que la fase hexagonal, cada átomo de Cr está rodeado por seis átomos de I. Las figuras 4-13c y 4-13d muestran los ordenamientos AFM y FM de los átomos de Cr caracterizados.

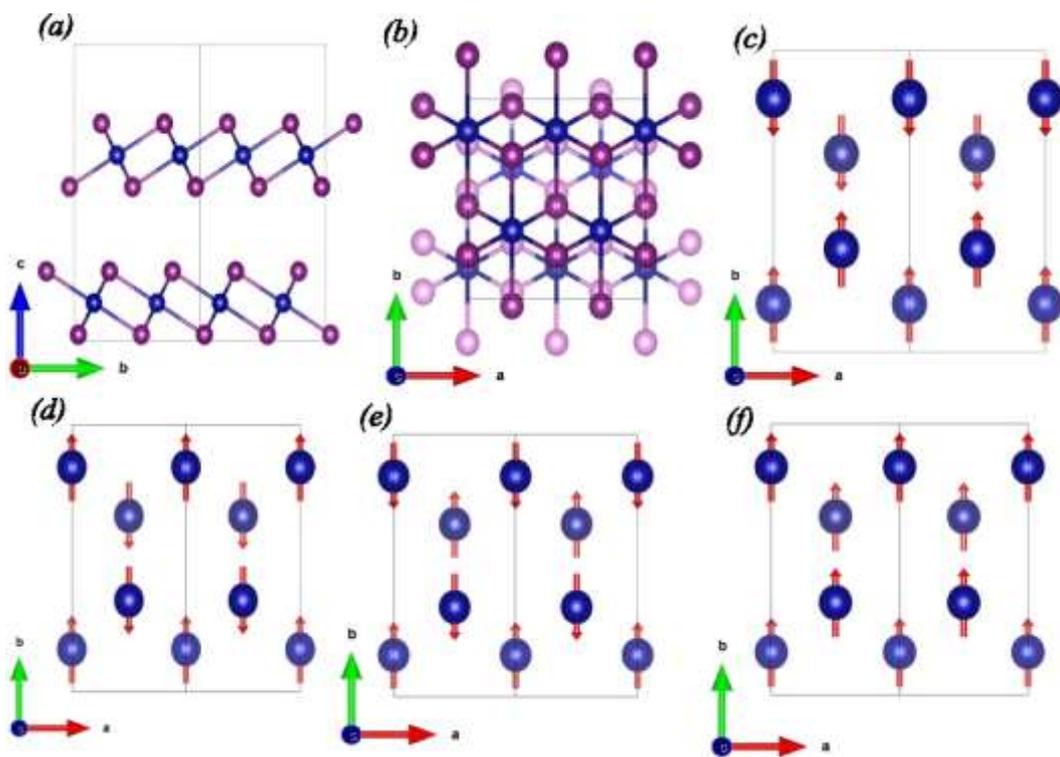


**Ilustración 4-13.** Estructura monoclinica del  $\text{CrI}_2$  bulk. a) Vista lateral, b) vista superior, c) ordenamiento AFM, d) ordenamiento FM de la estructura.

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 4-14 se presenta la estructura ortorrómbica y sus ordenamientos magnéticos. Se observa en las figuras 4-14a y 4-14b una vista lateral y superior, respectivamente de la fase ortorrómbica, las cuales muestran que cada átomo de Cr está enlazado con seis átomos de I formando una triple capa I–Cr–I, al igual que las anteriores estructuras, presentando una coordinación octaédrica distorsionada porque la longitud de enlace entre los átomos de Cr y I a lo largo de una diagonal del octaedro se estiran (ver  $\text{Cr}_2\text{I}$  en la tablas 4-5 y 4-6).

La celda primitiva de la estructura ortorrómbica a diferencia de las anteriores estructuras está conformada por 4 átomos de Cr y 8 átomos de I, por lo tanto, es posible ordenar los espines de los átomos de Cr en tres combinaciones diferentes, teniendo como resultado tres ordenamientos AFM presentes. La figura 4-13c, muestra el primer ordenamiento AFM en el que, el arreglo de los espines es: up-up-down-down, la figura 4-13d muestra el segundo ordenamiento AFM presente en la celda unitaria y los espines se arreglan de la forma: up-down-down-up, y en la figura 4-13e se presenta la tercer y último arreglo de espines que dan como resultado un ordenamiento AFM, los espines se arreglan de la forma: up-down-up-down. Todas estas combinaciones dan como resultado un momento magnético cero. La figura 4-14f muestra la única combinación para obtener un ordenamiento FM de la estructura ortorrómbica.



**Ilustración 4-14.** Bulk de la estructura ortorrómbica del CrI<sub>2</sub>, (a) Vista lateral de la estructura, (b) vista superior, (c) ordenamiento AFM1, (d) ordenamiento AFM2, (e) Ordenamiento AFM3 y (f) ordenamiento FM.

Realizado por: López, L., 2023.

Para caracterizar el sistema CrI<sub>2</sub> es necesario conocer las energías de estado fundamental de sus respectivas estructuras con sus ordenamientos magnéticos, por tal motivo en las tablas 4-7 y 4-8 se presentan las energías obtenidas de la relajación geométrica, de las cuales se obtuvieron también, los parámetros de red mostrados en la tabla 4-5 y 4-6.

La tabla número 4-7 presenta los valores de las energías auto consistentes correspondiente a cada átomo presente en la estructura para los dos funcionales de correlación e intercambio. Se observa que, en el caso PBE, la energía de estado fundamental le pertenece a la estructura ortorrómbica con ordenamiento AFM1 seguida por la estructura monoclinica también con ordenamiento AFM. Ejecutando los cálculos con los mismos parámetros usando el funcional PBsol la estructura de menor energía es la fase monoclinica con ordenamiento AFM, la implicación física de esto significa que el sistema CrI<sub>2</sub> es antiferromagnético en el bulk y a temperatura cero se cristalizaría en monoclinico u ortorrómbico.

**Tabla 4-7.** Energías autos consistentes correspondiente a cada átomo (E/átomo)

XC: GGA	HEXAGONAL		MONOCLÍNICO		ORTORRÓMBICO			
	AFM	FM	AFM	FM	AFM1	AFM2	AFM3	FM
PBE	-4.47143	-4.47237	-4.49641	-4.4905892	-4.49648	-4.49656	-4.49039	-4.49071
PBEsol	-4.26051	-4.26659	-4.26890	-4.2679213	-4.26874	-4.26867	-4.25849	-4.26654

Realizado por: López, L., 2023.

Las energías auto consistentes presentadas en la tabla 4-7 por si solas no tienen interpretación física, ya que estas representan energías absolutas, en física se da relevancia a las diferencias de energía, por lo tanto, en la tabla número 4-8 se muestran las energías relativas obtenidas a partir de la tabla 4-7, en donde se toma como referencia la estructura de mínima energía para cada funcional y se restan las energías de las otras estructuras obteniendo un valor energético relativo con respecto a la energía de estado fundamental en eV.

El valor cero en la fila del funcional PBE correspondiente a la estructura ortorrómbica con ordenamiento AFM1 representa la energía mínima calculada con dicho funcional. Se puede notar que la estructura ortorrómbica dista de la estructura monoclinica por 0.07 meV, lo que convertido a temperatura son 0.81 K. Esto sugiere que ambas estructuras pueden coexistir a temperaturas muy bajas y en particular a la temperatura ambiente, por lo que diferenciar una de otra sería un trabajo experimental interesante y muy laborioso. Los valores que más distan de la energía de estado fundamental son los pertenecientes a la estructura hexagonal con 25.12 meV y 25.05 meV para un ordenamiento AFM y FM, respectivamente. Es interesante observar que la diferencia de energía del ordenamiento AFM3 con respecto al AFM1 varía mucho, siendo superior a la energía relativa del ordenamiento ferromagnético, esto significa que el tipo de arreglo por el cual opten los espines influye mucho en la energía del sistema, ya que AFM3 tiene momento magnético neto cero al igual que el ordenamiento AFM1.

**Tabla 4-8.** Energías relativas (meV) auto consistentes para los funcionales PBE y PBsol

XC	HEXAGONAL		MONOCLÍNICO		ORTORRÓMBICO			
	AFM	FM	AFM	FM	AFM1	AFM2	AFM3	FM
PBE	25.12	25.05	0.07	5.96	0	0.03	6.09	5.77
PBsol	8.38	2.31	0	0.94	0.16	0.23	10.41	2.34

Realizado por: López, L., 2023.

En la misma tabla 4-8 se presenta un análisis de energías relativas utilizando un funcional de correlación e intercambio GGA PBsol. Se puede observar que utilizando este funcional el estado energía fundamental es la estructura monoclinica, distanciada por la estructura ortorrómbica con un valor energético de aproximadamente 0.16 meV lo cual convertido a temperatura serían 1.86 K. Para este caso, los valores que más distan de la estructura de estado fundamental es la fase ortorrómbica con una diferencia de energía de 10.41 meV (120.8 K), seguida por la fase hexagonal con 8.38 meV (97.2 K).

Por lo tanto, el estado fundamental del bulk CrI<sub>2</sub> es muy sensible al funcional de correlación e intercambio utilizado, es decir no se tiene forma de saber, sin ayuda del experimento, en que estructura se cristaliza el sistema.

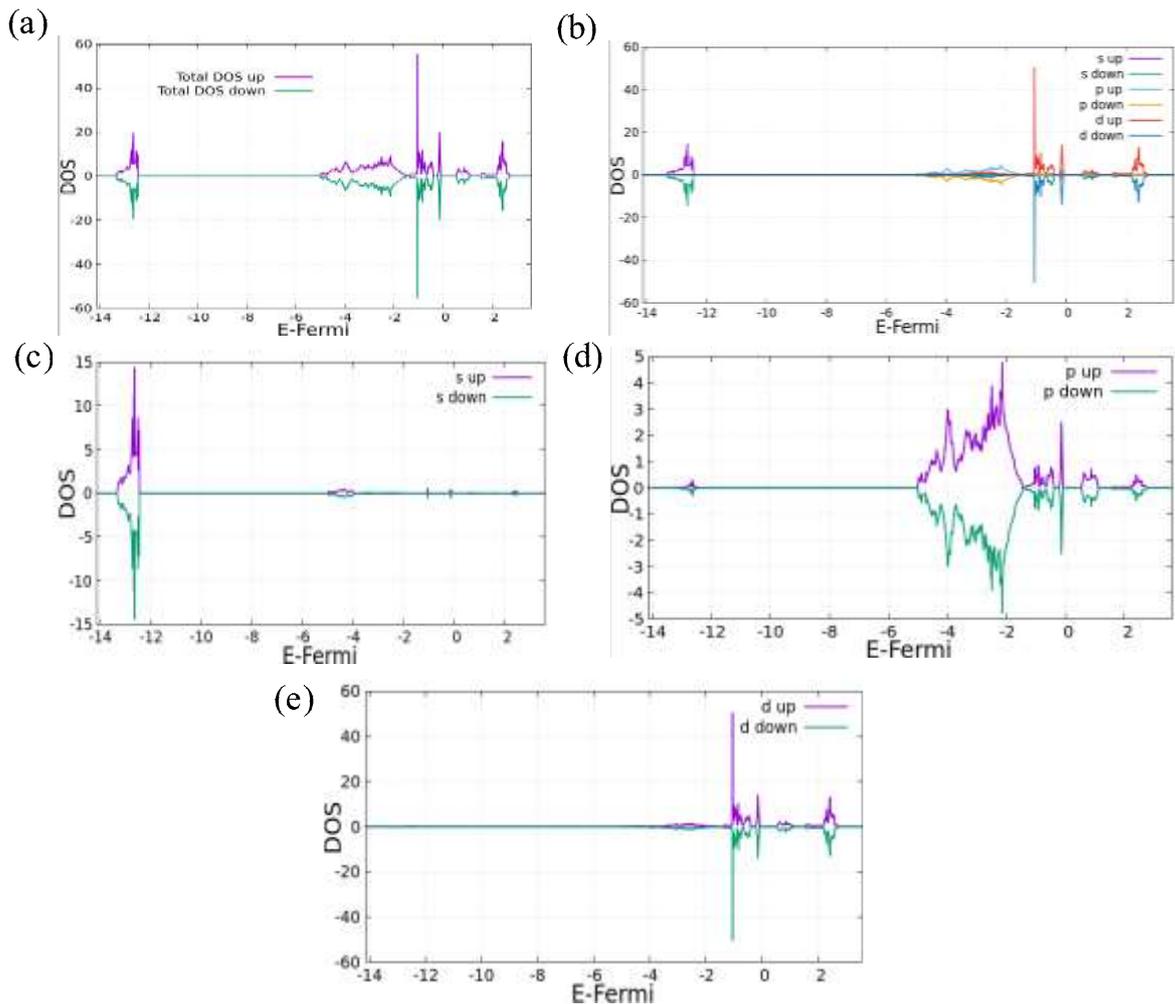
Con respecto a la magnitud de los momentos magnéticos de los átomos en las diferentes estructuras del CrI<sub>2</sub>, se obtuvo que los átomos de Cr tienen un valor de 3.8  $\mu_B$ , mientras que los átomos de I tienen momento magnético nulo, esto independiente de la estructura cristalina y de la configuración magnética.

#### 4.2. Cálculo de densidad de estados

Determinar la densidad de estados (DOS) de cualquier sistema es uno de los pilares fundamentales al momento de caracterizar un material para conocer su brecha de energía, la naturaleza del material, bandas de valencia como de conducción y posibles hibridaciones de los orbitales, por lo tanto, a continuación, se presentan los resultados del cálculo de DOS y PDOS del bulk del CrI<sub>2</sub> del estado de menor energía para los casos monoclinico y ortorrómbico. En el Anexo D se colocan los correspondientes a los de más alta energía

#### 4.2.1. DOS de la fase monoclinico AFM

En la figura 4-15 se muestran los cálculos de la DOS del sistema para la estructura monoclinica con ordenamiento AFM, en la figura 4-15a y 4-15b se observa la DOS total del sistema. Se observa que la naturaleza de esta estructura es semiconductor con una brecha de energía, entre la banda de valencia y la banda de conducción, de 0.612 eV. Además, se ve que la DOS total del sistema está constituido por las contribuciones de los orbitales s, p y d, de los átomos de Cr e I (figura 4-15b). En la figura 4-15c se observa las contribuciones del orbital s en la primera ventana de energía, por debajo de los -12eV, estos estados ocupan los primeros niveles de energía y no contribuyen en las propiedades de transporte.



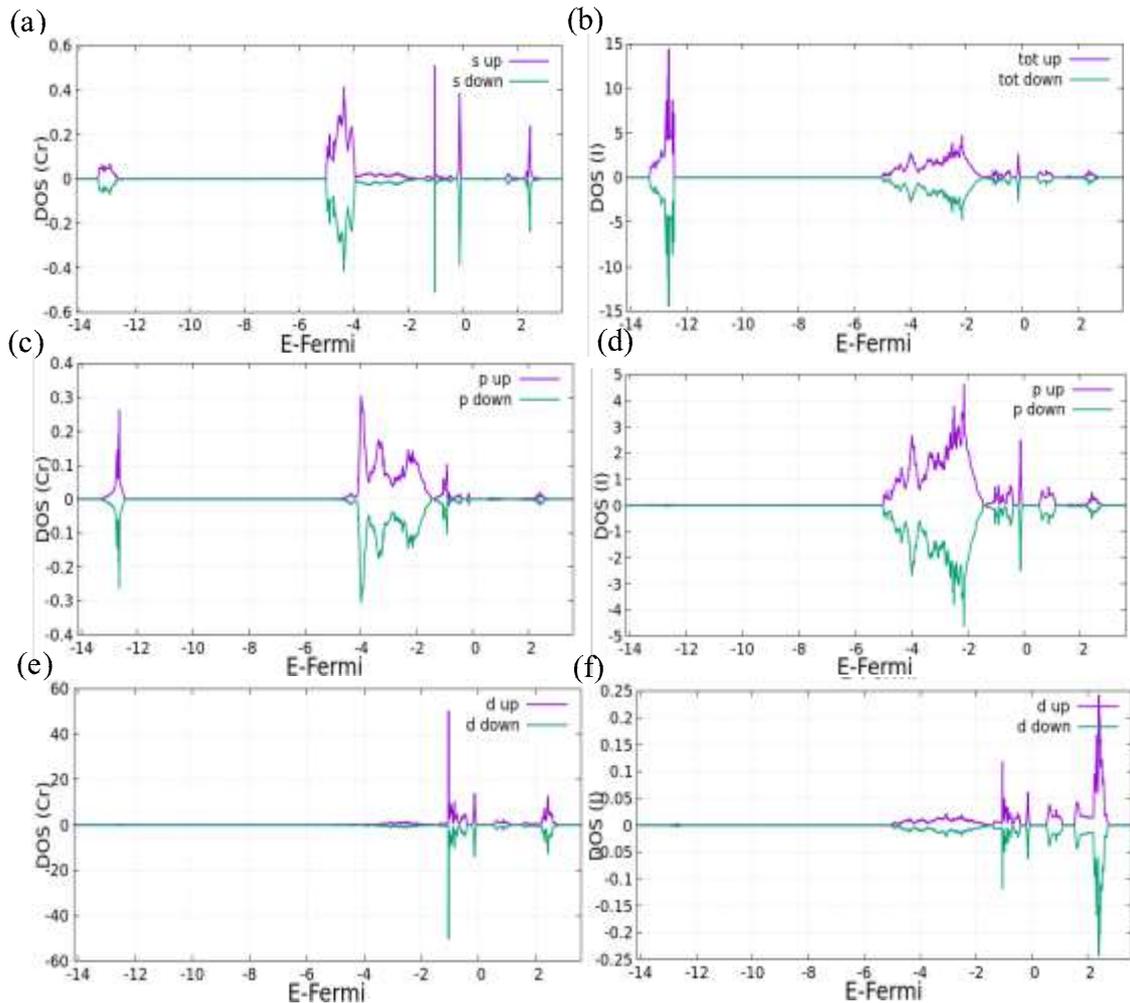
**Ilustración 4-15.** DOS del bulk de la estructura monoclinica con ordenamiento AF. (a) DOS total, y contribuciones de los orbitales s, p y d (b), orbitales s (c), orbitales p (d), y orbitales d (e).

Realizado por: López, L., 2023.

La figura 4-20d muestra las contribuciones del orbital p a la DOS, se observa que estos estados ocupan la siguiente ventana de energía, entre -5eV y -2eV, pero también son parte de la banda de

valencia (entre -1.5 y 0 eV), principalmente cerca de la energía de Fermi (0 eV) y por lo tanto contribuirían a las propiedades de conducción en el sistema.

La figura 4-15e muestra la contribución correspondiente a los orbitales d al DOS. Se observa una gran cantidad de estados ocupados en estos niveles de energía, particularmente cerca de -1 eV que serían los electrones que contribuyen al magnetismo del sistema, con igual cantidad para los espines up y down como debe ser por ser un estado AF. También se observa una importante contribución de los orbitales d cerca de la energía de Fermi y por lo tanto son importantes para las diferentes propiedades de transporte.



**Ilustración 4-16.** PDOS de los átomos de Cr e I. (a) y (c) contribuciones de los orbitales s y p de los átomos de Cr. (b) y (d) contribuciones de los orbitales s y p de los átomos de I. (e) y (f) contribuciones del orbital d del Cr e I, respectivamente.

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 4-16 se presentan los resultados de la PDOS, en los que se muestra las contribuciones de los orbitales s, p y d, de los átomos de Cr e I pertenecientes a la estructura monoclinica. En la columna izquierda se muestra la PDOS para los átomos de Cr y se observa en

4-16a) y 4-16c) que las contribuciones de los estados ocupados de los orbitales s y p de los átomos de Cr son aproximadamente nulos, a diferencia del I, 4-16b) y 4-16d) se observa que las contribuciones de los estados ocupados están completamente determinadas por los orbitales s y p de los átomos de I, esto indica que los átomos de I ocupan los primeros niveles de energía, y en el caso del orbital p aporta en menor medida a las propiedades de transporte ya que también contribuyen en menor cantidad con estados ocupados en la banda de valencia.

La figura 4-16e y 4-16f presenta las contribuciones del orbital d de los átomos de Cr e I, respectivamente. Se observa que en esta ventana de energía que las contribuciones del Cr a la DOS son por mucho superiores a las del I, esto indica que la configuración magnética del sistema está completamente determinada por los orbitales d de los átomos del Cr.

#### **4.2.2. DOS de la fase ortorrómbica AFM**

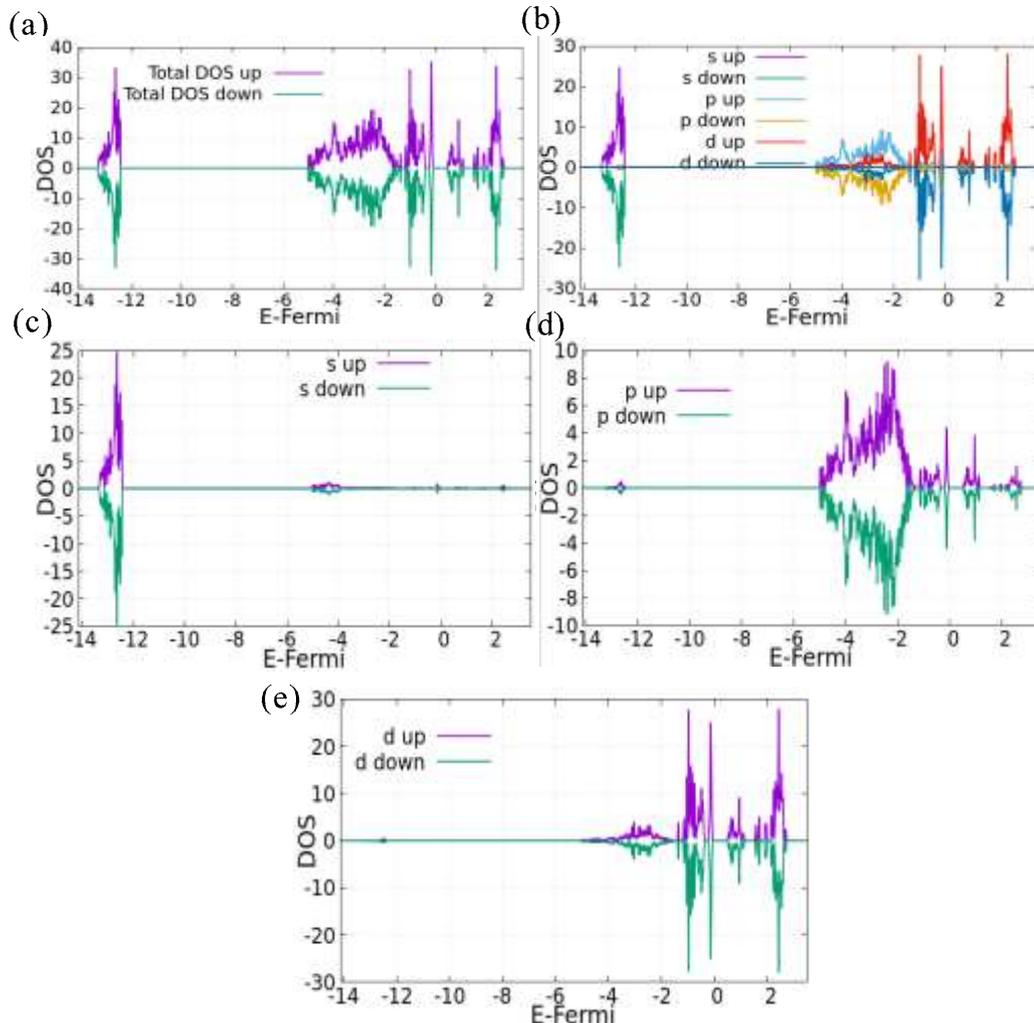
En la gráfica 4-17 se presentará los resultados de los cálculos de la DOS totales de la estructura ortorrómbica con ordenamiento AFM. En las figuras 4-17a y 4-17b se muestra la DOS total del sistema, la cual muestra que este sistema es también un semiconductor con una banda prohibida de 0.565 eV, aproximadamente 7% más pequeña que el caso monoclinico. Se observa también que, en la banda más profunda por debajo de los 12eV, únicamente los orbitales s contribuyen a la DOS, lo que indica que en esta ventana de energía los estados están completamente determinados por dicho orbital (figura 4-17c).

En la siguiente banda de energía, por arriba de los -5eV hasta -2 eV, existe una contribución simultánea a la DOS de los orbitales p y d (figura 4-17b). En la figura 4-17d se muestran tales contribuciones teniendo su pico en -2.5eV. Se observa además que las contribuciones del orbital p llegan hasta la banda de valencia, lo cual indica que contribuyen en las propiedades de transporte.

En la figura 4-17e se muestran las contribuciones a la DOS del orbital d, con grandes contribuciones cerca de la energía de Fermi.

Las brechas de energía de los ordenamientos AFM2 y AFM3 son de 0.584eV y 0.346eV, respectivamente. La diferencia entre los tres ordenamientos AF radica en los arreglos o combinaciones de sus espines; esto deja en evidencia que, aunque las contribuciones en la DOS de los tres ordenamientos no cambien, su brecha de energía si lo hace, por lo que la forma en que se ordenen los espines para tener un ordenamiento AFM es influyente en la estructura.

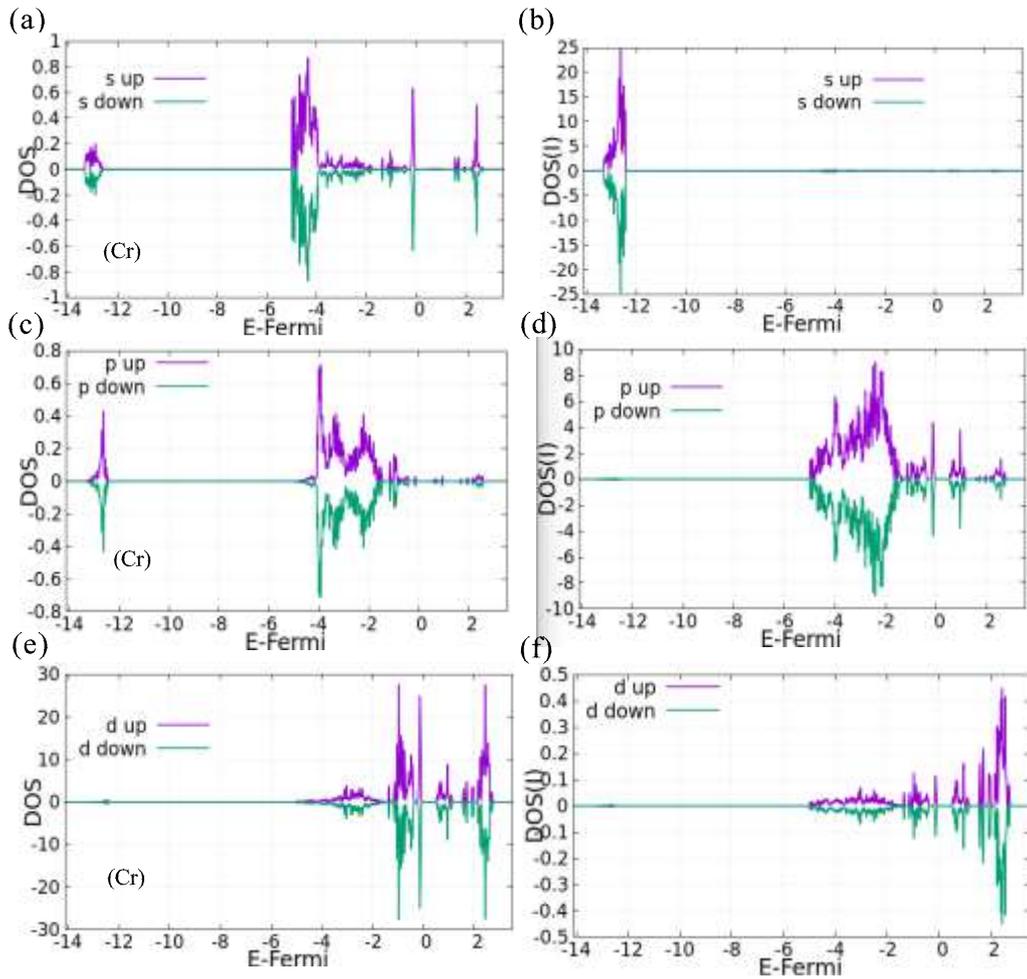
Se observa además que los estados ocupados en la banda de valencia son muy significativos y están completamente localizados en el orbital d, haciendo que dicho orbital sea el responsable de las propiedades de conducción del semiconductor.



**Ilustración 4-17.** DOS del bulk de la estructura ortorrómbica con ordenamiento AF. (a) DOS total, y contribuciones de los orbitales s, p y d (b), orbitales s (c), orbitales p (d), y orbitales d (e).

Realizado por: López, L., 2023.

La figura 4-18 muestra la PDOS de los átomos de Cr e I de la estructura ortorrómbica con ordenamiento AFM. La figura 4-18a y 4-18c muestran las aportaciones a la DOS de los orbitales s y p, respectivamente, de los átomos de Cr; se observa que las contribuciones a la DOS del Cr en estos niveles de energía son casi nulas, a diferencia de los átomos de I presentadas en la figura 4-18b y 4-18d que muestra las contribuciones de los orbitales s y p a la DOS de los átomos de I en los primeros niveles de energía. También se observa una contribución en menor medida del orbital p del I en la banda de valencia, permitiendo involucrarse en las propiedades de transporte.



**Ilustración 4-18.** PDOS de los átomos de Cr (columna izquierda) e I (columna derecha). (a), (c) y (e) muestran las contribuciones de los orbitales s, p y d, respectivamente, de los átomos de Cr. (b), (d) y (f) contribuciones de los orbitales d.

Realizado por: López, L., 2023.

Las figuras 4-18e y 4-18f exhiben las contribuciones de los orbitales d, de los átomos de Cr e I, respectivamente. Se observa que, a diferencia de los orbitales s y p, donde los estados en los primeros niveles de energía estaban localizados, cerca del nivel de Fermi ocurre lo contrario, las contribuciones en estos niveles de energía están completamente determinados por los átomos de Cr. Se observa además que las contribuciones del orbital p del I en el nivel de Fermi son muy pequeñas en comparación de las contribuciones del orbital d del Cr, descartando una hibridación molecular pd.

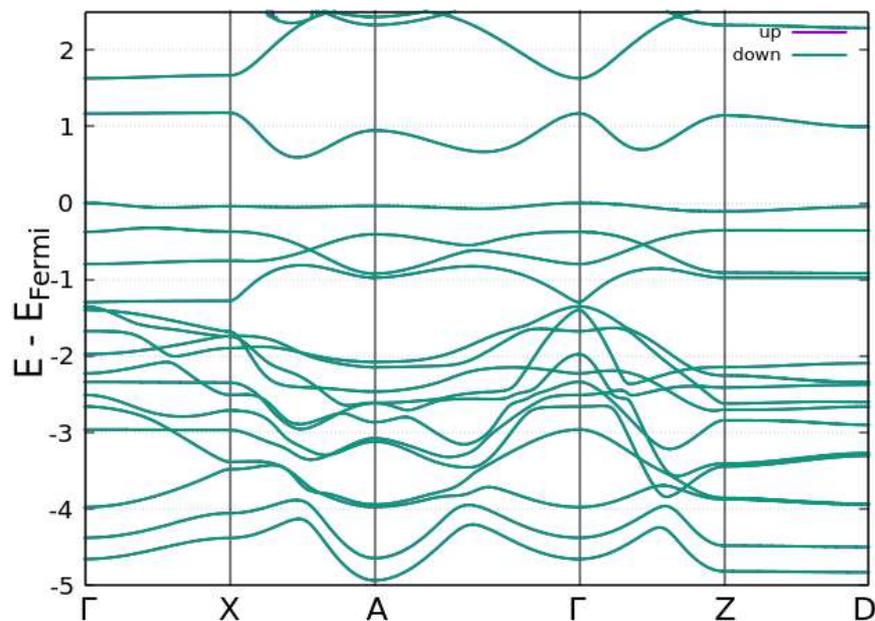
### 4.3. Cálculo de estructura de bandas

Otro pilar fundamental de la caracterización de un material y su descripción es el cálculo de la estructura de bandas, la cual mapea la energía como función del vector de onda en la primera zona de Brillouin. Un gráfico completo de esta relación de dispersión,  $E = E(k_x, k_y, k_z)$ , se tendría

que realizar en 4 dimensiones lo cual es imposible. Por esta razón, se realiza un gráfico bidimensional siguiendo los puntos de alta simetría.

#### 4.3.1. *Bandas de la estructura monoclinica AFM*

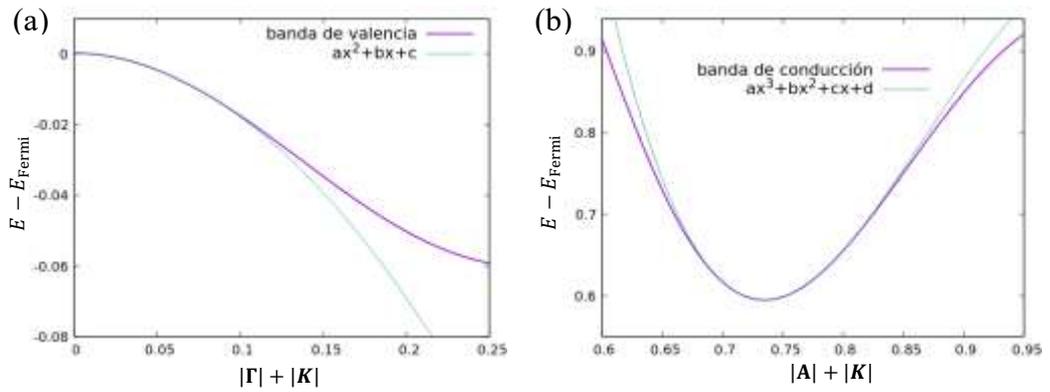
En la figura 19 se muestran los resultados del cálculo de estructura de bandas de la fase monoclinica con ordenamiento AFM. Se observa nuevamente el carácter semiconductor de este sistema, que el máximo de la banda de conducción se encuentra en el punto  $\Gamma$ , y que el mínimo de la banda de conducción se encuentra entre los puntos  $X$  y  $A$ . Esto significa que este semiconductor tiene una banda prohibida indirecta y por tanto la excitación de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción tiene que ser mediada por los fonones de la red cristalina, es decir, es necesario que el electrón no solo interactúe con el fotón, sino que también con fonones para ganar o perder impulso



**Ilustración 4-19.** Estructura de bandas de la fase monoclinica con ordenamiento AFM.

Realizado por: López, L.; Mejía, J., 2023.

Las figuras 4-20a y 4-20b muestran el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Desde aquí se obtiene (realizando un ajuste parabólico o cúbico) que sus masas efectivas son  $-1.15 m_e$  y  $0.11 m_e$  para el máximo y el mínimo.

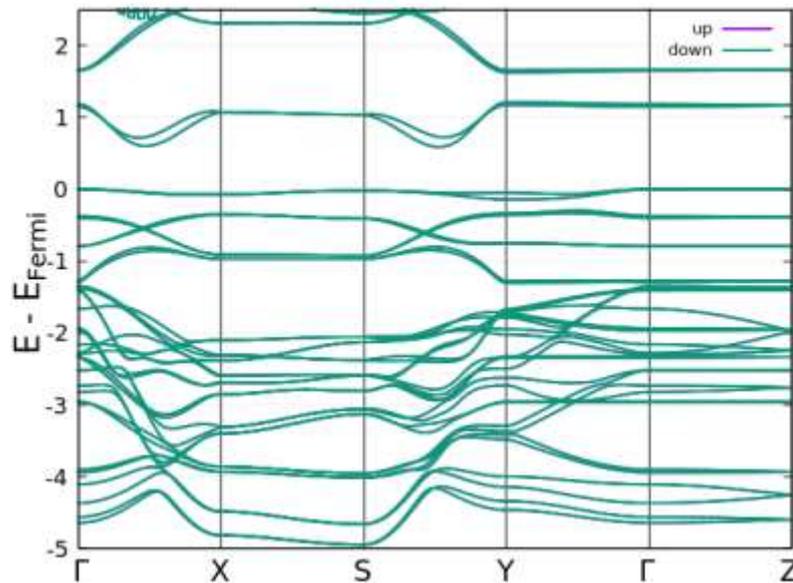


**Ilustración 4-20.** a) Máximo de la banda de valencia y b) mínimo de la banda de conducción de la fase monoclinica con ordenamiento AFM

Realizado por: López, L.; Mejia, J., 2023.

#### 4.3.2. Bandas de la estructura ortorrómbico AFM

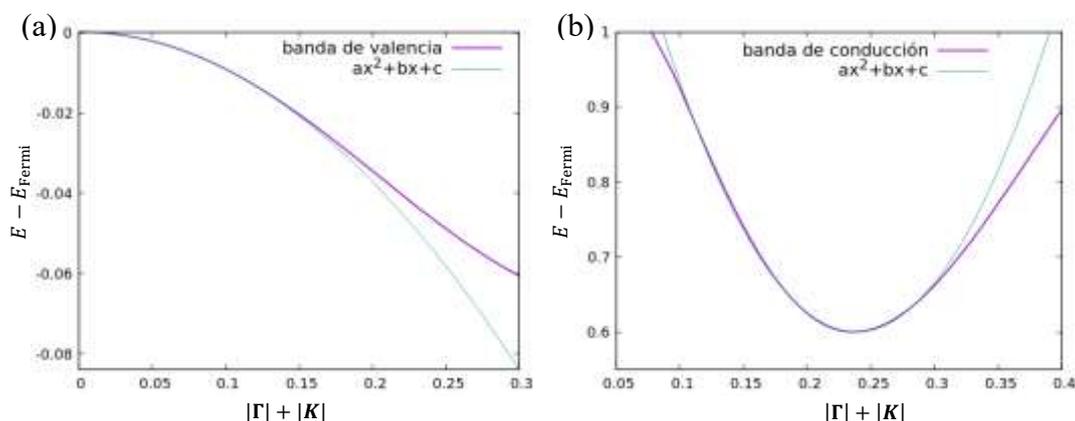
En la figura 4-21 se presentan los resultados del cálculo de estructura de bandas para la fase ortorrómbica con ordenamiento AFM. Se observa que este material es un semiconductor con una banda prohibida de 0.565eV, que el máximo de la banda de valencia se encuentra en  $\Gamma$  y el mínimo de la banda de conducción está entre los vectores  $\Gamma$  y  $X$ . Se observa además que los estados up-down coinciden perfectamente lo que da cuenta del ordenamiento antiferromagnético.



**Ilustración 4-21.** Estructura de bandas de la fase ortorrómbica con ordenamiento AFM.

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 4-22 se presenta el máximo de la banda de valencia (figura 4-22a) y el mínimo de banda de conducción (figura 4-22b), las cuales implican una masa efectiva de  $-2.03 m_e$  y  $0.11 m_e$ , respectivamente.



**Ilustración 4-22.** a) Máximo de la banda de valencia y b) mínimo de la banda de conducción de la fase ortorrómbica con ordenamiento AFM

Realizado por: López, L.; Mejía, J., 2023.

En la tabla 4-9 se resume los datos correspondientes a la banda prohibida de cada una de las estructuras bulk estudiadas, incluyendo las diferentes fases magnéticas de cada una de ellas. Hay que recalcar que la fase hexagonal en la configuración antiferromagnética es la única estructura semiconductor de gap directo que se encontró en este estudio, y que mayor gap tiene (0.788 eV).

**Tabla 4-9.** Valores de las bandas prohibidas de los cálculos de estructura de bandas y DOS

Estructura	Banda prohibida (eV)	Tipo de banda prohibida
Hexagonal AFM	0.788	Directo
Hexagonal FM	0.766	Indirecto
Monoclínico AFM	0.612	Indirecto
Monoclínico FM	0.319	Indirecto
Ortorrómbico AFM1	0.565	Indirecto
Ortorrómbico AFM2	0.584	Indirecto
Ortorrómbico AFM3	0.346	Indirecto
Ortorrómbico FM	0.287	Indirecto

Realizado por: López, L., 2023.

#### 4.4. Constantes de intercambio del bulk del CrI<sub>2</sub>

En la tabla 4-10 se presentan los resultados de las constantes de intercambio a primeros y segundos vecinos del bulk del CrI<sub>2</sub> de sus respectivas estructuras tratadas en las secciones anteriores. Como se observa, en la fase hexagonal se encontró un valor positivo lo que concuerda

con su carácter ferromagnético, mientras que el signo de las constantes de intercambio de las fases monoclinica y ortorrómbica son negativas por ser antiferromagnetos.

**Tabla 4-10.** Constantes de intercambio a primeros vecinos usando el modelo de Heisenberg

<b>Constantes de Intercambio</b>	
<b>Estructura</b>	<b><math>J_1</math> (meV)</b>
Hexagonal	0.04
Monoclínica	-0.32
Ortorrómbica	-0.63

Realizado por: López, L., 2023.

Otra característica interesante mostrada en la Tabla 4-10 es que la fase ortorrómbica tiene un acoplamiento magnético más fuerte que las otras fases, mientras que la hexagonal es el sistema más débilmente acoplado magnéticamente.

#### 4.5. MONOCAPA del CrI<sub>2</sub>

Una vez relajadas las estructuras de bulk del sistema CrI<sub>2</sub>, se toman los parámetros de red relajados y se obtiene la monocapa. En la siguiente sección se analizarán los resultados de los parámetros de red de las monocapas relajadas de las estructuras monoclinica y ortorrómbica, ya que son estas estructuras en el bulk las que tienen una energía de estado fundamental muy cercana (ver tabla 4-6) y parámetros de red muy similares (ver tabla 4-4 y 4-5).

En la tabla 4-11 se presentan los resultados de la relajación de la monocapa del CrI<sub>2</sub>, para las estructuras monoclinica y ortorrómbica con ordenamiento AFM y FM empleando un XC GGA PBE. Se observa que ambas estructuras tienen los mismos parámetros de red  $a$  y  $b$  y las mismas longitudes de enlace entre los átomos de Cr e I.

**Tabla 4-11.** Parámetros de red de las monocapas de la estructuras monoclinica y ortorrómbica.

	<b>MONOCLÍNICO</b>		<b>ORTORRÓMBICO</b>	
	AFM	FM	AFM	FM
$a$	3.93	3.94	3.93	3.94
$b$	7.85	7.89	7.85	7.89
$\alpha$	112.28°	112.38°	90°	90°
Cr1-I	2.73	2.74	2.73	2.74
Cr2-I	3.19	3.38	3.19	3.38

Realizado por: López, L., 2023.

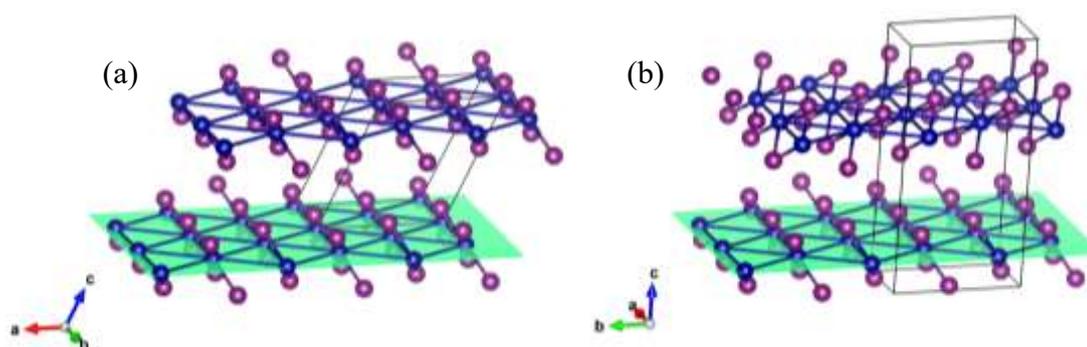
Esta similitud tanto de los parámetros de red como de longitud de enlace hace que surja una cuestión si ambas estructuras a nivel de una sola capa son las mismas, para ello en primera instancia se realiza la optimización electrónica de ambas estructuras dejando el eje Z fijo y los resultados de tales energías auto consistentes se presentan en la tabla 4-12. se observa que ambas monocapas tienen la misma energía auto consistente tanto en el estado AF como en el FM.

**Tabla 4-12.** Energías auto consistentes por átomo (E/atom) de la monocapa para un potencial XC GGA: PBE

XC	MONOCLÍNICO		ORTORRÓMBICO	
	AFM	FM	AFM	FM
PBE	-4.494059 eV	-4.4879417 eV	-4.494059 eV	-4.48794117

Realizado por: López, L., 2023.

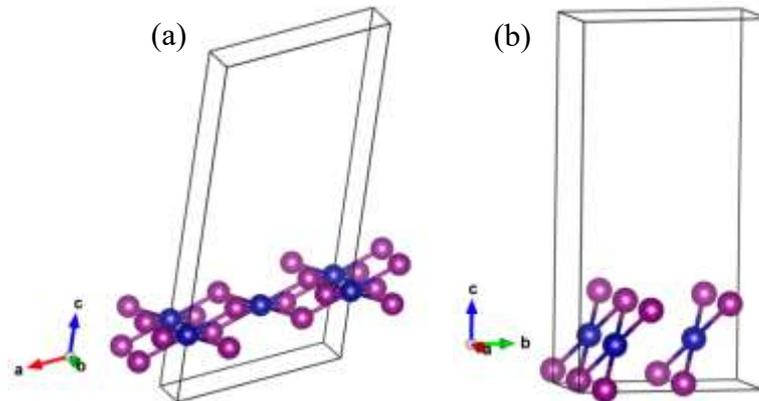
Estos resultados nos dicen que las monocapas de las dos fases son exactamente las mismas. Para comprender mejor este hecho, hemos realizado un análisis de una monocapa en los bulk de las dos fases. Primero visualmente se puede observar, en la figura 4-23, el plano de los Cr de una de las monocapas de las estructuras cristalinas macroscópicas monoclinica y ortorrómbica. Cada una de ellas están expandidas en el plano ab usando las condiciones de frontera periódica. La diferencia entre las dos estructuras cristalinas se puede ver en la celda primitiva de cada una de ellas. Sin embargo, los átomos de Cr y I de las monocapas tienen la misma disposición espacial y tienen (en el bulk) distancias y ángulos muy similares, por ejemplo  $d_{Cr-Cr} = 4.377 \text{ \AA} \sim 4.375 \text{ \AA}$  a primeros vecinos y a segundos vecinos  $d_{Cr-Cr} = 7.082 \text{ \AA} \sim 7.083$ ;  $d_{Cr-I} = 2.7362 \text{ \AA} \sim 2.7358$ ;  $\angle CrCrCr = 53.49^\circ \sim 53.47^\circ$ ;  $\angle CrICr = 92.05^\circ \sim 92.07^\circ$ . Las pequeñas diferencias entre las dos monocapas en cada bulk se debe a la interacción con los átomos de las otras monocapas. Cuando estas monocapas son aisladas y se relajan, estas diferencias desaparecen, es decir llegan exactamente a la misma estructura.



**Ilustración 4-23.** CrI<sub>2</sub> bulk de las estructuras monoclinica (a) y ortorrómbica (b).

Realizado por: López, L.; Mejía, J., 2023.

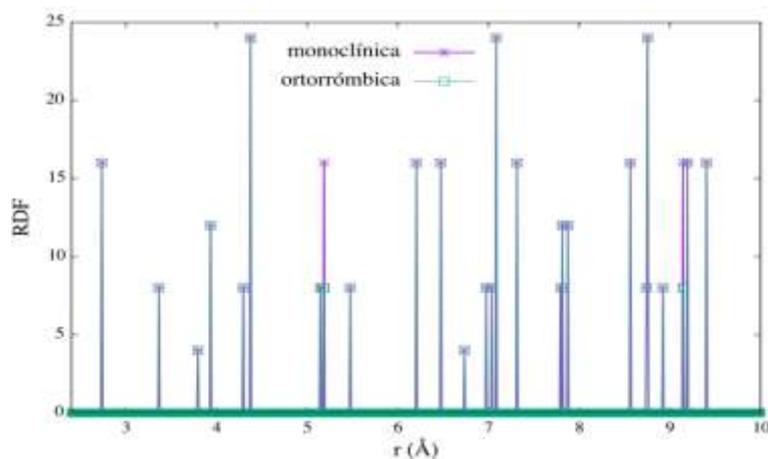
Para demostrar esta similitud en las monocapas de los bulk, más cuantitativamente, podemos aislar las monocapas como se muestra en la figura 4-24 y calcular la función de distribución radial que nos da la distribución espacial del sistema.



**Ilustración 4-24.** Monocapas aisladas del  $\text{CrI}_2$  bulk de las monoclinica (a) y ortorrómbica (b)

Realizado por: López, L.; Mejía, J., 2023.

La función de distribución radial (RDF) que se presenta en la figura 4-25, muestra que las dos estructuras dan exactamente los mismos valores, tanto en posición como en el número de vecinos, hasta los séptimos vecinos. Las pequeñas diferencias discutidas en el párrafo anterior afectan a los octavos vecinos y a los 24<sup>a</sup> vecinos. Nuevamente recalamos que cuando se relaja estas dos monocapas, ellas llegan a ser iguales.



**Ilustración 4-25.** Función de distribución radial para las monocapas  $\text{CrI}_2$  bulk de las estructuras monoclinica y ortorrómbica.

Realizado por: López, L.; Mejía, J., 2023.

Con esto podemos concluir que las dos monocapas aisladas desde las estructuras monoclinica y ortorrómbica son las mismas.

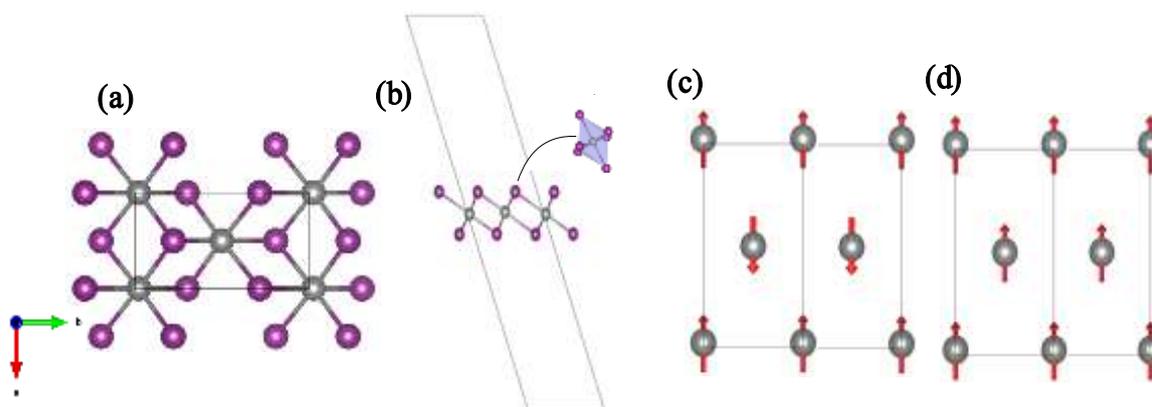
En la tabla 4-13 se presentan los cálculos de las energías relativas obtenidas desde la tabla 4-11, para la monocapa  $\text{CrI}_2$ . Se observa, como en el caso del bulk, que la estructura de estado de mínima energía tiene un ordenamiento AFM con una diferencia de 6.12 meV más baja que el FM, lo que traducido a temperatura es de 7.1 K.

**Tabla 4-13.** Energías auto consistentes relativas de la monocapa del  $\text{CrI}_2$ ,

XC	AFM	FM
PBE	0 eV	6.12 meV

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 4-26 se presentan la monocapa relajada del  $\text{CrI}_2$ , se observa en la fig. 4-26a una vista superior de la estructura, donde se muestra que en la monocapa los átomos de Cr están rodeados por seis átomos de I formando una molécula octaédrica.



**Ilustración 4-26.** Monocapa del  $\text{CrI}_2$ , átomos de Cr esferas grises y átomos de I (esferas moradas). Las gráficas (a), (b) presentan una vista superior y lateral de la monocapa de la fase O, (c), (d) el ordenamiento AF y FM.

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 4-26b se muestra una vista lateral de la estructura 2D, se observa que el vacío añadido en el eje Z (de aproximadamente más de  $30\text{\AA}$ ) es suficiente para descartar cualquier interacción que tenga la monocapa con otras capas debido a las condiciones de borde impuestas en el cálculo DFT. Además, se ve que la monocapa del  $\text{CrI}_2$  está conformada por tres capas de átomos, I-Cr-I.

En las figuras 4-23c) y 4-23d) se exhibe los ordenamientos AFM y FM, respectivamente de la monocapa del  $\text{CrI}_2$ , en esta perspectiva se omitió los enlaces de I mostrando únicamente los átomos de Cr, ya que son estos los únicos que tienen momento magnético.

#### 4.6. Cálculo de frecuencias vibratorias en el punto $\Gamma$

Una vez obtenidos los parámetros de red y las monocapas relajadas, se procede a realizar el cálculo de las frecuencias vibratorias  $\text{CrI}_2$  2D en los dos estados magnéticos. Los resultados se muestran en la Tabla 4-14, en el que la primera columna presenta el número del modo de frecuencia, la segunda y tercera columna corresponde a las frecuencias en THz del estado AF y FM, respectivamente. Todas las frecuencias son positivas, lo que implica que la estructura es dinámicamente estable y podría ser sintetizado experimentalmente, como se ha hecho con otros sistemas como por ejemplo el  $\text{CrI}_3$ .

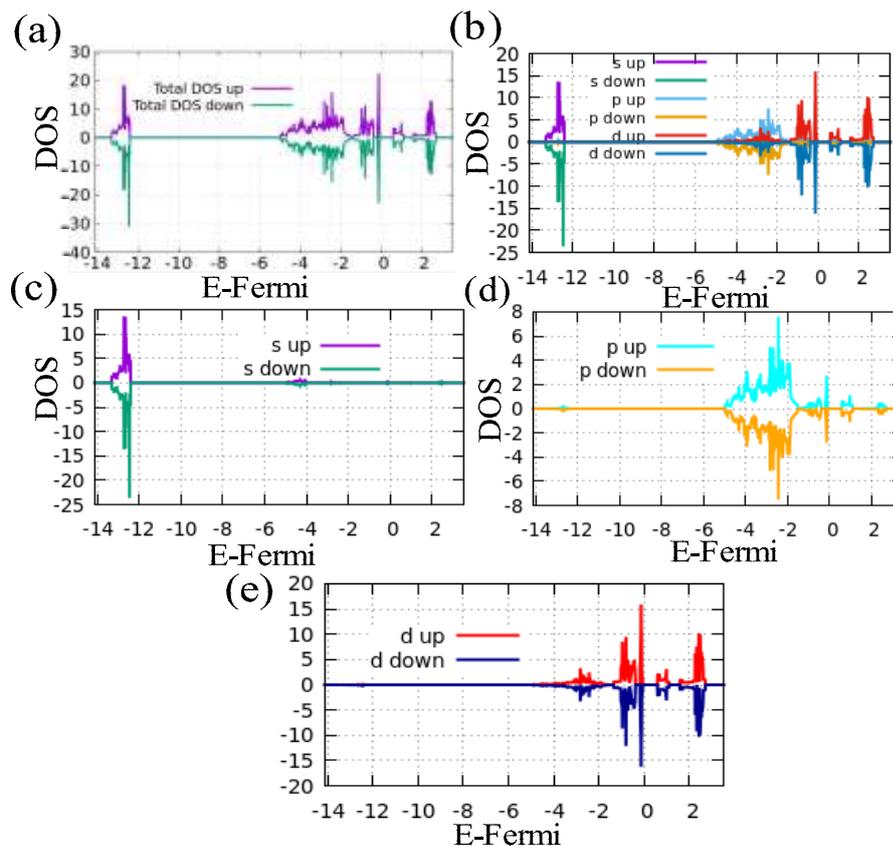
**Tabla 4-14.** Frecuencias vibratorias de las estructuras ortorrómbicas y monoclinicas en el punto  $\Gamma$ .

N°	(THz)	
	AF	FM
1	6.888812	6.878655
2	6.733344	6.752972
3	6.153656	6.178977
4	6.137608	6.176889
5	3.518171	3.462955
6	3.437340	3.415807
7	2.694929	2.684833
8	2.676005	2.684712
9	2.202787	2.366798
10	2.183151	1.397835
11	1.396823	1.245125
12	1.248662	1.195370
13	0.987282	1.183272
14	0.931793	1.054757
15	0.499466	0.735557

Realizado por: López, L., 2023.

#### 4.7. Cálculo de densidad de estados de la monocapa

A continuación, analizamos las propiedades eléctricas de la monocapa  $\text{CrI}_2$  en el estado antiferromagnético debido a que, como se explicó, ésta es la de menor energía. En la figura 4-39 se presenta la DOS de la monocapa del  $\text{CrI}_2$ . La DOS total (figura 4-24a) indica un comportamiento semiconductor con una banda prohibida de 0.642 eV. La descomposición en orbitales de la DOS (figura 4-24b) no muestra hibridización entre ellos. La primera ventana, por debajo de los -12 eV, están completamente determinados por los orbitales s como se observa en figura 4-24c. Esto es similar a lo obtenido para los casos bulk.

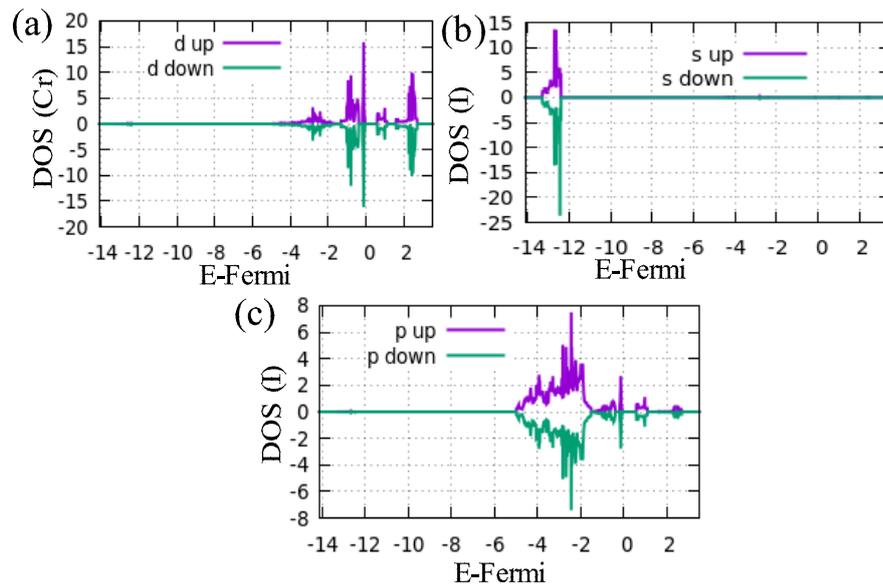


**Ilustración 4-27.** DOS de la monocapa del CrI<sub>2</sub> con ordenamiento AF. (a) DOS total, y contribuciones de (b) los orbitales s, p y d, (c) orbitales s, (d) orbitales p y (e) orbitales d.

Realizado por: López, L., 2023.

En la siguiente ventana de energía (figura 4-24d) se observa las contribuciones del orbital p a la DOS cerca de la banda de valencia, se ve también que las contribuciones del orbital p en la banda de valencia es muy escasa comparado con el orbital d (figura 4-24e), evidenciándose que las aportaciones significativas de los orbitales a la DOS en la región de la banda de valencia y banda de conducción son exclusivas del orbital d.

En la figura 4-25 se presenta la PDOS de los átomos de Cr e I existentes en la monocapa. Se observa en la figura 4.25a las contribuciones del orbital d de los átomos de Cr, este es un resultado que va a la par con lo calculado en el bulk, ya que, en ambos casos, tanto en la monocapa como en el bulk, las aportaciones a la DOS con estados ocupados en la banda de valencia y desocupados en la banda de conducción están completamente determinados por el orbital d de los átomos Cr. También es necesario mencionar que las contribuciones de los orbitales s y p de los átomos de Cr se encuentran muy profundas en energía, al igual que se observó en los casos del bulk.



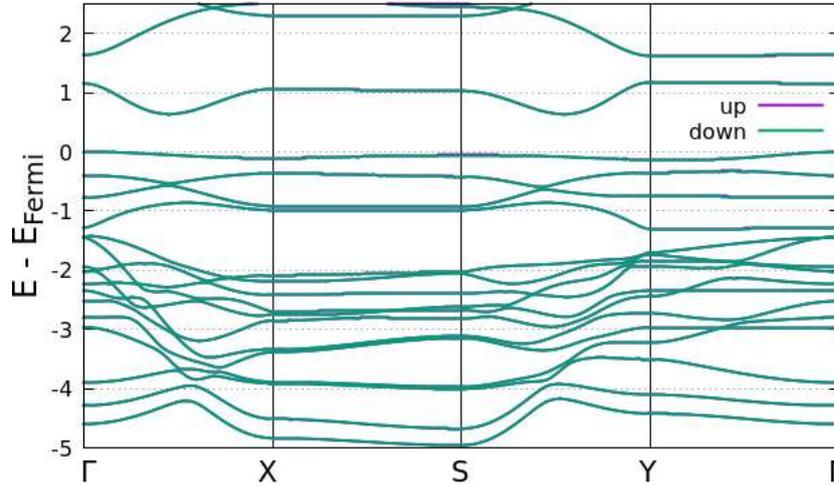
**Ilustración 4-28.** PDOS de la monocapa CrI<sub>2</sub>. (a) contribuciones significativas del orbital d del átomo de Cr. (b) Orbitales s de los átomos I. (c) orbitales p de los átomos I.

Realizado por: López, L., 2023.

En las figuras 4-25b y 4-25c se presentan las contribuciones de los orbitales s y p, respectivamente, de los átomos de I, observando que los orbitales s de los átomos de I ocupan los primeros niveles de energía en la región por debajo de los -12eV, se observa además que, las contribuciones de los orbitales p del I son muy pequeñas en comparación a las contribuciones del orbital d en la banda de valencia descartando cualquier posible hibridación p-d de los orbitales, algo similar se puede observar en las regiones cerca de los -2eV ya que en donde contribuye las contribuciones del I son pronunciables y las del Cr son casi nulas, en toda la región de energías.

#### 4.8. Cálculo de la estructura de bandas de la monocapa

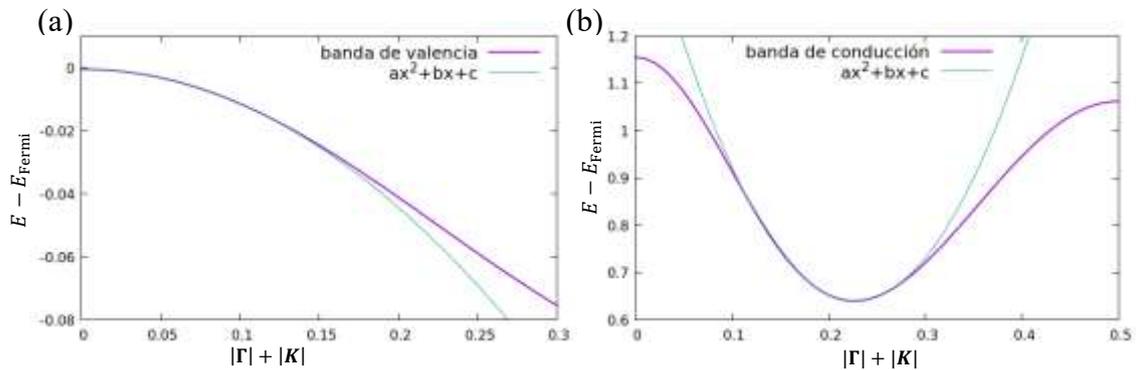
En la figura 4-29 se presentan los resultados del cálculo de las bandas electrónicas de la estructura del estado fundamental con ordenamiento AFM en el límite de la monocapa del dióxido de cromo. Se observa que la naturaleza semiconductor es de banda prohibida indirecta con el máximo de la banda de valencia en el punto  $\Gamma$  y el mínimo de la banda de conducción entre los puntos X- $\Gamma$ . Esto implica que cuando un fotón con energía  $E_g = 0.642$  eV excite un electrón en la banda de valencia y dé el salto a la banda de conducción es necesaria la intervención de los fonones, ya que dicho electrón necesita ganar o perder impulso para dar el salto y producir un par electrón hueco.



**Ilustración 4-29.** Estructura de bandas en el límite a monocapa del CrI<sub>2</sub>.

Realizado por: López, L.; Mejía, J., 2023.

En la figura 4-30 se muestra el máximo de la banda de valencia (fig. 4-30a) y el mínimo de la banda de conducción (fig. 4-30b). Para encontrar la masa que tendría dicho electrón para dar el salto se utiliza el concepto de masa efectiva ajustando los picos de la banda de valencia y conducción con un polinomio de grado dos (línea verde), dando como resultado una masa efectiva de  $-1.73 m_e$  para la banda de valencia y de  $0.11 m_e$  para la de conducción. La masa efectiva del máximo de la banda de valencia está entre los valores de las correspondientes al bulk monoclinico (1.15) y ortorrómbico (2.03).



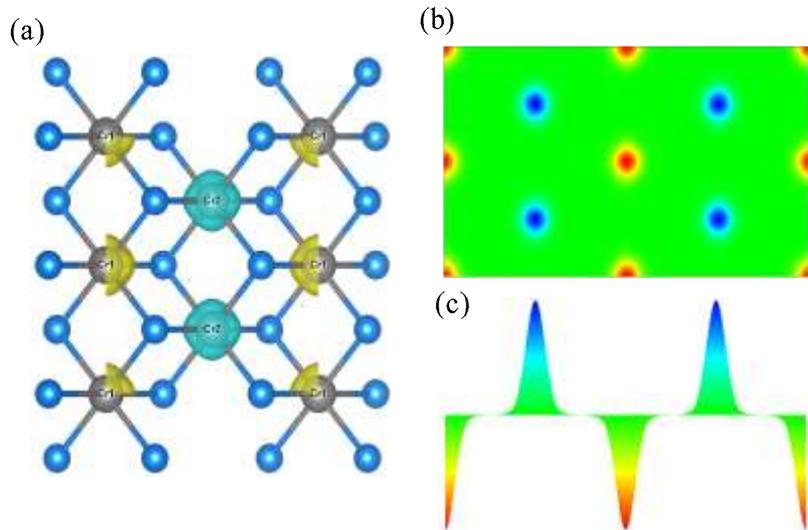
**Ilustración 4-30.** a) Máximo de la banda de valencia y b) mínimo de la banda de conducción de monocapa con ordenamiento AFM

Realizado por: López L.; Mejía J., 2023.

#### 4.9. Análisis de Bader.

En este apartado se presentan los cálculos de las densidades tanto de carga como de momento magnético encerrados dentro de los átomos presentes en el sistema 2D CrI<sub>2</sub>. Para esto, en la figura 4-31a se muestra los resultados de la monocapa empleando una supercelda de 1x2x1, con el fin de obtener los momentos magnéticos empleando superficies de flujo. Se observa que hay dos

superficies de flujo, uno de color turquesa para los Cr2 y otro de color amarillo para los Cr1, debido al ordenamiento AFM de la monocapa. Además, un hecho interesante que se observa, los átomos de I no tienen momento magnético asociado, con lo que se concluye que los espines de los momentos magnéticos del sistema están completamente localizados en los átomos de Cr y estos son los responsables de las propiedades y fenómenos magnéticos.

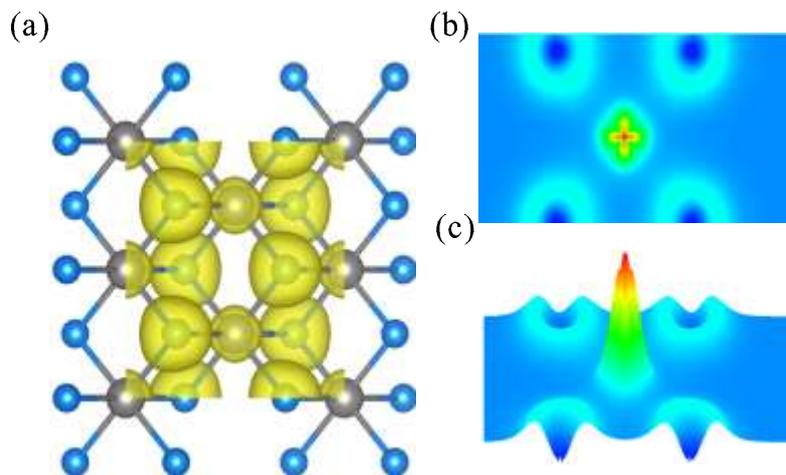


**Ilustración 4-31.** Análisis de Bader para las densidades de momento magnético de la monocapa CrI<sub>2</sub> con ordenamiento AF. (a) Celda 1x2x1, los colores turquesa y amarillo representan momentos magnéticos up y down. (b) Vista superior y (c) lateral en el plano de los Cr.

Realizado por: López, L., 2023.

En la figura 4-31b y 4-31c se muestran los momentos magnéticos localizados de los átomos de Cr desde una perspectiva superior y lateral, respectivamente, para ello se eligió visualizar el plano 2D que contiene a los átomos de Cr. Estos gráficos muestran que la densidad de momento magnético encerrado en los átomos de Cr es de la misma magnitud, pero con sentido contrario por lo que se cancelan dando como resultado un momento magnético nulo, como se espera de su naturaleza de la antiferromagnética.

El análisis de Bader de la distribución de carga en la monocapa AF se muestra en la figura 4-33. Se observa que la densidad de carga (flujo amarillo) que encierran a los átomos de Cr (esferas grises) e I (esferas azules) están separadas por la longitud de enlace entre dichos átomos; esto indica que los átomos de Cr e I no comparten electrones por lo que el enlace ente estos átomos es iónico. Esto también se puede observar en las figuras 4-33b y 4-33c que presentan una vista superior y 3D del plano que contiene los Cr.



**Ilustración 4-32.** (a) Análisis de Bader de la densidad de carga encerrada (flujo amarillo) en los átomos de Cr (esferas grises) e I (esferas azules) en una supercelda 1x2x1 de la monocapa AF. (b) Densidad de carga en el plano contiene Cr. (c) Representación 3D de (b).

Realizado por: López, L., 2023.

En la tabla 4-15 se presentan los valores calculados de las cargas y momentos magnéticos empleando un enfoque de Bader y enfoque de Mulliken; el enfoque de Mulliken viene predeterminado en VASP. Las diferencias observadas en los valores de los dos análisis son debido a que Mulliken tiene muchos intersticios entre las esferas de radio de Wigner-Seitz que no son tomados en cuenta como parte de alguno de los átomos del sistema

**Tabla 4-15.** Cargas y momentos magnéticos de los átomos de Cr e I en la monocapa del CrI<sub>2</sub> con ordenamiento AFM y FM empleando análisis de Bader y de Mulliken.

	CARGA		MOMENTO MAGNÉTICO	
	AFM & FM	AFM & FM	AFM & FM	AFM & FM
Cr	4.836	5.087	3.75 eV	3.84
I	4.315	7.456	0.07	0.01
	Mulliken	Bader	Mulliken	Bader

Realizado por: López, L., 2023.

#### 4.10. Cálculo de constantes de intercambio

En la tabla 4-16 se presentan los resultados de las constantes de intercambio empleando el modelo de Heisenberg. Se observa que las constantes de intercambio a primeros vecinos ( $J_1$ ) es de 0.02 meV con una distancia entre átomos de Cr de 3.93 Å y a segundos vecinos ( $J_2$ ) el valor es de -4.73 meV con una distancia entre átomos de Cr de 4.15 Å, El signo negativo del valor de la constante de intercambio  $J_2$  deja en evidencia de que la interacción espín-espín entre los átomos de Cr en la monocapa del CrI<sub>2</sub> es antiferromagnética y al ser dos órdenes de magnitud más grande que  $J_1$  lleva a un estado fundamental magnético con configuración AF.

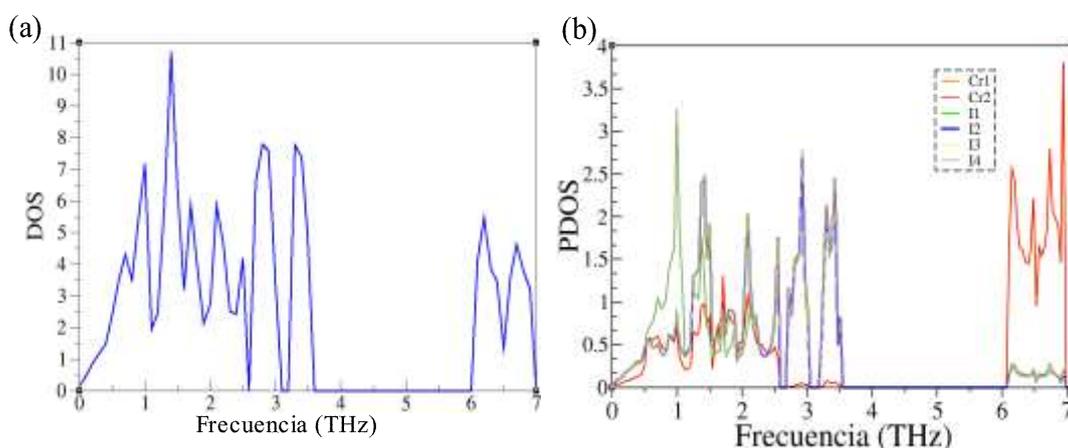
**Tabla 4-16.** Constantes de intercambio a primeros vecinos de la monocapa del CrI<sub>2</sub>

Constantes de Intercambio		
Estructura	J <sub>1</sub> (meV)	J <sub>2</sub> (meV)
Monocapa CrI <sub>2</sub>	0.02	-4.73

Realizado por: López, L., 2023.

#### 4.11. Cálculo del espectro de fonones

En la figura 4-34 se muestran la DOS y la PDOS de fonones, respectivamente, de la monocapa del CrI<sub>2</sub>. Nuevamente se encuentra que esta monocapa es estable ya que no hay frecuencias imaginarias. En 4.34a se presenta la DOS total de los fonones, se observa que la figura se divide en dos regiones, la primera por debajo de una frecuencia de 4 THz y después, separados por una banda prohibida de 2.6 THz, una contribución a los estados fonónicos por arriba de los 6T Hz. Los estados de los fonones se atribuyen principalmente a las vibraciones de los átomos de los átomos de Cr e I dentro de la monocapa. Es necesario especificar las contribuciones de los átomos de Cr e I a la DOS de fonones, por ello en la gráfica 4-34b se presenta la PDOS, es decir, las contribuciones de los átomos de Cr e I presentes en la monocapa. Se observa que los átomos que contribuyen a los fonones por debajo de los 4THz corresponden mayoritariamente a las vibraciones de los cuatro átomos de I, mientras que la contribución a los fonones por encima de una frecuencia de 6THz se dan principalmente por las vibraciones de los átomos de Cr donde los estados están localizados.

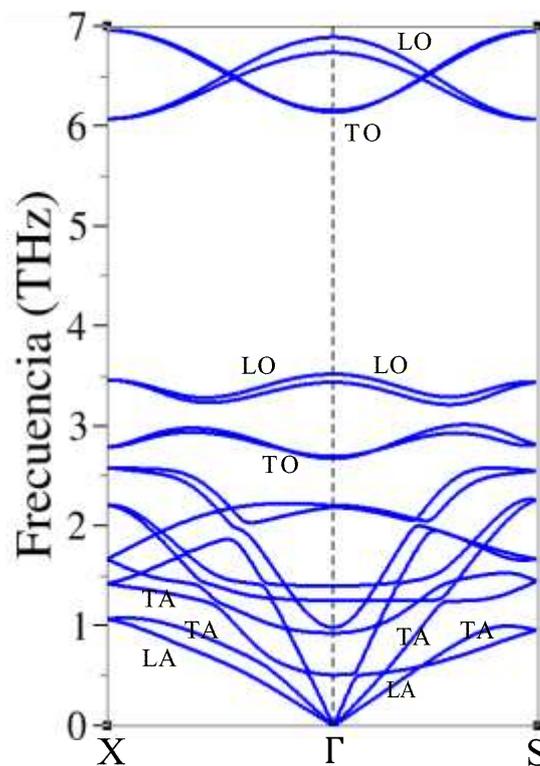


**Ilustración 4-33.** Relaciones de dispersión, (a) DOS de fonones y (b) PDOS de fonones vs frecuencia (THz).

Realizado por: López, L., 2023.

#### 4.12. Cálculo del espectro fonónico

En esta sección se analizan las relaciones de dispersión de fonones de la monocapa del CrI<sub>2</sub> muestreadas en la primera zona de Brillouin y calculados con phonopy. En la figura 4-35 se muestra el espectro fonónico en un camino de alta simetría elegido en el espacio recíproco. Como en la celda primitiva (monocapa) del CrI<sub>2</sub> hay seis átomos, el número total de ramas fonónicas es 18, y por tal motivo en cada ventana de puntos  $\mathbf{K}$  ( $\mathbf{X}-\Gamma$  y  $\Gamma-\mathbf{S}$ ) hay 18 ramas, entre las cuales algunas se encuentran en estado degenerado. Debido a la diferencia en las masas atómicas ( $M_{Cr} = 52$  u y  $M_I = 127$  u) el espectro de fonones es separado en dos regiones, con una parte de baja frecuencia dominada por los átomos de I y otra de alta frecuencia dominada por los átomos de Cr. También se puede apreciar que las ramas de fonones que salen directamente del punto  $\Gamma$  ( $\omega(\mathbf{K} = \Gamma, \mathbf{j}) = 0$ ) son llamados modos acústicos y en este caso se tiene tres como se aprecia en la gráfica; entre estos modos acústicos se puede tener acústicos longitudinales (LA) o acústicos transversales (TA). También se aprecia que se tiene modos ópticos, ya que estos son los que tienen un valor en el modo de frecuencia diferente de cero ( $\omega(\mathbf{K} = \Gamma, \mathbf{j}) \neq 0$ ).



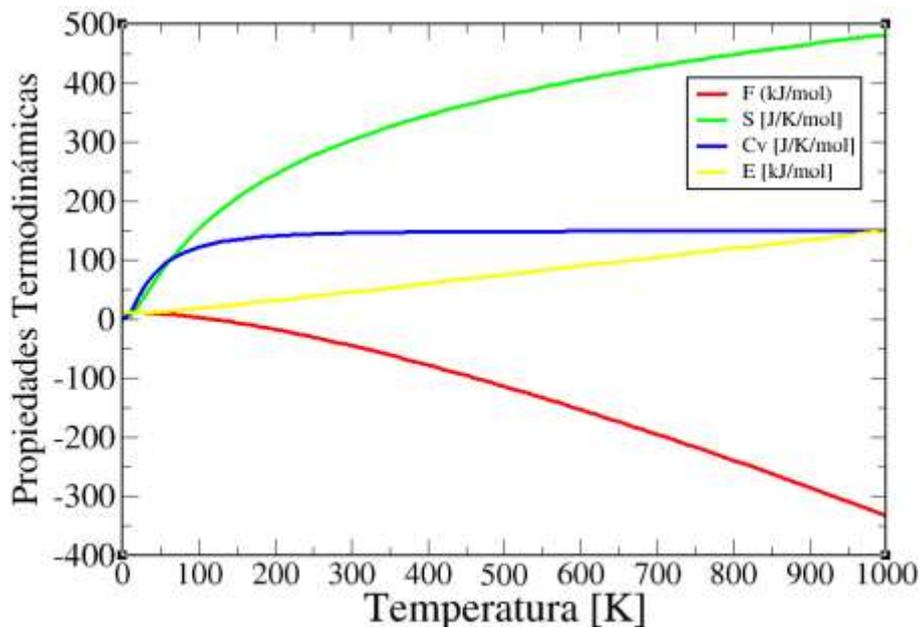
**Ilustración 4-34.** Espectro fonónico mostrando los modos acústicos y ópticos: Longitudinales (LA) y transversales (TA).

Realizado por: López L., 2023

#### 4.13. Propiedades termodinámicas

En la figura 4-36 se presentan los resultados de las propiedades termodinámicas de la monocapa del CrI<sub>2</sub> las cuales son calculadas a partir de su DOS de fonones entre las cuales destacan la energía libre de Helmholtz (F), la entropía (S), la capacidad calorífica (C<sub>v</sub>) y la energía medida en kJ/mol.

Se observa que por arriba de un valor de temperatura de 100K la capacidad calorífica se mantiene constante y a medida que la temperatura disminuye, también lo hace el valor de C<sub>v</sub>. Esto es debido a que para temperaturas muy bajas la contribución de los fonones o las vibraciones de la red dejan de ser significativas y las oscilaciones son imperceptibles. Se observa también que la energía de la monocapa del CrI<sub>2</sub> tiene un comportamiento lineal con respecto a la temperatura. El comportamiento de la entropía (línea verde) indica que, a medida que la temperatura aumente la distribución del sistema cada vez será más aleatoria.



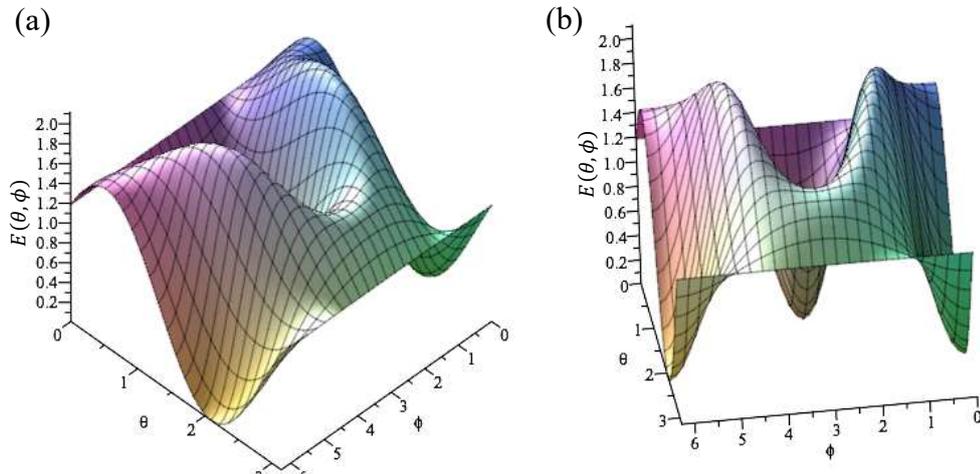
**Ilustración 4-35.** Propiedades termodinámicas de la monocapa del CrI<sub>2</sub>, energía libre de Helmholtz (curva roja), entropía (curva verde), capacidad calorífica (línea azul) y energía (línea amarilla)

Realizado por: López L., 2023

#### 4.14. Anisotropía cristalina

En la presente sección se muestran los cálculos de la anisotropía cristalina. Como se explicó en la sección 2.6.4.1, el origen de la anisotropía cristalina de un sistema es la interacción espín-órbita. Por lo tanto, para calcular el comportamiento de los momentos magnéticos de la monocapa con respecto a la dirección espacial, se debe incluir necesariamente esta interacción. En vasp esto se consigue añadiendo el flag `LSORBIT = .TRUE`.

El comportamiento de la energía  $E = E(\theta, \phi)$ , incluyendo la interacción espín-órbita, se muestra en la figura 4-37. El ángulo polar  $\theta$  se varió entre 0 y 180° y el ángulo acimutal  $\phi$  entre 0 y 360°.



**Ilustración 4-36.** Dos vistas diferentes de la energía como función de  $\theta$  y  $\phi$ .

Realizado por: López L.; Mejía, J., 2023

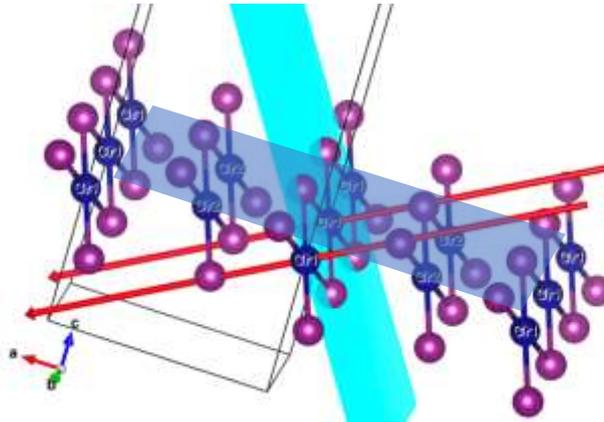
A este perfil de energía se le realiza una expansión en armónicos esféricos para obtener una expresión analítica de la forma:

$$E_{MAE}(\theta, \phi) = K_0 + K_1 \cos^2 \theta + K_2 \sin(2\theta) \cos \phi + K_3 \sin^2 \theta \cos(2\phi) \quad (32)$$

con los valores de las constantes dados por:

$$K_0 = 1.266 \text{ meV}, \quad K_1 = -0.082 \text{ meV}, \quad K_2 = 0.695 \text{ meV}, \quad K_3 = -0.848 \text{ meV}$$

El eje de anisotropía de menor energía está en la dirección  $(\theta = 59.4^\circ, \phi = 180^\circ)$  y  $(\theta = 120.6^\circ, \phi = 0^\circ)$ , los cuales definen el eje de anisotropía o llamado también eje fácil de magnetización. Esta dirección es perpendicular al plano formado por los átomos de Cr y sus átomos I vecinos, como se muestra en la figura 4-38.



**Ilustración 4-37.** El eje de magnetización fácil (línea roja) perpendicular al plano (color cian) formado por el Cr u sus I vecinos. El plano azul contiene a los átomos Cr.

**Realizado por:** López L.; Mejía, J., 2023

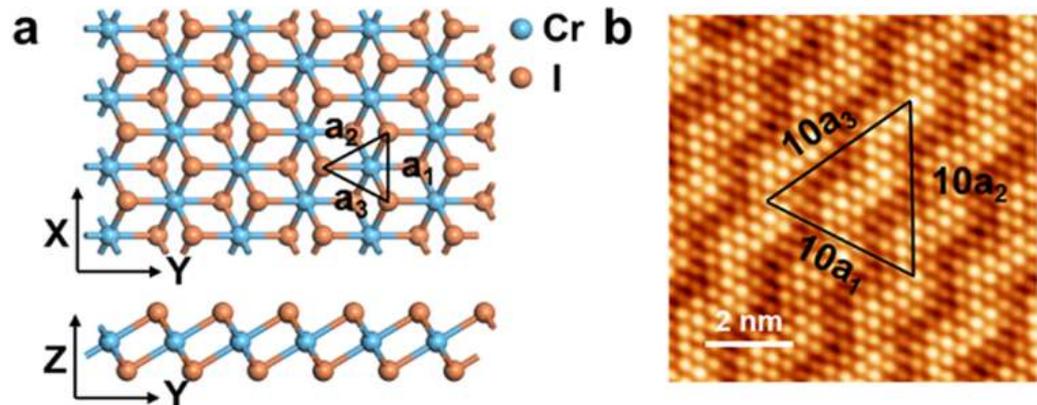
## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. CONCLUSIONES

- Se caracterizó la estructura electrónica de la monocapa aislada CrI<sub>2</sub> y se determinó que el tipo de ordenamiento de estado fundamental es AFM y que las energías auto consistentes de la fase ortorrómbica bulk y monoclinica bulk con ordenamiento AF son las mismas. Además, este resultado se corrobora con un análisis de los modos de frecuencia vibratorias de ambas monocapas.
- Se determinó que utilizando un funcional de correlación e intercambio PBE el bulk del sistema CrI<sub>2</sub> tiene como estructura de estado fundamental la fase ortorrómbica con ordenamiento AFM seguida por la fase monoclinica con una diferencia de energía de 0.07 meV, mientras que utilizando el funcional PBEsol se obtiene que la estructura de estado fundamental es la fase monoclinica con ordenamiento AFM seguida por la fase ortorrómbica con una diferencia de energía de 0.16 meV. Esto indica que el sistema bulk es muy sensible al funcional de intercambio y correlación, pero independientemente de esto, al ser sus energías relativas muy cercanas, ambas fases podrían coexistir a temperaturas sobre los 10K.
- En el estudio de la estructura de bandas y DOS para el bulk y para la monocapa del CrI<sub>2</sub>, se demostró que la naturaleza del material es semiconductor con una banda prohibida indirecta, esto implica la participación de fonones para la creación de los pares electrón-hueco, siendo la diferencia la estructura hexagonal con ordenamiento FM la única estructura que tiene una banda prohibida directa. También, que los orbitales d de los átomos de Cr son los responsables de las propiedades de transporte del sistema CrI<sub>2</sub> ya que estos son los que contribuyen mayoritariamente con estados ocupados en la banda de valencia.
- Se calcularon los valores de las magnitudes de los parámetros magnéticos, entre ellos, momento magnético aplicando análisis de Bader y un enfoque de Muliken, se concluyó que el momento magnético es de  $3.8\mu\text{B}$  para los átomos de Cr, mientras que los átomos de I tienen momento magnético nulo, también se observó que los átomos de Cr e I están unidos por un enlace iónico.
- Se establecieron los cálculos de las frecuencias vibratorias obteniendo como resultado dieciocho frecuencias positivas y se determinó el espectro fonónico, estructura de bandas en toda la zona de Brillouin y propiedades termodinámicas.

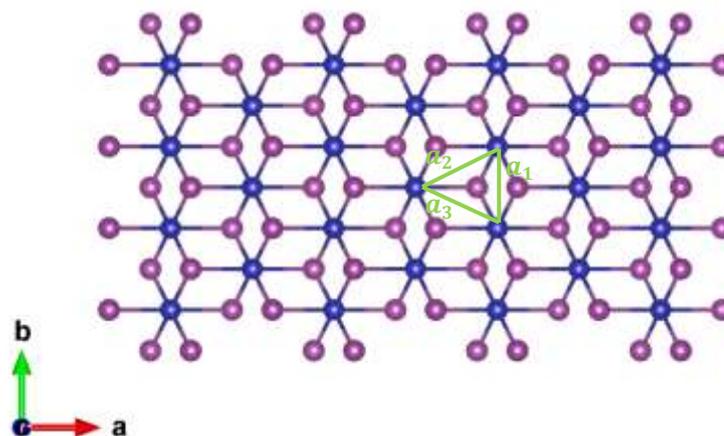
- Al final de esta tesis encontramos que salió un artículo experimental, en la que reportan la monocapa  $\text{CrI}_2$  (P. Li, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 19574). En este artículo estudian su estructura utilizando medidas STM, la cual se muestra en la figura 5-39.



**Ilustración 5-38.** a) Triángulo isósceles formado por tres átomos de I con lados  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  en la red cristalina, b) comprobación experimental de las distancias de dicho triángulo.

Realizado por: Li, P. et al., 2023.

En esa investigación encuentran experimentalmente que la estructura caracterizada por las distancias de los átomos de I (figura 5-39a) son  $a_1 = 4.0 \text{ \AA}$  y  $a_2 = a_3 = 4.2 \text{ \AA}$ . En nuestros cálculos para este sistema, que lo mostramos la figura 5-40, se encontró  $a_1 = 3.94 \text{ \AA}$  y  $a_2 = a_3 = 4.37 \text{ \AA}$ , que están muy de acuerdo con los resultados experimentales.



**Ilustración 5-39.** Estructura de la monocapa  $\text{CrI}_2$  obtenida desde nuestros cálculos.

Realizado por: López, L; Mejía, J., 2023

## 5.2.RECOMENDACIONES

- Cuando se realice la relajación de las distintas estructuras de cualquier sistema, corroborar en el archivo OUTCAR los flags NGX, NGY y NGZ. También, utilizar un criterio de convergencia de  $1 \times 10^{-8}$  con un EDIFFG de  $-4 \times 10^{-4}$ , ya que un criterio de convergencia más grande en sistemas sensibles como el CrI<sub>2</sub> puede inducir a la estructura a un mínimo relativo o punto de ensilladura.
- Para muestrear la primera zona de Brillouin de cualquier estructura cristalina es importante conocer cuáles son los puntos **K** de alta simetría y escoger un camino que haya sido demostrado en artículos publicados para evitar bandas de dispersión que no aportan a la caracterización.
- Para obtener la monocapa del CrI<sub>2</sub> es requisito fundamental introducir un vacío en el eje Z lo suficientemente grande para evitar interacciones electrostáticas o de van der Waals entre las capas.
- Antes de usar cualquier etiqueta en el archivo INCAR primero es necesario saber que representa dicho flag en el portal oficial de VASP.

## BIBLIOGRAFÍA

**ANISIMOV, Vladimir I, ZAAENEN, Jan y ANDERSEN, Ole K**, 1991. *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. DOI <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>.

**BANDYOPADHYAY, Subhadeep et al.**, 2022. Exchange interactions and spin dynamics in the layered honeycomb ferromagnet CrI<sub>3</sub>. . DOI 10.1103/PhysRevB.105.184430.

**BIHLMAYER, Gustav**, 2018. Density Functional Theory for Magnetism and Magnetic Anisotropy. En : *Handbook of Materials Modeling*, pp. 1–23. Springer International Publishing. DOI 10.1007/978-3-319-42913-7\_73-1.

**BIJKER, Roelof**. *PHASE TRANSITIONS AND SPONTANEOUSLY BROKEN SYMMETRIES 1*. .

**BLÖCHL, P. E.**, 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*. Vol. 50, núm. 24. DOI 10.1103/PhysRevB.50.17953.

**BRUNO, Patrick**, 2002. Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy. *Contraception*. Vol. 65, núm. August.

**COHEN, Marvin L. y LOUIE, Steven G.**, 2016. Density functional theory (DFT). En : *Fundamentals of Condensed Matter Physics*, pp. 141–158. Cambridge University Press. DOI 10.1017/cbo9781139031783.009.

**COHEN, Marvin L. y LOUIE, Steven G.**, 2019. Electrons in crystals. En : *Fundamentals of Condensed Matter Physics*, pp. 20–30. Cambridge University Press. DOI 10.1017/cbo9781139031783.003.

**DUDAREV, S L et al.**, 1998. *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDAU study*. .

**ERHART, Paul**, 2016. *A very short introduction to density functional theory (DFT)* [en línea]. Recuperado a partir de : [http://physics.gu.se/~tfkhj/lecture\\_VIII\\_DFT-3.pdf](http://physics.gu.se/~tfkhj/lecture_VIII_DFT-3.pdf) [consultado 30 mayo 2023].

**GIBERTINI, M.** et al., 2019a. *Magnetic 2D materials and heterostructures*. Nature Publishing Group. Nature Nanotechnology 14. DOI 10.1038/s41565-019-0438-6.

**GONG, Cheng et al.**, 2017. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*. Vol. 546, núm. 7657. DOI 10.1038/nature22060.

**GRUSZECKI, Pawel et al.**, 2019. The influence of the internal domain wall structure on spin wave band structure in periodic magnetic stripe domain patterns. En : *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. DOI 10.1016/bs.ssp.2019.09.003.

**GUO, Hao Wei et al.**, 2021. *Stacking of 2D Materials*. Wiley-VCH Verlag. Advanced Functional Materials 31. DOI 10.1002/adfm.202007810.

**HENKELMAN, Graeme, ARNALDSSON, Andri y JÓNSSON, Hannes**. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. . DOI 10.1016/j.commatsci.2005.04.010.

**HOHENBERG, P. y KOHN, W.**, 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. Vol. 136, núm. 3B, p. B865. DOI 10.1103/PhysRev.136.B864.

**JONES, R O y GUNNARSSON, O**, 1989. *The density functional formalism, its applications and prospects*. .

**JOYCE, G S et al.**, 1962. *Classical Heisenberg Model\**. DOI <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.478>.

**JUNQUERA, Javier**. *Fundamentals: the quantum-mechanical many-electron problem and the Density Functional Theory approach*. .

**KATSURA, Shigetoshi**, 1962. Statistical mechanics of the anisotropic linear Heisenberg model. *Physical Review*. Vol. 127, núm. 5. DOI 10.1103/PhysRev.127.1508.

**KOHN, W. y SHAM, L. J.**, 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. Vol. 140, núm. 4A. DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133.

**KRESSE, G. y FURTHMÜLLER, J.**, 1996a. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. Vol. 54, núm. 16. DOI 10.1103/PhysRevB.54.11169.

**KRESSE, G. y FURTHMÜLLER, J.**, 1996b. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*. Vol. 6, núm. 1. DOI 10.1016/0927-0256(96)00008-0.

**KRESSE, G y JOUBERT, D**, 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. Vol. 59, núm. 3. DOI 10.1103/PhysRevB.59.1758.

**KUMARI, Shalini et al.**, 2021. *Recent developments on 2D magnetic materials: challenges and opportunities*. Springer Nature. Emergent Materials 4. DOI 10.1007/s42247-021-00214-5.

**KURTH, S., MARQUES, M. A.L. y GROSS, E. K.U.**, 2005. Density-Functional Theory. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. pp. 395–402. DOI 10.1016/B0-12-369401-9/00445-9.

**MALIC, Ermin y JOHANNESSON, Henrik**. *Condensed matter physics-FKA091* [en línea]. Recuperado a partir de : [http://physics.gu.se/~tfkhj/lecture\\_I\\_Born\\_Oppenheimer\\_approximation.pdf](http://physics.gu.se/~tfkhj/lecture_I_Born_Oppenheimer_approximation.pdf) [consultado 30 mayo 2023].

**MEJÍA LÓPEZ, José**. *Cálculos ab-initio y VASP*. .

**MERMIN, N. D. y WAGNER, H.**, 1966. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Physical Review Letters*. Vol. 17, núm. 22. DOI 10.1103/PhysRevLett.17.1133.

**MOUNET, Nicolas et al.**, 2016. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. . DOI 10.1038/s41565-017-0035-5.

**mp-1181742**, [en línea]. Recuperado a partir de : <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1181742?formula=CrI2> [consultado 14 julio 2023].

**NOVOSELOV, K. S.** et al., 2004. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*. Vol. 306, núm. 5696. DOI 10.1126/science.1102896.

**PERDEW, John P., BURKE, Kieron y ERNZERHOF, Matthias**, 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. Vol. 77, núm. 18, p. 3865. DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

**PERDEW, John P.** et al., 2008. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*. Vol. 100, núm. 13, p. 136406. DOI 10.1103/PHYSREVLETT.100.136406/FIGURES/2/MEDIUM.

**PRESS, William H et al.**, 1990. Minimization or Maximization of Functions. En : *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*.

**RUIZ, E.**, 2013. Exchange Coupling in Di- and Polynuclear Complexes. *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. Vol. 9, pp. 501–549. DOI 10.1016/B978-0-08-097774-4.00922-0.

**SANVILLE, Edward et al.**, 2007. Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation. . DOI 10.1002/jcc.20575.

**SHANMUGAM, Vigneshwaran et al.**, 2022. *A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials*. Particle and Particle Systems Characterization 39. DOI 10.1002/ppsc.202200031.

**SILVA, Angel**, 2015. *Theoretical study of the electronic properties of 2D materials*. .

**SIMON, Steve H**, 2013. *The Oxford Solid State Basics*. .

**SKÚLASON, Egill**. *Bader Analysis: Calculating the Charge on Individual Atoms in Molecules & Crystals*. .

**SORIANO, D., KATSNELSON, M. I. y FERNÁNDEZ-ROSSIER, J.**, 2020. Magnetic Two-Dimensional Chromium Trihalides: A Theoretical Perspective. . DOI 10.1021/acs.nanolett.0c02381.

**SUZUKI, Masuo**, 1968. A Theory of the Second Order Phase Transitions in Spin Systems. III. *Progress of Theoretical Physics*. Vol. 39, núm. 2. DOI 10.1143/ptp.39.349.

**THE MATERIAL PROYECT**. mp-27215. [en línea]. Recuperado a partir de : <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-27215> [consultado 14 julio 2023 a].

**THE MATERIAL PROYECT**. mp-567687. [en línea]. Recuperado a partir de : <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-567687?formula=CrI2> [consultado 14 julio 2023 b].

**WEINBERGER, Peter**, 2008. *Magnetic Anisotropies in Nanostructured Matter*.

**XIA, Fengnian et al.**, 2014. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics* 2014 8:12. Vol. 8, núm. 12, pp. 899–907. DOI 10.1038/nphoton.2014.271.

**XING, Shucheng et al.**, 2023. *Theory, properties and engineering of 2D magnetic materials*. Elsevier Ltd. Progress in Materials Science 132. DOI 10.1016/j.pmatsci.2022.101036.

**XIONG, Zixin et al.**, 2021. *Structural defects, mechanical behaviors and properties of two-dimensional materials*. MDPI AG. Materials 14. DOI 10.3390/ma14051192.

**YU, Min y TRINKLE, Dallas R**, 2011. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*. Vol. 134, p. 64111. DOI 10.1063/1.3553716.

**ZENG, Mengqi et al.**, 2018. *Exploring Two-Dimensional Materials toward the Next-Generation Circuits: From Monomer Design to Assembly Control*. American Chemical Society. Chemical Reviews 118. DOI 10.1021/acs.chemrev.7b00633.

**ZHANG, Jingjing et al.**, 2020. An antiferromagnetic two-dimensional material: Chromium diiodides monolayer. *Journal of Semiconductors*. Vol. 41, núm. 12. DOI 10.1088/1674-4926/41/12/122502.

**ZHANG, Shuqing et al.**, 2022. Structural phase transitions and Raman identifications of the layered van der Waals magnet CrI<sub>2</sub>. *Physical Review B*. Vol. 105, núm. 10. DOI 10.1103/PhysRevB.105.104105.

**ZHAO, Zijin et al.**, 2021. Structure Engineering of 2D Materials toward Magnetism Modulation. *Small Structures*. Vol. 2, núm. 10, p. 2100077. DOI 10.1002/sstr.202100077.

## ANEXOS

### ANEXO A: EJEMPLO DEL INCAR PARA EL CÁLCULO DE LA RELAJACIÓN GEOMÉTRICA

SYSTEM = CrIhexaAFM\_LDA #Nombre del sistema  
PREC = Accurate #Especifica el modo de precisión del cálculo  
ADDGRID = .TRUE. #Se utiliza un grid de soporte adicional para las cargas de aumento  
ENCUT=500 #Energía cinética de corte para el conjunto de ondas planas  
ISMear= -5 #Decreta como se establece las ocupaciones parciales  $f_{nk}$  para cada orbital).  
SIGMA= 0.01 #Especifica el ancho del smearing en eV.  
ICHARG= 2 #Considera la superposición de densidades de carga atómica.  
LREAL = .FALSE. #Los operadores de proyección no se evalúan en el espacio real.  
ALGO = Fast #Selecciona mezcla robusta de los algoritmos Davidson y RMM-DISS  
IALGO = 38 # Utiliza el algoritmo de Davidson bloqueado para optimizar los orbitales  
LORBIT = 11 # Escribe los archivos DOSCAR y *lm*-PROCAR descompuesto  
ISPIN = 2 #Se determinan cálculos polarizados del espín.  
MAGMOM= 4 -4 4\*0 #(AFM) ; 4 4 4\*0 (FM) momento magnético inicial de los átomos.  
NELM= 60 #Establece el número máximo de pasos electrónicos para la autoconsistencia.  
NSW= 150 #Establece el número máximo de pasos iónicos para la relajación  
ISIF= 3 #Enfoque full relaxation.  
IBRION= 2 #Determina como se actualizan y mueven los iones.  
EDIFF= 1e-8 #Especifica el criterio de convergencia energética para detener el ciclo.  
EDIFFG = -1e-3 #Criterio de convergencia iónica  
LMAXMIX = 4 #Controla hasta que número cuántico  $l$  se calculan las densidades de carga  
NPAR = 8 #Número de bandas que se tratan en paralelo para el cálculo.  
INCORE =8 #Número de núcleos que se emplean para el cálculo de la relajación  
NSIM = 4 #Bandas que se utilizan simultáneamente mediante el algoritmo RMM-DIIS.  
LPLANE = .TRUE. # Activa la distribución de datos por plano en el espacio real.  
NGX = 30 #Número de puntos grid en la cuadrícula FFT a lo largo del 1º vector de red  
NGY = 30 #Número de puntos grid en la cuadrícula FFT a lo largo del 2º vector de red  
NGZ = 113 #Número de puntos grid en la cuadrícula FFT a lo largo del 3º vector de red

**ANEXO B: POSCAR PARA LAS ESTRUCTURAS HEXAGONAL, MONOCLÍNICA Y ORTORRÓMBICA.**

**Cr2 I4 hexagonal**

1.0

4.101192 0.000000 0.000000

-2.050596 3.551736 0.000000

0.000000 0.000000 14.380499

Cr I

2 4

direct

0.333333 0.666667 0.120580 Cr

0.666667 0.333333 0.620580 Cr

0.000000 0.000000 0.006901 I

0.000000 0.000000 0.506901 I

0.666667 0.333333 0.233519 I

0.333333 0.666667 0.733519 I

**Cr2 I4 Monoclínico**

1.0

7.110215 0.000000 -3.375791

0.000000 3.946966 0.000000

0.000000 0.000000 8.096376

Cr I

2 4

direct

0.000000 0.000000 0.000000 Cr

0.500000 0.500000 0.000000 Cr

0.776363 0.500000 0.776738 I

0.223637 0.500000 0.223262 I

0.276363 0.000000 0.776738 I

0.723637 0.000000 0.223262 I

**Cr4 I8 ortorrómbico**

1.0  
3.951162 0.000000 0.000000  
0.000000 8.041866 0.000000  
0.000000 0.000000 14.657472  
Cr I  
4 8  
direct  
0.000000 0.204653 0.123586  
0.500000 0.295347 0.623586  
0.500000 0.704653 0.123586  
0.000000 0.795347 0.623586  
0.500000 0.291099 0.243408  
0.000000 0.208901 0.743408  
0.000000 0.413195 0.512006  
0.500000 0.086805 0.012006  
0.000000 0.791099 0.243408  
0.500000 0.708901 0.743408  
0.500000 0.913195 0.512006  
0.000000 0.586805 0.012006

## **ANEXO C: KPOINTS**

### **KPOINTS**

K-Points hexagonal

0

Monkhorst Pack

13 13 4

0 0 0

### **KPOINTS**

K-Points monoclinic

0

Monkhorst Pack

7 13 7

0 0 0

### **KPOINTS**

K-Points ortorrómbic

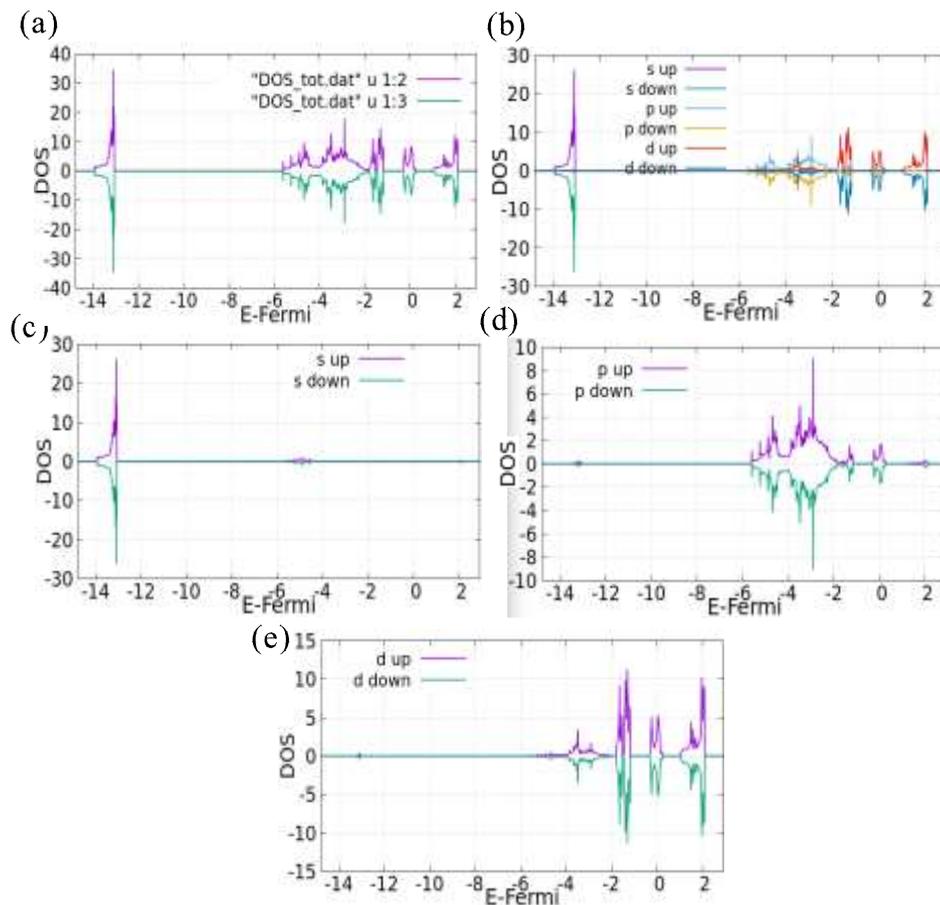
0

Monkhorst Pack

13 7 4

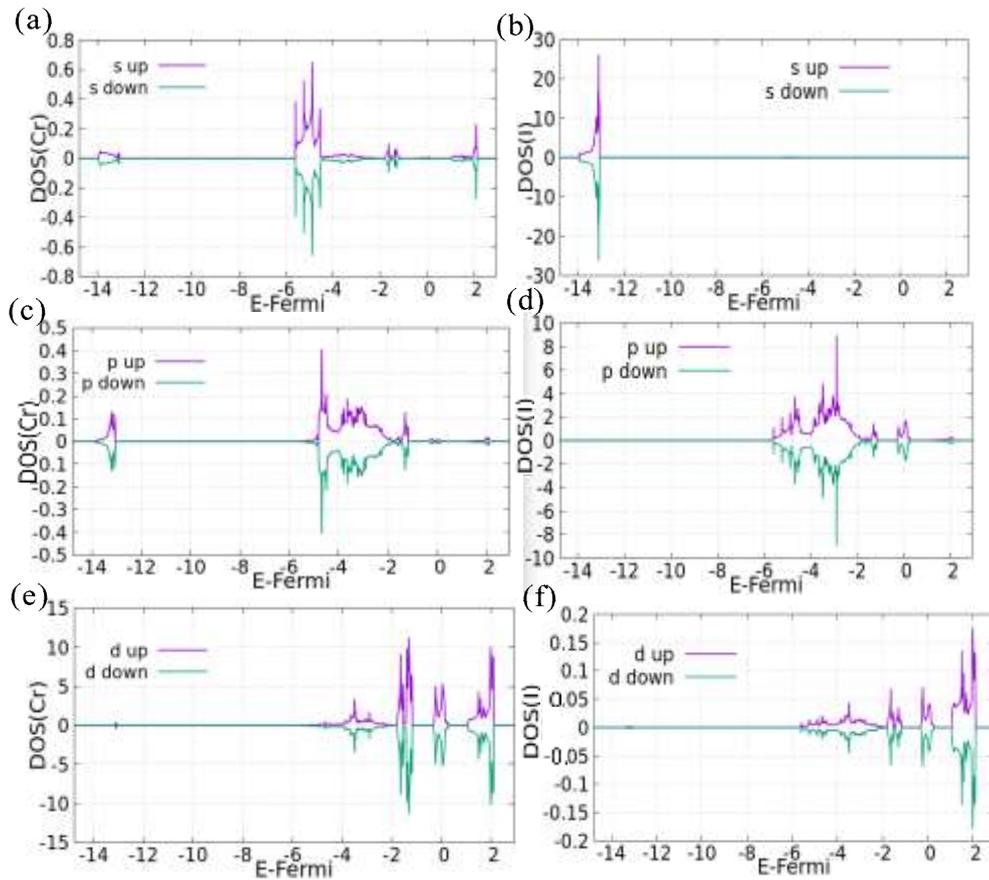
0 0 0

## ANEXO D: RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE DOS CON CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.



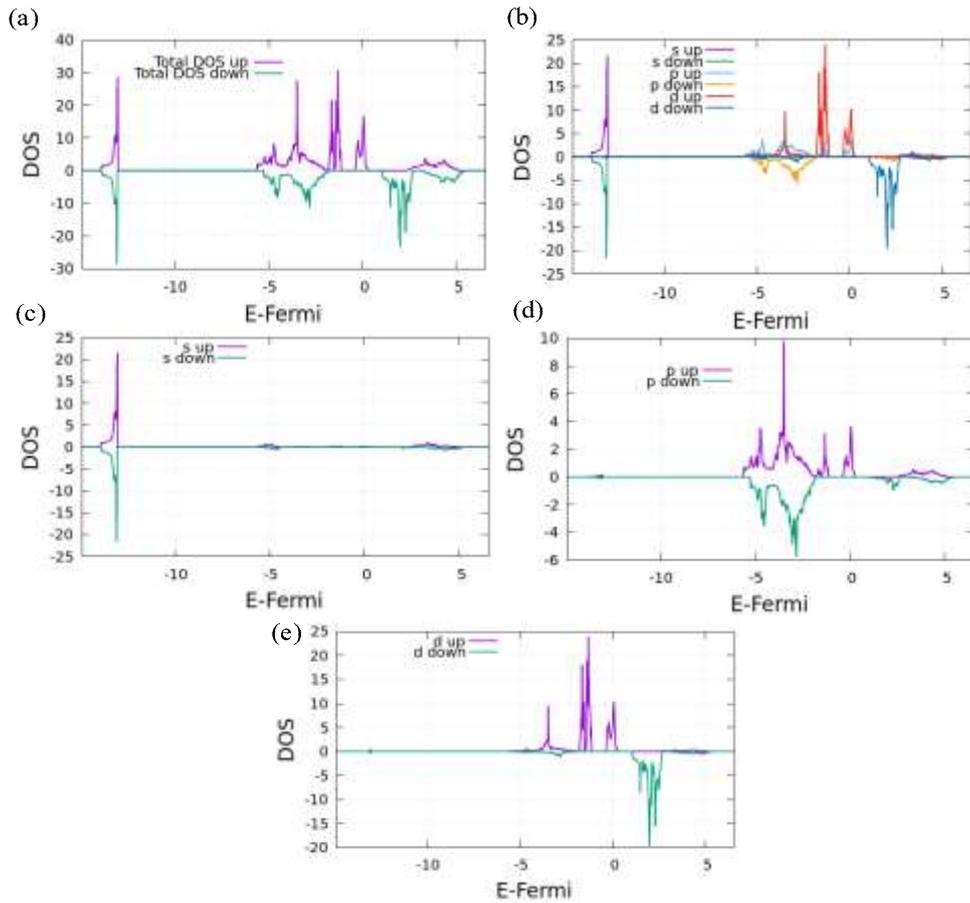
**Ilustración D-1.** DOS del bulk de la estructura hexagonal con ordenamiento AFM, a) muestra la DOS totales de los espines up (línea morada) y down (línea verde), (b) muestra la DOS correspondiente a los orbitales de los átomos de Cr y I, (c) DOS correspondiente orbital s, (d) DOS del orbital p y (e) densidad de estados del orbital d.

Realizado por: López L., 2023



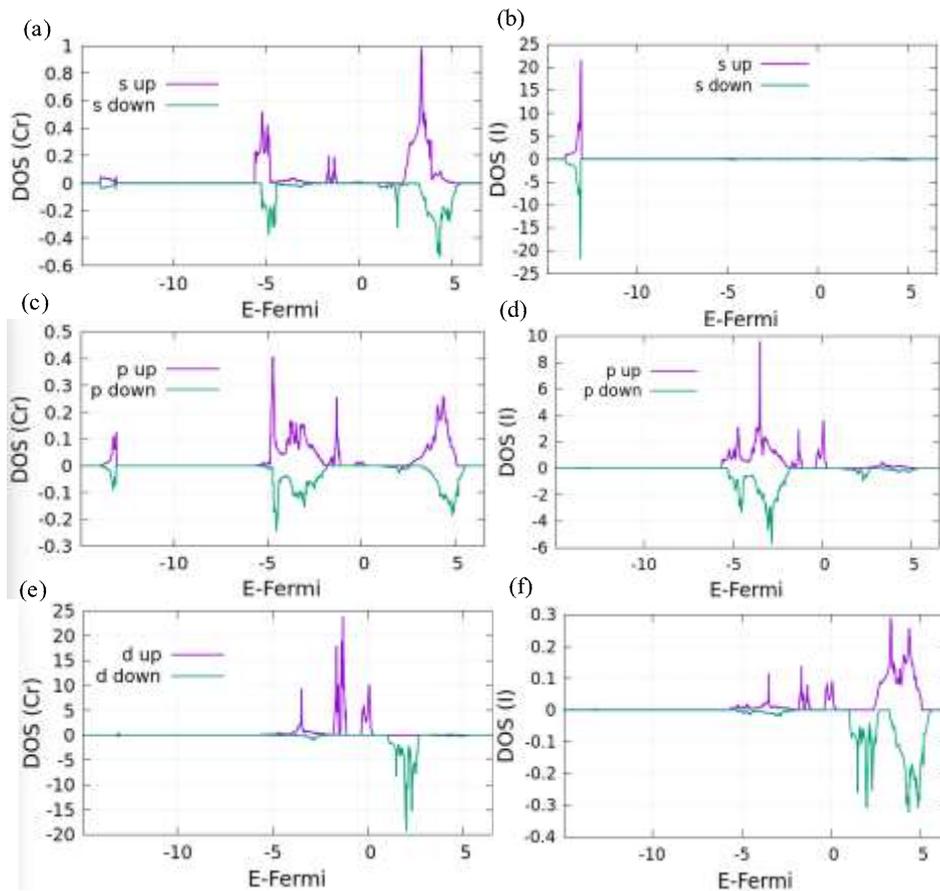
**Ilustración D-2.** PDOS del bulk de la estructura hexagonal de los átomos de Cr (columna izquierda) e I (columna derecha). (a) y (c) representa las contribuciones de los orbitales s y p del Cr, donde se observa una aportación casi nula a la DOS totales, mientras que en (e) la contribución del orbital d del Cr representa la mayoría de los estados que ocupan la banda de valencia y conducción, a diferencia de (f) la contribución del orbital d del I es casi nula, pero (b) y (d) muestra las contribuciones de los orbitales s y p, los que representan casi la totalidad de los estados en esas ventanas de energía.

Realizado por: López L., 2023



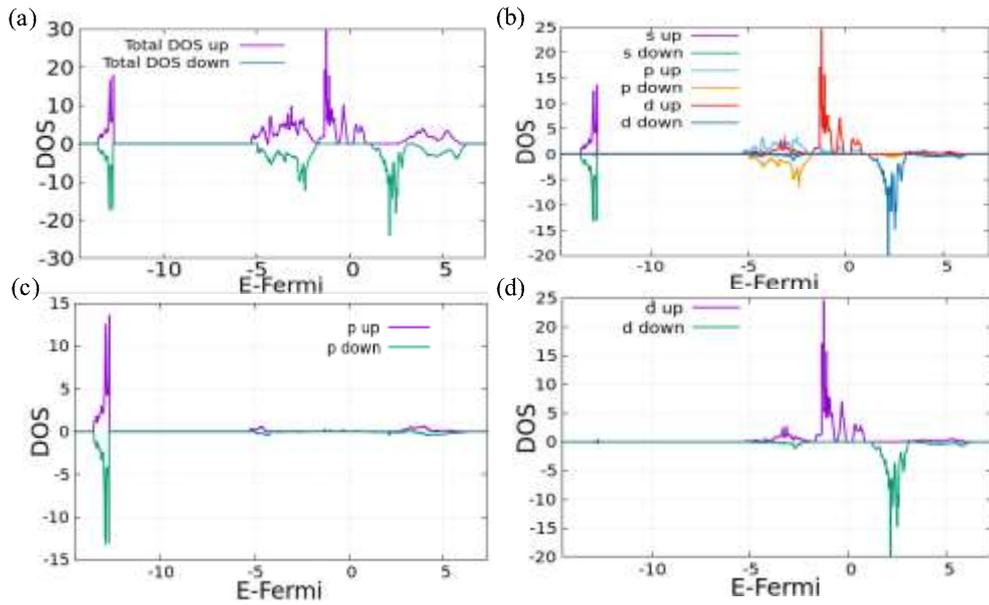
**Ilustración D-3.** DOS del bulk de la estructura hexagonal con ordenamiento FM, los espines up (líneas moradas) y down (líneas verdes) de (a) representan la DOS totales del sistema, (b) muestra la contribución a la DOS de los orbitales s, p, d up y down, mientras que (c), (d) y (e) representa la contribución de los orbitales s, p y d, respectivamente.

Realizado por: López L., 2023



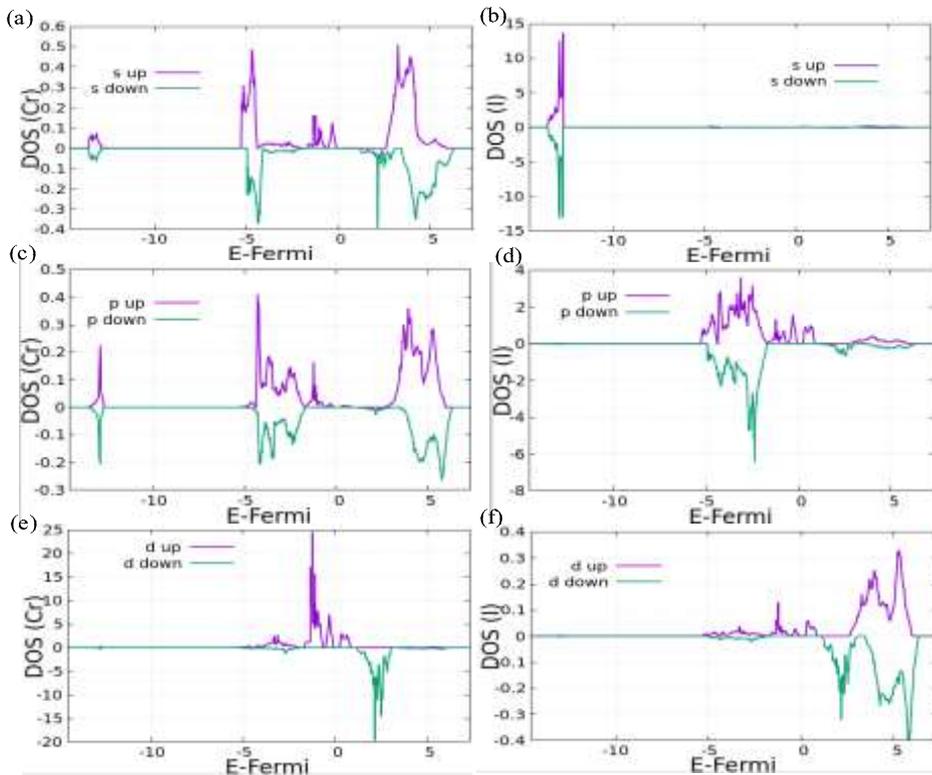
**Ilustración D-4.** PDOS del bulk de la estructura hexagonal con ordenamiento FM de los átomos de Cr e I, (a) y (c) muestran las contribuciones de los orbitales s y p de los átomos de Cr, respectivamente, mostrando una aportación casi nula a la DOS en estos niveles de energía, a diferencia de (b) y (d) que muestran unas contribuciones de los orbitales s y p de los átomos de I muy superiores a las del Cr. Mientras que en (e) se tiene contribuciones de los orbitales d de los átomos de Cr cerca de la banda de valencia y conducción muy superiores a (f) los estados de los átomos de I.

Realizado por: López L., 2023.



**Ilustración D-5.** DOS del bulk de la estructura monoclinica con ordenamiento FM, (a) muestra la DOS totales presentes en el sistema, (b) muestra las contribuciones de los orbitales s, p y d de los átomos de Cr e I, mientras que en (c) y (d) se presenta las contribuciones de los orbitales p y d en sus respectivas ventanas de energía.

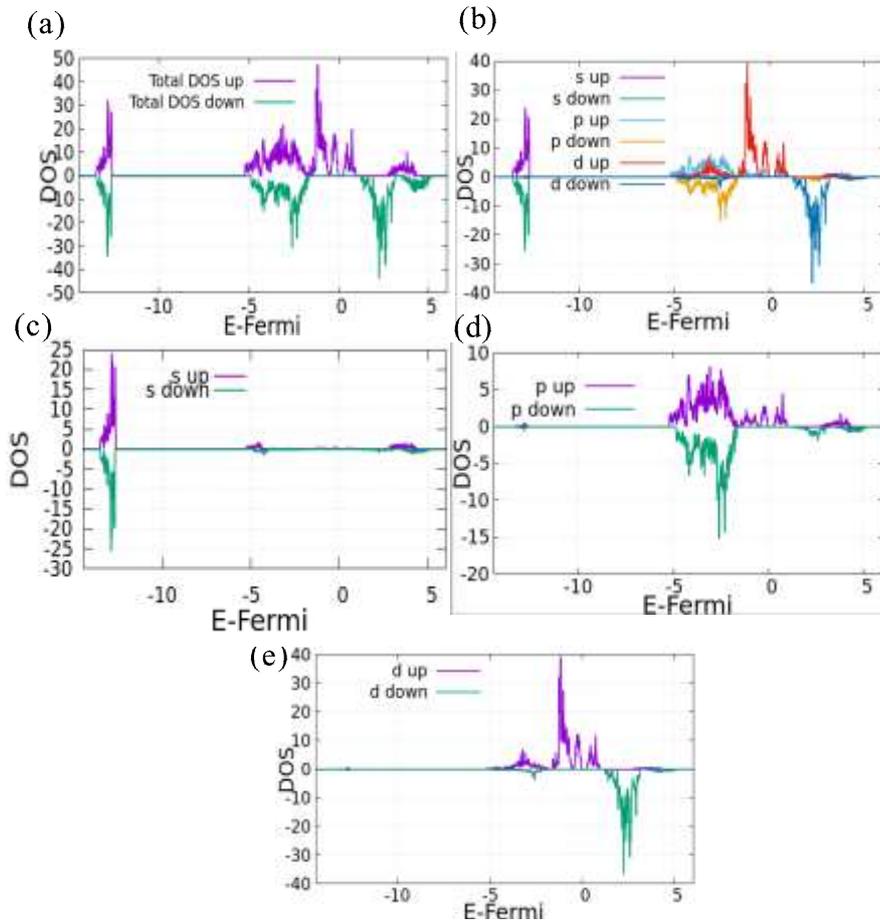
Realizado por: López L., 2023



**Ilustración D-6.** Muestra la PDOS de los átomos de Cr e I, en (a), (c) y (e) se observan las contribuciones de los orbitales s, p y d de los átomos de Cr, se muestra que, en s y p, el Cr no contribuye significativamente con estados disponibles, a diferencia del orbital d en el cual contribuye totalitariamente en el sistema. En (b), (d) y (f), se muestran las contribuciones de los orbitales s, p y d del I, respectivamente, se observa a diferencia del Cr que el I contribuye

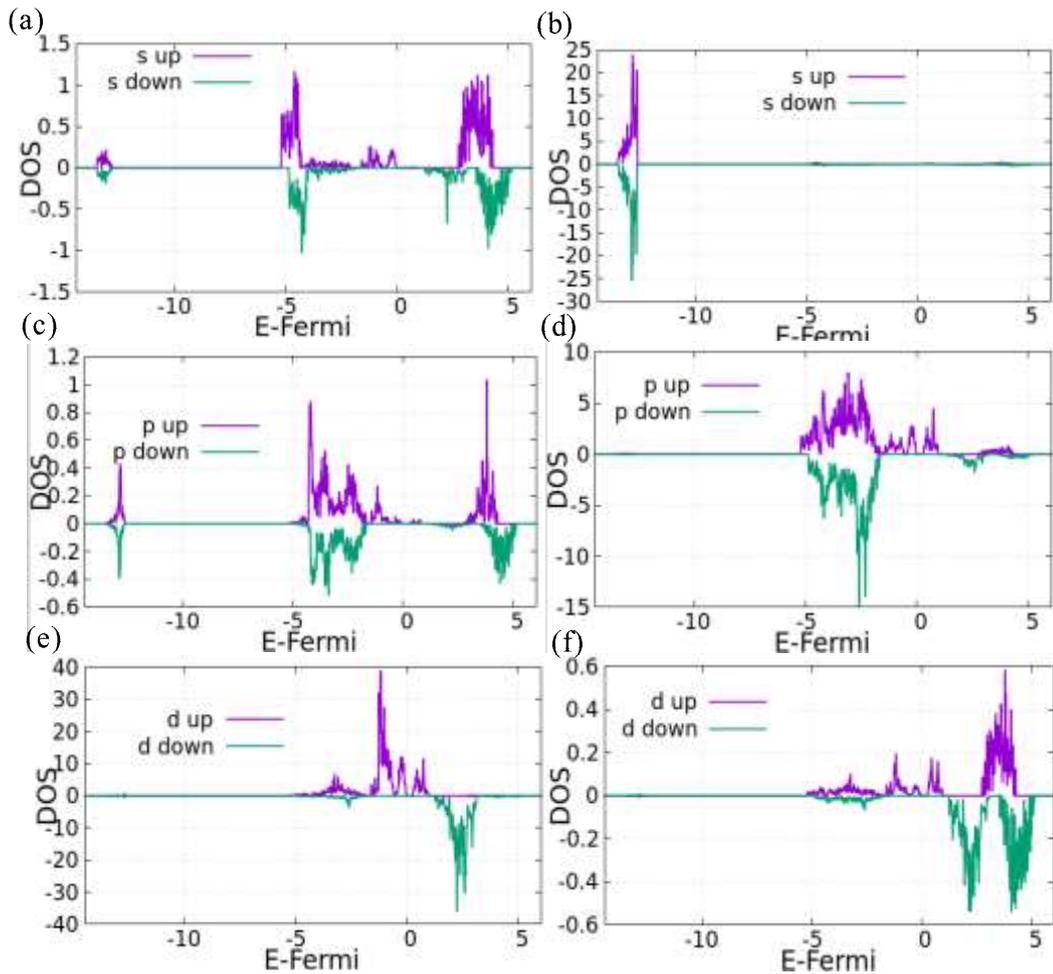
mayoritariamente en los orbitales s y p del sistema, mientras que en el orbital d su contribución disminuye drásticamente.

Realizado por: López L., 2023



**Ilustración D-7.** DOS del bulk de la estructura ortorrómbica del CrI<sub>2</sub> con ordenamiento FM. En (a) se tiene la DOS totales del sistema, (b) muestra la DOS totales resaltando en colores los orbitales s, p y d del sistema. (c), (d) y (e) muestra las contribuciones por separado de los orbitales s, p y d, respectivamente, de la estructura ortorrómbica.

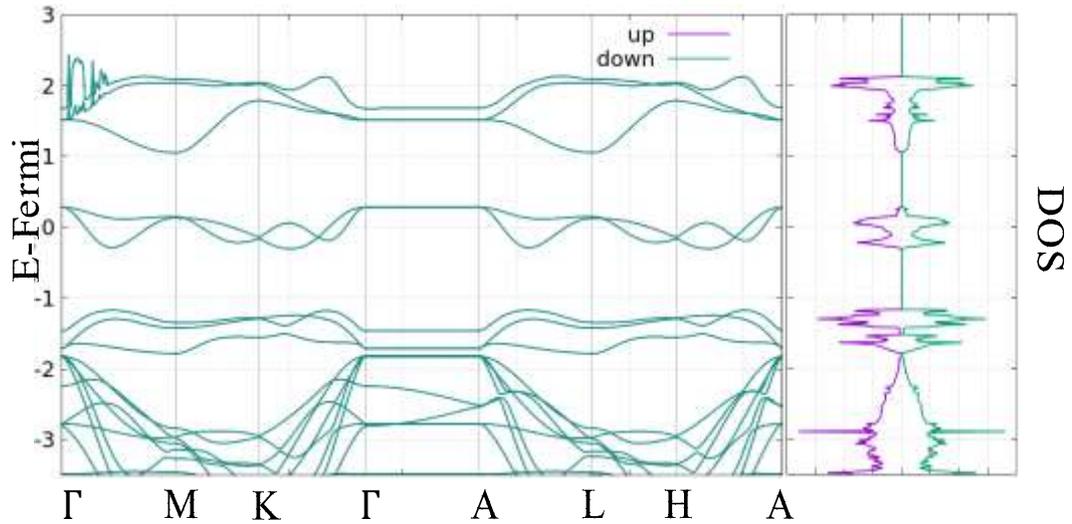
Realizado por: López L., 2023



**Ilustración D-8.** PDOS del bulk de la estructura ortorrómbica con ordenamiento FM, se muestra las contribuciones de los orbitales de los átomos de Cr e I, en (a) y (c) se presenta las contribuciones de los orbitales s, y p, respectivamente, de los átomos de Cr, se observa que para los dos primeros orbitales la contribución a la DOS es casi nula, a diferencia de su contraparte con los átomos de I (b) y (d), donde los orbitales s y p tienen una aportación mucho mayor que la del Cr. En (e) se presenta las contribuciones a la DOS de los orbitales d del Cr, presentes en la banda de valencia y conducción, mucho mayores a (f) perteneciente al orbital d del I.

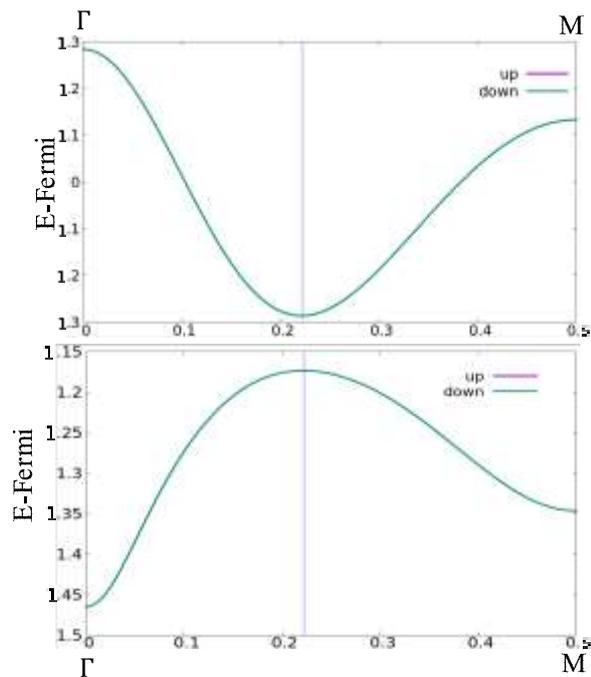
Realizado por: López L., 2023

**ANEXO E: RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DE LA ESTRUCTURA MACROSCÓPICA PARA CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.**



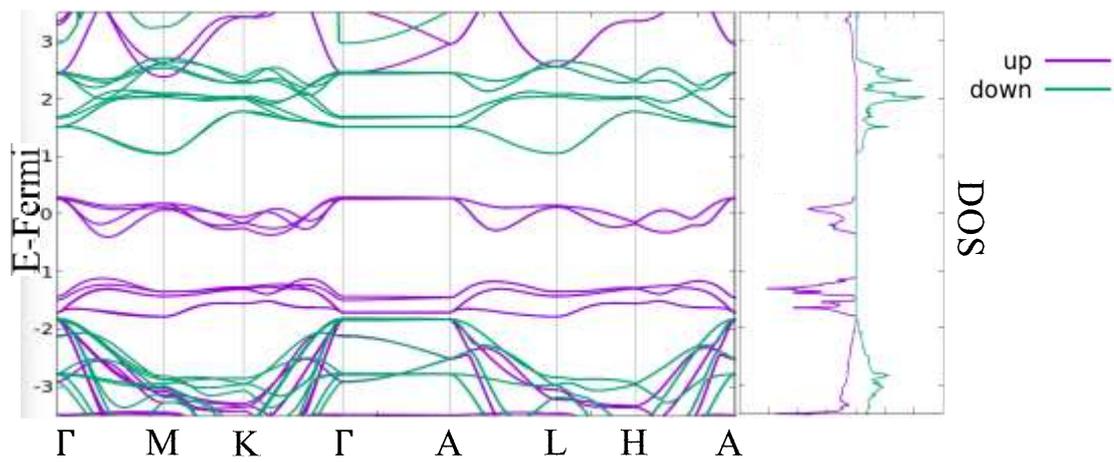
**Ilustración E-9.** Estructura de bandas en el punto  $\Gamma$  de la estructura hexagonal con ordenamiento AFM, en la imagen derecha se muestra la DOS del sistema correspondiente a las energías de Fermi de las bandas calculadas.

Realizado por: López L., 2023



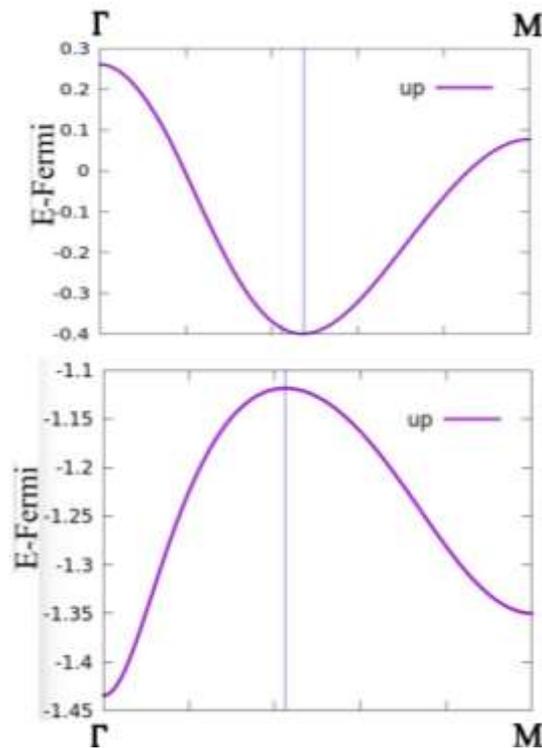
**Ilustración E-10.** Banda prohibida directa de la estructura hexagonal con ordenamiento AFM entre los vectores  $\Gamma$  y  $M$  de la primera zona de Brillouin.

Realizado por: López L., 2023



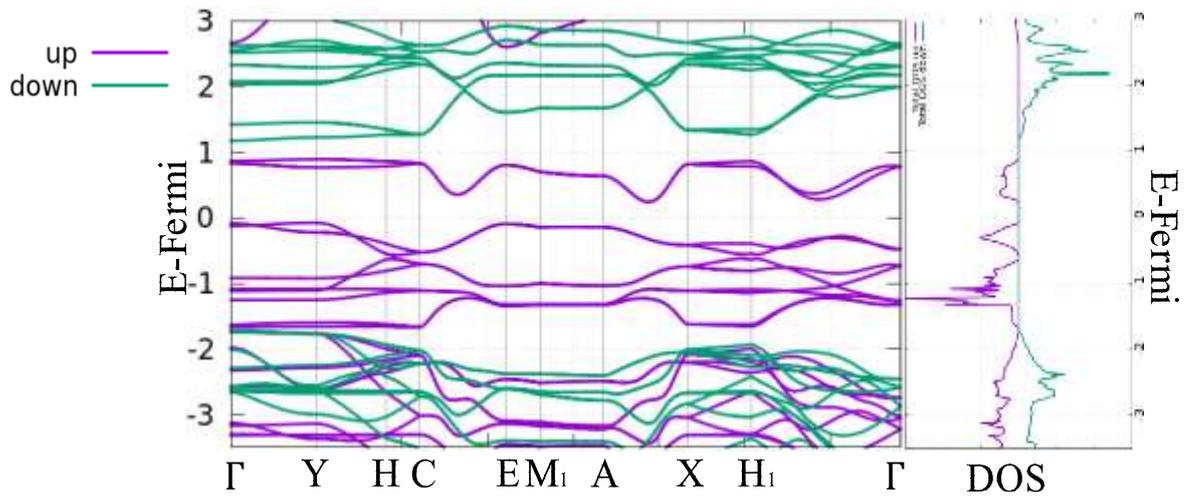
**Ilustración E-11.** Estructura de bandas de la fase hexagonal FM con una brecha prohibida de 0.766eV y una banda de conducción por debajo del nivel de Fermi.

Realizado por: López L., 2023



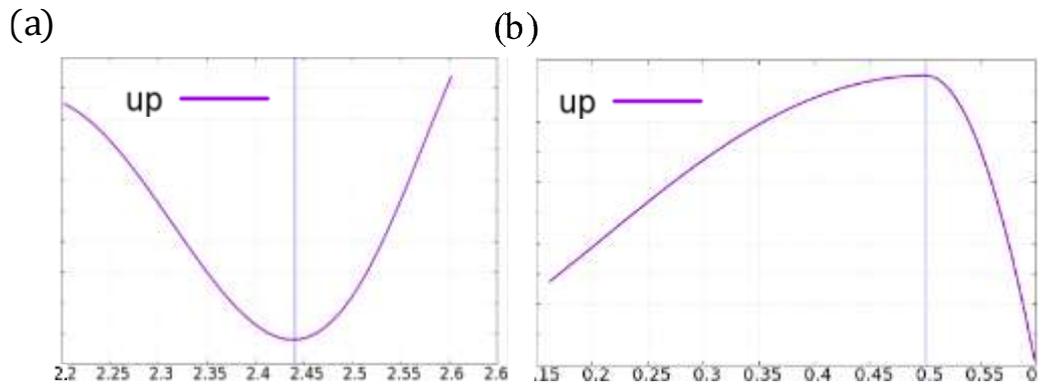
**Ilustración E-12.** Banda prohibida indirecta de la estructura hexagonal con ordenamiento FM, se observa que el máximo de la banda de valencia (abajo) y el mínimo de la banda de conducción (arriba) tienen vectores  $\mathbf{K}$  distintos.

Realizado por: López L., 2023



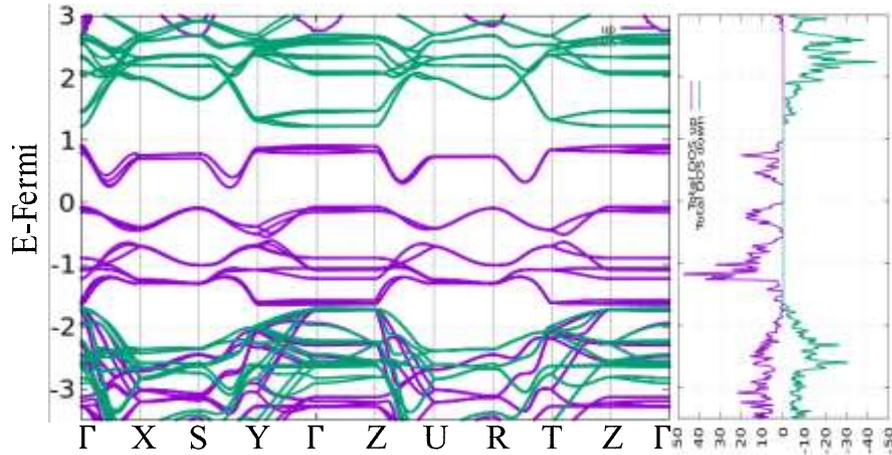
**Ilustración E-13.** Estructura de bandas de la fase monoclínica con ordenamiento FM con una banda prohibida de 0.319eV

Realizado por: López L., 2023



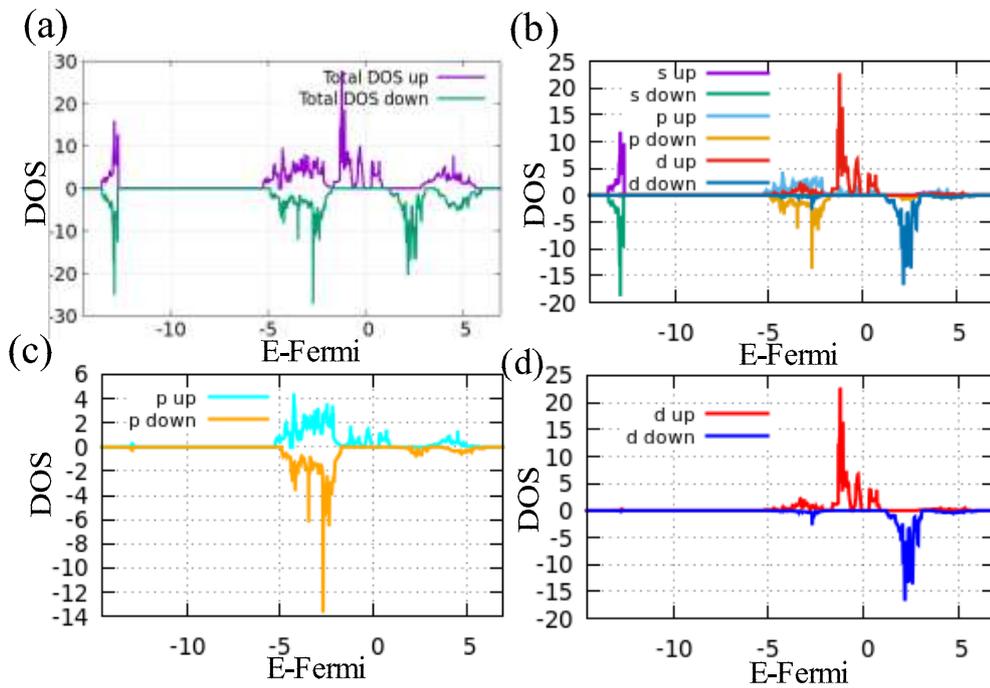
**Ilustración E-14.** a) Mínimo de la banda de conducción y b) máximo de la banda de valencia, se observa que los vectores  $\mathbf{K}$  de los picos de las bandas son diferentes dando lugar a una banda prohibida indirecta de la fase monoclínica con ordenamiento FM de 0.319eV.

Realizado por: López L., 2023



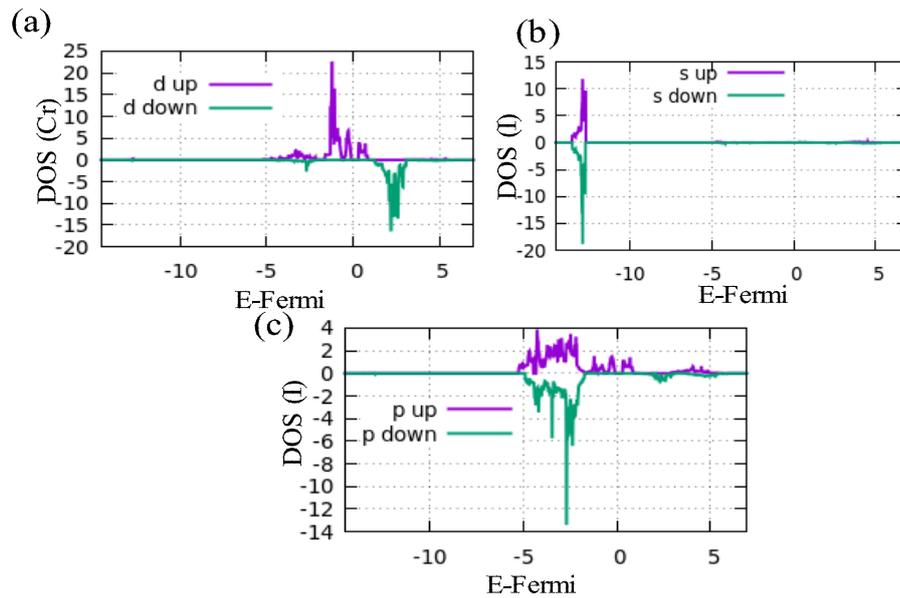
**Ilustración E-15.** Estructura de bandas de la fase ortorrómbica con ordenamiento FM, se observa que este sistema es semiconductor con una banda prohibida indirecta de 0.287eV.  
 Realizado por: López L., 2023.

**ANEXO F: RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE LA DOS EN EL LÍMITE DE LA MONOCAPIA PARA CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.**



**Ilustración F-16.** DOS de la monocapa del CrI<sub>2</sub> con ordenamiento FM, a) muestra la DOS total del sistema 2D, b) la DOS total del sistema superponiendo las contribuciones de los orbitales s, p y d, (c) y (d) las contribuciones de los orbitales p y d, respectivamente, teniendo en (d) una banda prohibida de 0.408eV.

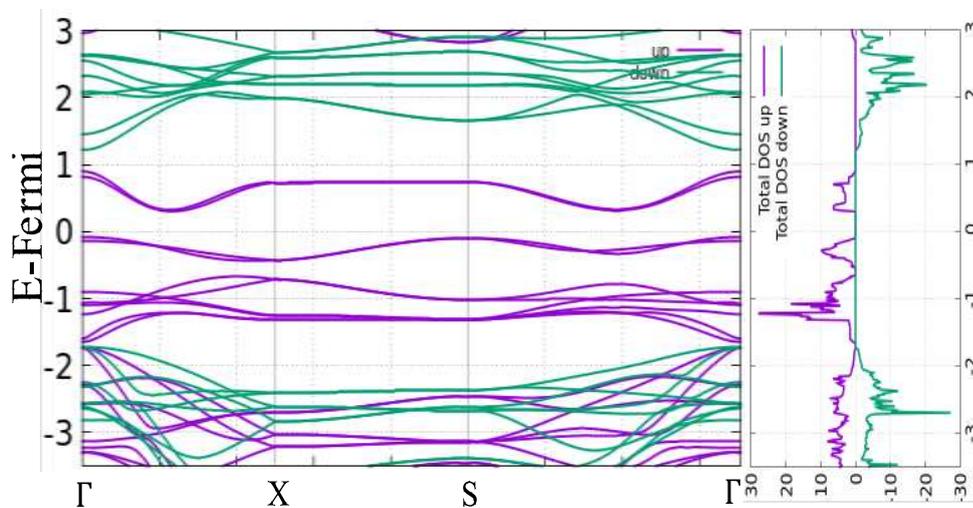
Realizado por: López L., 2023.



**Ilustración F-17.** PDOS de los átomos de Cr e I en el límite a monocapa con ordenamiento FM, a) muestra las contribuciones del orbital d de los átomos de Cr, este orbital es el único que contribuye a la DOS en dicho átomo ya que los orbitales s y p tienen contribuciones casi nulas, (b) y (c) muestran las contribuciones de los orbitales s y p, respectivamente, de los átomos de I, se observa que en los estados por debajo de los -10eV están completamente localizados por los orbitales s de los átomos de I y las contribuciones del orbital p en la banda de valencia son diminutas comparadas con el orbital d de los átomos de Cr descartando una hibridación de los orbitales.

Realizado por: López L., 2023

## ANEXO G: RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS EN EL LÍMITE DE LA MONOCAPA PARA CONFIGURACIONES DE MÁS ALTA ENERGÍA.

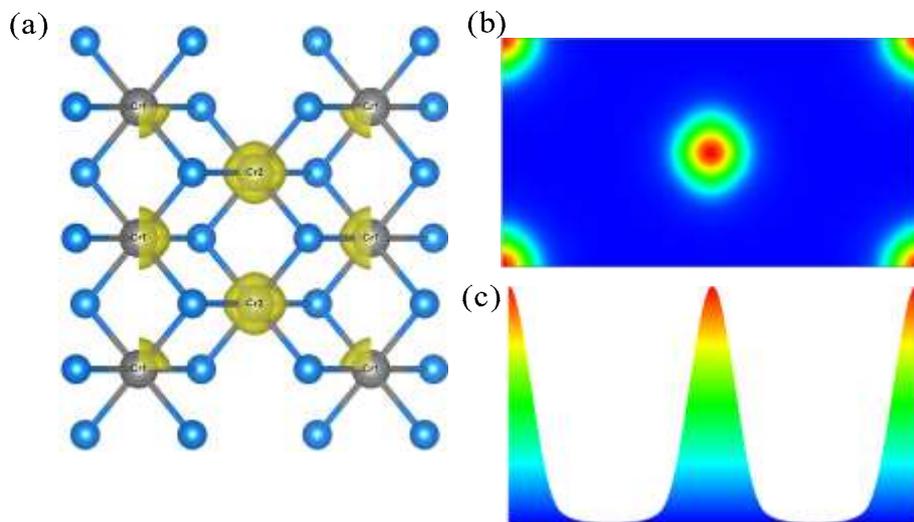


**Ilustración G-18.** Estructura de bandas de la monocapa del CrI<sub>2</sub> con ordenamiento ferromagneto, se observa que la naturaleza del sistema 2D FM es semiconductor

con una banda prohibida de 0.408eV, menor que su contraparte AFM, en la parte derecha se muestra los estados correspondientes a cada banda en la DOS.

Realizado por: López L., 2023

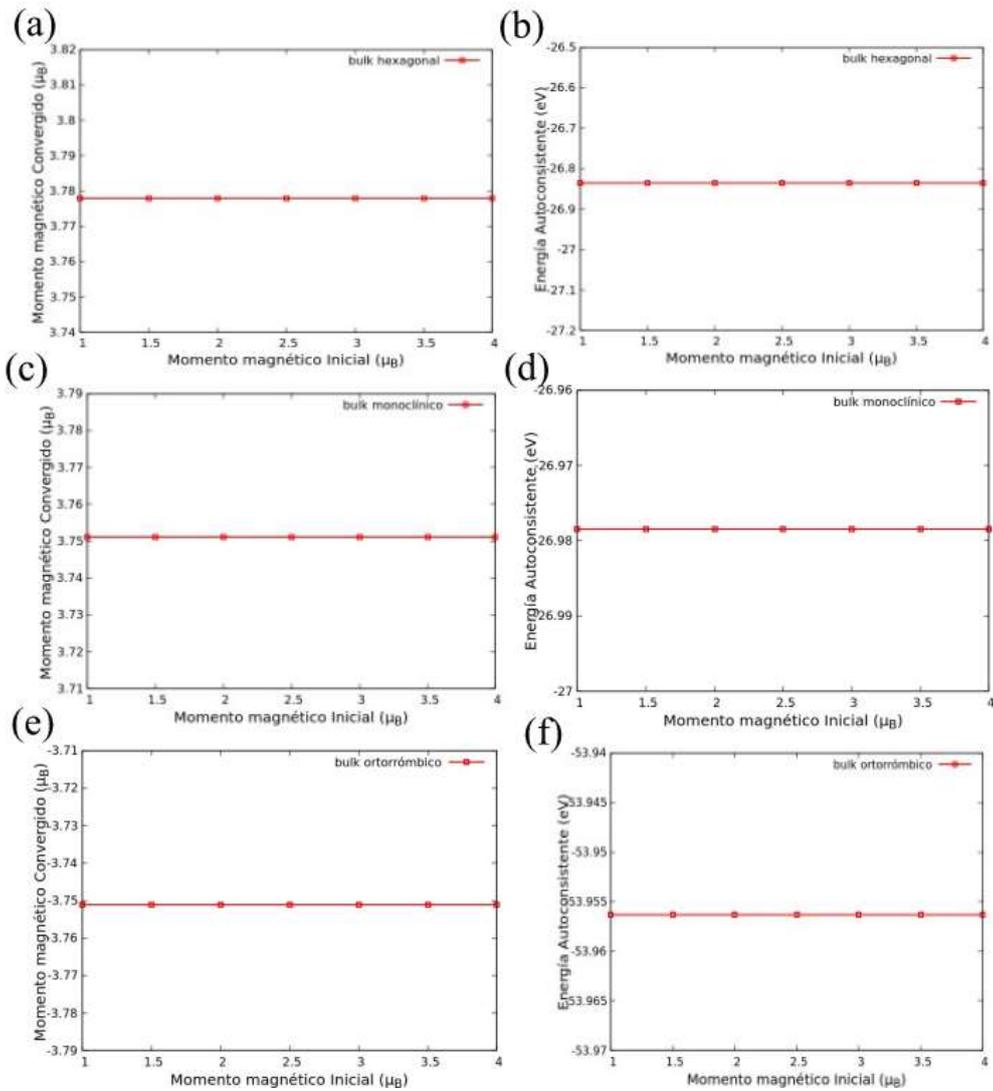
## ANEXO H: ANÁLISIS DE BADER PARA LA MONOCAPA DEL CrI<sub>2</sub> CON ORDENAMIENTO FM.



**Ilustración H-19.** Análisis de Bader del momento magnético encerrado en los átomos de Cr, se observa en 4-47a) una supercelda de 1x2x1 de la monocapa del CrI<sub>2</sub> con ordenamiento FM, donde una densidad de momento magnético (color amarillo) engloba los átomos de Cr. En la figura 4-47b) y 4-47c) se muestra una proyección con vista superior y lateral, respectivamente, de la densidad de momentos magnéticos en el plano con índices de Miller (-1 0 4).

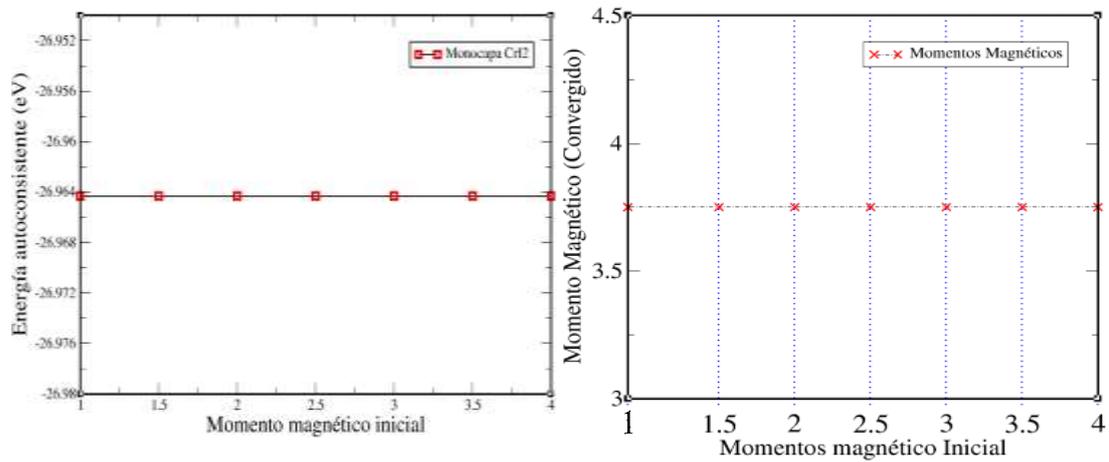
Realizado por: López L., 2023

**ANEXO I: CONVERGENCIA DE MOMENTOS MAGNÉTICOS Y ENERGÍA AUTOCONSISTENTE.**



**Ilustración I-20.** Se muestra la convergencia de los momentos magnéticos y energías autoconsistentes en el bulk del sistema CrI<sub>2</sub> empleando análisis de Mulliken de las estructuras, (a) y (b) hexagonal, (c) y (d) monoclinica, (e) y (f) ortorrómbica, respectivamente. Los valores energéticos autoconsistentes se reflejan en la tabla 4-7, donde la energía está dividida para el número de átomos presentes en la celda unitaria.

Realizado por: López, L., Mejía, J., 2023.



**Ilustración I-21.** Convergencia de los momentos magnéticos y energía de la monocapa del CrI<sub>2</sub> empleando DFT, (a) describe la convergencia de la energía autoconsistente empleando diferentes valores de momentos magnéticos iniciales dando como energía un valor de -26.964352eV, en (b) se muestra la convergencia de los momentos magnéticos a un valor de 3.745 $\mu_B$  en el cálculo autoconsistente dándole valores iniciales de momento magnético de 1 $\mu_B$  hasta 4.0 $\mu_B$ . Cabe recalcar que el valor del momento magnético para un ordenamiento FM o AFM va a ser el mismo pero con dirección opuesta, es decir, 3.745 $\mu_B$  y -3.745 $\mu_B$  para un ordenamiento AFM y 3.745 $\mu_B$  y 3.745 $\mu_B$  para un ordenamiento FM, esto aplica para el bulk y la monocapa.

**Realizado por:** López, L., 2023.



**epoch**

**Dirección de Bibliotecas y  
Recursos del Aprendizaje**

**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y  
DOCUMENTAL**

**REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA**

**Fecha de entrega:** 24 / 01 / 2024

<b>INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)</b>
<b>Nombres – Apellidos:</b> Leonardo Alejandro López Cuenca
<b>INFORMACIÓN INSTITUCIONAL</b>
<b>Facultad:</b> Ciencias
<b>Carrera:</b> Física
<b>Título a optar:</b> Físico
<b>f. Analista de Biblioteca responsable:</b> Ing. Rafael Inty Salto Hidalgo

2269-DBRA-UPT-2023