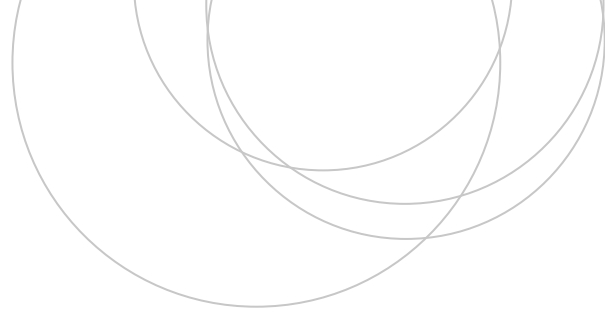




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Fisikako Gradua / Grado en Física

MoTe₂ KONPOSATUAREN KRISTAL-EGITURA ETA EGITURA ELEKTRONIKOAREN AB-INITIO KALKULUAK

Egilea/Autor/a:
Mikel Iraola Iñurrieta
Zuzendaria/Director/a:
Aitor Bergara
Aritz Leonardo

© 2017, Mikel Iraola Iñurrieta

Leioa, 2017ko uztailaren 26a /Leioa, 26 de julio de 2017

Aurkibidea

0. Sarrera	4
1. Dentsitate Funtzionalaren Teoria	5
1.1. Hohenberg eta Khon-en teoremak	7
1.2. Khon eta Sham-en ekuazioak	9
1.3. Funtzional hurbilduak: LDA	13
1.4. Funtzional hurbilduak: GGA	15
1.5. Spinaren inplementazioa Dentsitate Funtzionalaren Teorian.....	16
1.6. Pseudopotenzial atomikoak	19
1.7. Prozedura konputazionala: ziklo autobateragarria	23
2. Spin-orbita akoplamenduaren eragina solidoen egitura elektronikoan	24
3. $MoTe_2$-aren kristal-egituren kalkulua	26
3.1. Td egitura ortorronbikoaren erlaxazioa	27
3.2. Egituraren fase-trantsizioa	32
4. $MoTe_2$-aren egitura-elektronikoaren azterketa	36
4.1. Fase ortorronbikoaren egitura-elektronikoa presio desberdinetan	36
4.2. Fase monoklinikoaren egitura-elektronikoa	38
5. Ondorioak	42
Bibliografia	43

0. SARRERA

Trantsizio metalekin osatutako dikalkogenoak (ingeleraz TMD) egoera solidoaren fisikaren ikergai izan dira azken hamarkadetan. Interesa bereziki haien erdieroale izaeran zentratu da (adibidez, MoS_2 konposatua), honek ikuspuntu teknologikotik interesgarri egiten baititu, esate baterako, elektronikan izan ditzaketen aplikazioengatik. Dena den, azken denboraldian interesa piztu dutenak erdimetal izaeradun TMDak dira, besteak beste Weyl egoerak [4] eta presio bidez molda daitekeen supereroankortasuna [5] erakusten baitituzte.

MoTe_2 konposatua bereziki interesgarria da, izaera elektronikoa desberdineko (erdimetal eta erdieroale) kristal-egituretan aurki daitekeen TMD material bakarra delako. Honek supereroankortasuna kristalaren egiturarekin eta banda egiturarekin erlazionatzen dituen zenbait ereduren baliogarritasuna konprobatzeko balio beharko luke. Gainera, presio bidez molda daitekeen supereroankortasuna duela frogatu da, propietate hau egitura monokliniko eta ortorronbiko arteko fase-trantsizioarekin erlazionatuta dagoela ondorioztatu delarik; hau dela eta, korronteen garraioan zentratutako zenbait tresna eraikitzeke interesgarria izan daiteke. Aldi berean, zenbait efektu topologikoren azterketa ahalbidetu dezake, hala nola Weyl-en egoeren analisia. Horretaz gain, MoTe_2 konposatuarekin bi dimentsioko materialak sortu daitezkeenez, Hall efektua aztertzeke erabil daiteke.

Lanak hainbat helburu ditu: lehenik, MoTe_2 -aren egitura ortorronbiko eta monoklinikoaren arteko fase-trantsizioa aztertu nahi dugu. Ondoren, kristal-egitura hauetako bakoitzaren egitura-elektronikoa kalkulatu nahi dugu; azkenik, presioak eta spin-orbita akoplamenduak egonkortasun eta banda-egituretan duen eragina aztertu nahi dugu.

Txostena 5 ataletan banaturik dago: lehenengo atalean, Dentsitate Funtzionalaren Teoria (DFT) aurkeztuko dugu, spinaren eta efektu erlatibisten inplementazioak ere iruzkinduko ditugularik; bigarrenetan, spin-orbita akoplamenduak solidoen egitura elektronikoa izan dezakeen eragina azaltzen da. Bi atal hauek lana garatzeko ulertu behar diren kontzeptu teorikoak biltzen dituzte. Hirugarren eta laugarren ataletan, MoTe_2 -aren kristal-egituren eta banda-egituren *ab-initio* metodo bidezko analisia aurkezten da. Amaitzeko, bosgarren atalean, analisiaren ondorioak biltzen dira.

1. Dentsitate Funtzionalaren Teoria (DFT)

Solidoen egitura elektronikoak hainbat ezaugarri ulertzeko ezinbesteko informazioa ematen digu, hala nola, ezinezkoa da konposatuaren garraio propietateak edo izaera optikoa ezagutzea bere egitura elektronikoa jakin gabe. Hau esperimetalki zein teorikoki egin daiteke. Lan honetan, kalkulu oro teorikoa izan da, *ab-initio* motakoa hain zuzen ere. Atal honetan zehar, Dentsitate Funtzionalaren Teoria azalduko dugu, gure sistemaren kristal-egiturak eta egitura elektronikoa kalkulatzeko erabili behar izan ditugun zenbait implementazio aurkeztuz.

Aztergai dugun solido bat N elektroi eta K ioiez osatutako sistema bat da. Halako sistema bati dagokion H Hamiltondarra idazterakoan, elkarrekintza Coulombiar guztiak hartu behar dira kontuan¹:

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{J=1}^K \frac{\nabla_J^2}{M_J} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^K \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^K \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \\
 &= T_e + T_I + V_{ee} + V_{II} + V_{ext}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Adierazpen honetan T_e eta T_I elektroi eta ioen energia zinetikoen behagariak dira, hurrenez hurren. V_{ee} , V_{II} eta V_{ext} gaiak, ordea, elektroi-elektroi, ioi-ioi eta elektroi-ioi elkarrekintza Coulombiarrei dagozkien energien behagariak, hurrenez hurren.

Hamiltondar honekin, sistemaren Schrödingerren ekuazioa hurrengo eran idatz dezakegu:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_K) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_K). \tag{2}$$

Bertan Ψ Hamiltondarraren autofuntzio bat da. Bere aldagaiak N elektroien eta K ioien posizio bektoreak dira. Hau ezagutzea sistema guztiz ezaugarritua

¹Oharra: adierazpen hauek idaterako garaian, hizki xeheak erabili ditugu elektroiei dagozkien kantitate eta indizeak adierazteko eta hizki larriak ioiei dagozkienak adierazteko. Hala nola, i elektroien posizioa \vec{r}_i bektoreaz adierazi dugun bitartean, J ioiarena \vec{R}_J bektoreaz adierazi dugu. Nahasketa oro ekiditeko asmoz, notazio hau erabiliko dugu testu osoan zehar. Horretaz gain, unitate atomikoak erabiliko ditugu: $\hbar = e = m_e = 1$

izatearen baliokidea da. Autofuntzioak eta haien dagozkien E energiak eskuratzeko, Hamiltondarraren balio eta funtzio-propioen problema askatu behar dugu. Kontuan izanik V_{ee} , V_{II} eta V_{ext} elkarrekintza gaiek soluzioaren aldagaiak akoplatzen dituztela (lehenengoak elektroi desberdinen posizio-bektoreak akoplatzen ditu, bigarrenak ioi desberdinenak eta azkenak elektroi eta ioienak) eta elektroi nahiz ioi kopuruak 10^{23} ordenakoak direla zentimetro kubikoko, ezinezkoa zaigu ekuazio hau zuzenean analitikoki edo zenbakizko metodoak erabiliz askatzea. Horrenbestez, ezinbestekoa zaigu ebazpena ahalbidetuko diguten hurbilketak egitea.

BORN-OPPENHEIMER HURBILKETA

Jakina da elektroiaren masa edozein nukleoiarena baino askoz ere txikiagoa dela². Hau dela eta, ioiak elektroiak baino nabarmen astiroago higituko direla pentsa dezakegu eta pausagunean daudela onartu. Era honetan, ioien energia zinetikoa nulutzat har dezakegu eta ez dugu zertan ioi-ioi elkarrekintza gaia Hamiltondarrean kontsideratu, konstantea izango baita. Ondorioz, sistemaren Hamiltondarra nabarmen laburtzen zaigu, *Hamiltondar elektronikoa* deritzona eskuratzen dugularik.

$$H_{elek} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^K \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} = T_e + V_{ee} + V_{ext}. \quad (3)$$

Autofuntzioak kalkulatzeko, Hamiltondar elektronikokoaren balio eta funtzio-propioen problema askatu behar dugu:

$$H_{elek} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (4)$$

Sistemaren energia osoa E energiaren eta Hamiltondarrean alde batera utzi dugun sare ionikoaren energiaren batura da (azken hau hemen ere bazter dezakegu, energiaren jatorriaren aukeraketa egoki batekin):

$$E_{osoa} = E + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^K \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (5)$$

Azpimarratu behar dugu nahiz eta (4) adierazpenean uhin-funtzioaren menpekotasuna idaztean ioien \vec{R}_J posizio bektoreak esplizituki ez adierazi, eragina dutela uhin-funtzioan, parametro gisa bada ere. Hau argi ikusten da H_{elek}

² $m_p \approx 1836m_e$.

Hamiltondarraren (3) adierazpena behatuz: ioi-elektroi elkarrekintza adierazten duen V_{ext} gaia (kanpo potentzial gisa uler daitekeena, aurrerago azalduko dugun moduan) \vec{R}_J posizio bektoreen menpekoea denez, halaxe izango da Ψ soluzioa ere. Bestela esanda, Born-Oppenheimerren hurbilketa egitean, ioien posizioak aldagai izatetik parametro izatera pasa dira.

Oraingoz, sistemaren informazioa lortzeko dugun metodo bakarra (4) ekuazioa askatzea da. Hau $3N$ aldagaiko ekuazio bat denez, ezinezko egin beharra da, kontuan izanik solido batean elektroi kopurua $N \approx 10^{23}$ dela, zentimetro kubiko bakoitzeko. Horrenbestez, beste metodoren bat behar dugu ebazpenari aurre egiteko.

(4) ekuazioko Ψ autofuntzioak sistemaren informazio osoa du gordeta. Hots, Ψ autofuntzioa ezagutuz gero, sistemaren ezaugarri eta propietate guztiak zuzenean kalkula ditzakegu. Dentsitate Funtzionalaren Teoriaren (DFT) gako hurrengo eran definitzen den elektroi-dentsitatearekin lan egitea da, uhin-funtzioekin lan egin beharrean:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2. \quad (6)$$

Probabilitate dentsitateak elektroi bat \vec{r} bektoreak adierazitako puntuaren inguruko $d^3\vec{r}$ bolumen elementu diferentzian aurkitzeko probabilitatea ematen digu. DFT teoriaren formalismoan $n(\vec{r})$ dentsitatea da kalkulatu beharreko ezezaguna. Ohartu honek 3 aldagai dituela, sistemaren uhin-funtzioak $3N$ aldagai dituen bitartean; beraz, problemaren parte hartzen duten aldagaien kopurua nabarmen gutxitzea lortu dugu.

Formalismo hau aurrera eramatea ahalbidetzen diguten oinarriak 1964. urtean finkatu zituzten Pierre Hohenberg eta Walter Khon zientzialariek³.

1.1. Hohenberg eta Khon-en teoremak

Atal honetan, DFT teoriaren oinarrian dauden teoremak eta haien ondorioak azalduko ditugu.

1. TEOREMA:

Elektroi-elektroi elkarrekintza pairatzen duten N elektroiz osaturiko sistema batean V_{ext} kanpo potentzial desberdin (konstante bat salbu) bakoitzari oinarriko egoeraren dentsitate desberdin bat dagokio. Horrenbestez, V_{ext} kanpo

³Ikus [1].

potentzialak oinarrizko egoeraren $n_0(\vec{r})$ dentsitatea finkatzen duela esan daiteke, edo alderantziz.

Teorema honek berebiziko garrantzia du, izan ere, oinarrizko dentsitateak kanpo potentziala finkatzen badu, Hamiltondarra ere finkatuko du, aldi berean. Bestalde, Hamiltondarrak sistemaren propietate guztiak determinatzen ditu. Horrenbestez, *oinarrizko egoeraren dentsitateak sistemaren propietate guztiak determinatzen ditu*.

Hohenberg-Khonen lehenengo teorema solido baten azterketan gure ahalegin guztiak oinarrizko egoeraren dentsitatearen kalkuluan zentratzera garama. Baina nola kalkula dezakegu $n_0(\vec{r})$? Bigarren teorema ematen digu horretarako gakoa. Hau aurkeztu aurretik, sistemaren oinarrizko egoerari dagokion energia bere $n(\vec{r})$ dentsitatearen funtzional baten bidez definituko dugu:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \psi_0 | T | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V_{ext} | \psi_0 \rangle \\ &= T[n] + V_{ee}[n] + \int d^3\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) = F[n] + \int d^3\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}). \end{aligned} \quad (7)$$

2. TEOREMA:

$E[n]$ funtzionalaren balioa minimoa izango da $n(\vec{r})$ oinarrizko egoeraren dentsitatea bada.

Formulatu berri dugun teorema hau Bariazio Printzipioaren aplikazio bat besterik ez da. $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$ denean $E[n]$ minimoa bada, bere deribatu funtzionala nulua izango da. Honek oinarrizko egoerarako hurrengo Eulerren ekuazioa planteatzera garama:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E[n] - \mu \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \right] = 0 \Rightarrow \frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) = \mu. \quad (8)$$

Bertan, kortxete arteko azken batugaia sistemaren N elektroi kopurua konstante mantentzeko baldintza kontsideratzearen ondorioa da eta μ Lagrangeren biderkatzaile bat da. Ohartu $F[n]$ funtzionala ezagutuz gero berehala kalkula dezakegula $n_0(\vec{r})$ dentsitatea. Gainera, $F[n] = T[n] + V_{ee}[n]$ dela jakinda, funtzional hau era berean idatziko da elektroi-elektroi elkarrekintzadun sistema denetan. Zentzu honetan, $F[n]$ funtzional *unibertsala* dela diogu.

Laburbildu dezagun DFTaren formalismoari buruz ikusitakoa: oinarrizko egoeraren dentsitateak sistemaren propietate guztiak finkatzen dituzenez, (4) ekuazioan sistemaren uhin-funtzioa askatu ordez, $n_0(\vec{r})$ kalkulatzera muga gaitzke. Hau (8) ekuazioa ebatziz egin daiteke, $F[n]$ funtzionala ezaguna bada.

Arazoa da ez dugula $F[n]$ idazteko era ezagutzen. Oztopo hau gainditzeko estrategia Khon eta Shamen formalismoak emana da⁴.

1.2. Khon eta Sham-en ekuazioak

Khon eta Sham zientzialariei zor diegu metodo hau. Bertan, elkarrekintza-dun partikulez osaturiko sistemaren oinarritzko egoeraren dentsitate zein energia kalkulatzeko elkarrekintza gabeko sistema bat erabiltzea proposatzen da. Sarritan, sistema hau *Khon eta Shamen sistema* bezala ezagutzen da. Ideia hau nola garatu ikusi aurretik, planteatu dezagun Khon eta Shamen sistemaren oinarritzko egoeraren dentsitate eta energia kalkulatzeko bidea.

Kontsidera dezagun jatorritzko sistemaren (elektroi-elektroi elkarrekintza pairatzen duten partikulez osaturikoa) oinarritzko egoeraren dentsitate berdina duen sistema, $v_s(\vec{r})$ potentzian elektroi-elektroi elkarrekintza gabe higitzen diren elektroiez osatua. Halako sistemaren Hamiltondarra H_s izendatuko dugu:

$$H_s = T_s + V_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right]. \quad (9)$$

Hohenberg eta Khonen teoremen orokortasunaz baliatuz, elkarrekintza gabeko sistemaren kasuari ere aplikatu diezazkiekegu. Kasu honetan, kontuan izanik $F_s[n]$ funtzional unibertsala $T_s[n]$ energia zinetikoaren funtzionalera laburtzen dela, minimizatu beharreko (7) energiaren adierazpena hurrengoa da:

$$E_s[n] = T_s[n] + \int d^3\vec{r} v_s(\vec{r}) n(\vec{r}) = T_s[n] + V_s[n]. \quad (10)$$

Adierazpen hau partikula kopurua konstante mantentzeko baldintzapean minimizatuz:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \mu. \quad (11)$$

Berrito ere, (11) ekuazio honetan partikula independenteen energia zinetikoaren $T_s[n]$ funtzionala ezagutuz gero, berehala askatuko genuke oinarritzko egoeraren dentsitatea. Kontua da ez dugula $T_s[n]$ adierazpena zehazki ezagutzen⁵. Behin puntu honetara helduta, hurbilketak sar ditzakegu funtzionalekin

⁴Ikus Walten Khon eta Lu Jeu Shamen [2] argitalpena

⁵Badaude $T_s[n]$ funtzionalaren adierazpenerako zenbait proposamen, hala nola, 1927. urteko *Thomas-Fermiren* eredua, non energia zinetikoaren funtzionala elektroi independenteen gasaren energia zinetiko osoaren dentsitatearekiko menpekotasunean oinarrituz hautatzen den.

lan egiteko, baina honek emaitzaren zehaztasunean eragina du.

Beste bide bat hartuko dugu oinarrizko egoeraren dentsitatearen eta energiaren kalkulurako: (9) Hamiltondarrean partikula independenteen \vec{r}_i posizio-bektoreak ez daude akoplaturik. Hori dela eta Hamiltondarra partikula bakoitzaren Hamiltondarren batura gisa idatz dezakegu:

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N H_i, \text{ non: } H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i). \quad (12)$$

(12) bezalako Hamiltondarraren autofuntzioak partikula independenteen autofuntzioen biderketa gisa idatz daitezke (autoegoerak partikula bakoitzaren autoegoeren biderketa tentsorial gisa) eta autobalioak partikula bakoitzaren Hamiltondarren autobalioen batura gisa. Honela, (12) Hamiltondarraren autofuntzio bat Ψ_s bada, hari dagokion autobalioa E_s eta i partikularenak φ_i eta ϵ_i :

$$\begin{aligned} \Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \cdots \varphi_N(\vec{r}_N) \\ E_s &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \end{aligned} \quad (13)$$

Fermioi bereiztezinez osaturiko sistema baten uhin-funtzioa antisimetrikoa izan behar da, Pauliren Elkarrezintasun Printzipioa dela eta. Baldintza hau kontuan har daiteke uhin-funtzioa *Slaterren determinante* bidez eraikiz gero:

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Partikula bakarraren Schrödingerren ekuazioa ebatz dezakegu, bere Hamiltondarraren $\varphi_i(\vec{r})$ autofuntzioak eta ϵ_i autobalioak kalkulatu; ondoren, sistemaren $\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ egoera eraiki dezakegu Slaterren determinante bidez eta E_s energia partikula denen energiaren batura gisa; azkenik, sistemaren oinarrizko egoeraren dentsitatea (elkarrekintzadun partikulez osatutako sistemaren oinarrizko dentsitatearen berdina dena) kalkula dezakegu:

$$n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (15)$$

Nola balia gaitezke Khon eta Shamen sistemaz elkarrekintzadun partikulez osaturiko sistemaren oinarrizko egoeraren dentsitate eta energia kalkulatzeko? Jatorrizko sistemaren Hohenberg eta Khonen teoremen ekuazioetan elkarrekintza gabeko sistemaren funtzionalak agertaraziko ditugu. Hasteko, (7) energiaren adierazpena aztertuko dugu:

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + V_{ext}[n] = T_s[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n]. \quad (16)$$

Bertan, $V_H[n]$ gisa adierazi dugun gaia *Hartreeren potentzialari* dagokion funtzionala da:

$$\begin{aligned} V_H[n] &= \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \\ v_H(\vec{r}) &= \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \end{aligned} \quad (17)$$

Kantitate honek elektroien arteko Coulomben elkarrekintza klasikoa ereduatzen du, elkarrezintasun printzipioa kontsideratu gabekoa. $E_{xc}[n]$ gaia *truke-korrelazio* energia dugu. Khon eta Shamen sistemaren funtzionalei jatorrizko elkarrekintzadun sistemaren funtzionalen berdinak izateko falta zaizkien ekarpenen batura gisa uler dezakegu:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - V_H[n]. \\ v_{xc}(\vec{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (18)$$

Behin (16) adierazpeneko ekarpen guztiak identifikatu ditugula, deribatu funtzionala kalkula dezakegu eta (8) minimizazioan aplikatu:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{xc}(\vec{r}) = \mu. \quad (19)$$

Aurretik esan dugun moduan, elkarrekintza gabeko sistemak ere bete behar ditu Hohenberg eta Khonen teoremetatik ondorioztaturiko ekuazioak. Horren bestez, azken adierazpena (11) ekuazioarekin alderatuz, elkarrekintza gabeko sistemak jatorrizkoaren oinarrizko egoeraren dentsitate berdina edukitzeko izan behar duen $v_s(\vec{r})$ kanpo potentziala identifika dezakegu:

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (20)$$

$T_s[n]$ funtzionala kalkula dezakegu (10) adierazpenean (13) aplikatuz gero:

$$E_s = \sum_{i=1}^n \epsilon_i = T_s[n] + V_s[n] \Rightarrow T_s[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_s[n]. \quad (21)$$

Lortu berri dugun adierazpen hau (16) ekuazioan sartuz eta (20) erabiliz, elkarrekintza pairatzen duten partikulez osatutako sistemaren energiaren funtzionala kalkula dezakegu:

$$\begin{aligned} E[n] &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - V_s[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n] \\ \Rightarrow E[n] &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3\vec{r} n(\vec{r})v_{xc}(\vec{r}) + E_{xc}[n]. \end{aligned} \quad (22)$$

Behin ikusita nola erabil daitezkeen Khon eta Shamen ekuazioak jatorrizko sistema ebazteko, zenbait puntu garrantzitsu azpimarratuko ditugu:

- Orainarte egin dugun hurbilketa bakarra Born-Oppenheimerrena da. Hurbilketa hau ezinbestekoa zaigu metodo konputazionalen bidez solidoak aztertzeke; beraz, kontsidera dezakegu Khon eta Shamen ekuazioak zehatzak direla (horregatik deritze *ab-initio* edo lehen printzipioetan oinarrituriko kalkuluak).
- Truke-korrelazio energiaren funtzionala ezaguna balitz, ekuazioak zehaztasun osoz ebatzi ahalko genituzke eta emaitza zehatzak lortu. Dena den, $E_{xc}[n]$ funtzionala ezezaguna da eta hurbilketen bidez tratatzea beste aukerarik ez dugu.
- Elkarrekintza pairatzen duten elektroien sistemarekin lan egin beharrean, elektroien bakarraren Khon eta Shamen ekuazioak ebatz ditzakegu. Ordaindu beharreko prezioa truke-korrelazioaren funtzionala inplementatzeko hurbilketen beharra da.

1.3. Funtzional hurbilduak: LDA

Esan dugun moduan, truke-korrelazio energiaren funtzionala ezezaguna denez, hurbilketak behar ditugu bere kalkulurako. Lehenengo hurbilketa Khon eta Shamen eskutik etorri zen 1965. urtean [2]. *Dentsitate lokalaren hurbilketa* gisa ezagutzen da (ingeleraz LDA gisa, *local density approximation*).

LDA metodoa hurbilketa bat den heinean, ez da zehatza. LDAren funtsa dentsitate inhomogeneoko sistemaren $E_{xc}[n]$ funtzionala dentsitate uniformeko gasaren (halako sistema bat oso-osorik parametriza daiteke n elektroi dentsitatearen bidez) partikulako truke-korrelazio energiaren ($\epsilon_{xc}[n]$) koadratura gisa idaztea da:

$$E_{xc}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n]. \quad (23)$$

Bertan, $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ elektroi gas uniformeko elektroiko truke-korrelazio energia bi ekarpenetan bana daiteke: truke energiaren $\epsilon_x[n]$ dentsitatea eta korrelazio energiaren $\epsilon_c[n]$ dentsitatea.

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n]. \quad (24)$$

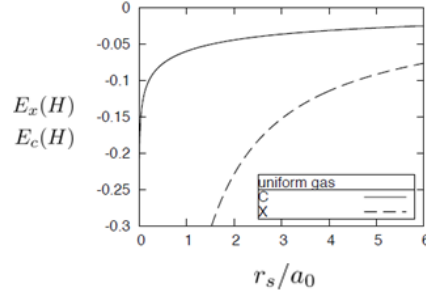
Truke energiaren dentsitatearen adierazpena zehazki kalkula daiteke elektroi gas uniformearen kasuan [11]:

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (25)$$

Korrelazioaren ekarpena Monte Carlo metodoaren bidez eskuratzen da. Hurrengo lerroetan truke eta korrelazio funtzioen aldagai gisa n dentsitatea erabili beharrean, r_s *Wigner-Seitz* erradioa erabili dugu. Definizioz, n elektroi dentsitateko gas batean elektroi bakoitzak okupatzen duen batazbesteko bolumena daukan esferaren erradioa da. Bere adierazpena hurrengo da hiru dimentsioko elektroi gasaren kasuan:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}. \quad (26)$$

(25) eta (26) adierazpenen ondorioz truke ekarpena r_s -rekiko alderantziz proportzionala den bitartean, $\epsilon_c(r_s)$ ekarpenak hurrengo puntuetan aurkeztutako (eta 1 irudian ikus dezakegun) portaera erakusten du.



Irudia 1: LDA hurbilketan elektroi gas uniformearen partikulako truke (marra etenen bidez adierazia) eta korrelazio (marra jarrai bidez) ekarpenak *Hartree* unitateetan, r_s/a_0 -ren aurka irudikaturik. Iturria: [11].

- $r_s = 0$ denean, dentsitate infinituko gasaren kasua dugu: truke ekarpena korrelazioarekiko gailentzen da eta $\epsilon_{xc} \approx \epsilon_x$ daukagu.
- $r_s \rightarrow 0$ kasua dentsitate handiko gasari dagokio eta $\epsilon_c(r_s)$ hurrengo limitearen bidez erreduzta daiteke:

$$\epsilon_c(r_s) \rightarrow C_1 \ln(r_s) + C_2 + C_3 r_s \ln(r_s) - C_4 r_s \quad (r_s \rightarrow 0). \quad (27)$$

Aipatu beharra dugu, nahiz eta funtzioak izaera dibergentea izan, ez dela nahikoa korrelazioaren ekarpena truke-ekarpena bezain garrantzitsua egiteko.

- r_s handietan dentsitate txikiko gasa dugu: korrelazioa truke-ekarpena bezain garrantzitsua da eta hurrengo formaren arabera erreduzta daiteke:

$$\epsilon_c(r_s) \rightarrow \frac{D_0}{r_s} + \frac{D_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (28)$$

Wigner-Seitzen erradioaren balio handietan ezik, $\epsilon_x(r_s)$ ekarpena $\epsilon_c(r_s)$ baino nabarmenagoa dugu. Gainera, joera hau ohikoena da, solido gehienek kasuan r_s -k 1 eta 6 arteko balioak hartu ohi baititu.

Pentsa genezake dentsitate lokalaren hurbilketa soilik elektroi dentsitate oso uniformeko solidoen kasuan dela egokia. Hala ere, praktikan emaitza egokiak ematen ditu sistema gehienek kasuan.

1.4. Funtzional hurbilduak: GGA

LDA hurbilketa hobetzeko pausu naturala truke-korrelazioaren funtzionalaren kalkuluan dentsitatea aldakorra dela nolabait implementatzea da. Asmo horrekin, dentsitatearen garapen bat burutzen da eta bere gradientek kontuan edukitzen dira E_{xc} -ren kalkuluan. Ideia honekin implementaturiko hurbilketei GGA izena ematen zaie (ingeleraz *Generalized Gradient Approximation* izenaren laburpenagatik).

Aipatu beharra dugu 1960ko hamarkadatik hona, hainbat eta hainbat GGA metodo garatu direla; haien artean, PBE hurbilketa lan osoaren burutzea dela esan daiteke⁶. Estrategia nagusia (23) moduko integral baten bidez $E_{xc}[n]$ gaia eraikitzea da, baina dentsitatearen garapenean bere aldakuntza kontuan hartuz:

$$E_{xc}[n] = \int d^3\vec{r} \epsilon_{xc}^{GGA}[n, \nabla n]. \quad (29)$$

Bertan ere, LDA hurbilketan bezalaxe (24) moduko bereizketa egiten da eta ekarpen bakoitza bere aldetik garatzen da. Amaierako adierazpenak ematera mugatuko gara, hurbilketaren ideia nagusia jada aurkeztu dugularik. Aipatu beharra dugu adierazpen hauek ez direla dentsitatearen garapen matematiko batetik lortzen; horren ordeztu, ϵ_{xc}^{GGA} energiaren zenbait adierazpen matematiko proposatzen dira, honek bete beharreko hainbat propietate errespetatzen dituztela ziurtatuz [16] (zenbait kasutan, datu enpirikoetan oinarritzen da eraikuntza hau):

$$\begin{aligned} E_x^{GGA}[n] &= \int d^3\vec{r} \epsilon_x^{GGA}[n] \left(1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \beta\pi^2 s^2 / 3\kappa} \right), \\ E_c^{GGA}[n] &= \int d^3\vec{r} \left[\epsilon_c^{GGA}[n] + nc_0 \phi^3 \ln \left(1 + \frac{(1 + At^2)\beta t^2 / c_0}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

Adierazpen hauetan κ , β eta c_0 konstanteak dira; t eta s dentsitatearen gradientearekin erlazionaturiko gaiak eta ϕ elektroi sistemaren spin polarizazioa kontuan hartzen duen ekarpena.

Oro har, bi hurbilketak onak direla esan daiteke, nahiz eta korrelazio handiko sistemetan (honen ekarpena energia zinetiko eta potentzialen alboan txikia ez denean, alegia) desegokiak izan daitezkeen. Esan beharra dugu ere ez dutela Van der Waalsen indarra implementatzen, honek aztergai dugun sisteman eragin nabaria duelarik.

⁶Ikus Perdew, Burke eta Ernzerhof zientzialarien [3] argitalpena

1.5. Spinaren implementazioa Dentsitate Funtzionalaren Teorian (SDFT)

Orain arte, aurkezturiko DFT formalismoan ez dugu elektroien spina kontuan eduki energiak, spin egoerari dagokionez, endekatuak direla kontsideratu baitugu; hau da, energia zehatz bateko orbital "berdinean" bi elektroiei egon daitezkeela onartu dugu, Pauliren elkarrezintasun printzipioa errespetatuz.

Hala ere, 2. atalean azalduko dugun moduan, efektu erlatibistek (besteak beste) spin-egoerari dagokion endekapena apur dezakete. Horrenbestez, zenbait solido aztertzeke ezinbestekoa da DFT-aren teorian spina implementatzea. Datozen lerroetan, lan hau nola egin ikusiko dugu (bertatik jaiotzen da SDFT formalismoa, non "S" hizkiak spinari egiten dion erreferentzia).

Spin egoera eraikitzeke norabide batekiko $|+\rangle$ eta $|-\rangle$ egoerek osatzen duten oinarriaz baliatuko gara. Orokotasunik galdu gabe, egoera hauek OZ ardatzarekiko elektroien spin-polarizazio egoerak direla esango dugu. Beraz, elektroien spin egoera hurrengo eran idazten da $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ oinarrian:

$$|\chi\rangle = c_+(\vec{r})|+\rangle + c_-(\vec{r})|-\rangle.$$

Oinarria 2 dimentsiokoa denez, matrize errepresentazioa egokia izan daiteke eragileekin lan egiterako garaian. Hauek 2x2 dimentsioko matrize gisa adieraz ditzakegu. Esate baterako, A eragilearen matrize adierazpena hurrengoa da⁷:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \langle +|A|+ \rangle & \langle +|A|-\rangle \\ \langle -|A|+ \rangle & \langle -|A|-\rangle \end{pmatrix}.$$

Formalismo honen barruan, egoerak zutabe matrizeen bidez adierazten dira, *spinore* izeneko bidez, hain zuzen ere:

$$\psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (31)$$

$\psi(\vec{r})$ egoeraren (31) spinoreak bi gai ditu: $|\psi_+(\vec{r})|^2$ funtzioa elektroia \vec{r} posizioan spinaren $|+\rangle$ egoerarekin aurkitzeke probabilitate gisa interpreta daiteke; $|\psi_-(\vec{r})|^2$ funtzioa, ordea, elektroia \vec{r} posizioan spinaren $|-\rangle$ egoerarekin aurkitzeke probabilitate moduan.

⁷Lan osoan zehar, beltzez matrizeak adieraziko ditugu, inoiz ez bektoreak. Bektoreak gezien bidez adieraziko ditugu.

Sistema desberdinei (31) spinore desberdinak dagozkie. Oro har, bi multzotan sailka ditzakegu, egoera motaren arabera (noski, egoera Hamiltondarraren arabera denez, eragile honen arabera sailka daitezke, baliokideki): spin kolinealeko sitemak alde batetik, spin ez-kolinealekoak bestetik.

Sistema bat spin kolinealekoa dela diogu egoeraren portaera espaziala ez bada spin-polarizazioaren menpekoa:

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Ohartu, nahiz eta uhin-funtzioaren banaketa espaziala berdina izan spinaren bi egoerekiko, elektroia \vec{r} posizioan hauetako bakoitzarekin aurkitzeko probabilitatea desberdina izan daitekeela. Dena den, probabilitate hauen proportzionaltasuna berdina da espazio osoan. Gainera, beti aurki daiteke norabide pribilegiatu bat, haren gaineko spinaren proiektzioaren $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ oinarria egokia delarik. Sistema bat mota honetakoa izango da Hamiltondarrean aldagai espazialekiko eta spinarekiko menpekotasunak batugai desberdinetan banandurik ageri badira:

$$H = H_{espaziala} + H_{spin}.$$

Era honetako Hamiltondarrak ez dira arraroak. Esate baterako, elektroien baten momentu angeluarraren eta \vec{B} eremuaren arteko akoplamendua kontsideratzeko eredu sinpleenetan halako gaiak agertzen dira (halako gaiak ageri dira solidoen paramagnetismo eta diamagnetismoa aztertzean).

Sistema kolinealak Khon eta Shamen formalismoarekin ebazteko ez da al-daketa garrantzitsurik egin behar. Spin egoera diagonalizaturik egonik, bietako bakoitzarekin, aurkezturiko DFT formalismoa aplikatu daiteke.

Sistema ez-kolineala da uhin-funtzioaren portaera espaziala spinaren orientazioaren menpekoa denean, hau da, uhin-funtzioaren spinorearen osagai bakoitza posizioarekiko funtzio desberdin bat denean. Kasu hauetan, espinorea (31) era orokorrean idatzi behar dugu, ezin delarik (32) moduan idatzi. Sistema ez-kolineala izango da Hamiltondarrean aldi berean espazio eta spin aldagaien menpekoak diren gaiak agertzean. Efektu erlatibistek halako menpekotasunak agertzea egin dezakete, nahiz eta sarritan efektu hauen eragina arbuigarria dela esan daitekeen.

Khon eta Shamen sistemako elektroien independenteen orbitalak kalkulatzeko, spin egoera bakoitzarenak bere aldetik kalkulatu dira:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}([n_+, n_-; \vec{r}]) \right) \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i,\sigma} \phi_{i,\sigma}(\vec{r}). \quad (33)$$

$\phi_{i,\sigma}$ uhin-funtzioan σ zenbaki kuantikoak OZ ardatzarekiko spinaren proiektzioaren zenbaki kuantikoa adierazten du: + edo - izan daitekeelarik; i etiketak, aldiz, elektroi independentearen gainontzeko zenbaki kuantiko guztiak biltzen ditu. Horrenbestez, $\phi_{i,\sigma}$ funtzioa elektroi independente baten i zenbaki kuantikoko egoeraren spinoreko σ elementua da.

Ikus dezakegunez, oinarriko spin egoera bakoitzarekin lotutako dentsitatea bere aldetik kalkulatzen da, (15) ekuazioaren analogoa den batekin:

$$n_\sigma(\vec{r}) = \sum_i \theta(\mu - \epsilon_{i,\sigma}) |\phi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (34)$$

$\theta(\mu - \epsilon_{i,\sigma})$ funtzioaren bidez, batuketa soilik okupaturik dauden orbitaletarako egiten dela ziurtatzen dugu. Dentsitate osoa bi spin egoeren dentsitateen batura da:

$$n(\vec{r}) = n_+(\vec{r}) + n_-(\vec{r}). \quad (35)$$

Behin ekuazio hauek aurkeztuta, SDFT formalismoan Khon eta Shamen ekuazioak ebazteko era uler dezakegu: lehenik, (33) ekuazioa ebazten da, elektroi independentearen spinoreen osagaiak kalkulatuz. Ondoren, Slaterren (36) determinantearen bidez, Khon eta Shamen sistemaren uhin-funtzio osoa kalkulatu da.

$$\Psi_{s,\sigma}(r_1^{\vec{}}, r_2^{\vec{}}, \dots, r_N^{\vec{}}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1,\sigma}(r_1^{\vec{}}) & \varphi_{2,\sigma}(r_1^{\vec{}}) & \dots & \varphi_{N,\sigma}(r_1^{\vec{}}) \\ \varphi_{1,\sigma}(r_2^{\vec{}}) & \varphi_{2,\sigma}(r_2^{\vec{}}) & \dots & \varphi_{N,\sigma}(r_2^{\vec{}}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{1,\sigma}(r_N^{\vec{}}) & \varphi_{2,\sigma}(r_N^{\vec{}}) & \dots & \varphi_{N,\sigma}(r_N^{\vec{}}) \end{vmatrix} \quad (36)$$

Kalkulua egin ahal izateko, $v_{xc}([n_+, n_-; \vec{r}])$ potentziala eraiki behar dugu. Ohartu hau diagonal balitz, spin egoera bakoitzaren (33) ekuazioa bere aldetik kalkulatu ahalko genukeela. Halaber, dentsitateekiko forma funtzionala zehatza balitz, emaitza zehatzak lortu ahalko genituzke. Hala ere, DFT teorian gertatzen den bezalaxe, ez dugu truke-korrelazio potentzialaren forma ezagutzen; beraz, pseudopotenzial hurbilduez baliatu behar gara. Adibidez, LDA funtzional hurbildua LSDA (ingeleraz, *local spin density approximation*) izenarekin ezagutzen da SDFT formalismoan:

$$E_{xc}^{LSDA}[n_+, n_-] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_+(\vec{r}), n_-(\vec{r})] \quad (37)$$

1.6. Pseudopotenzial atomikoak

Atal honetan, Khon eta Shamen ekuazien ebazpena ulertzeko beharrezkoa den kontzeptu bat azalduko dugu, pseudopotenzial atomikoena, hain zuzen ere. Horretarako, uhin-funtzioak eraikitzeke erabiltzen den oinarriari buruzko azalpen bat emanez hasiko gara.

Khon eta Shamen ekuazioak aurkeztean azaldu dugun moduan, elkarrekintza gabeko elektroien uhin-funtzioekin lan egin beharko dugu. Uhin-funtzio hauek garatzeko oinarri baten beharra dugu, baita Hamiltondarra eraiki eta diagonalizatzeko ere. VASP programak erabiltzen duen oinarria, $\{|\phi_{n,\vec{K}}\rangle\}$ gisa adieraziko duguna, PAW izenaz ezagutzen da (*Projected Augmented Waves*⁸). Honek, egoera gisa uhin-lau eta ioietan zentratutako uhin-funtzioen konbinazioak erabiltzen ditu.

Gure solidoko ioien sarea periodikoa denez, sortzen duen $v_{ext}(\vec{r})$ potentziala ere halakoa izango da; bestela esanda, potentzialak ioien sarearen periodikotasun berdina izango du:

$$v_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = v_{ext}(\vec{r}). \quad (38)$$

non, \vec{R} sare kristalinoko bektore bat den: $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$. (38) erako potentzialarekin (12) ekuazioan ageri den H_i Hamiltondarra eraiki daiteke. Halako Hamiltondarra duten elektroiei *Blochen elektroiei* izena ematen zaie. Blochen elektroien $\psi_{n,\vec{K}}$ egoerak *Blochen teorema* emanak dira:

$$\psi_{n,\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{K}}(\vec{r}). \quad (39)$$

(39) berdintzako $u_{n,\vec{K}}$ funtzioak sare kristalinoaren periodikotasun berdina du: $u_{n,\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{K}}(\vec{r})$ eta $\{|\phi_{n,\vec{K}}\rangle\}$ oinarrian gara dezakegu:

$$|\psi_{n,\vec{K}}\rangle = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{K}+\vec{G}} |\phi_{n,\vec{K}+\vec{G}}\rangle. \quad (40)$$

Azken adierazpenetan n banda-zenbakia da eta \vec{K} elkarrekiko espazioko gelaxka primitiboko bektore bat. Kristala infinitua ez denez, mugalde-baldintza

⁸Ikus [6]

batzuk finkatu behar ditugu. Ohikoena Born von-Karmanen mugalde baldintza periodikoak aplikatzea da [18]. Hauek aplikatuz gero, elkarrekiko espazioko \vec{K} bektoreek hurrengo adierazpena dute:

$$\vec{K} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i. \quad (41)$$

non, N_i sare kristalinoak i norabidean duen gelaxka primitibo kopurua den, $\{\vec{b}_i\}$ bektoreak elkarrekiko espazioko bektore primitiboak diren eta m_i zenbaki osoak diren. Printzipioz, elkarrekiko espazioan infinitu \vec{K} bektore har ditzakegunez, oinarria infinitua da; hala ere, jakina da \vec{K} eta edozein $\vec{K} + \vec{G}$ bektoreak guztiz baliokideak direla, \vec{G} elkarrekiko sareko edozein bektore izanik. Hau dela eta, \vec{K} bektorea elkarrekiko espazioko gelaxka primitibo batera muga dezakegu, bertan $N = N_1 N_2 N_3$ halako bektore daudelarik. Era honetan, gure oinarria N azpiespaziotan bana dezakegu, bakoitza \vec{K} batekin loturik:

$$\mathcal{H}_{\vec{K}} = \left\{ \left| \phi_{\vec{K} + \vec{G}} \right\rangle \right\}. \quad (42)$$

Apiespazio bakoitzaren dimentsioak infinitua izaten jarraitzen du, infinitu \vec{G} bektore ditugulako elkarrekiko sarean. Konputazionalki ezinezkoa denez oinarri infinitu batekin lan egitea, bere dimentsioa trunkatu egin beharko dugu, azpiespazio bakoitzean \vec{G} bektore batzuei soilik dagozkien egoerak hartuz. VASPen, trunkaketa hori E_{cutoff} ebaki-energia bat finkatuz kontrolatzen da: azpiespazio bakoitzean ebaki-energia hori baino energia txikiagoko uhin-lauak ematen dituzten \vec{G} bektoreak kontsideratzen dira. Baldintza hau matematikoki hurrengo eran idatz dezakegu:

$$\forall \left| \phi_{\vec{K} + \vec{G}} \right\rangle \in \mathcal{H}_{\vec{K}} \quad \frac{(\vec{K} + \vec{G})^2}{2} \leq E_{cutoff}. \quad (43)$$

Solido batean bi "elektroi-mota" aurki ditzakegu: ioiei gogorki loturik daudenak (*nukleo motako elektroiek* bezala izendatuko ditugunak) eta ioien arteko gunean egoteko probabilitate nabaria dutenak (*balentzia elektroiek* izena emango diegu). Ioien gertuko eskualdeetan energia potentziala txikiagoa denez, energia zinetikoa handiagoa da; ondorioz, nukleo motako elektroien uhin-funtzioak balentzia elektroien uhin-funtzioak baino oszilakorragoak izango dira; hau dela eta, uhin-lau gehiago beharko dira nukleo motako elektroien uhin-funtzioak garatzeko (E_{cutoff} altua beharko dugu).

Bestalde, gehienetan nukleo motako elektroiek ez dute parte hartzen solidoaren propietate elektriko zein garraio propietateen finkapenean eta haiei dagozkien egoerak "inerteak" direla esan ohi da. Balentzia elektroiek, ordea, eragin nabaria dute aipaturiko propietateen ezaugarritzean; beraz, gehienetan nahikoa

da Khon eta Shamen ekuazioak balentzia elektroientzat soilik ebaztea. Pseudopotenzial atomikoek Khon eta Shamen ekuazioak balentzia elektroientzat soilik ebaztea ahalbidetzen digute, oinarrian behar dugun uhin-lau kopurua txikituz.

Pseudopotenzialaren metodoan balentzia elektroien baten ψ_b uhin-funtzioa bi ekarpenen batura gisa eraikitzen da: uhin-lauen $\phi_{\vec{K}}$ konbinazio bat (ioien arteko guneko portaera ereduizatzen duena) eta nukleo motako elektroien uhin-funtzioen konbinazio bat (ioien gertuko eskualdeko portaera ereduizatzen duena). Era honetan, bi eskualdeetako portaerak biltzen dira uhin-funtzioan: ioien gertutasunean portaera oszilakorra gailenduko den bitartean, ioien arteko gunean portaera laua gailenduko da, nukleo motako elektroien ekarpena oso txikia baita hemen.

$$\psi_b(\vec{r}) = \phi_{\vec{K}}(\vec{r}) + \sum_c \alpha_c \psi_{\vec{K}}^c(\vec{r}). \quad (44)$$

Uhin-funtzioaren eraikuntzan baldintza bat inposatzen da: balentzia elektroien uhin-funtzioa nukleo motako elektroien uhin-funtzio denekiko ortogonala izan behar da. Eskakizun honek (44) garapeneko α_c koefizienteak finkatzen dizkigu:

$$\alpha_c = - \int d^3\vec{r} \psi_{\vec{K}}^{*c}(\vec{r}) \phi_{\vec{K}}(\vec{r}) = - \langle \psi_{\vec{K}}^c | \phi_{\vec{K}} \rangle. \quad (45)$$

$\psi_b(\vec{r})$ uhin-funtzioa H Hamiltondarraren autofuntzioa den heinean, hari dagokion denboraren independentea den Schrodingerren ekuazioa beteko du:

$$H\psi_b(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{K}}^b \psi_b(\vec{r}). \quad (46)$$

(46) ekuazioan (44) garapena aplikatuz eta kontuan izanik nukleo motako elektroien uhin-funtzioak ere ekuazio berdinen $\epsilon_{\vec{K}}^c$ autobalioko soluzioak direla, uhin-lauen ekarpenarentzako ekuazio implizitu batera heltzen gara:

$$H\phi_{\vec{K}} + \sum_c (\epsilon_{\vec{K}}^b - \epsilon_{\vec{K}}^c) \left(\int d^3\vec{r} \psi_{\vec{K}}^{*c} \phi_{\vec{K}} \right) \psi_{\vec{K}}^c = \epsilon_{\vec{K}}^b \phi_{\vec{K}}. \quad (47)$$

Ekuazio hau era laburragoan idazteko, v^R eragilea definitzen dugu:

$$v^R \phi_{\vec{K}} \equiv \sum_c (\epsilon_{\vec{K}}^b - \epsilon_{\vec{K}}^c) \left(\int d^3\vec{r} \psi_{\vec{K}}^{*c} \phi_{\vec{K}} \right) \psi_{\vec{K}}^c. \quad (48)$$

Definizio honekin (47) ekuazioa hurrengo eran idazten da:

$$(H + v^R)\phi_{\vec{K}} = \epsilon_{\vec{K}}^b \phi_{\vec{K}}. \quad (49)$$

Hau balentzia elektroi baten uhin-funtzioaren uhin-lauen ekarpenak betetzen duen ekuazioa da. Aldi berean, Hamiltondarraren osagai zinetiko eta potentziala kontuan hartuz, v^{PS} potentzial eraginkor bat defini dezakegu, *pseudopotenzial* izenez ezagutzen dena: $v^{PS} \equiv v + v^R$.

Laburbilduz, pseudopotenzialaren metodoaren bidez nukleo eta atomo motako elektroiaren bilkurak balentzia elektroiei eragindako energia potentziala (v_{ext} potentziala erduztatzeko erabiltzen dira pseudopotenzialak) kontsidera dezakegu eta azken hauentzat soilik ebatzi Khon eta Shamen ekuazioak. Horretaz gain, uhin-funtzioak garatzeko uhin-lauak erabiltzea ahalbidetzen digu, kalkuluak nabarmen sinplifikatuz.

Efektu erlatibistak kontuan hartzerako garaian, pseudopotenzial atomiko arruntan ordez **pseudopotenzial erlatibistak** erabiltzen dira. Jarraian, pseudopotenzial erlatibista bat aurkeztuko dugu [21]:

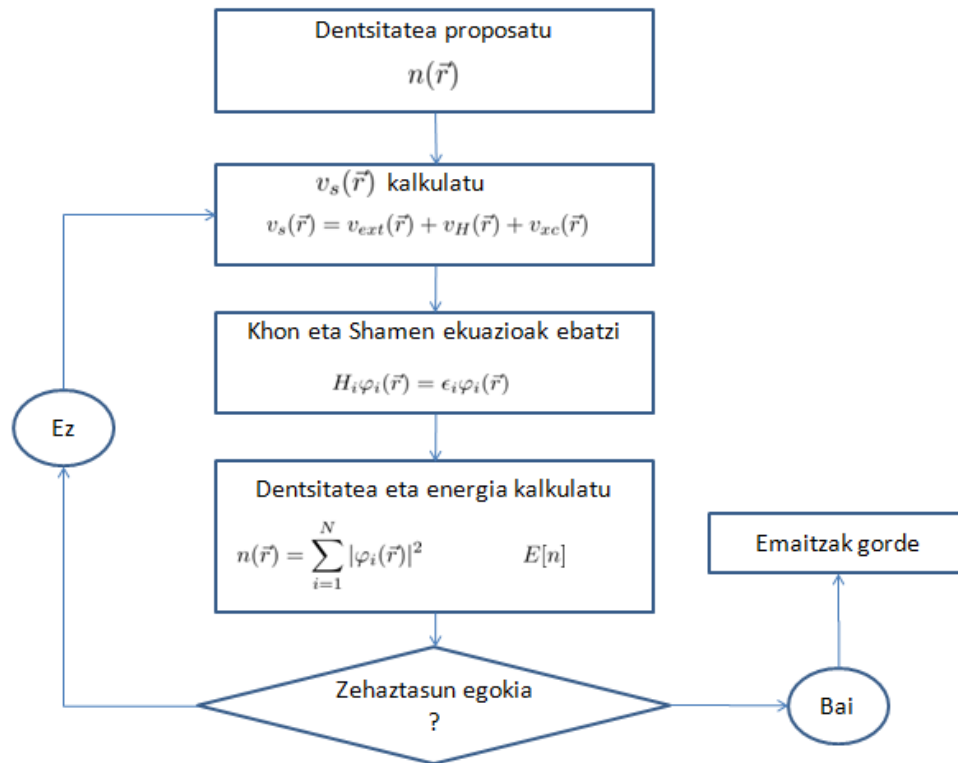
$$V^{PS} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_{PS}^l(r) |l, m\rangle \langle l, m| = \sum_{l=0}^{\infty} v_{PS}^l(r) P^l \quad (50)$$

Adierazpen honetan P^l eragilea momentu angeluar orbitalaren l zenbaki kuantikoari dagokion azpiespazioaren gaineko proiektorea da. (50) ekuazioaren esanahia hurrengoa da: V^{PS} eragilea balentzia elektroi baten egoera bati aplikatzean, P^l proiektoreak egoera hori momentu angeluarraren osagaietan banatzen du. Ondoren, osagai bakoitza dagokion $v_{PS}^l(r)$ funtzioarekin bidertzen da. Azkenik, era honetan lorturiko ekarpen guztiak batzen dira. Ekarpen hauetako bakoitza desberdina izan daitekeenez, pseudopotenzial hau *ez-lokala* dela esan ohi da. v_{PS}^l eragilea bitan bana dezakegu, bere funtsa argiago ikusteko:

$$v_{PS}^l = v_{PS}^{(SC),l} + v_{PS}^{(SO),l} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (51)$$

$v_{PS}^{(SC),l}$ gai eskalar gisa ezagutzen da; honek erduztatzen ditu 2. atalean azalduko ditugun masa-abiadura eta Darwinen zuzenketak. Bestalde, $v_{PS}^{(SO),l} \vec{L} \cdot \vec{S}$ gaiak atal berean aurkeztuko dugun spin-orbita akoplamenduaren eragina jasotzen du.

1.7. Prozedura konputazionala: ziklo autobateragarria



Irudia 2: Khon eta Shamen ekuazioen ebazpenean konputazionalki jarraitzen den ziklo autobateragarria

Behin DFTaren oinarria eta tresnak ikusi ditugula, gure kalkuluetan hauek nola erabili ditugun azalduko dugu. Kalkulu teoriko guztiak egiteko VASP programa erabili dugu. Hau 2 irudiko fluxu diagraman oinarritzen da sistemaren, oinarritzko egoeraren dentsitate eta energia kalkulatzeko: lehenik eta behin, $n(\vec{r})$ proba-dentsitate bat proposatzen da, abiapuntu gisa; dentsitate honekin Khon eta Shamen sistemako v_s dentsitatea eraikitzen da, Hartreeren v_H potentziala eta v_{xc} truke-korrelazio potentzialak kalkulatu, (17) eta (18) aplikatu (azken honetan 1.3. eta 1.4. ataletan aurkeztutako moduko hurbilketak aplikatzen dira); jarraian, Khon eta Shamen Hamiltondarra diagonalizatzen da hautaturiko oinarrian eta elektroien independenteen autofuntzioak lortzen dira; autofuntzioekin dentsitate berria kalkulatu da (15) adierazpenarekin eta oinarritzko energia (22)-rekin; energia aurreko dentsitatearekin lortutakoarekin konparatu da eta haien diferentzia programatzailerak zehazturiko muga bat baino txikiagoa bada prozesua eteten da, bestela v_s kalkulatzearen pausura itzultzen gara, baldintza betetzen duen dentsitate bat aurkitu arte. Iteratiboki garatzen den ziklo honi *ziklo autobateragarri* deritzo.

2. Spin-orbita akoplamenduaren eragina solidoen egitura elektronikoa

Spin-orbita akoplamendua efektu erlatibista bat da. Helburua hauek solidoen banda-egituran izan dezaketen eragina azaltzea da. Kristalen kasuan aurki ditzakegun efektu erlatibistak, funtsean, atomo eta molekulak aztertzean aurkitzen ditugun berdinak direnez, hidrogeno atomoaren egitura fina aztertzean erabiltzen den Hamiltondarrean efektu hauek kontsideratzeko era iruzkinduz hasiko gara. Kristaletan izan dezaketen eragina azalduko dugu, ondoren.

Partikula erlatibistaren energia eta momentu arteko dispertsio-erlaziotik abiatuz, $1/2$ spineko fermioi erlatibisten uhin-funtzioek betetzen duten ekuazioa ondoriozta daiteke, *Fermiren ekuazio* gisa ezagutzen dena, alegia. Honek erlatibitate berezia eta mekanika kuantikoa lotzen dituela esan daiteke eta Schrödingerren ekuazioaren parekoa dela esan daiteke, deskribaturiko partikularen abiadura argiak hutsean duenaren parekoa den kasuan.

Hidrogeno atomoaren egitura fina aztertzerako garaian, abiapuntua protoiak sorturiko $V(r)$ potentzial Coulombiarpean higitzen den elektroaren Dirac ekuazioa da. Sistemaren izaera erlatibista ahula bada, Dirac ekuazioak bi osagaiak spinorei eragiten diela ikus daiteke, antipartikulen osagaiak arbuigarriak direlarik. Formalismoan spinaren presentzia era naturalean eskuratzen da eta geratzen den Hamiltondarra hurrengo eran idatz daitekeela ikusten da:

$$H = H_0 + W_{mv} + W_D + W_{SO}. \quad (52)$$

Bertan, H_0 hidrogeno atomoaren Hamiltondarra da (Hamiltondar geldikorra dela esaten da denboraren independentea den perturbazio teoriaren alorrean). Aldi berean, W hizkiak adierazitako gaiak zuzenketa erlatibistak dira eta haien ondoriozko energiaren aldakuntzak sistemaren energia ez-perturbatuen aldean (eV ordenakoak direnak) txikiak direnez, perturbatiboki azter daitezke. Jarraian, hauetako bakoitza azalduko dugu eta energia mailetan duten eragina iruzkinduko.

W_{mv} masa-abiadura gai gisa ezagutzen da. Bere jatorria dispertsio-erlazio erlatibista Taylorren polinomio baten bidez garatzea da, hau da, energia zinetikoaren zuzenketa erlatibista da. Zuzenketa honek energia mailak txikitu egiten ditu, eragiten duen desplazamendua handiagoa delarik l zenbaki kuantikoa zenbat eta handiagoa izan.

W_D Darwinen zuzenketa da. Gai honen jatorria protoiak elektroiarengan eragiten duen potentzialaren izaera ez-lokala da. Aipatu behar dugu soilik $l = 0$ zenbaki kuantikoko egoerei eragiten diela, haien energiak handitzen dituelarik, egoera hauetan soilik baitu elektroiak uhin-funtzioaren balio ez nulua $r = 0$ posizioan.

Azken W_{SO} zuzenketa spin-orbita gaia da. Elektroia-aren pausaguneko erreferentzia-sisteman, protoia higitzen ari da bere inguruan; beraz, protoia karga duen partikula bat izatean, eremu magnetiko bat pairatuko du elektroiak, momentu angeluar intrintsekoaren ondorioz (gogoratu \vec{B} eremu magnetiko batean dagoen $\vec{\mu} = \frac{g_s \mu_B \vec{S}}{\hbar}$ momentu-dipolar magnetikoak $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ energia izango duela). Hau- xe da spin-orbita zuzenketaren jatorria. Bere adierazpenak hurrengo itxura du:

$$W_{SO} = \zeta(r) \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (53)$$

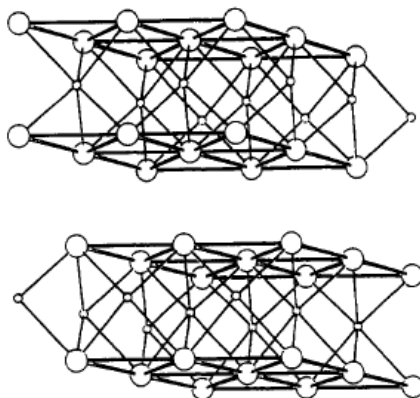
Lehenengo bi zuzenketek, hots, masa-abiadura eta Darwinen zuzenketek energia mailak desplazatzen dituzte, energia handitu edo txikituz. Hala ere, ez dute mailak banantzeko ahalmenik. Spin-orbita akoplamenduak, ordea, energia mailak banan ditzake (ingeleraz *splitting* bezala ezagutzen da fenomeno hau), sistemaren propietate elektroniko eta optikoetan eragin neurgarria izan dezakeelarik. Bestela esanda, endekapenaren apurketa ekar dezake. Aurkeztu dugun Hamiltondarra hidrogeno atomoaren kasurako soilik aplikagarria bada ere, bere ondorioak analogoak dira solidoen kasuan (energia mailen desplazamendua eta endekapenaren apurketa).

Efektu erlatibistek solidoetan duten eraginari dagokionez, fisika atomikoan duten eragina baino txikiagoa da. Arrazoia hurrengoa da: solidoen propietate fisiko eta kimikoak balentzia elektroiek finkatzen dituzte, gehienbat; aldi berean, abiadura handienekin higitzen diren elektroiak nukleotik gertuen daudenak dira, hauek nukleoak eragindako erakarpen handiagoa pairatzen baitute. Ondorioz, solidoetan efektu erlatibisten eragina zeharkakoa da. Honekin zera esan nahi dugu: izaera erlatibista nukleotik gertu dauden elektroiena denez, hauen energia mailak dira desplazamendua eta endekapen apurketa zuzenean pairatzen dutenak eta honek eragina du balentzia elektroien izaeran, apantailamendua dela eta [14]. Orokorrean, solidoa osatzen duten elementuen zenbaki atomikoa zenbat eta handiagoa izan, orduan eta nabariagoa izango da spin-orbita akoplamendua, kasu batzuetan sareak eragindako potentzialaren distortsioen pareko eragina duelarik. Gure kasuan, esate baterako, solidoa 42 (Mo) eta 52 (Te) protoieko atomoz osaturik dagoenez, spin-orbita kontuan hartzeko efektu bat izan dezakegu.

3. MoTe₂-aren kristal-egituren kalkulua

Trantsizio metalez osatutako dikalkogenoek MX_2 formula-kimiko komuna dute, non M trantsizio-metal atomo bat den eta X kalkogenoen taldeko atomo bat. Hainbat kristal egitura eratuz aurki daitezke, 2H, 1T' eta Td egiturak izanik garrantzitsuenak.

2H konfigurazioan M atomoek koordinazio trigonala dute X atomoekiko, bakoitzak 6 lotura eratzen dituelarik ingurukoekin, 3 irudian ikus daitekeen moduan. Era honetan osatzen diren "geruzak" (ez dira bi dimentsioko geruzak, 3 dimentsiokoak baizik) Van der Waalsen elkarrekintza bidez mantentzen dira elkarturik eta geruza bereko atomoak lotura kobalente sendoen bidez daude elkarturik. Egitura honetako TMD konposatuak erdieroaleak badira ere, MoTe₂-ak 15 GPa-eko presiotik aurrera portaera metalikoa duela behatu da [5]. 2H MoTe₂ kristalak hainbat aplikazio ditu, esate baterako: trantsistore [8] zein diodoen [9] eraikuntzan erabiltzen da, baita zehaztasun handiko zenbait mikroskopiotan laginentzako sustratu gisa ere [10].

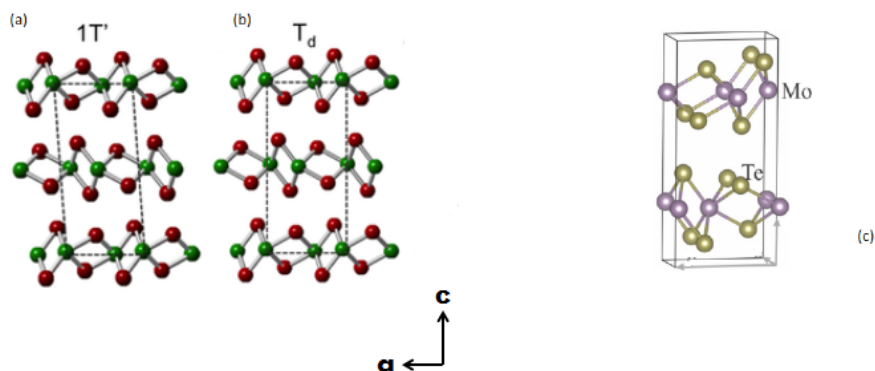


Irudia 3: 2H egitura, atomo metalikoen koordinazio trigonala ikusten delarik. Zirkulu txikiek atomo metalikoak adierazten dituzte eta handiek kalkogenoen taldeko atomoak.

1T' konfigurazioa monoklinikoa da: atomo metalikoen koordinazioa, trigonala izan beharrean, oktaedrikoa da⁹. Gainera, M atomoen arteko loturak ageri dira (M-M), atomo hauetako bakoitzak denara 8 lotura dituelarik (ikus 4.c irudia). Bertan ere, solidoa "geruzaz" osaturik dago, hauen arteko elkarrekintza van der Waals indarra delarik. Td egitura, aldiz, ortorrombikoa da, 1T' fasearen oso

⁹Aipatu beharra dago 1T' eta Td egituretan koordinazioa ez dela zehatz-mehatz oktaedrikoa, angeluen distortsio txiki bat baitago

antzekoa, baina geruzen pilaketa "A-B-A" motakoa da, \vec{c} bektore primitiboaren norabidean; bestela esanda, bata bestearen jarraian kokaturiko hiru geruzatik bi guztiz baliokideak dira (4.b irudian ikus dezakegunez, azpiko eta goiko geruzak guztiz baliokideak dira). $1T'$ eta T_d egiturak erdimetalikoak izan ohi dira. MoTe_2 konposatuaren kasuan, adibidez, egitura hauen arteko fase-trantsizioa supereroankortasun propietatearekin estuki erlazionaturik dagoela behatu da [12].



Irudia 4: (a) $1T'$ egitura monoklinikoaren gelaxka primitiboa; a eta c ardatz kristalografikoen orientazio erlatiboa ez da 90 gradukoa. (b) T_d egitura ortorronbikoaren gelaxka primitiboa; geruzen ordena triedroko \vec{c} bektorearen norabidean "A-B-A..." da, $1T'$ fasean ez bezala; horrenbestez, fase monoklinikoa ortorronbikoan geruzak deslizatuz lortzen dela uler daiteke. (c) T_d egiturako gelaxka primitiboaren beste aukeraketa bat, b ardatzaren perspektiba erakusten delarik, Mo atomoen koordinazioa hobeto ikusteko. Mo atomoak berdez adierazi dira (a) eta (b) irudietan, more kolorez (c) irudian; Te atomoak gorritz adierazi dira (a) eta (b) irudietan, horiz (c) irudian.

Bi egituren kasuan, gelaxka primitiboan 12 atomo desberdin daude: haietatik 8 Te atomoak dira eta 4 Mo atomo metalikoak. Haien posizioak desberdinak dira egitura bakoitzaren kasuan. Aipatu beharra dugu, solido denekin gertatzen den moduan, gelaxka primitiboaren aukeraketa ez dela bakarra; hots, gelaxka primitibo desberdinak finka daitezke. Dena den, aukeraketa guztiak (egokiak diren bitartean, noski) baliokideak dira.

3.1. T_d egitura ortorronbikoaren erlaxazioa

Egitura elektronikoa kalkulatu aurretik, gure kristalaren egitura zehaztu behar dugu. Lehenik, egitura ortorronbikoa erlaxatu dugu. Abiapuntutzat konfigurazio hau hartzearen arrazoia eskuragarri genituen datuak izan dira, T_d egituraren gelaxka primitiboan atomo bakoitzak okupatzen duen posizioa eta ge-

laxkaren parametroak ezagunak ziren bitartean¹⁰, 1T' egituraren inguruan genituen datu bakarrak talde-espaziala eta sare parametroak baitziren.

Esan dugun moduan, abiapuntua [5] argitalpenean ematen diren egitura ortorronbikoaren datuak dira. Datu hauek esperimentalki lortu dituzte X-izpi (SXRD) eta elektro-mikroskopia (STEM) bidezko metodoekin. Gelaxka primitibo ortorronbikoaren datuak 1. taulan aurki ditzakegu.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V (Å ³)
3.477	6.335	13.889	90	90	90	305.97

Taula 1: Td egitura ortorronbikoan gelaxka primitiboaren parametro esperimentalak. Iturria: [5] argitalpena.

Gelaxka primitiboaren definizioa dela eta, solido osoa eraiki daiteke honi sare-kristalinoko bektoreen bidezko translazioak aplikatuz. Horrenbestez, kristaleko atomo guztien posizioak finkatu beharrean, nahikoa da gelaxka primitiboko atomoenak finkatzea. Ikuspuntu kristalografikotik, gelaxkako puntuak bi multzotan sailka ditzakegu: puntu bat *posizio orokorra* dela diogu bere simetria taldea soilik identitate eragiketaz osatua bada, hau da, puntu hori aldatu gabe uzten duen eragiketa bakarra identitatea bada (puntu guztiak dira aldaezinak identitatearekiko); bestalde, puntu bat *posizio berezia* dela esaten da baldin eta bere simetria taldea tribiala ez bada, hots, identitateaz gain beste simetria eragiketaren bat badu. Gelaxka barnean, atomoak ez dira ausazko posizioetan kokaturik egoten, simetria elementuetan baizik, bestela esanda, posizio berezietan.

Egitura ortorronbikoaren talde-espaziala ezaguna da: P_{nm2_1} , Hermann Mauguin notazioan. Hau jakinda, gelaxkaren simetria eragiketa guztiak ezagunak ditugu, baita Wyckoffen posizioak ere. Bi posizio baliokideak direla esaten da, haietako bat, besteari talde espazialeko simetria eragiketa bat aplikatuz eskura badaiteke. Honelako puntuek simetria talde berdinak dituzte. [5] argitalpenean gelaxkako 6 atomoen posizioak (gogoratu gelaxkan denera 12 atomo dau dela) eta simetria taldeak ematen dizkigute¹¹. Denen simetria taldea berdina da: $\{(0, y, z), (1/2, -y, z + 1/2)\}$. Datuetan $(0, y, z)$ posizioak aurkitu ditugu eta haien koordinatuetatik abiatuta mota bereko atomoen $(1/2, -y, z + 1/2)$ koordinatuak kalkulatu ditugu. Hau egitean, kontuan izan dugu atomoak gelaxka primitibotik kanpo erortzen badira (posizio koordinaturen bat $[0, 1)$ tartetik kanpo erortzen bada), gelaxka primitibora transladatu behar direla sare-kristalinoko bektoreen bidezko translazioak aplikatuz. Gelaxkako atomo denen posizioak 2.taulan ikus ditzakegu.

¹⁰[5] argitalpenetik hartu ditugu atomo bakoitzak gelaxka primitibo barruan hartzen duen posizioa eta gelaxka parametroak.

¹¹Notazio kristalografikoa erabiliz ematen dizkigute simetria taldeak; beraz, eragiketak lortzeko *Bilbao Crystallographic Server* izeneko data-baseaz baliatu gara.

Atomoa	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
Te	0.000	0.863	0.656	0.500	0.137	0.156
Te	0.000	0.641	0.113	0.500	0.360	0.613
Te	0.000	0.290	0.859	0.500	0.710	0.359
Te	0.000	0.216	0.403	0.500	0.784	0.903
Mo	0.000	0.605	0.500	0.500	0.395	0.000
Mo	0.000	0.030	0.015	0.500	0.970	0.515

Taula 2: Td egitura ortorronbikoan, gelaxka primitiboko atomo bakoitzaren posizioa. 1 azpiindizea duten osagaiak [5] argitalpenean aurkeztutako posizioei dagozkienak dira; 2 azpiindizea dutenak, aurreko atomoei $(1/2, -y, z + 1/2)$ simetria eragiketa aplikatzean lorturikoei dagozkie.

Behin abiapuntua den egitura finkatuta dugula, hurrengo pausua 1.6. atalean azaldu dugun eta (43) ekuazioan idatzi dugun E_{cutoff} ebaki-energia finkatzea da (gogoratu parametro honen helburua oinarrian kontsideratzen dugun uhin-funtzio kopurua determinatzea dela). Horretarako, sistemaren oinarritzko energia kalkulatu dugu ziklo autobateragarria ebatziz, ebaki-energia desberdinekin. Kalkulu guztiak burututakoan, irizpide bat behar dugu zein E_{cutoff} erabiliko dugun erabakitzeko; gure kasuan, oinarritzko energien aldea meV ordenekoa izateko eta kalkuluek denbora gehiegi behar ez izateko moduan aukeratu dugu: $E_{cutoff} = 375$ eV.

Ebaki-energiatz gain, elkarrekiko espazioko gelaxka primitiboan kontsideratzen dugun \vec{K} kopurua erabakitzeko beharra dugu; izan ere, nahiz eta jakina den hartutako mugalde-baldintzen ondorioz sare-kristalinoko gelaxka primitibo haina \vec{K} ditugula Brillouinen 1. eskualdean, kantitate hau gehiegizkoa da (10^{23} ordenakoa, alegia) eta kopuru txikiago bat erabili behar dugu. Zenbat \vec{K} egoera erabiliko dugun erabakitzeko, ebaki-energia finkatzeko garaian jarraitutako prozedura berdina aplikatzen da, kalkuluak Brillouinen 1. eskualdearen¹² partizio-desberdinekin burutuz. Guk kalkuluetan $24 \times 12 \times 8$ banaketa aplikatzea erabaki dugu; hau da, Brillouinen 1. eskualdea 24 zatitan banatzen dugu K_x norabidean, 12 zatitan K_y norabidean eta 8 zatitan K_z norabidean. Norabide bakoitzean zatiketa desberdina aplikatzearen arrazoia sare-kristalinoko gelaxka primitiboaren egitura da: a , b eta c parametroen arteko erlazioa $a < b < c$ denez, elkarrekiko espazioan $a^* > b^* > c^*$ izango da (izartxoek elkarrekiko espazioko gelaxka primitiboaren parametroak direla adierazten dute); hau dela eta, K_x norabidean gainontzekoetan baino balio gehiago hartu behar ditugu eta K_y norabidean K_z norabidean baino gehiago.

Behin ebaki-energia eta Brillouinen 1. eskualdearen banaketa finkatu ditugula, banda-egitura kalkulatu aurretik, egitura erlaxatu behar dugu. Jarraitzen den prozedura hurrengoa da: 1. eta 2. tauletan adierazitako konfigurazioa finkatzen dugu abiapuntu gisa; ziklo autobateragarriaren bidez oinarritzko egoeraren dentsitatea kalkulatu dugu eta honekin ioi bakoitzaren gaineko indarra; indar hauen osagaien bat guk kanpotik finkaturiko balio bat (0.01 eV/Å) baino han-

¹²Esplizituki adierazi ezean, "Brillouinen 1. eskualde" esaten dugun bakoitzean "elkarrekiko espazioko gelaxka primitibo" esan nahi dugu. Sare-kristalinoan Wigner-Seitz-en gelaxkarekin gertatzen denaren antzera, Brillouinen 1. eskualdea gelaxka primitibo mota zehatz bat da, baina ez da bakarra.

diagoa bada, ioien posizioak doitzen dira eta prozesua berriro errepikatzen da, indarren osagai denak aipaturiko parametroa baino txikiagoak diren arte. Prozedura etetean programak itzultzen digun konfigurazioa orekako-konfigurazioa da. Hauxe da egitura-elektronikoaren kalkuluan erabili beharrekoa.

Lehenik eta behin, erlazazioa presio nuluan egin dugu. LDA eta GGA hurbilketekin egin dugu, bi hauen emaitzak konparatzeko asmoz. Gainera, kalkuluak SOC (spin-orbita akoplamendua) inplementatuz eta inplementatu gabe egin ditugu, honek egitura eragin nabarmena ote duen ikusteko. Emaitzak 3. taulan ikus daitezke.

Hurbilketa	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	%Δa	%Δb	%Δc
LDA	3.436	6.303	13.269	287.34	1.2	0.6	4.5
GGA	3.450	6.375	15.533	341.63	0.8	0.6	11.2
LDA+SOC	3.439	6.295	13.313	288.21	1.1	0.6	4.1
GGA+SOC	3.465	6.369	15.287	337.38	0.3	0.5	10.0
Experimentala	3.477	6.335	13.889	306.97			

Taula 3: SOC inplementatuz eta inplementatu gabe, presio nuluan erlaxaturiko egitura ortorronbikoaren parametroak eta balio esperimentalekiko [5] haien errore erlatiboak.

LDA eta GGA hurbilketen emaitzen konparazioari dagokionez, biek antzeko parametro eta erroreak ematen dituzte a eta b parametroentzat. c parametroaren balioa esperimentaletik gehiago urruntzen da bi hurbilketen kasuan. Honen azalpena Van der Waals indarren inplementazioan datza: bi hurbilketetako batek ere ez du elkarrekintza honen eragina kontuan hartzen (badaude hau inplementatzeko proposamenak, [5] argitapenean erabili dituzte, esate baterako) eta \vec{c} bektore primitiboaren norabidean geruzak honen bidez elkarturik daude. Ondorioz, ez da harrizkoa c parametroaren desbiazioa handiagoa izatea bi hurbilketetan.

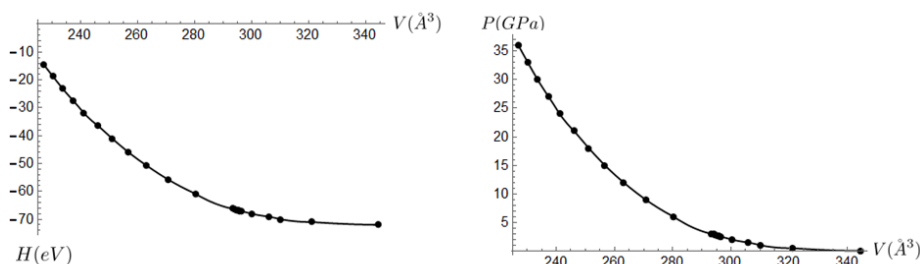
c parametroaren hildotik jarraituz, GGA metodoak ematen digun balioa LDA bidez lorturikoa baino nabarmen handiagoa da, baita bere errore erlatiboa ere. Orokorrean, GGA-rekin LDA hurbilketarekin baino parametro handiagoak lortzen dira, joera hau orokorra da. Beraz, ez da harrizkoa emaitza hau lortu izana. Ikusten dugunez, LDA bidez kalkulaturiko parametroak gertuago daude esperimentaletatik; hala ere, ez dugu pentsatu behar LDA hurbilketa hobea denik, egokitasuna sistemaren arabera baita. Izatez, kalkulu gehienak GGA erabiliz eraman ditugu aurrera, dentsitatearen aldakuntza kontuan edukitzen duenez, sofistikatuagoa delako.

Spin-orbita akoplamenduak kristalaren egitura duen eraginari dagokionez, txikia dela esan dezakegu, hau inplementatuz lorturiko parametroen ordenak berdinak eta erroreak antzekoak dira eta. Dena den, datozen kalkuluak ere akoplamendua kontuan hartuz zein kontsideratu gabe egin ditugu, bi moduetan lorturiko emaitzen konparazioa egin ahal izateko.

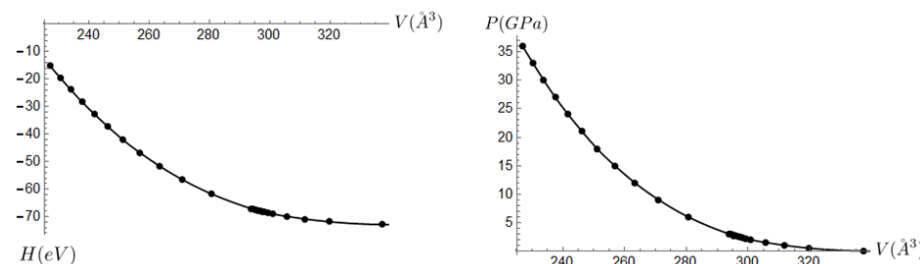
Egitura ortorronbikoa presio desberdinen eraginpean erlaxatu dugu, spin-orbita akoplamendua inplementatuz eta kontsideratu gabe. Presio bakoitzarekin

lorturiko amaierako konfigurazioan gelaxka primitiboaren bolumena eta formula unitateko entalpia kalkulatu ditugu. Emaitzak 5 eta 6 irudietan adierazi ditugu. Kasu bietan, puntu solidoen bidez adierazi ditugu kalkuluetan lorturiko emaitzak. Kurba jarraiak emaitza puntual zehatz hauetatik abiatuz, *spline* interpolazio metodoaz eskuratu ditugu.

Entalpien balioak konparatzearen arrazoa hurrengoa da: naturan berezkoa den prozesu oro entropia maximizatzeko moduan gauzatzen da. Honi entropia maximoaren printzipioa deritzo. Era baliokidean, prozesua energia minimoa izateko moduan burutzen da, energia minimoaren printzipioak dioen moduan. Bi hauek ez dira kontraesanak, printzipio berdina ulertzeko bi ikuspuntu baliokide baizik. Presio konstantepean garatzen diren prozesuetan, energia minimoaren printzipioa entalpia minimizatzearen baliokidea dela frogatu daiteke. Ondorioz, entalpien erkapenak sistemaren egonkortasunari buruzko informazio interesgarria eman diezaguke; hala nola, presioaren balio berdinen menpe β angelu desberdinetarako erlaxatzen badugu egitura, amaieran entalpiaren balio txikiena duena izango da egonkorrena eta esperimentalki behatzea espero dezakeguna.



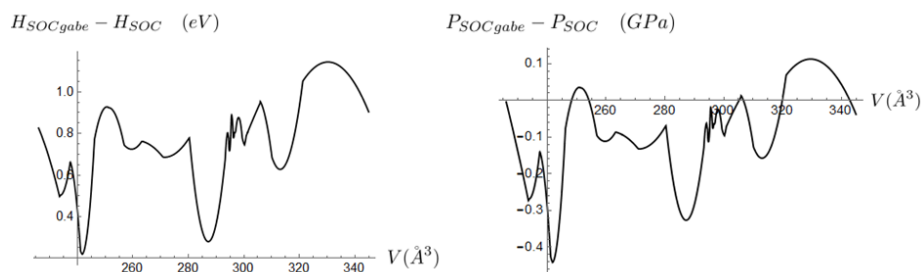
Irudia 5: SOC akoplamendu gabe, GGA hurbilketarekin kalkulaturiko egitura ortorronbikoaren gelaxka unitateko entalpia eta presioak, bolumenaren aurka irudikatuta.



Irudia 6: SOC akoplamendua inplementatuz, GGA hurbilketarekin kalkulaturiko egitura ortorronbikoaren gelaxka unitateko entalpia eta presioak, bolumenaren aurka irudikatuta.

Spin-orbita akoplamenduak egitura ortorronbikoaren entalpiari (ondorioz, egonkortasunean) duen eragina aztertze asmoz, 7 irudian spin-orbita ako-

plamendua implementatuz eta implementatu gabe lorturiko gelaxka unitateko entalpien arteko diferentzia irudikatu dugu. Irudi honen bidezko erkapenetik ondorioztatzen dugunez, spin-orbita akoplamentuak eragin txikia du presio eta bolumen arteko erlazioan; horretaz gain, akoplamendua kontsideratuz lorturiko entalpiak txikiagoak dira interpolazioa buruturiko bolumen eremu osoan zehar. Entalpien arteko batazbesteko aldea 0.5 eV eta 0.9 eV artekoa da. Printzipioz, pentsa dezakegu diferentzia hau txikia dela; hala ere, egitura ortorronbiko eta monokliniko arteko formula unitateko energia aldea 0.1 eV ordenakoa dela kontuan izanik, egonkortasunaren analisisian garrantzi nabaria dauka akoplamendua kontsideratzeko erabakiak. Presioari dagokionez, irudikaturiko bolumen tartearen gehiengoan, spin-orbita akoplamendua implementatuz lorturiko presioak handiagoak dira eta aldea 0.1 GPa ordenakoa da.



Irudia 7: spin-orbita akoplamendua implementatuz eta implementatu gabe lorturiko gelaxka unitateko entalpien arteko diferentzia (ezkerraldean) eta presioen arteko diferentzia (eskuinaldean), bolumenaren aurka irudikaturik.

3.2. Egituraren fase-trantsizioa

MoTe₂ konposatuari buruzko bibliografian irakurri ahal izan dugunez [5], 135 K temperaturan, presio gabeko egitura egonkorra ortorronbikoa da. Iso-termoki presioa handitu ahala, egitura monoklinikorako fase-trantsizioa behatu da 0.8 GPa presiopean. Balio honetatik aurrera, hau da, presio altuagoetan, egitura monoklinikoa da egonkorra dena. Horretaz gain, fase-trantsizio honen existentziak garraio-propietateetan eragin nabarmena duela behatu dute esperimentalki. Hau ikusita, hurrengo helburua kristala 1T' egituran behatzea da, kalkulu teorikoen bidez.

Fase-trantsizioa presioak induzitua dela ikusita, egitura ortorronbikoa presio desberdinetan erlaxatuz 1T' fasera pasatuko dela espera genezakeen. Ideia hau jarraituz, 0 GPa eta 36 GPa arteko zenbait presioren eraginpean erlaxatu dugu egitura ortorronbikoa, abiapuntutzat parametro esperimentalak hartuz, berriro ere. Kalkulu denak SOC akoplamendua implementatuz, zein implementatu gabe, egin ditugu. Bi kasuetan, 3. taulan bezala, spin-orbita akoplamentuak gelaxkaren parametro eta ioien posizioetan eragin handirik ez duela behatu dugu. Dena den, ez dugu egitura monoklinikoa eskuratu; bestela esanda, egitura erlaxatu guztiak ortorronbikoak dira, nahiz eta parametroen balioak (ondorioz, gelaxkaren bolumena ere) desberdinak diren presio desberdinekin. Emaitza honek

egitura ortorronbikoa egonkorra dela iradokitzen digu. Horrenbestez, konfigurazio monoklinikoa eskuratu nahi badugu ezin gara ortorronbikoaren erlaxazioan oinarritu.

Esan dugun moduan, $1T'$ egitura lortu nahi badugu, ezin dugu erlaxazioaren abiapuntutzat egitura ortorronbikoa hartu, kanpo presioaren aplikazioaz gain, monoklinikorako trantsizioa nolabait induzitu behar dugularik. [5] artikuluko datu esperimentalen arabera, $1T'$ fasean \vec{a} eta \vec{c} bektoreen arteko β angelua da zuzena ez dena. Hau dela eta, hurrengo prozedura saiatzea erabaki dugu: erlaxazioaren abiapuntu gisa β angelu desberdineko egiturak hartu ditugu, baina bektore-primitiboan luzerak berdinak direla kontsideratu dugu, hots, \vec{c} bektorearen inklinazio desberdina duten egituretatik abiatu ditugu erlaxazioak. Saiatu ditugun β angeluaren balio denetarako, orekako egitura ortorronbikoa dela behatu dugu. Bestela esanda, hasierako konfigurazioan gelaxka monoklinikoa izanda ere, erlaxazio osteko orekako konfigurazioan ez dugu fase monoklinikoa behatu.

Aipatu dugun moduan, bolumen bakoitzerako, konfigurazio ortorronbiko eta monoklikoaren arteko entalpia diferentzia meV ordenakoa izatea espero dugu. DFT bidezko ab-initio kalkuluetan halako bereizmena lortzea benetan konplikatu da¹³. $1T'$ egitura behatzeko zailtasun hau egituren arteko energia diferentzia txikiari egozten diogu, beraz. Hau kontuan izanik, onartu beharra dugu, printzipioz, gure kalkuluen bidez ezin dugula egitura monoklinikoa egonkorra dela ziurtasun osoz baieztatu.

Emaizta hau asimilatu dugularik, hurrengo pausua $1T'$ egituraren egonkortasunaren azterketan gehiago sakontzea da. Horretarako, honako prozedura jarraituko dugu, spin-orbita akoplamenduarekin eta gabe: presioaren balio bakoitzerako, egitura ortorronbikoa erlaxatuz lorturiko konfigurazioa hartuko dugu abiapuntutzat; bolumena, a eta b gelaxka parametroak aldatu gabe¹⁴, β angelua doitu dugu, balio desberdinak esleituz (ohartu bolumena eta aipaturiko parametroak finko mantentzekotan, ezinbestekoa dela c parametroa aldatzea β doitzerako garaian); honela lorturiko konfigurazioa erlaxatuko dugu bolumen eta gelaxkaren itxura aldatu gabe, soilik ioien posizioak doitzeko askatasuna emanik; azkenik, formula unitateko entalpia irudikatuko dugu β angeluaren aurka.

Prozedura honetan ez dugu egitura erlaxatua ortorronbikoa izateko arriskurik; izan ere, gelaxkaren itxura finkatuz, amaieran egitura monoklinikoa izango dela ziurtatzen dugu. Are gehiago, β angelua berdina izango dela badakigu, alde zurretik.

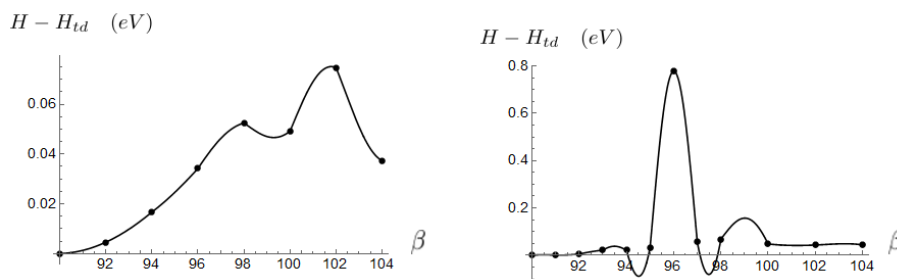
Bolumena konstante mantentzearen arrazoia konplikatuagoa da. Badakigu sare-kristalinoko gelaxkaren parametroen aldaketak elkarrekiko sareko parame-

¹³hainbat parametrok dute eragina energiaren bereizmenean, esate baterako: ebaki-energia, elkarrekiko espazioko gelaxka primitiboaren banaketa, erlaxazioa eteteko irizpidearen exigentzia, besteak beste.

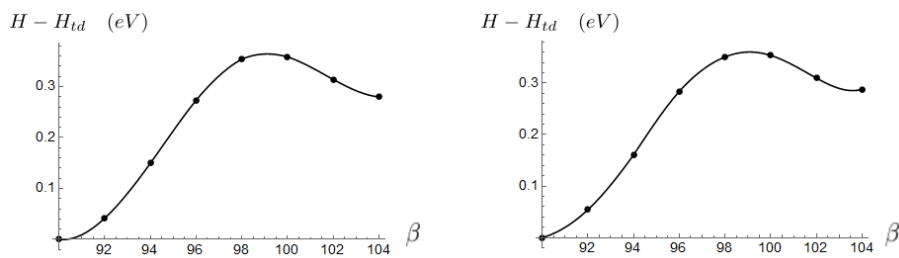
¹⁴ a eta b parametroak finko mantendu eta c parametroa aldatzearen arrazoia hurrengoa da: erlaxazioetan zehar a eta b parametroak c baino gutxiago aldatzen direla behatu dugunez, badirudi naturalena azken hau aldatzea izan daitekeela.

troen aurkako aldaketa dakarrela. Bestela esanda, Wigner-Seitzen gelaxkaren parametroak handitzen (txikitzen) badira, Brillouinen lehenengo eskualdearen parametroak txikitu (handitu) egingo dira. Azken honek eragina izan dezake uhin-funtzioak garatzeko erabiltzen dugun oinarrian. Azken finean, erlaxazioan zehar sare-kristalinoko gelaxka primitiboaren bolumena aldatzen den heinean, uhin-funtzioak garatzeko erabiltzen dugun oinarria aldatuz doa. Hau arazo bat izan daiteke entalpiak kalkulatzeko garaian. Gure sistemaren kasuan arazo honek ezin duela aparteko arazorik ekarri konprobatu ahal izan dugu. Hala eta guztiz ere, kausa honen ondoriozko akats oro saihesteko asmoz, erlaxazioak bolumen konstantepeko baldintzan egitea erabaki dugu. Era honetan, oinarria ez da aldatuko erlaxazio prozesuan zehar.

Jarraian, erlaxazioak aipaturiko bolumen eta itxura konstantepeko baldintzetan egindako erlaxazioen oreka egoeretatik lorturiko formula unitateko entalpiak irudikatu ditugu, β angelu monoklikoaren aurka¹⁵.

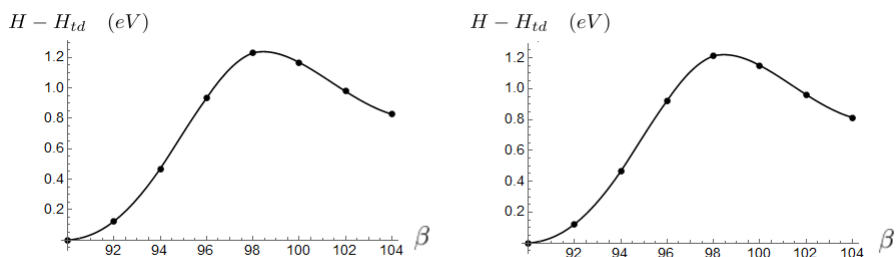


Irudia 8: $P = 0$ GPa presioko baldintzapean, egitura ortorronbikoarekiko entalpia diferentzia β angelu monoklikoaren aurka (gradu hirurogeitarretan) irudikatuta. Ezkerrean SOC gabe, eskuinean SOC-ekin.



Irudia 9: $P = 3$ GPa presioko baldintzapean, egitura ortorronbikoarekiko entalpia diferentzia β angelu monoklikoaren aurka (gradu hirurogeitarretan) irudikatuta. Ezkerrean SOC gabe, eskuinean SOC-ekin.

¹⁵angelua gradu hirurogeitarretan adierazten da irudi guztietan.



Irudia 10: $P = 30$ GPa presioko baldintzapean, egitura ortorronbikoarekiko entalpia diferentzia β angelu monoklikoaren aurka (gradu hirurogeitarretan) irudikatuta. Ezkerrean SOC gabe, eskuinean SOC-ekin.

$P = 3$ GPa eta $P = 30$ GPa presioetan, orekako konfigurazio denen entalpia handiagoa da egitura ortorronbikoaren entalpia baino; beraz, ortorronbikoa da egitura egonkorrena. Hau bat dator egitura monoklikoa berez (kanpotik izaera monoklikoa inposatu gabe) behatzeko izan dugun ezintasunarekin.

$P = 0$ GPa presioko kalkuletan, grafikak desberdinak dira. SOC gabeko kalkuletan, egitura egonkorrena ortorronbikoa dela ikusten dugu, berritoki ere. Spin-orbita inplementatuz eginiko kalkuletan, ordea, bi tartetan egitura monoklikoaren entalpia ortorronbikoarena baino txikiagoa dela ikusten dugu. Honen kausa interpolaketa metodoa da, tarte horietako balio interpolatuak ez direlarik fidagarriak. Horrenbestez, ez dugu egitura monoklikoa egonkorra dela behatzen.

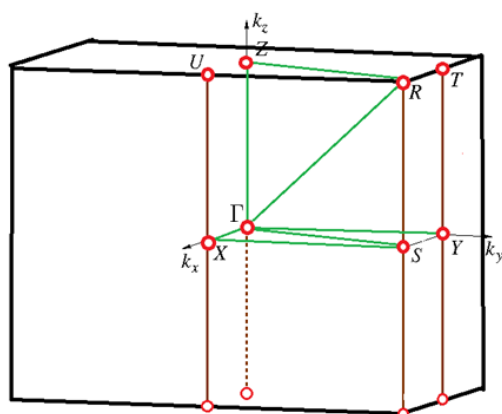
4. MoTe₂-aren egitura elektronikoa azterketa

4.1. Fase ortorronbikoaren egitura elektronikoa presio desberdinetan

Behin presio desberdinei dagozkien egitura ortorronbikoaren orekako konfigurazioak kalkulatuak, banda-egiturak kalkulatu ditugu. Helburua presioak eta spin-orbita akoplamenduak egitura elektronikoa izan ditzaketen eraginak identifikatzea da. Horretarako, aipaturiko oreka konfigurazioetatik abiatuz, 2 irudiko ziklo autobateragarria burutzen da lehenik, sistemaren datuak gordez direlarik. Ondoren, erabiltzaileak zehazturiko elkarrekiko espazioko ibilbide batean zeharreko energiak kalkulatu dira. Azkenik, energiaren balio hauek irudikatzen dira.

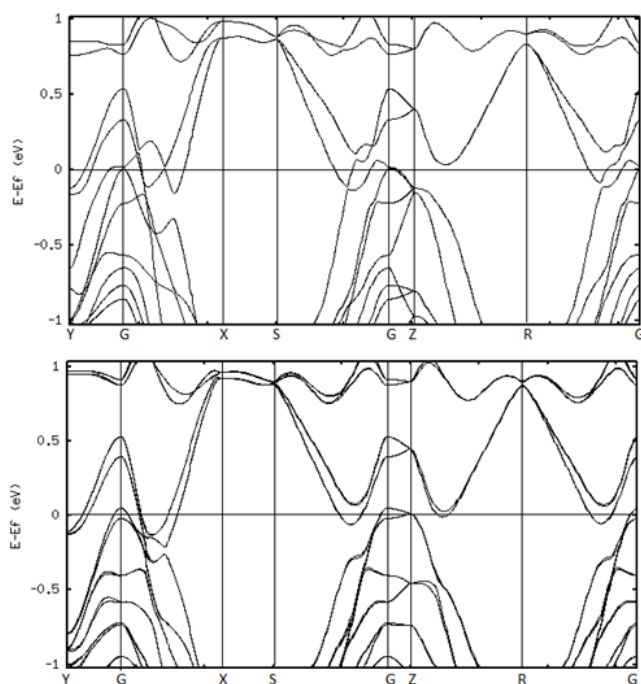
Kalkuluak GGA hurbilketarekin egin ditugu, bi arrazoigatik: alde batetik, GGA hurbilketak dentsitatearen aldakuntza erduztatzen duenez, errealitate-tik gertuago dauden emaitzak lortzea espero dezakegu, printzipioz; bestetik, material honen inguruan egindako aurreko ikerketetan hurbilketa hau erabili dutenez, kalkuluak egiterako garaian gure emaitzak haienekin konparatu ahal izan ditugu, hein txiki batean bada ere. Horretaz gain, kalkuluak spin-orbita akoplamendua inplementatuz eta gabe egin ditugu, fenomeno honen eraginak identifikatu ahal izateko.

Emaitzak aurkezten hasi aurretik, egitura ortorronbikoari dagokion Brillouinen 1. eskualdea identifikatu eta bandak zein ibilbidetan zehar irudikatuko ditugun erabaki dugu (11 irudian ikusgai). Gelaxka primitibo ortorronbikoaren Brillouinen 1. eskualdea beste gelaxka ortorronbiko bat da. Hautatu dugun ibilbidea simetria handiko hainbat puntutatik igarotzen da: $Y - \Gamma - X - S - \Gamma - Z - R - \Gamma$.



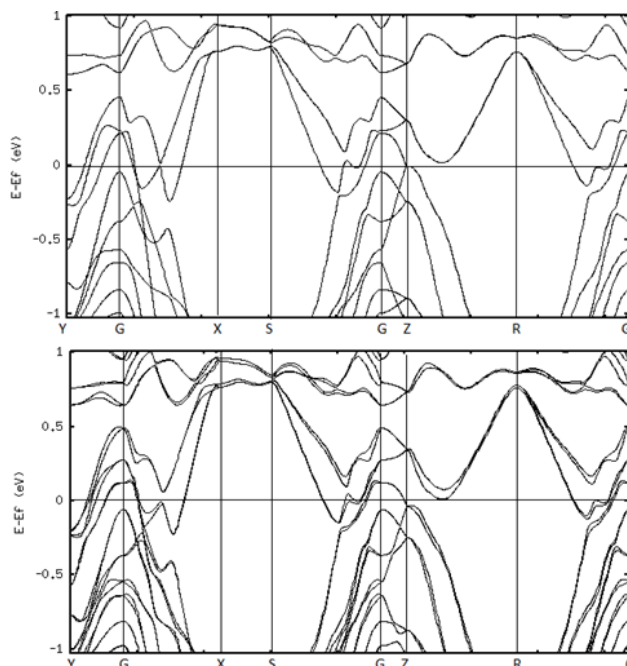
Irudia 11: egitura ortorronbikoaren Brillouinen 1. eskualdea, simetria altuko puntuak eta bandak irudikatzeko norabideak ikusgai daudelarik.

Jarraian $P = 0$ GPa eta $P = 3$ GPa presioetan lortutako egitura elektronikoak erakusten ditugu. Fermiren energia maila 0 eV mailan kokatu dugu, zuzen horizontal batez irudikaturik.



Irudia 12: $P = 0$ GPa. Goikaldean SOC gabe, behekaldean SOC-ekin

Spin-orbitaren eraginari dagokionez, hainbat ondorio atera ditzakegu. Hasteko, presio bakoitzean SOC-ekin eta gabe lorturiko banda-egiturak erkatuz, SOC-ak banden itxura aldatzen badu ere, haien okupazioan eragin garrantzi-



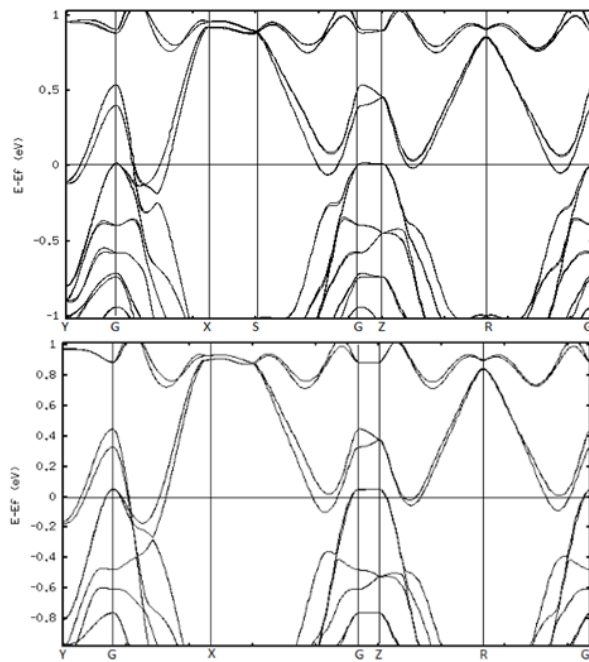
Irudia 13: $P = 3$ GPa. Goikaldean SOC gabe, behekaldean SOC-ekin

tsurik ez duela ikus dezakegu (ez du banden ordena aldatzen, oro har). Gainera, banden endekapenaren apurketa nabarmena da, espero genezakeen moduan.

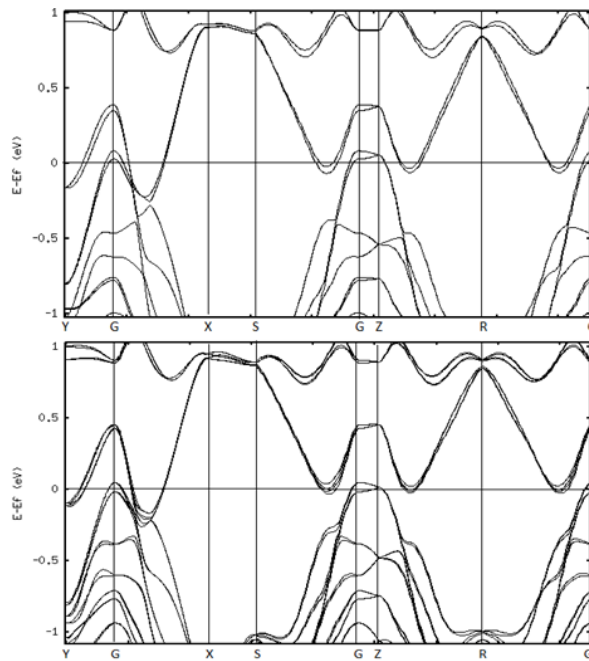
Presioak ere banden forma aldatzen du. Fermiren mailatik gertu bereziki tentsibleak direla behatu dugu. Gainera, banden forma, $P = 0$ GPa eta $P = 3$ GPa arteko presioetan, honekiko oso tentsiblea dela behatu dugu. Ondoren, $P = 3$ GPa baliotik aurrera ($P = 36$ GPa izan da saiatu dugun balio altuena), astiroago aldatzen direla ikusi dugu. Denera, gure kalkuluen arabera egitura ortorronbikoan $MoTe_2$ konposatua erdimetala dela ziurta dezakegu, espero genuen moduan.

4.2. Fase monoklinikoaren egitura elektronikoa

Azaldu dugun moduan, ezin dugu ziurtatu egitura monoklinikoa egonkorra denik. Dena den, fase honen banda egitura nolakoa izango litzatekeen ikusi nahi dugu (haien ideia bat eskuratzeko bada ere). Era honetan, bandek β angeluarekiko jasaten duten aldaketaren ideia bat egin ahalko dugu. Horretarako, 3.2 atalean lortu ditugun egitura erlaxatuen bandak kalkulatu ditugu GGA hurbilketa erabiliz, spin-orbita akoplamenduarekin eta gabe. Presioaren balio bakoitzera-ko, β angeluaren bi balio finkatuz egindako kalkulak erakusten ditugu jarraian.



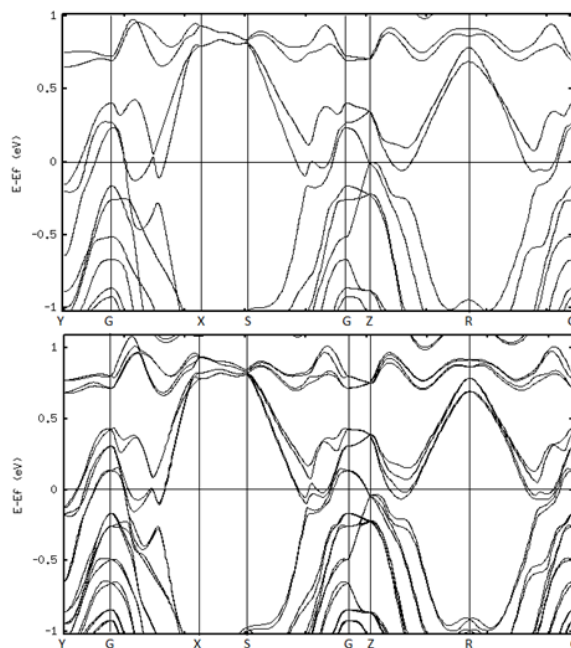
Irudia 14: $P = 0$ GPa eta $\beta = 96^\circ$. Goikaldean SOC gabe, behekaldean SOC-ekin.



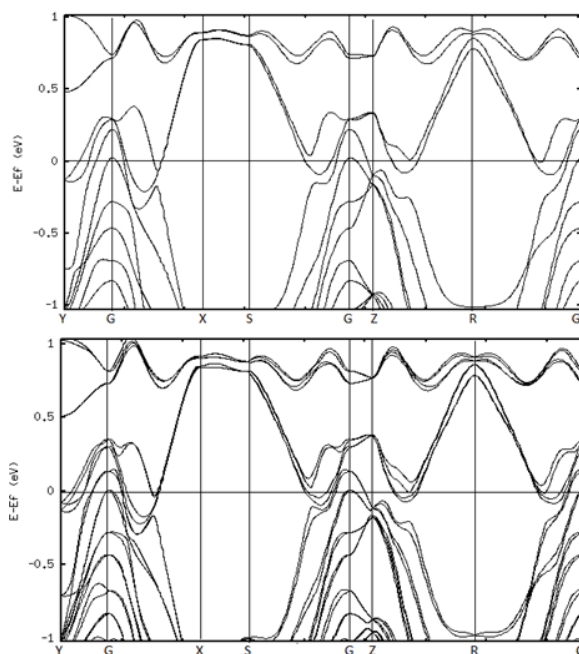
Irudia 15: $P = 0$ GPa eta $\beta = 104^\circ$. Goikaldean SOC gabe, behekaldean SOC-ekin.

$P = 0$ GPa presioan kalkulaturiko egitura elektroniko hauek eta 12 irudia kontuan edukiz, bi ondorio azpimarra ditzakegu: alde batetik, angelu monoklinikoak ez du eragin handiegirik banden itxuran.

Bestetik, 12 eta 14 irudiak konparatuz gero, elkarrekiko espazioko $Y - \Gamma - X$ tartean (Fermiren mailatik gertu eta apur bat beherago), banden topologia konfigurazio batetik bestera nabarmen aldatu dela behatzen dugu. Joera hau konfigurazio ortorronbikoa presio zehatz batenpean GGA eta LDA hurbilketen bidez konparatzean ere behatu dugu. Printzipioz, bi kausa izan ditzakeela pentsatu genuen: banda hauek ioien posizioekiko edo pseudopotenzialarekiko duten sentikortasun handia. Kausa bietatik zein den jakiteko, hurrengo prozedura jarraitu dugu: $P = 0$ GPa presiopean egitura ortorronbikoa erlaxatu dugu GGA eta LDA hurbilketekin, bolumena eta gelaxka primitiboaren itxura finko mantendu ditugularik eta ioien posizioak soilik doitzeko askatasuna soilik eman diogularik sistemari (honela, amaierako konfigurazioa ortorronbikoa dela ziurra genuen). Hurbilketa bakoitzarekin, orekako konfigurazioan ioien posizioak desberdinak dira eta banden topologia nabarmen desberdina $Y - \Gamma - X$ tartean. Jarraian, GGA-rekin lorturiko orekako konfiguraziotik abiatuz, LDA hurbilketa erabili dugu bandak kalkulatzeko eta hauen topologia GGA-rekin kalkulaturiko banden berdina dela ikusi dugu. Honela, lortu duguna hurrengo da: ioien konfigurazio batetik abiatuz bandak kalkulatzeko badiugu GGA eta LDA hurbilketekin, banden topologia berdina eskuratzen dugu; ondorioz, $Y - \Gamma - X$ tartean bandak ioien posizioekiko oso sentikorrak direla esan dezakegu.



Irudia 16: $P = 3$ GPa eta $\beta = 96^\circ$. Goikaldean SOC gabe, behekaldean SOC-ekin.



Irudia 17: $P = 3$ GPa eta $\beta = 104^\circ$. Goikaldean SOC gabe, behekaldean SOC-ekin.

$P = 3$ GPa presioan angelu monokliniko desberdinekin egindako kalkulueta-tik ondorio berdinak ateratzen dugu: SOC akoplamenduak, zein β angeluaren balioak ez dute eragin handirik banden topologian.

5. Ondorioak

Lan honetan zehar, MoTe_2 konposatuaren kristal-egitura eta egitura elektronikoa aztertu dira, VASP programarekin egindako *ab-initio* kalkuluen bidez.

Egitura egonkorra ortorronbikoa dela behatu dugu. Ez dugu egitura monoklinikoa egonkorra dela frogatzea lortu, ziurrenik bi hauen arteko entalpia diferentzia oso txikia delako, baina ezin dugu egitura monoklinikoa existitzen ez denik esan. Dena den, egitura monoklikoaren egonkortasunaren azterketa egin dugu eta saiakuntza honetarako energian lortu behar dugun bereizmena handia dela ikusi dugu. Konfigurazio ortorronbikoaren kasuan, LDA eta GGA hurbilketek sare-parametroetan duten eragina aztertu dugu eta espero genezakeena dela konprobatu dugu.

Horretaz gain, spin-orbita akoplamenduak gure sisteman duen eragina ikeritu dugu: oreka-konfigurazioetako sare-parametroetan ez du aparteko eraginik; entalpiei dagokienez, SOC akoplamendua inplementatu gabeko kalkuluek entalpia apur bat handiagoak ematen dituzte (0.5eV-0.7eV inguru handiagoak); azkenik, banden topologian eragina badu ere, banden ordena aldatzen ez duela konprobatu dugu.

Presioak bandetan duen eragina aztertu dugu eta hauen itxuran eragin handiena duen faktorea dela ikusi, bai egitura ortorronbikoan, baita monoklikoan ere. Horretaz gain, angelu monoklikoak banda-egituran berebiziko eraginik ez duela konprobatu dugu, bi kristal egituren antzekotasunaren seinale.

Lanaren jarraipen gisa, egokiena ahaleginak fase monoklikoaren egonkortasuna frogatzean zentratzea delakoan gaude. Horretarako, emaitza zehatzagoak nola lortu ikusi beharko litzateke, beste funtzional hurbildu batzuk edo zehaztasunean eragina duten parametroen doiketa desberdinak saiatuz. Ondoren, egitura honen bandak aztertuko genituzke, hauetan presioak eta SOC-ak duten eragina ikertuz.

BIBLIOGRAFIA

- [1]: P. Hohenberg eta W. Khon, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **136**, 864-867. (1964)
- [2]: W. Khon eta L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133-A1138 (1965).
- [3]: J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation made simple*; Phys. Rev. Lett. **77**, 3865-3868.
- [4]: Jiang, J. et al. *Signature of Type-II Weyl semimetal phase in MoTe₂*, Nat. Commun. **8**, 13973 doi: 10.1038/ncomms13973 (2017).
- [5]: Qi, Y. et al. *Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe₂*. Nat. Commun. **7**:10038 doi: 10.1038/ncomms11038 (2016).
- [6]: P.E. Blochl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [7]: W. G. Dawson, D. W. Bullett, *Electronic structure and crystallography of MoTe₂ and WTe₂*, J. Phys. C: Solid State Phys. **20** 6159 (1987)
- [8]: Lin, Y.-F., Xu, Y., Wang, S.-T., Li, S.-L., Yamamoto, M., Aparecido-Ferreira, A., Li, W., Sun, H., Nakaharai, S., Jian, W.-B., Ueno, K. and Tsukagoshi, *Ambipolar MoTe₂ Transistors and Their Applications in Logic Circuits*, Adv. Mater., **26**: 32633269 (2014)
- [9]: Bernde, J. C., Kettaf, M., et al., *p-n junctions in molybdenum ditelluride*, phys. stat. sol. (a), **157**: 205209 (1996)
- [10]: K. Skorupska, H.J. Lewerenz, et al., *Macromolecule semiconductor interfaces: From enzyme immobilization to photoelectrocatalytical applications*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **662** 169-183 (2011)
- [11]: K. Burke, *The ABC of DFT*, (Irvine, 2007).
- [12]: J. R. Hook eta H. E. Hall, *Solid State Physics*, (Wiley, 1991).
- [13]: International Tables of Crystallography.
- [14]: N. E. Christensen, *Relativistic Solid State Theory*, (Aarhus, 2002).
- [15]: C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics*, (Wiley, 1977).
- [16]: Carsten A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory*, (Oxford University Press, Oxford, 2012).

[17]: C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, (Springer, 2003).

[18]: N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Thomson Learning Inc., 1976).

[19]: G. Kresse et al. <http://www.vasp.at/>.

[20]: M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov eta H. Wondratschek, *Bilbao Crystallographic Server I: Databases and crystallographic computing programs*, *Z. Krist.* 221, 1, 15-27 (2006).

[21]: Jorge Kohanoff, *Electronic structure calculation for solids and molecules: Theory and computational methods*, (Cambridge University Press, 2006)