

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

*MoS₂ eta WS₂ monogeruzen egitura
elektroniko eta magnetikoaren ab-initio
kalkuluak*

Miguel Borinaga Treviño

A. Bergara eta A. Leonardo-k zuzendutako lana

2013ko Ekainaren 20a

Gaien Aurkibidea

Sarrera	3
1 Oinarri Teorikoa	5
1.1 Elektroi independentearen hurbilketa	6
1.2 Dentsitatearen Funtzionalaren Teoria (DFT)	8
1.2.1 Hohenberg-Kohn teoremak	8
1.2.2 Kohn-Sham formulazioa	9
1.2.3 LDA eta GGA hurbilketak.	10
1.2.4 Spin-aren inplementazioa	12
1.3 Pseudopotentzialak	16
1.3.1 Pseudopotentzial erlatibistak	18
1.4 Metodo konputazionala	19
1.4.1 Bloch-en teorema	19
1.4.2 Uhin lauen oinarria	20
1.4.3 Kalkulu prozesua	21
2 MoS_2 eta WS_2 monogeruzen egitura elektronikoa eta magnetikoaren <i>ab-initio</i> kalkuluak	25
2.1 Egituren optimizazioa	25
2.2 Monogeruzen osaketa	26
2.3 Egitura elektronikoa	28
2.3.1 Bolumentik monogeruzara	28
2.3.2 Monogeruzen egitura elektronikoa	30
2.3.3 Monogeruzen magnetizazioa	33
3 Ondorioak	39
Bibliografia	41

Sarrera

Bi dimentsiotako materialetan presente diren propietate elektroniko bereziek betidanik piztu izan dute komunitate zientifikoaren interesa. Idealki atomo bakarreko lodierako materialak diren hauek hasiera batean joku teoriko huts zirela uste bazen ere, A.K. Geim eta K.S. Novoselov-ek kontrakoa frogatu zuten lehenengo aldiz grafenoa sintetizatuz[1]. Grafitoa osatzen duen geruzetako bakoitza den grafenoak guztiz anomaloak diren propietate elektronikoak dauzka, Dirac-en motako sei puntuz besterik ez osatutako Fermi gainazala duelarik. Honen ondorioz, eroapen elektroiak masa gabekoak balira bezala higitzen dira mobilitate elektronikoa areagotuz. Propietate berezi hauetaz baliatuko liratekeen aplikazio teknologiko posibleek[2] material honekiko interesa egun arlo zientifikotik at ere hedatzea eragin du. Grafenoaren sintesiaren errekonozimendu gisa Geim eta Novoselov-ek 2010ean fisikaren Nobel saria lortu zuten.

Hala ere, grafenoa ez da sintetiza daitekeen material bidimentsional bakarra. Grafenoa lortzeko teknika bera erabiliz (banantze mikromekanikoa), Geim eta Novoselov-ek zuzendutako taldeak MoS_2 eta $NbSe_2$ sintetizatzea lortu zuen[3]. Konkretuki, MoS_2 monogeruza erdieroalea izanik transistoreak minimizatzekeo prozesuan silizioaren ordezkari gisa jarduteko hautagaia da. Hala ere, hau egin ahal izateko bere propietate elektronikoak sakonkiago aztertzea komeni da. Gradu amaierako lan honetan material honen egitura elektronikoaren eta magnetikoaren karakterizazio teorikoan aurrerapauso txiki bat egitea izan dugu helburu. Horrez gain, WS_2 materiala ere era berean landu da, tungsteno atomoa pisutsuagoa izatean, spin-orbita elkarrekintzaren eragina nabariagoa izatea espero baita.

Modu honetan, lan hau hiru atal nagusitan banatzen da. Lehenengoa teoriari dagokio, *DFT* (Dentsitatearen Funtzionalaren Teoria) inplementatzeko oinarri teorikoa landu delarik. Magnetizazioa aztertzekeo ezinbestekoa den espina inplementatzeko modua ere aztertu da, eta baita egin beharreko hurbilketen eta pseudopotentzialen metodoaren azalpen bat eman ere. Bigarren atalean *QuantumEspresso* kodea erabiliz burututako ab-initio kalkuluen deskripzio eta emaitzak aurkeztu dira, azkenei dagokien interpretazioa eginez. Bertan MoS_2 -n bolumenetik monogeruzara pasatzeak egitura elektronikoan duen eragina aztertu da, ondoren MoS_2 eta WS_2 monogeruzen banda egitura eta magnetizazioan analisi sakonagoa eginez. Azkenengo atalean ateratako ondorioak idatzi dira, etorkizunerako lanetarako atek zabalduz.

Kapitulua 1

Oinarri Teorikoa

Orokorrean materia elkarrekiten duten atomoz osaturik dagoela esan daiteke. Hau egoe-ra gaseosoan egon daiteke, bertan atomoak bakarrik edota bilduta ager daitezkeelarik (molekulatan adibidez); edo kondentsaturik ager daiteke, ordena konkretu bat jarraitu gabe (likidoak eta solido amorfoak) edo ordenatuki solido kristalinoak, gainazalak, kableak eta abar sortuz.

Edozein konfigurazio izanda, eskala honetan erabili beharreko formalismo egokia Schrödinger-en ekuazioarena da. Kristaletan, osagai horiek nukleo atomikoek eta parte hartzen ez duten barne geruzetako elektroiek osaturiko ioiak izan ohi dira, alde batetik, eta balentzia geruzetako elektroiak bestetik. N elektroiez eta M ioiez osatutako solido batentzat:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.1)$$

Honela lortutako $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ autofuntzioak elektroien eta ioien posizioen informazio osoa du barnean, eta ondorioz, solidoaren egiturari buruzkoa ere. Solidoan indarrean dagoen Hamiltondarra, kasu ez-erlatibistan, honakoa da¹:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j^M m_j \nabla_j^2 - \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1.3)$$

$$= T_e + T_I + V_{e,I} + V_{e,e} + V_{I,I}. \quad (1.4)$$

Ikus daitekeenez, $3(N+M)$ askatasun graduko ekuazio diferentzial sistema daukagu esku

¹Hemen eta lan guztian zehar, $\hbar = e = m_e = 1$

artean, ekuazioak akoplaturik agertzen zaizkigularik $V_{e,I}$, $V_{e,e}$ eta $V_{I,I}$ ekarpen Coulomb-darren ondorioz. Gauzak horrela, soluzioa sistema makroskopikoetarako ($N, M \sim 10^{23}$) analitikoa ez izateaz gain, numerikoki ere askaezina da.

Akoplamendu horiek kendu eta soluzioak erraztekoan lehenengo hurbilketa Born-Oppenheimer delakoa daukagu. Honen arabera, ioien eta elektroien masa ezberdintasuna dela eta², solido batean elektroien abiadurak ioienak baino askoz ere haundiagoak izatean³, elektroiek ioiak finko ikusten dituzte. Beste modu batera esanda, elektroiak berehala ohitzen dira ioien posizioetara. Ondorioz, uhin funtzioa bitan bana daiteke: alde batetik elektroien askatasun graduak biltzen dituen eta bestetik ioiena.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (1.5)$$

Gure helburua solido baten egitura elektronikoaren analisisa egitea denez, hasiera batean horiei loturiko uhin funtzioak lortzekotan gordeko ditugu indarrak. Sare ionikoaren bibrazioek egitura elektronikoan lehenengo hurbilketan daukaten eragin arbuigarria dela eta, $V_{e,I}$ -n agertzen diren R_j ezberdinak elektroien uhin funtzioaren parametro gisa har daitezke. Horrela, ondorengo askatuz solidoaren konfigurazio elektronikoa lortzeaz gain, oinarrizko egoeraren ($T = 0$) ioien oreka posizioak lor daitezke parametro horien menpe energia minimizatuz gero (metodo bariazionala):

$$H_e\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_e\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (1.6)$$

$$H_e = T_e + V_{e,e} + V_{e,I} \quad (1.7)$$

Elektroien eta sare kristalinoaren problemak banandu baditugu ere, oraindik $V_{e,e}$ elektroiei elkarrekintzak sortutako akoplamendua daukagu, $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ eragilearen ondorioz. Honen tratamenduak ezberdintzen ditu ebazpenerako erabilitako metodoak.

1.1 Elektroiei independentearen hurbilketa

Aurreko ataleko (1.6) eta (1.7) ekuaziotako elektroien Hamiltondarrean agertzen den arazorik handiena elektroiei bakoitzaren ekarpenaren banaezintasuna da $V_{e,e}$ -ren ondorioz. Elektroien Hamiltondarra banakakoen batura bezala jarritz gero problema asko erraztuko litzateke. Horretarako, elektroiei bakoitzak jasandako besteen eragina lehenengoaren koordenatuen menpe soilik idazten hurbiltzen da.

² $m_j \sim 10^3$ elektroien masaren unitateetan

³Kristal harmonikoen teoria klasikoak 10^8 cm/s-ko ordenako abiadurak auresaten ditu elektroientzat eta 10^5 cm/s-koak ioientzat.

$$V_{e,e}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i^N V_e(\mathbf{r}_i). \quad (1.8)$$

Hau (1.7) ekuazioan sartuz,

$$H_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i^N H'(\mathbf{r}_i) \quad (1.9)$$

$$H'(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + V_e(\mathbf{r}_i) \quad (1.10)$$

$$= T(\mathbf{r}_i) + V(\mathbf{r}_i) \quad (1.11)$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} + V_e(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Schrödinger-en ekuazioan (1.9) sartuz eta uhin funtzioari antisimetrikotasuna exigituz,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

$$H' \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Horrela lortzen da hain ezaguna den orbital kontzeptua, kasu honetan $\phi_i(\mathbf{r})$ moduan izendatu ditugunak. Ikusi dugunez, elektroi independente bakoitzaren ekuazioa berdina izanik kasu guztietan, $3N$ ekuazio ebatzi behar izatetik ekuazio bakarra (1.14) ebatzi behar izatera pasatzen da solidoaren egitura elektronikoa ebazteko.

Honek kalkulua errazteko bidea topatzen badu ere, elektroi-elektroi elkarrekintzan hurbilketak egin beharrak (Hartree-Fock hurbilketa ezaguna adibidez) beharrezkoa izango dugun zehaztasuna galtzea dakar. Hortaz, gorputz-anitzeko elkarrekintza zehazki (behintzat formalki bada ere) kontuan izango duen metodo baten beharra daukagu.

1.2 Dentsitatearen Funtzionalaren Teoria (DFT)

Gaur egun egoera solidoaren fisikan eta fisika eta kimika molekularrean hain erabilia den tresna hau 60. hamarkadan formulatu zuten Kohn, Hohenberg eta Sham-ek[4]. Hala ere, konputazio metodoak eta potentzia hau aplikatzeko bezain bestekoak izan arte ez zuen arrakastarik izan.

Formalismo honetan dugun abiapuntu eta funtsezko gaia dentsitate elektronikoa dugu:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \psi | \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \\ &= N \int (\dots) \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Hemendik gorago laburbildutakora eramaten gaituztenak alde batetik Hohenberg eta Kohn-en teoremak dira eta, ondoren, Kohn eta Sham-ek garatutako metodoa hauek kontutan hartuz.

1.2.1 Hohenberg-Kohn teoremak

Hohenberg eta Kohn-ek 1964an ondorengo teoremak eta euren lotutako korolararioak frogatu zituzten[4][6]:

- **1. Teorema:** Elkarrekiten duten partikula multzo bat $V_{ext}(\mathbf{r})$ kanpo potentzial baten menpe egonik, potentzial hau erabat determinatuta dago oinarrizko egoeraren $n_0(\mathbf{r})$ dentsitatearekin, konstante bat izan ezik.
- **1. Kolorarioa:** Oinarrizko egoeraren dentsitatearen eta potentzialaren erlazio biunibokoa dela eta, Hamiltondarra konstante bat izan ezik guztiz determinatuta daukagunez, sistemaren egoera guztiak zehazki ebatzirik daukagu (kitzikatuak barne). Ondorioz, oinarrizko egoeraren dentsitate honen bidez sistemaren propietate elektronikoko guztiak determina daitezke.
- **2. Teorema:** $E[n]$ energia totala dentsitatearen funtzional unibertsal gisa defini daiteke, oinarrizko egoeraren energia eta dentsitatea funtzional hau dentsitatearekiko minimizatuz lortu daitekeelarik.

$$E[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext} n(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

- **2. Kolorarioa:** $E[n]$ funtzionalak guztiz determinatzen ditu bai oinarrizko energia eta baita dentsitatea ere.

Guri dagokigun kasuan $V_{ext}(\mathbf{r})$ gisa jarduten duena (1.7) elektroiaren Hamiltondarraren $V_{e,I}(\mathbf{r})$ potentzial ionikoa da (elektroi guztieratako batzen dena), gainontzeko gaiak elektroi multzoaren ekarpenak dira eta.

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_j^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \quad (1.17)$$

1.2.2 Kohn-Sham formulazioa

DFT implementatzeko helburuarekin, Kohn eta Sham-ek[5] sistemaren interpretazioari buelta bat eman zioten. Interpretazio honetan, elkarrekiten duten elektroiaren sistema elektroi independenteen sistema batez ordezkatzen da, honek oinarritzko egoeran izango lukeen dentsitatea jatorrizko sistemaren berdina izango delarik. Ansatz honetan oinarritutako sisteman,

$$H = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{KS}(\mathbf{r}_i) = \sum_i H_{KS}(\mathbf{r}_i) \quad (1.18)$$

$$H_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.19)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N_s} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.20)$$

Uhin funtzio totala (1.13)-ko Slater-en determinantearen bitartez eraikitzen da. (1.20) definizioa 2 faktorea orbital bakoitzean spinaren ondorioz bi elektroi sartzen direlako da, eta N_s -k orbital bete kopurua adierazten du.

1.2.1 ataleko bigarren teoreman oinarrituz, elkarrekiten duten elektroiaren energiaren funtzionala honela idatz dezakegu:

$$F[n] = T_{KS}[n] + \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{r} + E_{XC}[n] \quad (1.21)$$

Bertan ageri den E_{XC} gaiak Hartree-ren gaiak kontuan hartzen ez duen elkartruke energia (Exchange energy) eta partikula guztien arteko korrelazio efektuen energia ekarpena biltzen du (Correlation energy).

Energia osoa, (1.16) ekuazioan oinarrituz:

$$E_{elk}[n] = T_{KS}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext} n(\mathbf{r}) + \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n]. \quad (1.22)$$

Metodo bariazionala aplikatuz, sistemaren energia minimizatu daiteke partikula kopurua konstante mantenduz.

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left(E_{elk}[n] - \mu_{elk} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right) = 0 \quad (1.23)$$

Hortaz,

$$\mu_{elk} = \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext} + \int d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.24)$$

Bestalde, elektroien independenteen sistemaren energia:

$$E_{ind} = T_{KS} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{KS} \quad (1.25)$$

Aurreko moduan minimizatuz:

$$\mu_{ind} = \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS} \quad (1.26)$$

$\mu_{ind} = \mu_{elk}$ eginez, V_{KS} -ren forma determina daiteke:

$$V_{KS} = V_{ext} + \int d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.27)$$

Modu honetan, $E_{XC}[n]$ -ren forma funtzional unibertatsala ezaguna balitz, sistema zehazki ebaztea posible izango litzateke. Hala ere, hau ezinezkoa izatean, hurbilketak egitea beharrezkoa da. $E_{XC}[n]$ funtzional asko proposatu izan dira urteetan zehar, bakoitza bere onura eta patologiek. $E_{XC}[n]$ -ri buruzko oinarri teorikoak garatzea lan honen helburretatik kanpo dagoenez gero, laburki azalduko ditugu erabilitako bi funtzionalak.

1.2.3 LDA eta GGA hurbilketak.

Zalantza gabe E_{XC} -ren hurbilketarik ospetsuena, energiaren ekarpen hau puntu bakoitzeko dentsitatearen funtzional dela suposatzen duen LDA izenekoa da, ingelesezko Local Density Approximation hitzen akronimoa, hain zuzen.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.28)$$

$\epsilon_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]$ gaiaren HEG goi hizkia Homogeneous Electron Gas-etik dator. Izan ere, solido gehienetan elektroiek gas homogeneo baten oso gertuko portaera dute. Ondorioz, solidoaren E_{XC} gaiak HEG-arenaren forma funtzional berdina izango duela suposa daiteke. Are gehiago, suposizio honek indarra hartzen du emaitza analitikoak lortzen baita bai dentsitate altuko eta baita bariazio gutxiko dentsitateetako limiteetan.

Orokorrean ondorengo eran parametrizatzen da[13]:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{HEG}[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{HEG}[n(\mathbf{r})] \quad (1.29)$$

$$\epsilon_x^{HEG}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \quad (1.30)$$

Korrelazio gaia, ordea, dentsitate altuetarako eta baxuetarako parametriza badaiteke ere, tarteko dentsitateetarako Monte Carlo metodoko simulazioetara jo beharra daukagu[7]. Gaur egun, dentsitate ezberdinetarako korrelazio gaia tabulatuta dago eskuragarri daukagun literaturan⁴. Euren zehaztasuna bermatzeko ezinbestekoa da simulazioek goian aipatutako bi limiteetan dagozkien parametrizazioekin bat egitea:

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{HEG}[n(\mathbf{r})] &= A \ln(r_s) + B + r_s (C \ln(r_s) + D) && \text{Dentsitate altuko limitea} \\ \epsilon_c^{HEG}[n(\mathbf{r})] &= \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots \right) && \text{Dentsitate baxuko limitea} \end{aligned} \quad (1.31)$$

Egindako hurbilketa dela eta, argi dago HEG-tik gertu dauden sistematan lortutako emaitzak askoz hobeak izango direla ez-homogeneotasun altuko sistematan baino, atomo isolatuak kasu. Egindako hurbilketa sinple edo bortitzegia dirudien arren, printzipioz espero baino emaitza hobeak ematen ditu. Hala ere, baditu ezagunak diren, eta zorionez generalak diren errore batzuk. Aipagarriena lotura energiaren gainestimazioa da, horrek lotura luzera behar baino txikiagoak inplikatu.

LDA-ren emaitza onak aprobetxatuz, $n(\mathbf{r})$ -k izan ditzakeen inhomogeneotasunak kon-tuan hartzeko gai ez lokalen bidezko zuzenketak egiten dira. Horrela sortzen da GGA hurbilketa semilokala, Generalized Gradient Approximation izenekoa, LDA-n oinarritua baina dentsitatearen gradientearen korrekzio bat sartuta daukana.

⁴Gure kasuan, Perdew-Zunger[9, 10]-LDA izan da erabilitakoa.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]. \quad (1.32)$$

Gure kasuan erabiliak izan diren GGA motako E_{XC} guztiak PBE parametrizaziokoak izan dira[8]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = E_x^{GGA}[n] + E_c^{GGA}[n]. \quad (1.33)$$

Exchange gaiari dagokionez

$$E_x^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}[n(\mathbf{r})] F_x(s) \quad (1.34)$$

non ϵ_x^{heg} LDA-n erabilitakoa den eta $F_x(s) = 1 + 0.804(1 - [1 + 0.273s^2]^{-1})$ funtzioak gradientearen gaia sartzten duen $s = 0.1616|\nabla n|/n^{4/3}$ dimentsio bariko parametroaren bitartez. Ikus daiteke gradientea zerora eramanez LDA berreskuratzen dela, behar bezala.

Korrelazio gaia beste modu honetara eraikitzen da, $t = 0.9669|\nabla n|/n^{3/2}$ dimentsio gabeko parametroa izanik,

$$E_c^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (\epsilon_c^{hom}[n(\mathbf{r})] + F_c[n(\mathbf{r}), t]). \quad (1.35)$$

$F_c[n(\mathbf{r}), t]$ funtzioa limite analitiko konkretu batzuk betetzeko eraikitzen da[8, 11, 12].

1.2.4 Spin-aren implementazioa

Orain arte ikusitako formulazio guztian zehar ez dugu elektroien spinari buruzko aipamenik egin, energian elektroien up-down egoerak endakaturik agertu zaizkigu eta. Horrela, spinak orbital bakoitzeko bi elektroien sartzeko aukera eman digu.

Hala ere, aztertuko dugun sistematzen ezinbestekoa izango dugu aztertutako elektroien egoeren spin-polarizazioa ezaguna izatea. Ondorioz, DFT barnean spinari loturiko formulazio aldaketa bat beharrezkoa da. Hau kontuan hartzen duena da Spin Density Functional Theory izenekoa, aurrez azaldutako DFT-aren orokorpena dena.

Elektroien spinak $\frac{1}{2}$ balio duenez gero, bere spin egoeraren adierazpen orokorra ondorengo da:

$$|\chi\rangle = c^+(\mathbf{r})|+\rangle + c^-(\mathbf{r})|-\rangle. \quad (1.36)$$

(1.36) ekuazioko $|+\rangle$ eta $|-\rangle$ egoerak arbitrarioki aukeratutako norabide batetako (orokorrean OZ ardatza) plus eta minus spin egoerak adierazten dituzte, $c^+(\mathbf{r})$ eta $c^-(\mathbf{r})$ egoeren koefizienteak direlarik. Spin egoeraren adierazpena ezaguna izanik erraza da spinore gisa adieraztea $|+\rangle$ $|-\rangle$ oinarrian.

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} \langle + | \chi \rangle \\ \langle - | \chi \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c^+(\mathbf{r}) \\ c^-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.37)$$

Horrela, eragileak 2×2 -ko matrizeen bitartez errepresentatu beharra daukagu ⁵. Eragile arbitrario batendako:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \langle + | A | + \rangle & \langle - | A | + \rangle \\ \langle + | A | - \rangle & \langle - | A | - \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^{++}(\mathbf{r}) & A^{-+}(\mathbf{r}) \\ A^{+-}(\mathbf{r}) & A^{--}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.38)$$

Orokorrean 4 zenbaki konplexu beharrezkoak badira ere, behagarrietarako, euren matrizeak hermitikoak izanik, 4 zenbaki erreal beharko ditugu soilik.

Hamiltondarra ere, behagarria izanik, (1.38) erako matrizea da. Ondorioz, autofuntzioak spinoreak izango dira ere:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi^+(\mathbf{r}) \\ \psi^-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.39)$$

DFT-n lortu dugun partikula bakarreko Hamiltondarra diagonal da spinaren oinarri berri honetan eta endakaturia gainera, 1.2.4 sekzio hasieran azaldu dugun bezala. Hamiltondar honi, adibidez, OZ norabideko eremu magnetiko uniforme baten gaia gehitzen badiogu:

$$V_B = \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} = s_z B_0. \quad (1.40)$$

$$\mathbf{v}_B = \begin{pmatrix} B_0 & 0 \\ 0 & -B_0 \end{pmatrix}. \quad (1.41)$$

Argi ikusten da solido osoan zehar spinak eremuaren norabidean lerratuko direla energetikoki aldekoa baita. Elektroi uhin funtzioari dagokionez,

$$|\phi_i\rangle = \begin{pmatrix} \phi_i^+(\mathbf{r}) \\ \phi_i^-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \phi_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} c_i^+ \\ c_i^- \end{pmatrix}, \quad (1.42)$$

⁵Matrizeak adierazteko hemendik aurrera letra lodiak erabiliko ditugu

nabariena spin-egoeraren uniformetasun espaziala da.

(1.42)-eko baldintza betetzen dutenak spin kolineal-dun sistemak dira. Kasu honetan, spin egoera diagonalizaturik egonik, bietako bakoitzeko uhin funtzioekin DFT formulazioa erabili eta sistema ebatzi daiteke.

Bestalde, Hamiltondarrean espazio eta spin egoeraren menpeko gaiak daudenean, printzipioz, spin egoera espazioan zehar aldatuko da, sistema spinean ez kolineala bihurtuz. Sistema gehienetan ez kolinealtasun hauek arbuiaagarriak izaten dira horiek behartzen dituzten kanpo eremuen ausentzian. Hala ere, efektu erlatibistak nabariak izan daitezkeen kasuetan (spin orbita gaia arbuiaezina denean, adibidez), kanpo eremurik gabe spin egoeren menpekotasun espaziala ager daiteke. Hamiltondarra spin oinarrian ez-diagonala eta puntuaren menpekota izatean, gai gurutzatuak kontuan hartuko dituen formulazio berri baten beharra daukagu, eta horixe da hain zuzen Spin Density Functional Theory-k egiten duena.

Hau egiteko modurik errazena spin-egoera gurutzatuen uhin funtzioen arteko elkarrekintza ondorengo Kohn-Sham Hamiltondarraren V_{XC} barnean sartzea da:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H([n]; \mathbf{r}) + V_{xc}([n_+, n_-]; \mathbf{r}) \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1.43)$$

Bertan, σ -k + edo - balioak hartuko ditu eta, ondorioz, askatuz elektroi independenteen uhin funtzioen spinorearen bi osagaiak lortuko ditugu, osagaiaren uhin funtzio osoa lortzeko lehen bezala Slater-en determinantea eraikiko dugularik.

$$\psi^\sigma(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^\sigma(\mathbf{r}_1) & \phi_1^\sigma(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1^\sigma(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2^\sigma(\mathbf{r}_1) & \phi_2^\sigma(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2^\sigma(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_N^\sigma(\mathbf{r}_1) & \phi_N^\sigma(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N^\sigma(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.44)$$

Dentsitatea, ondorioz:

$$\begin{aligned} n^\sigma(\mathbf{r}) &= \sum_i \theta(\mu - \epsilon_i^\sigma) |\phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 \\ n(\mathbf{r}) &= n^+(\mathbf{r}) + n^-(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.45)$$

μ potentzial kimikoa oinarritzko egoeran sistemako energia altueneko elektroien energia izango da, eta ondorengo exigituz lortzen da:

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N \quad (1.46)$$

Behin solidoko elektroien *spinor*-a ezaguna izanik, ezaugarri elektronikoez gain magnetizazioa ere kalkulatzeko gai izango gara spinaren itxarotako balioa kalkulatzuz. Hau posible izango da bai elektroien guztien uhin funtziorako eta baita banakako KS uhin funtzioetarako ere ⁶.

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \langle \psi | \sigma | \psi \rangle \\ \langle \sigma \rangle_i &= \langle \phi_i | \sigma | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (1.47)$$

Kalkulu hauek posible izateko $V_{xc}([n_+, n_-]; \mathbf{r})$ eraikitzea beharrezkoa da. Gure kalkuluetan erabilitako hurbilketa LSDA da, S letra spinetik datorkiolarik. Lehen azaldutako LDA-n bezala, sistema HEG bezala tratatzen da, kasu honetan spina kontuan izanik.

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\pm}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{HEG} [n^{\pm}(\mathbf{r})], \quad (1.48)$$

Hurbilketa lokala izanik, puntu bakoitzean spinaren oinarri bat aukeratzeak, non dentsitate matrizea diagonal den, ez du eraginik ondoko puntuetan. Ondorioz, hurbilketa berdin aplikatzen da sistema kolineal eta ez kolinealendako. Hala ere, spin egoeraren oinarria puntu egoeraren menpekoa izanik, spin konfigurazioa ez-kolineala izango da sistema hala bada. Hau ikusteko, dentsitate matrizearen forma ikustea komeni da:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} n(\mathbf{r}) + m_z(\mathbf{r}) & m_x(\mathbf{r}) - im_y(\mathbf{r}) \\ m_x(\mathbf{r}) + im_y(\mathbf{r}) & n(\mathbf{r}) - m_z(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (n(\mathbf{r}) \cdot \mathbb{I} + \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}). \quad (1.49)$$

Non $n(\mathbf{r})$ (1.45)-ko dentsitate totala daukagun eta

$$m_j(\mathbf{r}) = \sum_i^N \langle \phi_i | \sigma_j | \phi_i \rangle \quad (j = x, y, z) \quad (1.50)$$

magnetizazioaren itxarotako balioaren osagaiak diren.

(1.49) ekuazioan definitutako dentsitate matrizea diagonalizatuz:

⁶Aurrerantzean *Pauliren matrizeak* erabiliko ditugu spin egoerak adierazteko:
 $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ and $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

$$\mathbf{n}'(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} n_+(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & n_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.51)$$

n^+ eta n^- autobalioak dira E_{XC} barnean sartuko direnak:

$$n_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (n(\mathbf{r}) \pm |\mathbf{m}(\mathbf{r})|) = \frac{1}{2} \left(n(\mathbf{r}) \pm \sqrt{m_x^2(\mathbf{r}) + m_y^2(\mathbf{r}) + m_z^2(\mathbf{r})} \right). \quad (1.52)$$

Honi esker, puntu bakoitzerako definituta dagoen sistema kolineala lortu dugu, puntu bakoitzaren spin egoera gorde dezakegarik sistema osoa ez kolineala baita. Horrela, (1.43) ekuazioa ebaztea besterik ez zaigu falta.

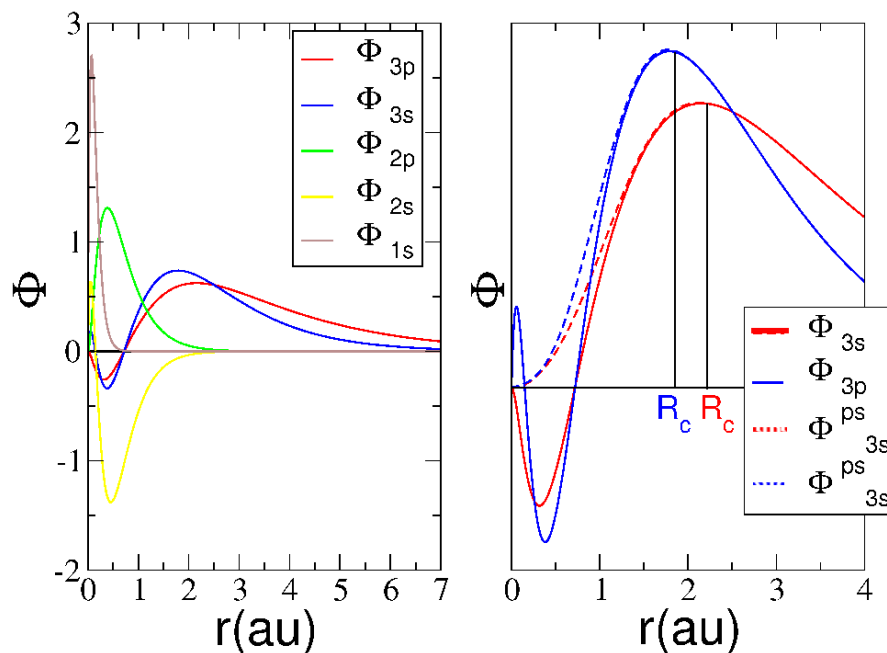
1.3 Pseudopotentzialak

Atal honetan hasiera-hasieratik atomoetako balentzia elektroiek eta barneko geruzetakoak banandu egin ditugu. Horrela, balentzia elektroiek jasandako V_{ext} kanpo potentziala nukleoek eta barneko geruzetako elektroiek sorturiko potentzial ionikoa dela esanez egin dugu aurrera. Printzipioz hurbilketa ona dirudien arren, modu honetan balentzia elektroiek barne geruzetakoekin duten elkarrekintzaren zati garrantzitsu bat arbuiatzen ari gara.

Honaino azaldutakoarekin analogia eginez, nukleoak eta barne elektroiek ioi trinko bat osatzen dutela suposatzean kanpo elektroiek barnekoekin elkarrekitean agertzen den E_{XC} gaia arbuiatzen ari gara oso osorik. Gainera, E_H ekarpenaren hurbilketa nahiko trakets bat egiten ari gara barne elektroiek ioiaren zentruan lokalizaturik daudela suposatzean. Izan ere, barne elektroiek balentziakoak baino lokalizatuago badaude ere, hurbilketa hori gehiegizkoa da gehienetan. Balentzia elektroiek barne elektroiekin elkarrekitean agertzen diren ekarpen hauek inplementatzeko erabiltzen dira pseudopotentzialak.

Elementu baten pseudopotentziala sortzeko, lehenik eta behin atomo isolatuaren konfigurazio elektronikoa kalkulatu da elektroie guztien uhin funtzioa lortuz. Kalkulo zehatza egitea ezinezkoa denez (H atomoa ez bada behintzat), KS metodoa erabiliz ebazten da beharrezko E_{XC} -ren hurbilketa eginez. Behin uhin funtzio hauek ezagunak direnean, balentzia elektroiek izango direnak aukeratu ditugu. 1.1 irudian ikusten den bezala, Si atomorako 3s eta 3p orbitalak, nukleotik urrunago egotean eta dentsiterik haundiena Silizioaren lotura luzeran inguruan eta kanpo izanik, balentzia elektroie gisa har ditzakegu.

Ikus daitekeenez, orbitalak zenbat eta kanporagokoak izan, oszilazio gehiago egiten dituzte nukleotik gertu orbitalen arteko ortonormaltasuna dela eta. Oszilazio hauek hain



Irudia 1.1: (Ezk.) Si-ren KS uhin funtzioak: $\phi_{1s}(r)$, $\phi_{2s}(r)$, $\phi_{2p}(r)$, $\phi_{3s}(r)$ eta $\phi_{3p}(r)$ r nukleotik neurtutako distantzia da. (Esk.) Balentzia elektroien KS eta pseudo-uhin funtzioak $\phi_{3s}(r)$, $\phi_{3p}(r)$, $\phi_{3s}^{ps}(r)$ eta $\phi_{3p}^{ps}(r)$ Lerro etenek pseudo-uhin funtzioei dagozkie. R_c -k *cutoff* erradioa adierazten du.

lokalak izanik, konputatzeko askoz garestiagoak dira ⁷. Hortaz, nukleotik gertu dagoen uhin funtzioaren atalaren eragina gure solidoan arbuigarria izango dela suposatuz, oszilazio horiek kendu eta funtzio leun batez ordezkaturiko ditugu 1.1-eko eskuineko irudian bezala, R_c ebakidura erradio batetik aurrera KS uhin funtzioarekin bat eginez.

Behin balentzia elektroien pseudo-uhin funtzioak dauzkagula,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i^{ps}(\mathbf{r})\right)\phi_i^{ps}(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i^{ps}(\mathbf{r}). \quad (1.53)$$

ebatziz $V_i^{ps}(\mathbf{r})$ lortuko dugu $i = 3s, 3p$ kanal bakoitzerako. Pseudopotentzial hori izango da V_{ext} gisa erabiliko duguna. Uhin funtzioak atomoko elektroien guztiak kontuan hartuta eraikiak izan direnez, barne elektroien eragina kontuan hartuta izango dute ere pseudopotentzialek.

⁷Uhin lauen oinarri bat erabiliz uhin lau kopuru haundiagoa erabili behar da uhin funtzioa deskribatzeko, horrek dakarren konputazio denbora eta memoria beharraren igoerarekin

1.3.1 Pseudopotenzial erlatibistak

Erabiltzen ari garen unitate naturaletan, atomo bateko elektroi baten abiadura tipikoak $v \sim Z$ dira, $c = \alpha = 137$ den bitartean. Hortaz, elementu arinetan efektu erlatibistak arbuia badaitezke ere, hauek nabariagoak izango dira Z haunditu ahala. Adibidez, $Z = 80$ kasuan, Bohr-en erradioa %23 batean txikitzen da balio ez erlatibistarekiko. Horrelako kasuetan Schrödinger-en ekuazioa beharrez, Dirac-ena aplikatzea litzateke egokiena. Hala ere, 4 osagaieko Dirac-en spinor-ekin aritzea neketsua izanik, badago modua Darwin eta Spin-orbit gaiak sartu eta Schrödinger-en moduko ekuazio baten bidez emaitzak era egokian lehen erabilitako spinor-ak aldatu gabe.

Atomo baten pseudopotenziala eraikitzeko, potentziala zentrala izanik Dirac-en ekuazio erradialak erabil daitezke[15], lau osagaieko spinor-ak bitan banatuz.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}) \\ \Phi_2(\mathbf{r}) \\ \Phi_3(\mathbf{r}) \\ \Phi_4(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi_L(\mathbf{r}) \\ \Phi_S(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} G(r)Y_{l,s=1/2}^{j,m_j}(\Omega') \\ iF(r)Y_{l',s=1/2}^{j,m_j}(\Omega') \end{pmatrix}. \quad (1.54)$$

Horrela, $G(\mathbf{r})$ eta $F(\mathbf{r})$ osagai haundiak eta txikiak hurrenez hurren, ondoko akoplaturiko ekuazioak betetzen dituzte[14]:

$$\frac{dF_{nj}(r)}{dr} - \frac{\kappa_j}{r}F_{nj}(r) + \alpha [\epsilon - \alpha^{-2} - V(r)] G_{nj}(r) = 0, \quad (1.55)$$

$$\frac{dG_{nj}(r)}{dr} - \frac{\kappa_j}{r}G_{nj}(r) - \alpha \left[\frac{2}{\alpha^2} + \epsilon - V(r) \right] F_{nj}(r) = 0. \quad (1.56)$$

$$\kappa_j = \begin{cases} l & j = l - 1/2 \\ -(l + 1) & j = l + 1/2 \end{cases} \quad (1.57)$$

ϵ elektroi-aren energia erlatibista izango da. Ikus daitekeenez, j momentu angeluar osoaren arabera energian eta autofuntzioetan aldaketak egongo dira, Spin-orbit elkarrekintzak aurrean moduan.

Spinor-aren osagaietako Ω' -k aldagai angeluar guztiak hartzen ditu baita, spina barne. $Y_{l,s=1/2}^{j,m_j}(\Omega')$ eta $Y_{l',s=1/2}^{j,m_j}(\Omega')$ uhin funtzioen osagai angeluarra gordetzen duten ekarpenak dira, j, m_j momentu angeluar osoaren oinarrian. Hauek, Glebsch Gordan-en koefizientek erabiliz orain arte erabilitako l, m_l, s, m_s oinarrian adieraz daitezke:

$$\begin{aligned}
|Y_{l,s=1/2}^{j=l+1/2,m_j}\rangle &= \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right)^{1/2} |Y_{l,m}\rangle |+\rangle + \left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{1/2} |Y_{l,m+1}\rangle |-\rangle, \\
|Y_{l,s=1/2}^{j=l-1/2,m_j}\rangle &= \left(\frac{l-m+1}{2l+1}\right)^{1/2} |Y_{l,m-1}\rangle |+\rangle + \left(\frac{l+m}{2l+1}\right)^{1/2} |Y_{l,m}\rangle |-\rangle.
\end{aligned} \tag{1.58}$$

Dirac-en spinor-aren $\Phi_S(\mathbf{r})$ osagai txikia v/c bider txikiagoa izan ohi da $\Phi_L(\mathbf{r})$ osagai haundia baino [15]. Ondorioz, elektroien uhin funtzioaren ekarpenaren zati haundiena azken osagai honi esleituz, efektu erlatibistak osagai honek beteko duen Schrödinger-en ekuazio baten bidez ebazteko gai izango gara antzeman dezakegu. (1.56) ekuazioaren Taylor-en garapena eginez, suposatuz balentzia elektroietan $V(r)$ eta ϵ txikiak direla (α^2 ordenaraino):

$$F_{nj}(r) = \frac{1}{2}\alpha \left(\frac{dG_{nj}(r)}{dr} + \frac{\kappa_j}{r} G_{nj}(r) \right). \tag{1.59}$$

(1.59) garapena (1.55) sartuz bilatzen ari garen Schrödinger-en erako ekuazioa lortzen dugu.

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 G_{nj}(r)}{dr^2} + \frac{\kappa_j(\kappa_j + 1)}{r^2} G_{nj}(r) \right) + [V(r) - \epsilon_{nj} + \alpha^{-2}] G_{nj}(r) = 0. \tag{1.60}$$

Spinari dagokionez $\Phi_L(\mathbf{r})$ -ren forma orain arte erabilitakoaren berdina izanik (ikus (1.58) adierazpena), pseudopotentziala eraikitzeke prozedura kasu ez-erlatibistakoaren berdina da. Dagoen aldaketa bakarra da kontuan hartu beharko dela kanalak aukeratzekoan $|+\rangle$ eta $|-\rangle$ egoerak bereizi beharko direla.

1.4 Metodo konputazionala

Kristalek egitura periodikoa izanik, hala izango da ere osagaien pseudopotentzialen gainezarmenez sortutako V_{ext} ere. Horrek ondorio zuzenak dakartza elektroien uhin funtzioen forman, kalkuloa erraztuko digutenak.

1.4.1 Bloch-en teorema

Kristal ideal bat, espazioan errepikatzen den egitura periodiko bat denez, V_{ext} ere periodikoa izango da. Are gehiago, elektroiek jasandako batzbesteko potentzial osoa ere periodikoa izango da (DFT-n $V_{KS}(\mathbf{r})$ moduan izendatu duguna). \mathbf{R} sare kristalinoa definitzen duen edozein bektore izanik,

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (1.61)$$

Bloch-en teoremak frogatzen duenez, elektroi independenteek betetzen duten Schrödinger-en ekuazioaren soluzioak *Bloch-en egoera* deitutako ondorengo formako autofuntzioak dira[13]:

$$\begin{aligned} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.62)$$

Non $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ -k kristalaren periodikotasuna duen. n banda zenbakia da eta \mathbf{k} elektroien uhin bektorea. Kristalean Born-Von Karman muga balditzak aplikatzean, \mathbf{k} posibleak N balio hauetara mugatzen dira:

$$\mathbf{k} = \sum_i^3 m_i/N_i \mathbf{b}_i \quad (1.63)$$

Non \mathbf{b}_i bektore erreziproko primitiboak diren eta, $m_i \in \mathbb{Z}$ eta $N_i \propto 10^{23}$ i norabidean dauden gelaxka kopurua. Notazio berri honetan, energiaren autobalioak $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ eran etiketatzen dira. Kristalaren egitura elektronikoa energia hauek sare erreziproko Brillouin-en lehenengo zonan irudikatzen lortzen da, bertan sartzen baitira independenteak diren uhin bektore guztiak.

1.4.2 Uhin lauen oinarria

Bloch-en teoremak emandako (1.62) autofuntzioak ikustean, hauek osatzeko uhin lauak oinarri egokia izan daitezkeela dirudi[13]. Hauen baliogarritasuna ikusteko sistemaren Hamiltondarra oinarri honetan garatzen da⁸:

$$\langle \mathbf{k} | H(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle = -\frac{\hbar^2}{2} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle \quad (1.64)$$

$V(\mathbf{r})$ periodikoa izanik:

$$\langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle = \langle \mathbf{k}' | \tau^{-1}(\mathbf{R}) V(\mathbf{r}) \tau(\mathbf{R}) | \mathbf{k} \rangle = e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{R}} \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle \quad (1.65)$$

⁸ $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

Hortaz, berdintza betetzeko:

$$e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}} = 1 \Rightarrow \mathbf{k}-\mathbf{k}' = \mathbf{K} \quad (1.66)$$

Ikus dezakegunez, potentzialak sare erreziproko bektore batez soilik ezberdintzen diren uhin bektoreak akoplatzen ditu. Gainera,

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{r} \rangle = \sum_{\mathbf{k} \mathbf{K}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}-\mathbf{K} \rangle \langle \mathbf{k}-\mathbf{K} | \mathbf{r} \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.67)$$

Hortaz, akoplamenduen balioak potentzialaren fourierren gaiak besterik ez dira.

Behin blokez diagonalak den Hamiltondarra lortuta, \mathbf{k} bakoitzari lotutako bloke bakoitza diagonalizatuz autofuntzioak lortzen dira:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^{(n)} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.68)$$

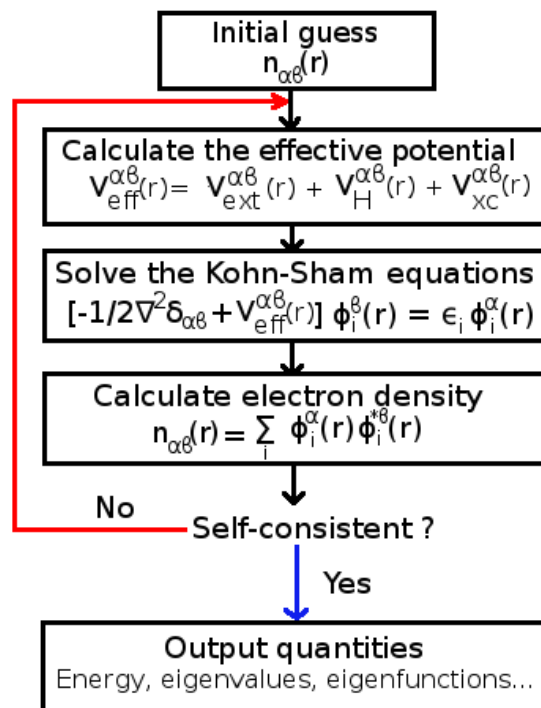
eta baita autobalioak ere. Berehalakoa da ikustea autofuntzio hauek Bloch-en formakoak direla.

1.4.3 Kalkulu prozesua

Jadanik gure solidoaren egitura elektronikoa eta spin-egitura kalkulatzeko beharrezko baliabide teoriko guztiak ditugu. Hortaz, kalkuluak martxan jarriko dituen konputagai-lua eta softwarea behar ditugu. Erabilitako programa *Quantum Espresso* izan da[16], *pw.x* uhin lauen modulua erabili dugularik.

Kalkulu prozesua (1.2) irudian agertzen den ziklo autobateragarriaren bitartez egiten da. Bertan ikus daitekeenez, lehenengo zikloan dentsitate matrizearen hasierako balio bat sartzen da, orokorrean atomo isolatuen balentzia elektroien spinor-etatik lortutakoa. Dentsitate horrekin, E_H eta E_{XC} gaiak kalkulatu dira. Kanpo potentziala atomoen pseudopotenzialen gainezarmena izanik, beharrezko guztia daukagu (1.43) Kohn-Sham ekuazioak ebatzi eta autofuntzio eta autobalioak lortzeko. Autofuntzio berri horiekin dentsitatea berriro kalkulatu eta ziklo berri bati ekiten diogu. Zikloari amaiera emateko eta azken emaitza lortzeko bi kriterio erabili daitezke: ondoz ondoko bi ziklotan energia totalen ⁹ edo dentsitatean aldaketarik ez ematea, zehaztasuna finka daitekeelarik. Gure kalkuletan erabilitakoa lehenengoa da, gastu konputazionala txikiagoa baita.

⁹ $E = \sum_n^{occ} \sum_{\mathbf{k} \in mesh} \epsilon_{n\mathbf{k}}$



Irudia 1.2: Kohn-Sham ekuazioak ebazteko ziklo autokonsistentearen eskema.

Prozesua birkortzekotan, kalkuluak paraleloki egin ditugu kluster bat erabiliz. Elkarrekin komunikaturik dauden prozesagailuez baliatuz, aukeratutako Brillouin-en zonaldeko \mathbf{k} -puntuak prozesagailu ezberdinetan bana daitezke euren arteko akoplamentu nulua dela eta. Era honetan kalkulu prozesua asko azeleratu daiteke, prozesagailuen arteko komunikazioak abiadura mugatzen badu ere.

Uhin funtzioak (*spinor*-ak) uhin lauetan adierazteko:

$$|\Phi\rangle = \begin{pmatrix} \langle + | \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\ \langle - | \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \end{pmatrix} = \sum_{\mathbf{K}} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^{(n,+)} |\mathbf{k}-\mathbf{K}\rangle \\ c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^{(n,-)} |\mathbf{k}-\mathbf{K}\rangle \end{pmatrix}. \quad (1.69)$$

Uhin funtzioak zehazki adierazteko batukariak infinura luzatu beharko genituzke, konputatzeko ezinezkoa duguna. Hala ere, balentzia elektroien ez-lokaltasunaz baliatuz batukari hori trunkatu egin daiteke emaitza onak lortuz. Hori erabilitako uhin lau energetikoenaren energia mugatzen egiten da, E_{cutoff} bat esleituz hain zuzen. Horren balioa sistemaren arabera eta erabilitako pseudopotenzialen arabera aukeratuko da, emaitza-kostu balantze bat eginez.

Bestalde, kalkulu zehatzak egitekotan Brillouin-en lehenengo zonaldeko \mathbf{k} -puntu guztietan burutu beharko genuke (10^{23} \mathbf{k} -puntu inguru). Horrek kalkulu denbora izugarri

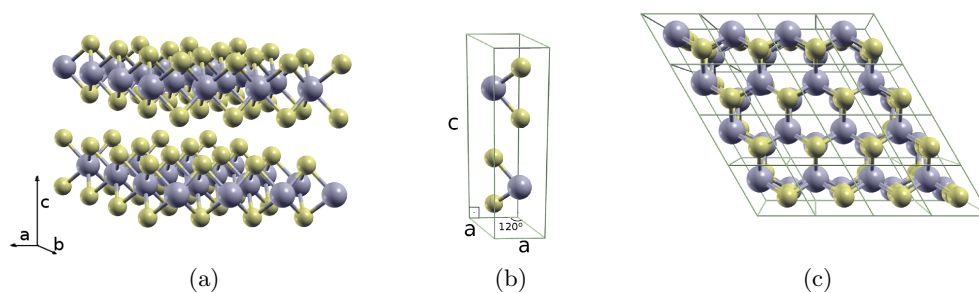
luzatzea suposatuko luke. Hortaz, zonaldea k -puntuaren sare batean banatzen da, ondoren beharrezko interpolazioak egin daitezkeelarik.

Kapitulua 2

MoS_2 eta WS_2 monogeruzen egitura elektronikoa eta magnetikoaren *ab-initio* kalkuluak

2.1 Egituren optimizazioa

MoS_2 eta WS_2 monogeruzen egitura elektronikoa eta magnetikoa ahalik eta hobeen ebazteko, lehenik eta behin burutu duguna atomoen posizioen eta gelaxkaren bolumenaren erlaxazio prozesu bat izan da. Hau da, kristalak $T = 0$ oinarrizko egoeran izango duen oreka konfigurazioa bilatu dugu elektroiaren Hamiltondarraren autobalore eta autofuntzioek egoera hori errepresentatzeko.



Irudia 2.1: (a) MoS_2 -ren bolumeneko egitura, geruza bidimentsionalen egitura nabarmen ikusten delarik. (b) Gelaxka primitiboa bolumenean, oinarri kristalografikoa adierazirik. (c) Goitiko bista, egitura hexagonala nabarmenduz. Mo atomoak urdinez, S atomoak horiz.

Konposatua	LDA-PZ	GGA PBE	LDA Erl.	Experimentalak
<i>MoS₂</i>	$a = 3.15$ $c = 11.85$	$a = 3.18$ $c = 13.49$	$a = 3.13$ $c = 12.07$	$a = 3.16$ $c = 12.30$ [17]
<i>WS₂</i>	$a = 3.13$ $c = 12.13$	$a = 3.32$ $c = 11.95$	$a = 3.15$ $c = 12.16$	$a = 3.15$ $c = 12.32$ [18]

Taula 2.1: Aztertutako bi konposatueterako kalkulaturako gelaxka parametroak. Unitate guztiak Å-etan.

Horretarako *Quantum Espresso*-ren *pw.x* programak duen 'vc-relax' tresnaz baliatu gara. Tresnak teoriarik azaldutako kalkulatu autobateragarri bat burutzen du gure lehenengoz ezarritako atomoen posizioa eta gelaxkaren neurriekin (datu experimentalak). Ondoren, atomoen arteko indarrak neurtzen ditu (potentzialaren gradientearen bitartez) eta baita gelaxkak jasaten duen presioa ere. Indarrak eta presioa gure finkatutako balioetan lortzeko (gure kasuan presioa eta indar nulua), atomoen posizioak eta gelaxka parametroak modu egokian aldatzen ditu eta beste kalkulatu autobateragarri bat burutzen du. Prozesu hau behin eta berriro egiten du gure adierazitako zehaztasun batez gure beharren barneko indar eta presioaren balioak lortu arte.

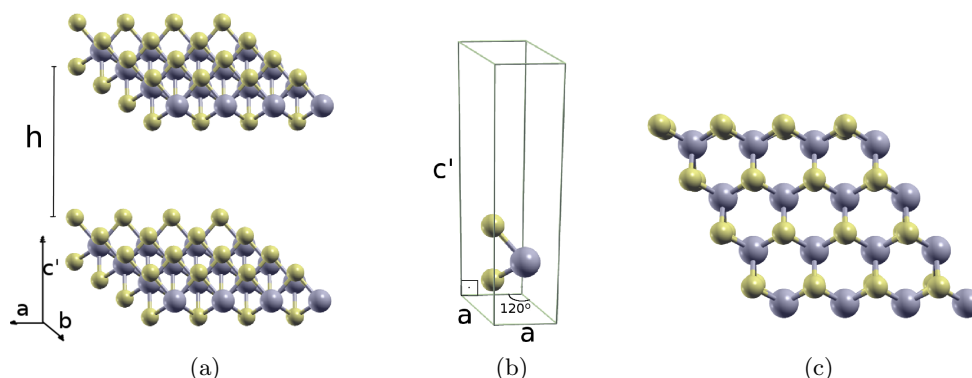
Erlaxazio prozesua monogeruzetan egin beharrenean bolumenean egin dugu, hau da, naturan aurkitzen den 3 dimentsioko egitura kristalinoan. Aztertutako kristalaren egitura hexagonala da, euren talde espaziala $P6_3/mmc$ delarik (194). Bolumeneko egitura 2.1 irudietan ikusten da.

Brillouinen zonaldea errepresentatzeko erabilutako \mathbf{k} -puntuaren aukeraketa $12 \times 12 \times 4$ -ko sare uniforme bat izan da, eta 120 Ry-ko ebakidura energia ezarri dugu uhin lauen serie garapenerako. E_{xc} ezberdinetan oinarritutako pseudopotentzialak erabili ditugu emaitzak experimentalekin konparatzean esperotako desbideraketak ematen diren aztertzeko. Lortutako emaitzak 2.1 taulan biltzen dira.

Emaitzetan ikus daitekeenez, emaitza experimentalekin alderatzean esperotako desbideraketak betetzen dira. Hau da, *LDA* hurbilketak gelaxkaren tamaina behar baino txikiagoa aurreratu du, *GGA* hurbilketak alderantziz egiten duelarik. Bestalde, c parametroan emaitzen dispersio handia ageri da. Honen arrazoia DFT metodoak Van der Waals elkarrekintza kontuan hartzeko duen zailtasuna izan da. Izan ere, grafitoan bezala, Van der Waals-ena da geruzak euren artean lotzen dituen indarra.

2.2 Monogeruzen osaketa

Behin egiturak erlaxatuta ditugunean, gure lanerako beharrezko kalkulatuak egitea dugu helburu. Hala ere, gure nahia monogeruzak azterzea izanik, hauen egitura elektronikoa eta magnetikoa kalkulatu ahalbidetuko dugun egitura kristalino bat osatu beharra dau-



Irudia 2.2: (a) Monogeruza kristal faltsuaren egitura. (b) Monogeruzaren gelaxka primitiboa. (c) Monogeruzaren goitiko bista, egitura hexagonala mantentzen delarik.

kagu. Izan ere, monogeruzak isolatzean kristalari c norabideko periodikotasuna kentzen diogunez gero, teoriar azaldutako konputazio metodoak zentzua galtzen du.

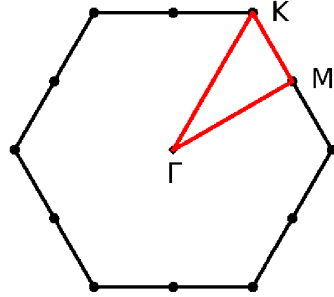
Hortaz, sistemari norabide horretan periodikotasun faltsu bat eman behar zaio kalkuluak burutu ahal izateko, baina monogeruzaren ezaugarriak baldintzatu gabe. Hori egiteko gelaxka unitatetik geruza bat kendu eta hau c norabidean luzatu dugu, geruza-geruza elkarrekintza minimizatuz (ikus 2.2 irudia). Kasu guztietan geruzen arteko hutsa (h bezala adierazita) 10.5 \AA ingurukoa izan da, nahikoa izan delarik monogeruzaren lodiera 3.15 \AA ingurukoa izanik. Hori konprobatzeko $h = 30 \text{ \AA}$ -eko hutsa erabiliz¹ monogeruzaren banda egitura ez erlatibistarako lortutako emaitzak berdina direla ikusi dugu.

Modu honetan, sare erreziprokoaren gelaxkaren OZ norabidea arbuia garria izango da eta bidimentsionaltzat hartuko dugu. Sare erreziprokoaren gelaxka primitiboa bektore hauek sortzen dute:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{y}}. \quad (2.1)$$

Bertan agertzen den a parametroa 2.1 atalean lorturiko erlaxaturiko balioa da kasu bakoitzerako. Beranduago banda egitura eta magnetizazioa errepresentatzeko erabiliko den *Wigner-Seitz* gelaxka (Brillouin-en lehenengo zonaldea) 2.3 irudian ikus daiteke.

¹Hainbesteko hutsa errerepresentatu ahal izateko ebakidura energia 120 Ry -ra igo genuen, uhin lau energetikoagoak behar baitira uhin funtzioen lokalizazioa igotzeko



Irudia 2.3: Monogeruzaren Brillouinen Lehenengo Zonaldea (BLZ). $\Gamma = (0, 0)$, $K = (2/3, 1/3)$ eta $M = (1/2, 0)$ ageri dira. Gorri adierazitako bidea banda egitura irudikatze-ko erabiliko da.

2.3 Egitura elektronikoa

Atal honetan MoS_2 eta WS_2 materialen egitura elektronikoaren kalkuloen emaitzak aztertu eta irudikatu ditugu. Lehenik eta behin, bolumen eta monogeruzaren banda egituren arteko konparaketa egitekotan, MoS_2 -rako bi kasuetako banda egitura irudikatu da. Ondoren, MoS_2 eta WS_2 monogeruzen egitura elektronikoaren azterketa sakonagoa egin da, spin-orbita elkarrekintzaren ondoriozko efektuak nabarmenduz.

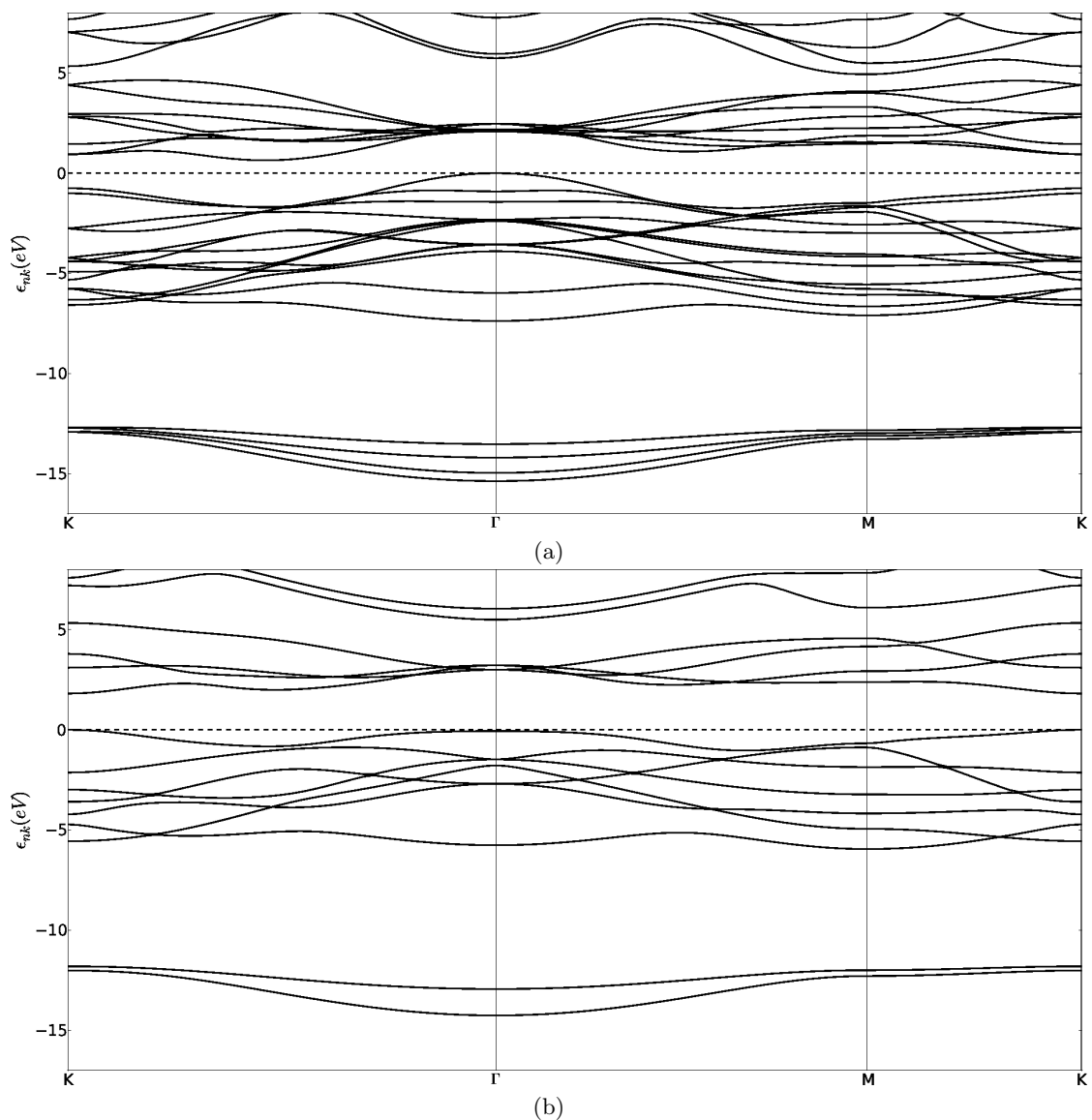
2.3.1 Bolumenetik monogeruzara

Bi kasuetako MoS_2 -ren banda egitura kalkulatzeko, $PZ - LDA$ [10] pseudopotentzialak erabili ditugu lortutako emaitzak egokiak iruditu baitzaizkigu. Konparaketa egiteko kalkulu ez erlatibista egitearen arrazoia, spin-orbita elkarrekintzak simetria dela eta monogeruza eta bolumenean duen eragin oso ezberdinen ekarpenak baztertzea da. Horrela gelaxkatik geruza bat kentzeak dakartzan ondorio zuzenak (ez erlatibistak) aztertzeo gai izango gara. Spin-orbita elkarrekintzak dakartzan ondorioak beranduago aztertuko ditugu.

Bolumenaren kalkulu autobateragarria egin bageneukan ere aurreko ataletik, monogeruzaren kasuan kalkulu hau ere egitea beharrezkoa izan da V_{KS} determinatu ahal izateko.

Monogeruzaren kasuko kalkulu hau $12 \times 12 \times 1$ sare batean egin dugu, 60 Ry-ko ebakidura energia ezarriz.

Ondoren, bi kasuetan 2.3 irudiko bidea 100 puntutan banatuta \mathbf{k} -puntu horietako autobalioak kalkulatu ditugu 2.4 irudietako banda egiturak lortuz.



Irudia 2.4: (a) MoS_2 bulk-aren banda egitura. (b) MoS_2 monogeruzaren banda egitura. Kasu bietan energiaren jatorria okupatutako azkenengo mailak zehazten du

Bolumen eta monogeruzaren arteko ezberdintasun nabariak nahiko bistakoak dira. Alde batetik, espero bezala monogeruzan gelaxka unitateko atomo kopurua erdira muriztean okupatutako banda kopurua ere erdia da. Bestalde, debekatutako tartea bolumenean zeharkakoa den bitartean, monogeruzan zuzena da hau K simetria altuko puntuan aurkitzen delarik. Azkenik, tarte hau zabalagoa da monogeruzan bolumenean baino (1.810 eV eta 0.661 eV, hurrenez hurren).

2.3.2 Monogeruzen egitura elektronikoa

Aztertutako kristalek, bolumenean daudenean, inbertsio simetria daukate. Ondorioz:

$$\epsilon(\mathbf{k}, +) = \epsilon(-\mathbf{k}, +) \quad (2.2)$$

non $+$ eta $-$ egoerek \mathbf{k} baterako spina diagonalizatzen duen oinarria osatzen duten. Denbora alderakuntza simetria ere izanik,

$$\epsilon(\mathbf{k}, +) = \epsilon(-\mathbf{k}, -). \quad (2.3)$$

Ondorioz:

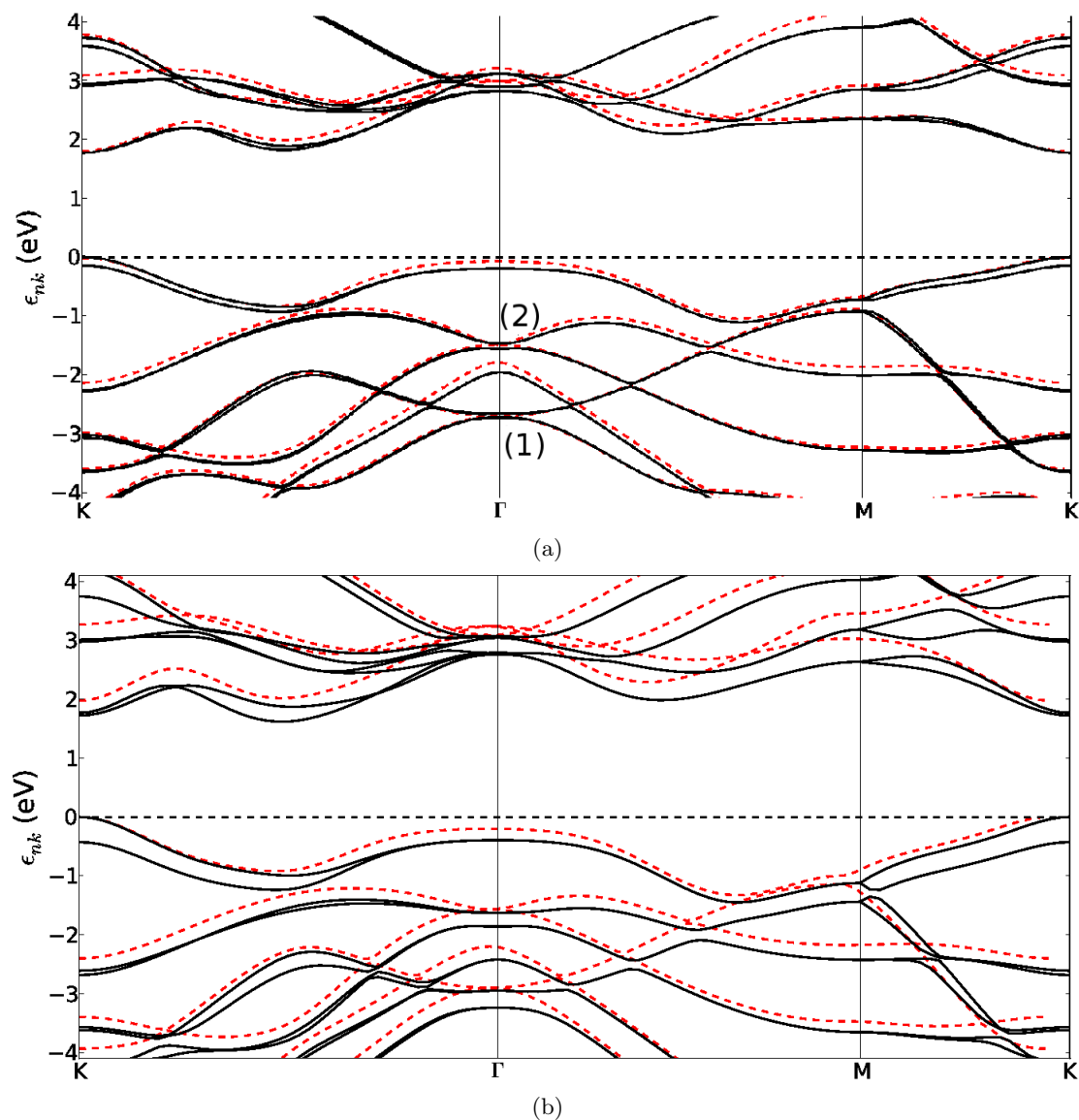
$$\epsilon(\mathbf{k}, +) = \epsilon(\mathbf{k}, -) \quad (2.4)$$

Horrela, bolumenean ez da spin-orbitaren ondoriozko spin egoeren endakapen apurketarik espero. Monogeruzek, bestalde, inbertsio simetria apurtuta daukate. Hortaz, efektu erlatibistak sartzeak dakarren eragina ikustea izan dugu helburu, batez ere spin-orbita elkarrekintzak ekar ditzakeen spinari lotutako endakapenen apurketak.

Spin-orbita kontuan hartzen duten kalkuluetarako *LDA – Erlatibista* pseudopotentzialak erabili ditugu eta *PZ – LDA* kalkulu ez erlatibistetarako. Konputazio parametroei dagokionez, aurreko ataleko monogeruzan erabilitakoaren berdinak izan dira, dagokien erlaxazio parametroekin. Kalkulu ez erlatibistetarako spina ez kolinealki tratatu da. Emaitzak 2.5 irudietan ageri dira, egoerarik gabeko tartetik gertueneko bandetan zentratu garelarik, optikoki aktiboena diren egoera elektronikoa baitira.

Monogeruzen banda egituraz aipagarriena, alde batetik, bi materialen antzekotasuna da, ulergarria dena *Mo* eta *W* zutabe bereko elementuak izanik. Bestalde, ikus daitekeen bezala, spin-orbita elkarrekintzak eragindako endakapen apurketak askoz nabariagoak dira *WS₂*-ren kasuan *MoS₂*-n baino (apurketa haundienak 0.40 eV eta 0.15 eV-koak hurrenez hurren), teoriarekin bat datorrena zenbaki atomikoei erreparatuz gero. Endakapen apurketa hauek dakartzaten eragin zuzenetako bat tarte debekatuaren estutzea da. Izan ere, K simetria altuko puntuan azkeneko balentzia bandak eta lehenengo eroapen bandak biek daukate endakapena apurtuta, balentziakoan nabariagoa bada ere. Ondorioz *MoS₂*-ren tarte debekatua 1.810 eV-tik 1.770 eV-ra txikiagotzen da, *WS₂*-ren kasuan aldaketa 1.881 eV-tik 1.620 eV-ra den bitartean. Nabaria da ere Γ -M bidean spinaren ondoriozko endakapena ez dela apurtzen². Azkenik, aipatzekoa da kalkulu ez erlatibistetan Γ puntuan endakaturik agertzen diren hainbat egoera kalkulu erlatibistetan bananduta agertzen direla.

²Honen azalpena magnetizazioaren atalean emango da.



Irudia 2.5: Tarte debekatuaren inguruko (a) MoS_2 monogeruzaren banda egitura, aztertuko diren (1) eta (2) Γ puntuko endakapen apurketak adierazi direlarik, eta (b) WS_2 monogeruzaren banda egitura. Kasu bietan energiaren jatorria okupatutako azkenengo mailak zehazten du. Lerro gorri etekin kalkulatu ez-erlatibistak ageri dira.

Γ puntu honetako endakapen apurketak ulertzeko, kalkulatuak egiteko erabili ez dugun *tight-binding* eredua gogoan izatea komeni da. Bertan Bloch-en egoerak uhin lauen konbinazio linealetan adierazi beharrean orbital atomikoen konbinaziotan adierazten dira. Horrela, egoera batek hainbat orbital atomikoren ekarpena izango du. Ondorioz, jatorrizko orbital atomikoen energia funtsezkoa izango da banda egitura osatzerakoan, spin-orbita elkarrekintzak horietan duten eragina zuzenean ikusiko delarik. Izan ere, el-

karrekintza hau³ j, l, s oinarrian diagonalak izatean, energia mailak oinarri berri honekiko birantolatzen dira hain ezagunak diren endakapen apurketak sortuz.

Aurreko paragrafokoa praktikan jartzeko autofuntzioak jatorrizko uhin funtzio atomikoe-tan proiektatu dira banda egiturako puntu bakoitzaren kanal⁴ garrantzitsuena ikusteko asmoz. Honi kPDOS deitzen zaio (k-resolved Projected Density Of States). Kanal bakoit-zerako guk aukera dezakegun energiaren zatiketa bat egiten da kalkulaturako k puntu bakoitzean histograma bat eraikitzeke. Ondoren, energia tarte bakoitzean sartzen diren autofuntzio guztiek kanal bakoitzean daukaten proiektzioak kalkulatu dira. Gelaxka bakoitzean sartzen diren egoera kopurua:

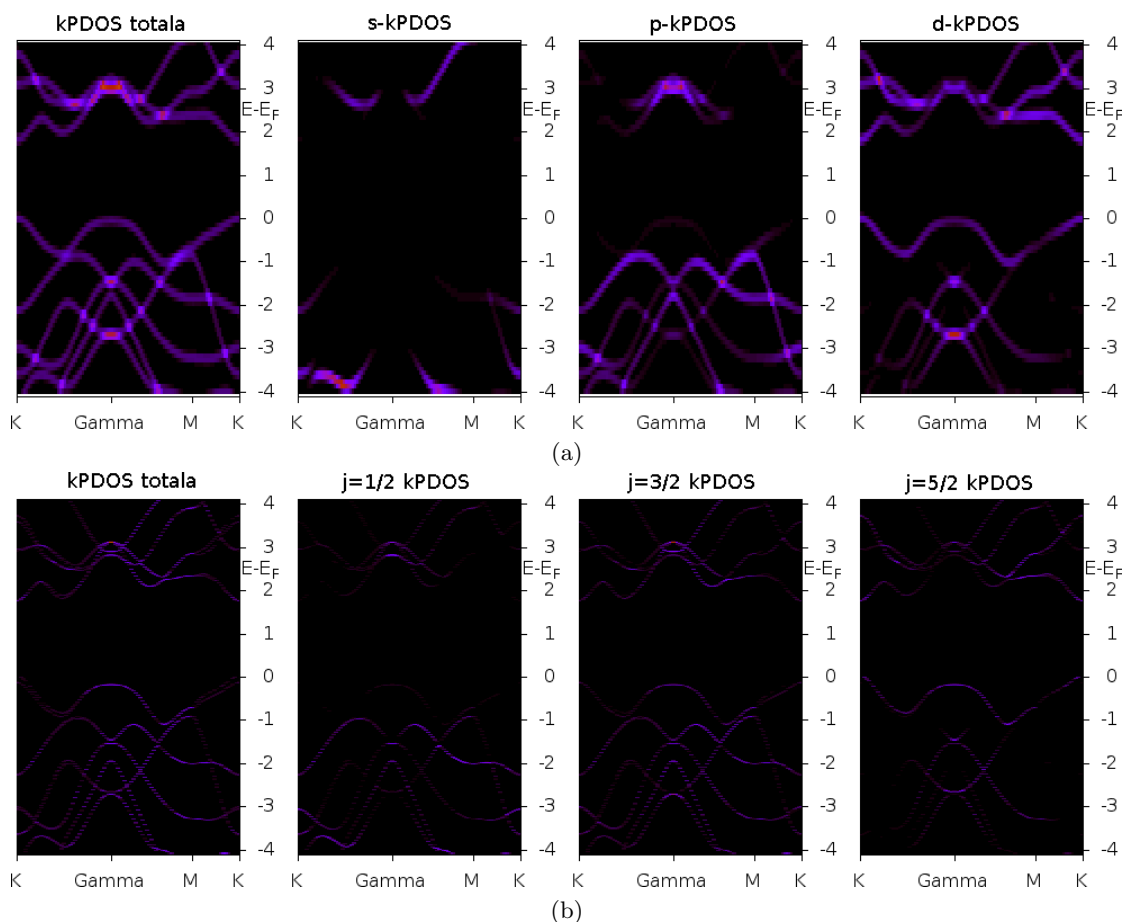
$$g_{\alpha}(\epsilon_i, \mathbf{k}_j) = \sum_{\delta, n} |\langle \psi_{n, \mathbf{k}_j} | \phi_{\delta, \alpha} \rangle|^2 \quad (2.5)$$

non δ indizeak gelaxka unitateko atomoak eta kanalari loturiko orbitalak bereizten di-tuen eta α -k kanala bera. Hau inplementatzeko *Quantum Espresso*-ko *projwfc.x* post-prozesatze programa erabili dugu, uhin funtzioak banden kalkulutik gordeta genituelarik. Emaitzak 2.6 irudietan ikus daitezke *MoS₂* kasurako. Kontrastea analisi kualitatibo bat egiteko finkatu da, kanal nagusiak identifikatzekotan.

2.6 irudietan ikus daitekeenez, (1) moduan adierazitako kasuan, kasu ez erlatibistan endakaturako bi bandetako ekarpen haundiena d kanalarena da. Ondoren, kalkulu er-latibistetan d kanal hau $j = 3/2$ (behekoa) eta $j = 5/2$ (goikoa) ekarpen nagusienetako bandetan banatzen da, endakapena apurtuz. Bestalde, (2) kasuan analisisa zertxobait konplikatuagoa da. Alde batetik, kalkulu ez erlatibistetan ageri den endakapeneko bi banden proiektzio nagusiaren l ezberdina da. Goitik datorren bandak p kanalean du pisurik haundiena, behekoak d kanalean duelarik. Ondoren, spin-orbita elkarrekintza-ren ondorioz, goiko banda $j = 1/2$ eta $j = 3/2$ ekarpenetako bi bandetan banatzen da (endakaturik Γ puntuan) eta behekoa $j = 3/2$ eta $j = 5/2$ bi bandetan (endakatu-rik ere Γ -n). Azkenik, kalkulu ez erlatibistetako iruditik hauteman daitekeenez, tarte debekatutik gertueneko egoera elektronikoen euren jatorria d orbitaletan dute batez ere.

³ $H_{SO} = \frac{Z}{2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$

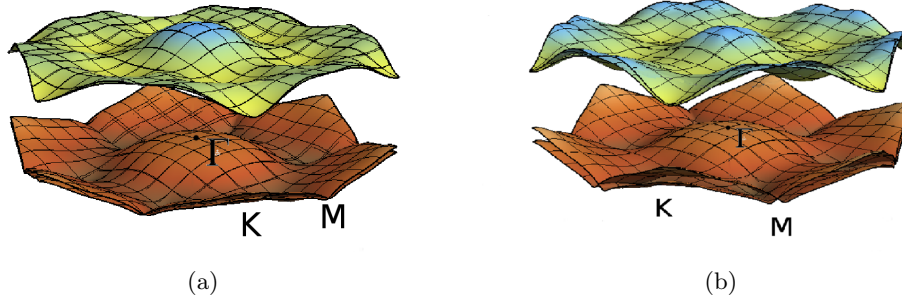
⁴ $s, p, d \dots$ orbitalek edo j, l, s egoerek spin-orbita badago definitzen dute kanala.



Irudia 2.6: MoS_2 monogeruzaren kPDOS (a)kasu ez erlatibistarako, 0.1 eV-eko zehaztasunarekin eta (b) kasu erlatibistarako, 0.01 eV-eko zehaztasunarekin endakapen apurketak bereizeteko.

2.3.3 Monogeruzen magnetizazioa

Emaitzei dagokien azkenengo atal honetan MoS_2 eta WS_2 monogeruzen azken bi balentzia banden eta lehen bi eroapen banden magnetizazioaren azterpena azaltzen da. Autofuntzioetan ahalik eta emaitzik zehatzenak lortzekotan, lehenik eta behin kalkulu autobateragarri berri bat egin da $32 \times 32 \times 1$ sare bat erabiliz uhin lauen oinarriko ebakidura energia 100 Ry-ra igo dugularik. Ondoren, autobalio eta autofuntzioak kalkulatu dira $100 \times 100 \times 1$ sare batean aurreko ebakidura berdinarekin. *Quantum Espresso*-k duen *bands.x* post-prozesatze programaz baliatuz spinaren itxarotako balioak lortu ditugu aipatutako bandetarako. Brillouinen zonaldean kalkulaturako \mathbf{k} -puntu bakoitzerako banden ordena esleitzeko orduan erabilitako kriterioa energia izan da. Emaitzak 2.8 eta 2.9 irudietan ageri dira. Honetaz aparte aztertutako bandak 3 dimentsiotan irudikatu dira (2.7).



Irudia 2.7: Magnetizazioa aztertutako banden hiru dimentsiotako egitura (a) MoS_2 monogeruzan eta (b) WS_2 monogeruzan.

Irudietan ikus daitekeenez, kasu bietan magnetizazioaren Z osagaia bakarrik irudikatu da. Honen arrazoia monogeruzaren Z osagaiarekiko islapen simetriak planoko spin polarizazioak ekiditen dituela da. Planoko spin-egoeren endakapen honen ondorioz, spin-orbit elkarrekintzak spin egoerak Z norabidean polarizatzen behartzen ditu. Hau frogatzeko, suposa dezagun \mathbf{k} -puntu bateko Bloch-en egoera honakoa dela:

$$|k_x, k_y; \langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle, \langle S_z \rangle \rangle \quad (2.6)$$

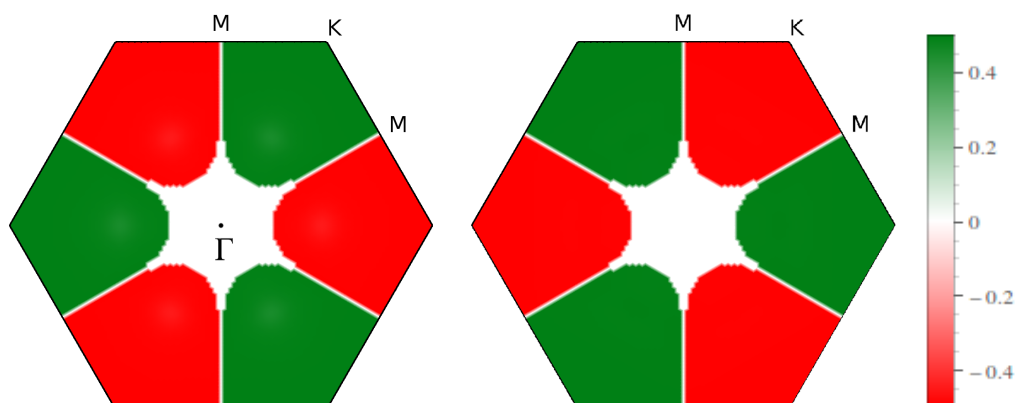
Sistemak I_z islapen simetria izanik,

$$I_z |k_x, k_y; \langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle, \langle S_z \rangle \rangle = |k_x, k_y; -\langle S_x \rangle, -\langle S_y \rangle, \langle S_z \rangle \rangle \quad (2.7)$$

Spinaren itzarotako balioa simetria honekiko aldaezina izan behar denez,

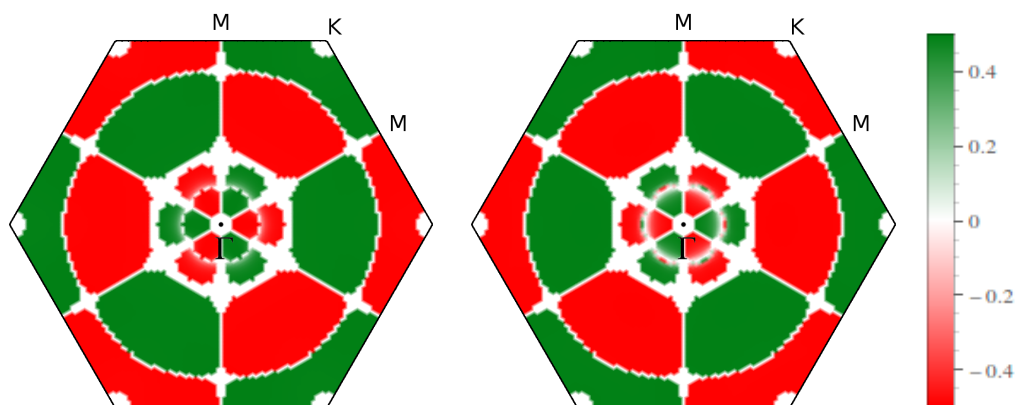
$$I_z \langle \mathbf{S} \rangle = \langle \mathbf{S} \rangle \implies \langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0. \quad (2.8)$$

Hori betetzen duten egoera ortonormal bakarrak S_z diagonalizatzen duten $|+\rangle$ eta $|-\rangle$ egoerak dira. Horrela, endakapena apurtzekotan, spina OZ norabidean polarizatu behar da halabeharrez. Bestalde, endakapena apurtzen ez den puntuetan magnetizazioari buruz hitzegiteak zentzurik ez duenez, apurketa kriteriotzat banden arteko distantzia 0.005 eV-ekoa izatea finkatu dugu. Hortaz, errore hori kontsideratuz (programak ematen digun azkeneko zifra adieazgarria 0.001 eV mailan dago), endakapen puntuak gune bilakatu dira.



(a) Azkenurreko balentzia banda

(b) Azkeneko balentzia banda



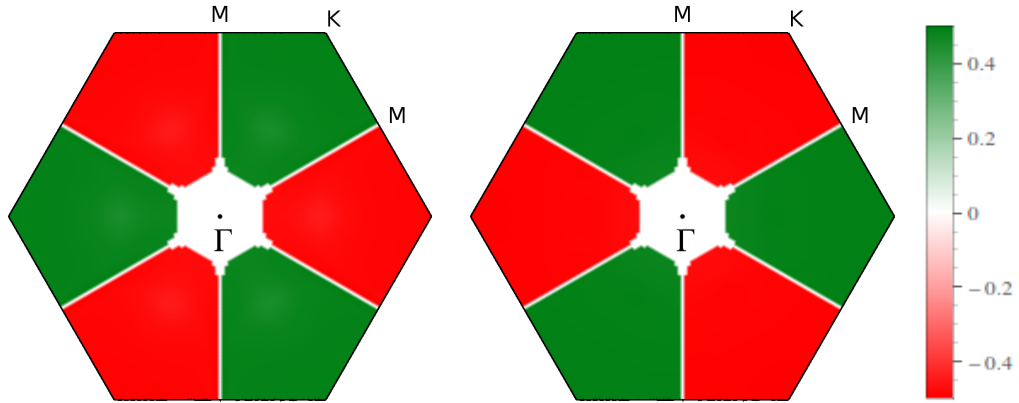
(c) Lehenengo eroapen banda

(d) Bigarren eroapen banda

Irudia 2.8: MoS_2 -ren adierazitako bandetako egoeren S_z -ren itxarotako balioa

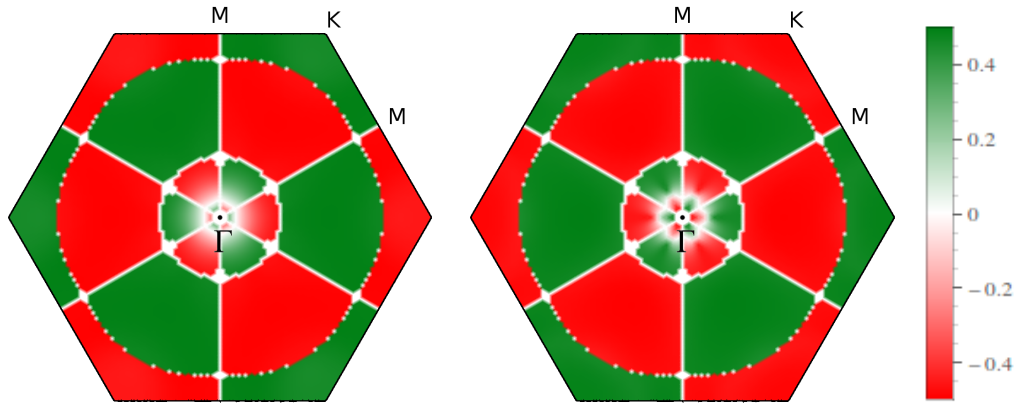
Aztertutako bi monogeruzen kasuan nabaria da $3_z^{(5)}$ kristalaren biraketa simetria. Magnetizazioaren aldaketei dagokionez, oso azkarrak dira endakapenen inguruan spina OZ ardatzean polarizatzen delarik endakapena apurtu orduko. Γ puntu inguruan aztertutako goiko bi bandetan agertzen diren oszilazioak bi materialetan, banda egituran nabariak diren banda ugariren endakapenen ondorio zuzena dira. Aztertutako bi balentzia bandek, spinean endakatutako banda bakarraren spin-orbitaren ondoriozko endakapen apurketatik datozenez, kontrako magnetizazioa daukate material bietan. Eroapen bandetan, ordea, Γ inguruan jatorri ezberdinetako bandak gurutzatzean spin egoerak ez dira kontrakoak. Behe bandetan puntu honen inguruan magnetizaziorik gabeko gune zabala ageri da, banda egituran ikus daitekeen moduan praktikoki endakaturik jarraitzen dutelarik distantzia luze batean. Azkenik, Γ -M bideko magnetizazio nulua bat dator banda egituran ageri den endakapenarekin. Endakapen honek kristalaren simetrian du jatorria.

⁵ OZ ardatzarekiko 120° -ko biraketa.



(a) Azkenaurreko balentzia banda

(b) Azkeneko balentzia banda



(c) Lehenengo eroapen banda

(d) Bigarren eroapen banda

Irudia 2.9: WS_2 -ren adierazitako bandetako egoeren S_z -ren itxarotako balioa

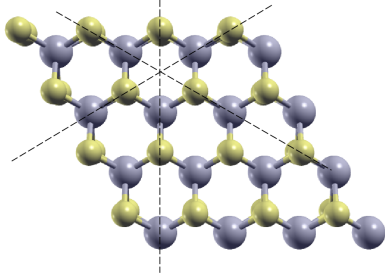
Kristalean ikus daiteke (ikus 2.10 irudia) Γ -M norabideak eta OZ ardatzak finkatzen duten planoarekiko islapen simetria dagoela. Honek halaber sortzen du Γ -M bideko endakapena eta magnetizazio nulua. Hau ikusteko har dezagun Γ -M bideko egoera bat:

$$|\mathbf{k}_{\Gamma-M}; S_z\rangle \quad (2.9)$$

Spina bektore axiala izanik, $R_{\Gamma-M}$ islapen simetria aplikatuz spinari buelta ematen zaionez:

$$\begin{aligned} R_{\Gamma-M} |\mathbf{k}_{\Gamma-M}; S_z\rangle &= |\mathbf{k}_{\Gamma-M}; -S_z\rangle \implies \epsilon(\mathbf{k}_{\Gamma-M}; S(z)) = \epsilon(\mathbf{k}_{\Gamma-M}; -S(z)) \implies \\ &\implies \langle S_z \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Kristalaren simetrian oinarritutako argumentazio bat izanik gainera, banda guztietara hedatzen da.



Irudia 2.10: Monogeruzaren planoarekiko perpendikularrak diren islapen planoak ageri dira. Sare erreziprokorra transformatzerakoan, hau 30° biratuta egonik, Γ -M bideko islapen simetria sortzen dute.

Kapitulua 3

Ondorioak

Gradu amaierako lan honetan MoS_2 eta WS_2 monogeruzen egitura elektronikoaren analisi teorikoa egin da *ab-initio* kalkulu bidez. Bolumenetik monogeruzara pasatzean materiala zuzeneko tarte debekatua izatera pasatzen dela ikusi dugu, kasu bietan hau K simetria altuko puntuan kokatzen delarik. Kalkulu erlatibistak burutuz aurrean dako tartek 1.770 eV eta 1.620 eV dira MoS_2 eta WS_2 monogeruzetarako hurrenez hurren, argi ikuskorreko fotoien trantsizioak eta bere ondoriozko fotoluminiszentziari azalpena emanez[19]. Bestalde, prozesu elektronikoetako gehienetan parte hartuko luketen¹ gehiengo jatorriz d orbitaletako elektroiak direla ikusi dugu, aurrez egindako ikerkuntzatan agertutakoa bermatuz[20].

Magnetizazioari dagokionez, Z norabidean polarizatzeko joera agertu da kalkulotan, bat eginez monogeruzen simetriak inposatutako aurrean teorikoarekin. Spin-orbita akoplamenduaren ondoriozko endakapen apurketako egoerek, 0.40 eV eta 0.15 eV ingurukoak direnak WS_2 eta MoS_2 -rako, hurrenez hurren, K puntuaren inguruan, monogeruza hauek espintronika eta nanofotonikan ikerkuntzarako hautagai gisa konfirmatzen dituzte.

Spin egoerek materialaren simetria hexagonal eta jarraituz duten haran motako antolamenduak² ondorengo lanetarako atek zabaltzen ditu. Trantsizio elektronikoen analisia, fotoien polarizazio posibleak aztertuz, adibidez, edo dopatze prozesuek edota eremu elektrikoek sortutako potentzial kimikoaren aldaketan eraginak aztertzea ere etorkizunerako planteatu daitezkeen lanen artean aurkitzen dira.

¹Tarte debekatutik gertueneko elektroiak.

² $R_{\Gamma-M}$ islapen simetriak sortutako spin egoeren zeinuen aldaketek sortua.

Bibliografia

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nature Materials **6**, 183-191 (2007).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science **306**, 666-669 (2004).
- [3] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim. *Two-dimensional atomic crystals*. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 10451-10453 (2005).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B **136**, 864-867 (1964).
- [5] W. Kohn and L. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. A **14**, 1113-1138 (1965).
- [6] R. M. Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [7] D.M. Ceperley and B.J. Alder. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett. **45**, 566-569 (1980).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation made simple*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865-3868, (1996).
- [9] J.P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23**, 5048-5079 (1981).
- [10] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. *Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials*. Phys. Rev. B **58**, 3641–3662 (1998); **54**, 1703–1710 (1996)
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*. Phys. Rev. B **54**, 16533-16539 (1996).

-
- [12] M. Gell-Mann and K.A. Brueckner. *Correlation Energy of an Electron Gas at High Density*. Phys. Rev. **106**, 364-368 (1957).
- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Learning Inc., 1976).
- [14] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules* (Cambridge University Press, 2006)
- [15] A. M. Messiah. *Quantum Mechanics* (North Holland, John Wiley and Sons, 1966).
- [16] P. Gianozzi *et al.* <http://www.quantum-espresso.org/>.
- [17] B. Schonfeld, J.J. Huang and S. C. Moss. *Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single-crystals of 2H- and 3R-MoS₂* Acta Crystallographica **B39** 404-407 (1983)
- [18] W. J. Schutte, J. L. de Boer and F. Jellinek. *Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide*. Journal of Solid State Chemistry **70** 207-209 (1987)
- [19] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli and Feng Wang. *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. Nano Lett. **10**(4), 1271–1275 (2010).
- [20] E.S. Kadantsev and Pawel Hawrylak. *Electronic structure of a single MoS₂ monolayer*. Solid State Communications **152**, 909–913 (2012).