Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Propiedades electrónicas y magnéticas de dicalcogenuros de metales de transición en la nanoescala

Güller, Francisco

2015-03-27

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Güller, Francisco. (2015-03-27). Propiedades electrónicas y magnéticas de dicalcogenuros de metales de transición en la nanoescala. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Güller, Francisco. "Propiedades electrónicas y magnéticas de dicalcogenuros de metales de transición en la nanoescala". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-03-27.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Propiedades electrónicas y magnéticas de dicalcogenuros de metales de transición en la nanoescala

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Por Francisco Güller

Director de Tesis: Dra. Ana María Llois
Consejero de Estudios: Dr. Ricardo Angel Depine

Lugar de Trabajo: Centro Atómico Constituyentes, CNEA

Buenos aires, Marzo de 2015

Resumen

En esta tesis de doctorado se analizan propiedades electrónicas de nanoestructuras de dicalcogenuros de metales de transición. Estos compuestos de naturaleza iónico-covalente, tienen fórmula química MX_2, en la cual M es un metal de transición y X puede ser S, Se o Te. Estos compuestos son de naturaleza laminar y tal como acontece con el grafito, las láminas que los constituyen, o sea monocapas de grafeno en el caso del grafito y tricapas atómicas en el caso de los dicalcogenuros, se pueden aislar o separar fácilmente puesto que la únión entre ellas es de tipo van der Waals.

En la primera parte de la tesis se exponen propiedades generales de tricapas 2D de los materiales estudiados. Se presentan las características de los dos tipos de politipos, 1T y 1H, en los que aparecen en la naturaleza y se analiza el problema de la estabilidad estructural y la preferencia por uno u otro tipo de politipo.

Siendo el objeto principal de esta tesis el estudio de propiedades de nanoestructuras cuasi unidimensionales obtenidas a partir de las tricapas MX2, se focaliza en las características de los estados electrónicos y en el efecto de vacancias e impurezas en los dos tipos de nanocintas 1D que se pueden obtener con más facilidad a partir de ellas. Las nanocintas con bordes tipo diente de sierra son polares, abordamos en particular los efectos de la presencia de polaridad eléctrica en estas nanocintas y analizamos la evolución de la polaridad con el ancho de las cintas y la estabilidad energética frente a nanocintas no polares. Surge a raíz de este estudio la predicción de una transición de fase metalaislante en nanocintas de los dicalcogenuros aislantes MoS_2 y $MoSe_2$.

En la segunda parte de este trabajo se estudia el surgimiento de magnetismo de baja dimensión en nanocintas de dicalcogenuros metálicos, en particular en el caso de nanocintas de NbS_2, compuesto que en dimensión mayor no es magnético. El estado fundamental que se encuentra para estas nanocintas es de tipo de onda de densidad de espín (SDW) Rastreamos el origen de estas soluciones magnéticas a particularidades de la superficie de Fermi de las tricapas a partir de las cuales se generan las nanocintas.

Palabras clave: Nanoestructuras, Dicalcogenenuros de Metales de Transición, Polaridad en nanoestructuras, Nanomagnetismo, Ondas de Densidad de Espín.

Electronic and magnetic properties of transition metal dichalcogenides in the nanoscale

Abstract:

In this thesis we analyze electronic properties of transition metal dichalcogenide nanostructures. These compounds have the chemical formula MX_2, where M is a transition metal atom and X can be S, Se or Te. They show varying degrees of covalency in their atomic bonds. As in the case of graphite, dichalcogenides have laminar structures. Their constituting layers, atomic monolayers in the case of graphite (graphene) and trilayers in the case of the dichalcogenides of our interest, can be easily isolated since the interaction between them is of van der Waals type.

The first part of the thesis describes general properties of 2D trilayers of the studied materials. The characteristics of the two polytypes which appear in nature, 1T and 2H, are analyzed, together with the problem of structural stability and the preference of a given dichalcogenide for one or the other polytype. The main theme of this thesis being the study of quasi one-dimensional nanostructures obtained from the MX_2 trilayers, its´ focus is set on the characteristics of the electronic states and on the effect of vacancies and impurities in the two simplest types of 1D nanoribbons: the so-called zig-zag and armchair types. Zig-zag nanoribbons are polar, and we pay special attention to the effects of electrical polarity in these nanoribbons. We analyze the evolution of polarity effects with ribbons' width and the energetic stability in comparison to non polar nanoribbons. Based on the results of this study, we predict a metal to insulator phase transition in nanoribbons of the non-metallic dichalcogenides MoS_2 y $MoSe_2$.

The second part of this work describes the emergence of low-dimensional magnetism in nanoribbons of metallic dichalcogenides, in particular NbS2, a compound which does not show magnetic order in two or three dimensions. The ground state found for these nanoribbons is a type of spin density wave (SDW). We trace the origin of these magnetic solutions to peculiarities of the Fermi surface of the trilayers from which the nanoribbons originate.

Keywords: Nanostructures, Transition Metal Dichalcogenides, Polarity in nanostructures, Nanomagnetism, Spin Density Waves.

Agradecimientos

El autor desea agradecer el apoyo de la Universidad de Buenos Aires y la Comisión Nacional de energía Atómica (CNEA). Se agradece también el apoyo institucional del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el otorgamiento de las becas doctorales internas tipos I y II, en Diciembre de 2009 y Diciembre de 2012 respectivamente, y de la Agencia Nacional de Promoción Cientifica y Tecnológica (ANPCyT) a través del programa PRH74. Asimismo, se agradece a Claudine Noguera y Jacek Goniakowski del Instituto de Nanociancias de París (INSP) por sus contribuciones al estudio de los fenómenos de polaridad, a Veronica Vildosola por su colaboración con la investigación de la magnetización en Nb_2 y a Christian Helman por su ayuda con el compilado de los códigos VASP y WIEN2k. Por último, se agradece a Ricardo A. Depine, por su desempeño como consejero de estudios, a Lia Pietrasantra por su gestión del programa PRH74, y a Ana María Llois, directora de esta tesis, sin cuya guia indispensable la realización de la misma hubiera sido imposible.

Publicaciones

1. "Electronic structure and properties of NbS2 and TiS2 low dimensional structures", F. Güller, C. Helman, A.M.Llois, Physica B **407** 3188 (2012).

2. "Polarity effects in unsupported polar nanoribbons", F.Güller, A.M.Llois, J.Goniakowski, C. Noguera, Phys. Rev. B **87**, 205423 (2013).

3. "Magnetic Order in NbS_2 Nanoribbons", F. Güller, V. Vildosola, A.M.Llois, IEEE Transactions on Magnetics **49**, 4538 (2013).

4. "Prediction of structural and metal-to-semiconductor phase transitions in nanoscale MoS_2, WS_2, and other transition metal dichalcogenide zigzag ribbons", F. Güller, A. M. Llois, J. Goniakowski, C. Noguera, Phys. Rev. B **91**, 075407 (2015).

5. "Spin density waves in NbS2 nanoribbons", F. Güller, V. Vildosola, A.M. Llois, próximo a ser enviado para publicación en Phys. Rev. B.

Índice general

Introducción **1**

1 Métodos de cálculo **7**

1.1 DFT en WIEN2k 9

1.2 DFT en VASP 10

1.3 Convergencia del cálculo DFT 12

1.4 Optimización de las posiciones atómicas y constantes de red . . 13

2 Estructura y estados electrónicos de tricapas y nanocintas de dicalcogenuros **16**

2.1 Tricapas 17

2.2 3D a 2D: diferencias entre tricapas y estructuras de volumen . . 27

2.3 Estabilidad de las tricapas 2D 28

2.4 Vacancias e impurezas en tricapas 32

2.5 2D a 1D: diferencias entre nanocintas y tricapas 36

2.6 Resumen 39

3 Efectos de dimensionalidad en nanocintas polares **41**

3.1 Características de nanocintas polares 43

3.1.1 Modelo electrostático macroscópico 43

3.1.2 Compensación iónica 46

3.1.3 Compensación electrónica 47

3.2 Cálculos periódicos en sistemas con momento dipolar 52

3.3 Resultados Hartree-Fock de nanocintas de MgO 54

3.4 Resultados DFT de nanocintas de MgO y MoS_2 57

3.4.1 Nanocintas de MoS_2 and MgO con bordes zig-zag perfectos 57

3.4.2 Mecanismo iónico de compensación en nanocintas de MgO y MoS_2 con vacancias y comparación con el mecanismo electrónico 61

3.5 Discusión de los resultados 65

3.5.1 Efecto de la dimensionalidad 66

3.5.2 Signos de polaridad y compensación 66

3.5.3 Origen físico de los estados de borde 68

3.6 Resumen 69

4 Transiciones de fase metal-aislante en nanocintas de dicalcogenuros **70**

4.1 Energías de formación de nanocintas zig-zag de MoS_2, $MoSe_2$ y ZrS_2 71

4.2 Mecanismo para la estabilización de la fase 1T' en MoS_2 74

4.3 Resumen 78

5 Magnetismo en nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2 79

5.1 Superficie de Fermi de la tricapa de 1H-NbS_2 80

5.2 Cálculos DFT en nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2 82

5.3 Análisis de la función de Lindhard de 1H-NbS_2 87

5.4 Rol de los bordes y la interacción de intercambio 92

5.5 Resumen 96

Conclusiones 97

Apéndice A 99

Apéndice B 102

Bibliografía 107

Introducción

La dimensionalidad de un sistema es uno de los factores determinantes de sus propiedades físicas y químicas. Es bien sabido que un dado compuesto químico puede presentar propiedades muy distintas dependiendo de si la estructura estudiada se presenta con ordenamiento atómico en 0, 1, 2 o 3 dimensiones. En el año 2004 Novoselov *et al* obtuvieron experimentalmente monocapas libres de grafeno utilizando técnicas de clivaje micromecánico para poder aislar planos individuales de grafito [1]. Hay innumerables trabajos teóricos y experimentales sobre grafeno y sus formas cuasi 1D, tales como cintas de tipo zig-zag y *armchair* que presentan propiedades magnéticas y electrónicas novedosas. Es bien sabido que el grafeno, debido a las particularidades de su relación de dispersión, despliega propiedades excepcionales, tales como gran movilidad electrónica aún a temperatura ambiente, efecto ambipolar, efecto hall cuántico anómalo y es candidato a ser parte de una variedad de aplicaciones en distintos campos [2]. En los últimos tiempos se ha venido estudiando además, la posibilidad de que el grafeno pueda presentar efecto Kondo no convencional en presencia de impurezas magnéticas que conduzcan a la formación de momentos locales [3, 4]. Fueron también Novoselov *et al* quienes poco después de aislar hojas de grafeno lograron aislar otros cristales bidimensionales tales como monocapas de BN, MoS_2, $NbSe_2$ o $Bi_2Sr_2CaCu_2Ox$ [5]. Hoy en día también es posible preparar dichas monocapas a través de métodos de exfoliación en líquido, CVD (Chemical Vapour Deposition) y MBE (Molecular Beam Epitaxy), entre otros. Todos estos cristales bidimensionales preservan su monocristalinidad en condiciones ambientales normales, manteniendo la estructura cristalina que presentan en los apilamientos tridimensionales de los cuales derivan. Estas estructuras 2D muestran una cantidad de propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas y mecánicas novedosas que, al igual que en el caso del grafeno, tienen varias aplicaciones tecnológicas posibles (ver por ejemplo Ref. [6]). También ha habido numerosos estudios sobre las características de las formas cuasi 1D correspondientes.

Se pueden encontrar, por ejemplo, varias referencias a estados de borde y magnetismo en nanocintas de MgO, MoS_2, ZnO y BeO, entre muchos otros compuestos [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

En esta tesis estudiamos propiedades electrónicas y magnéticas de nanoestructuras 1D y 2D de algunos dicalcogenuros de metales de transición (TMDC). Los compuestos de esta familia tienen fórmula química MX_2, donde M es un metal de transición (Zr, Nb, Mo, etc) y X es S, Se o Te. Los mismos tienen una estructura similar a la del grafito, formada por un apilamiento de láminas cuasi bidimensionales. Las mismas son, a su vez, tricapas atómicas compuestas por un plano de átomos de metal de transición con geometría hexagonal, entre dos planos de S/Se/Te. Existen dos tipos de estructura posibles (politipos) para estas tricapas, abreviados 1H y 1T. En la figura 1 se muestran los dos tipos de tricapas posibles y los apilamientos tridimensionales correspondientes.

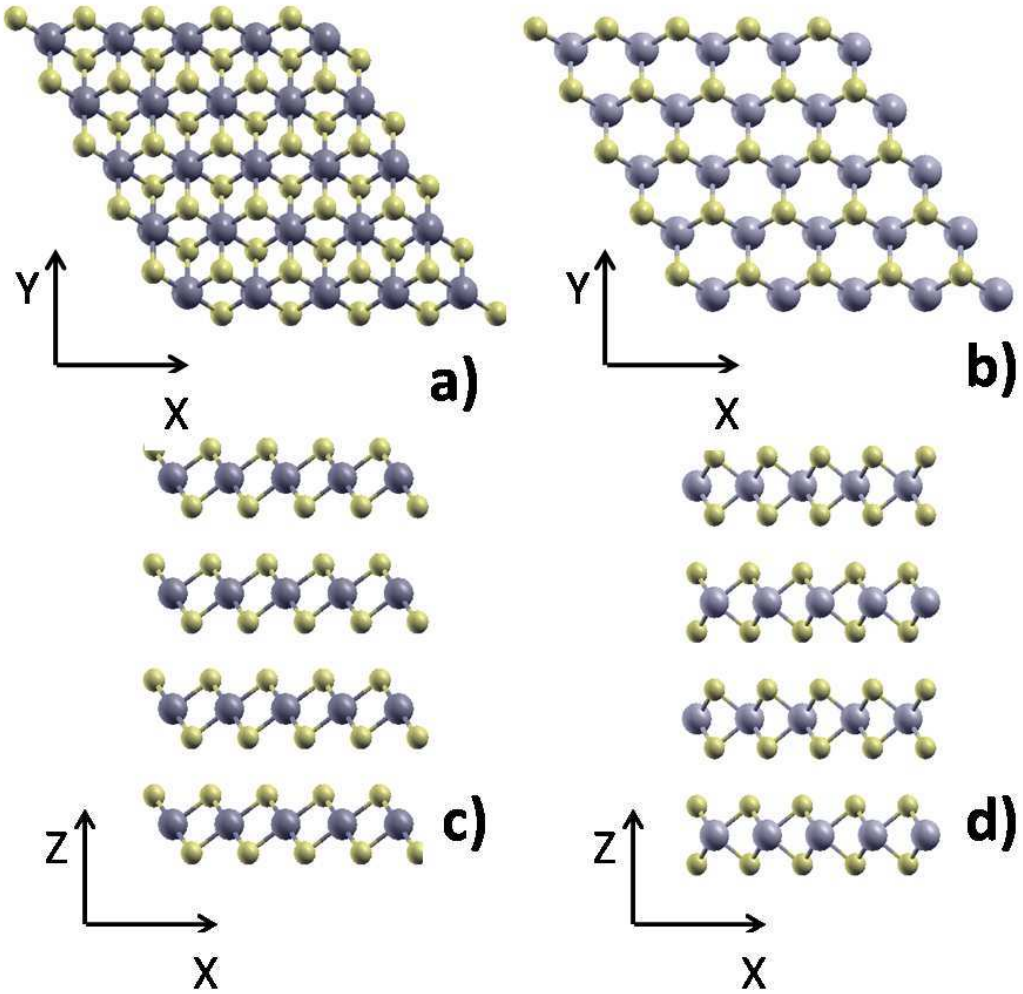

Figura 1. Vista superior de **a)** tricapa 1T y **b)** tricapa 1H. Los apilamientos 3D correspondientes, llamados 1T y 2H respectivamente, se muestran en **c)** y **d)**. Las esferas grandes son metales de transición, y las pequeñas átomos de S/Se/Te.

Al igual que en el grafeno, los átomos dentro de cada tricapa están ligados por uniones covalentes, y las tricapas interactúan entre si principalmente mediante fuerzas de Van der Waals. Las nanocintas 1D que pueden obtenerse a partir de estas tricapas son similares a las de grafeno, con distintos anchos y tipos de borde, siendo los dos casos más simples el llamado zig-zag y el llamado *armchair*. En la figura 2 se muestran ejemplos de nanocintas con uno y otro tipo de borde, cortadas a partir de una tricapa 1H.

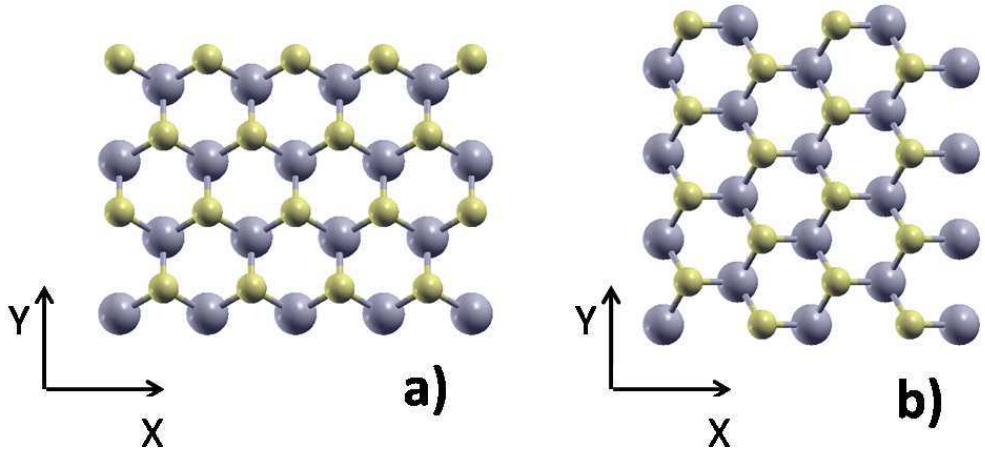

Figura 2. Vista superior de **a)** nanocinta zigzag y **b)** nanocinta *armchair* cortadas a partir de una tricapa tipo 1H. Las estructuras son periódicas en la dirección X.

Los dicalcogenuros ya han sido intensamente estudiados en su fase de volumen con herramientas tanto teóricas como experimentales (ver por ejemplo Ref. [21]). Algunos son aislantes en 3D, como el MoS_2, y otros son semimetálicos o metálicos, como por ejemplo el NbS_2. El MoS_2 en particular es un aislante de politipo 2H con una zona de bandas prohibidas ("*band gap*") indirecta de 1.2 eV. Ha recibido especial atención, junto con otros dicalcogenuros del azufre, debido a sus aplicaciones en la industria del petróleo como catalizador y lubricante [22, 23]. Nanopartículas de MoS_2 son un componente clave en la reacción de deshidrosulfurización en la industria petroquímica y también se utilizan como lubricante seco común. Las tricapas 2D y nanocintas 1D correspondientes son buenos candidatos para su utilización en nanoelectrónica, fotónica y tribología entre otros campos. Un transistor de efecto de campo basado en la tricapa 2D de 1H-MoS_2 ha mostrado excelentes características eléctricas (ver figura 3a): alta movilidad de portadores de carga, alta frecuencia de encendido/apagado y muy baja disipación [24]. El *band gap* directo de 1.8 eV de esta tricapa también la hace atractiva para aplicaciones en energía solar (ver figura 3b) [25, 26]. Además, la posibilidad de obtener tricapas muy extensas ($\approx 1000nm^2$) mejora en gran medida la adherencia de este compuesto a cualquier sustrato, y su eficacia como lubricante, debido a la mayor

superficie de contacto expuesta [27]. El NbS_2 es un TMDC metálico, también del politipo 2H, que presenta un estado superconductor por debajo de los 6K [28]. Este compuesto es excepcional, ya que al contrario de la mayoría de los TMDC con metales del grupo 5 [29, 30, 31], no presenta ondas de densidad de carga [32, 33]. Las nanocintas de estos materiales que han sido estudiadas presentan estados localizados en los bordes, en forma similar a los sistemas formados a partir de grafeno, los mismos dependen de la quiralidad del borde y de si están pasivados o no [13, 34, 17, 15, 18].

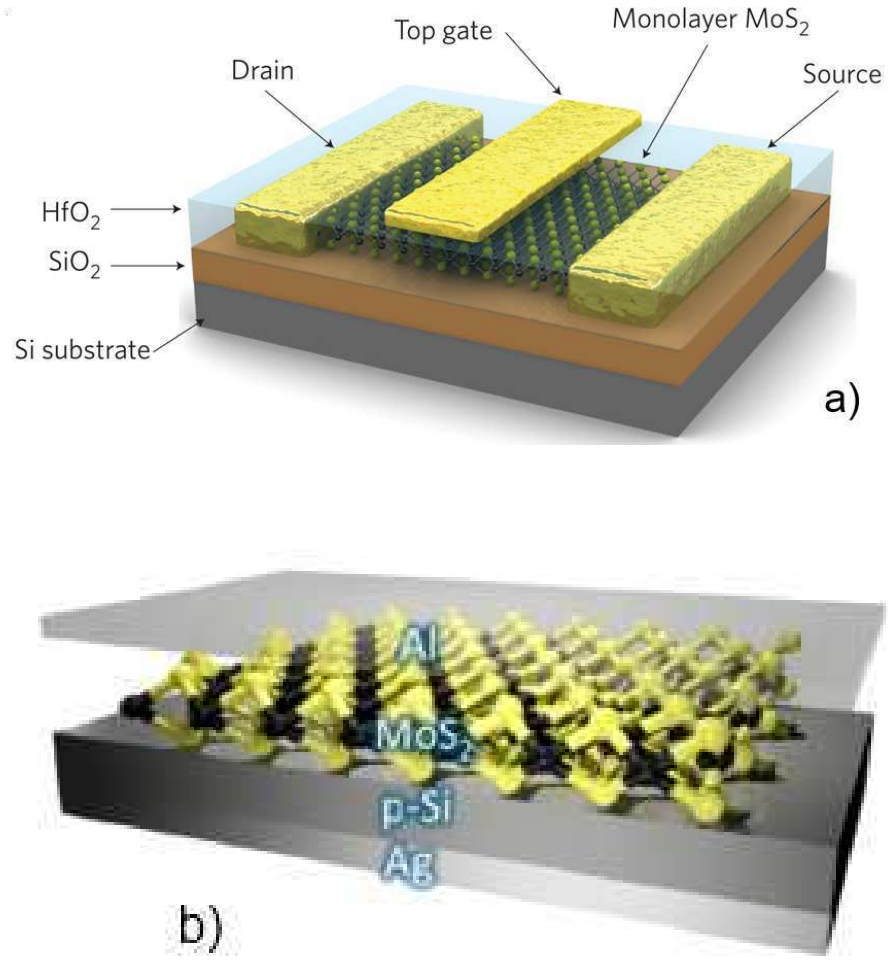

Figura 3. a) Representación de un transistor de efecto de campo basado en la tricapa de 1H-MoS_2, extraído de la Ref. [24]. **b)** Representación de una celda solar basada en una heterojuntura 1H-MoS_2/Si, extraído de la Ref. [26]

Nuestro interés radica en estudiar propiedades electrónicas y magnéticas de sistemas 2D (tricapas) y 1D (nanocintas) de dicalcogenuros aislantes y metálicos mediante cálculos computacionales de primeros principios dentro del marco de la teoría de la funcional de la densidad (DFT). El MoS_2 y el NbS_2 serán los compuestos utilizados como ejemplos en gran parte de esta tesis.

En el siguiente capítulo describimos brevemente los códigos y métodos empleados en la realización de los cálculos numéricos. Comenzamos por un corto resumen del ciclo básico de autoconsistencia en DFT y de su implementación dentro de los dos códigos utilizados. A continuación señalamos los parámetros principales que determinan la precisión de los resultados y explicamos de que forma se estimaron los valores apropiados para los mismos. Los valores específicos de todos los parámetros relevantes que fueron utilizados se dan en el Apéndice 5.5.

En el capítulo 2 se discuten las propiedades electrónicas de las tricapas y nanocintas estudiadas. Se analiza la estructura electrónica de cada compuesto, comparando los resultados DFT con la información obtenida a partir de un modelo de enlaces fuertes (*tight binding*), y el efecto de vacancias e impurezas en las tricapas correspondientes. Se estudia el problema de la estabilidad estructural de las tricapas y la preferencia de un compuesto por un politipo u otro. El capítulo finaliza con una discusión sobre las propiedades electrónicas generales y estabilidad de algunos tipos de nanocintas.

El capítulo 3 informa sobre los mecanismos de polaridad eléctrica en nanocintas 1D. Varios de los tipos de nanocintas posibles, entre ellos el zig-zag (ver figura 2), presentan momento dipolar eléctrico, lo cual afecta sus propiedades electrónicas. Tales efectos se han estudiado extensivamente en sistemas 2D [35, 36, 37], pero no en el caso unidimensional. Comenzamos con una mención sobre las dificultades adicionales que surgen en cálculos de sistemas polares 2D y 1D con códigos DFT diseñados para tratar sistemas periódicos en tres dimensiones, tales como los que se utilizaron en esta tesis. Se estudia la contribución electrostática del momento dipolar 1D a la energía del sistema tridimensional y las medidas que deben tomarse para eliminar este efecto, que es artificial cuando el sistema que se desea estudiar es 2D o 1D. A continuación, se analizan los efectos de polaridad sobre los estados electrónicos de las nanocintas mediante un modelo electrostático similar al ya existente para sistemas 2D, comparando las predicciones del mismo con los resultados de las simulaciones numéricas.

En el capítulo 4 mostramos como la contribución de la polaridad a la energía total puede dar lugar a una transición de fase entre los politipos 1T y 1H en nanocintas de algunos TMDC al variar su ancho. Dicha transición de fase se produce debido a la competencia entre las contribuciones electrostática (polaridad) y estructural (diferencia energética entre los politipos 1T y 1H) a la energía total de las cintas, en compuestos que cristalizan en tricapas 1H, tales como el MoS_2. Dado que la estructura electrónica de las nanocintas que

se obtienen de uno u otro politipo son muy diferentes, la transición de fase tiene un fuerte impacto sobre todas sus propiedades.

En el capítulo 5 analizamos el surgimiento de patrones de magnetización en nanocintas de 1H-NbS_2. Estudiamos las características de dichos patrones, y los relacionamos con el fenómeno de onda de densidad de espín (SDW) por medio de un análisis de la función de Lindhard y la superficie de Fermi de las tricapas 2D.

Capítulo 1

Métodos de cálculo

Las simulaciones computacionales se realizaron dentro del marco de la teoría de la funcional de la densidad (DFT) [38]. Esta técnica se basa en la posibilidad de escribir el hamiltoniano que describe los estados electrónicos del sistema como funcional de la densidad electrónica total. Este hamiltoniano incluye términos correspondientes a la energía cinética de los electrones, potenciales de Coulomb que dan cuenta de todas las interacciones con la red iónica y entre electrones, y un potencial de intercambio y correlación, para el cual existen varias aproximaciones. De esta forma, la ecuación de Schrödinger pasa de tener $3N_e$ grados de libertad, siendo N_e el número de electrones, a tener solo 3. Considerando que típicamente N_e puede ser varios cientos o incluso miles, esto es una simplifiacación drástica del problema que permite la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger de forma autoconsistente. Si el sistema es períodico, como los que se estudiaron en esta tesis, es necesario además dar el valor del momento cristalino $\boldsymbol{k}$ para determinar univocamente el estado electrónico. Los pasos principales del ciclo de autoconsistencia para la resolución de un sistema períodico son los siguientes:

1. Se da una aproximación inicial para la densidad electrónica, desarrollada en alguna base de funciones que tiene la periodicidad del sistema. Generalmente se toma como densidad inicial una superposición de las densidades atómicas en la celda unitaria.

2. A partir de esta densidad inicial se calcula el hamiltoniano para todos los valores de $\boldsymbol{k}$ en la primera zona de Brillouin. En la práctica se toma solamente una grilla discreta de valores, comunmente llamados puntos k. El hamiltoniano queda expresado como una matriz en la base de funciones elegida para el cálculo.

3. Se calculan autovectores (funciones de onda) y autovalores (energías) para cada punto k.

4. Se integran las densidades electronicas correspondientes a cada estado ocupado total o parcialmente (estados por debajo del nivel de Fermi) en la primera zona de Brillouin para obtener una nueva densidad electronica total. En la práctica esta integral se resuelve por medio de una fórmula de cuadratura, interpolando en la grilla de puntos k.

5. Con esta nueva densidad se repiten 2, 3 y 4. Las iteraciones continúan hasta que la densidad obtenida es lo suficientemente cercana a la del paso anterior. Las funciones de onda obtenidas en este último paso son el resultado del cálculo DFT. El criterio apropiado para determinar si la densidad obtenida es lo suficientemente exacta, o hacen falta más iteraciones, dependerá del problema que se este estudiando. Generalmente se detiene el ciclo cuando la diferencia en la energía total calculada en pasos consecutivos es menor a un cierto umbral.

Los aspectos numéricos principales que influencian la precisión y la velocidad de un cálculo DFT son, entonces, los siguientes: la base de funciones y su tamaño, el potencial de intercambio y correlación elegido y la grilla de puntos k. Esta última es especialmente importante si el sistema es metálico. En esta tesis se usó en todos los casos la aproximación PBE-GGA [39] para el potencial de intercambio y correlación, a menos que se indique otra. Los potenciales tipo GGA son buenas aproximaciones para describir estados con componentes de orbitales de metales de transición, tales como los que aparecen en los dicalcogenuros. La grilla de puntos k empleada es del tipo Monkhorst-Pack [40]. Esta establecido que esta es la distribución de puntos con la que se obtiene mejor presición en las integrales en la primera zona de Brillouin. Se utlizaron las implementaciones de DFT para la resolución de sistemas periódicos tridimensionales de los códigos WIEN2k [41] y VASP [42]. Las diferencias principales entre ambos códigos son las aproximaciones a los potenciales iónicos (tambien llamadas aproximaciones de forma), el tratamiento de los electrones internos y la base utilizada. Debido a estas diferencias, que se discuten en las dos secciones siguientes, el código WIEN2k es mucho más lento que el código VASP. En esta tesis se empleo principalmente el programa VASP, pasando a WIEN2k cuando fue necesario verificar resultados en casos puntuales. Detalles acerca de los cálculos numéricos y valores de los parametros relevantes específicos de cada código que se utilizaron se dan en el apéndice 5.5. En todos los casos las cargas atómicas se calcularon a partir de la densidad electrónica con el método de Bader [43, 44].

1.1. DFT en WIEN2k

Las bases de funciones que se pueden utilizar en el código WIEN2k son las llamadas APW+lo ("Agumented Plane Waves plus Local Orbitals") y LAPW ("Linearized Agumented Plane Waves"). Las mismas se contruyen separando el espacio de la celda en dos regiones, las regiones internas y la región intersticial. Las regiones internas son esferas centradas en cada una de la posiciones atómicas (esferas de "Muffin Tin"), como se muestra esquematicamente en la figura 4. Las funciones de la base seran funciones partidas, que se asemejarán a estados atómicos dentro de cada esfera, donde domina la influencia del núcleo, y a estados deslocalizados en el intersticio, donde la función de onda quedara determinada por los potenciales de todos los núcleos y electrones. Concretamente, cada función de la base se construye con una combinación lineal de orbitales atómicos en las regiones internas y una onda plana en la región intersiticial, imponiendo la condición de contorno de continuidad en la frontera entre ambas. Con la base APW+lo se requieren un menor número de funciones, respecto de la LAPW, para alcanzar la misma presición en el cálculo [41], por lo cual ésta fue la base utilizada. Las funciones completas de la misma son las siguientes:

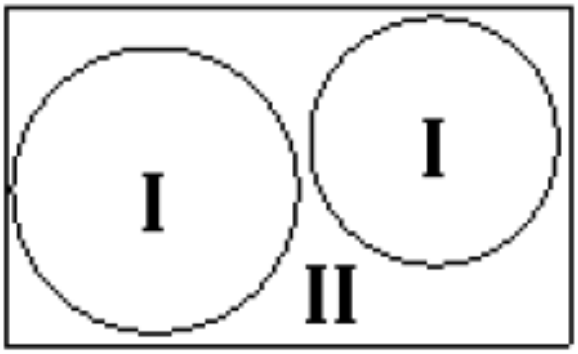

Figura 4. Representación esquemática de la celda unitaria en la base LAPW/APW+lo. Las regiones internas (I) son esferas centradas en las posiciones atómicas. El espacio exterior a todas ellas es la región intersticial (II). Extraído de la Ref. [41].

$$\phi_{\boldsymbol{k}_n} = \left\{ \begin{array}{c} \sum_{lm} [A_{lm,\boldsymbol{k}_n} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}) \\ \\ \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\boldsymbol{k}_n.\boldsymbol{r}} \end{array} \right\} \tag{1}$$

donde $\omega = \hbar|\boldsymbol{k}|^2/2m$ y $\boldsymbol{k}_n = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_n$, siendo m la masa del electrón, $\boldsymbol{k}$ un

vector en la primera zona de Brillouin y $\boldsymbol{K}_n$ un vector de la red recíproca. Y_{lm} es un armónico esferico y $u_l(r, E_l)$ una solución a la ecuación radial de Schördinger, que se obtiene numericamente, evaluada en una energía E_l fija. Los coeficientes $A_{lm,\boldsymbol{k}_n}$ quedan determinados por la condición de continuidad en el radio de la esfera. Para mejorar la descripción de los orbitales más exteriores, pero que no llegan a ser considerados de valencia (los llamados estados "semi-core"), suelen agregarse a la base un número de orbitales locales. Los mismos también son combinaciones lineales de orbitales atómicos, pero no van emparejados con ninguna onda plana, y se impone como condición de contorno que su valor sea nulo en la región intersticial:

$$\phi_{lm}^{lo} = [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)]Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{2}$$

donde $\dot{u}_l(r, E_l)$ es la derivada en energía de u_l. A_{lm} y B_{lm}, que no dependen aquí de $\boldsymbol{k}_n$, quedan determinados por la condición de que ϕ_{lm}^{lo} sea cero en el borde de la esfera y de que esté normalizado. La función de onda será entonces una combinación lineal de todas las funciones $\phi_{\boldsymbol{k}_n}$ y ϕ_{lm}^{lo}. La base APW+lo es compleja, aumentando el costo computacional del cálculo DFT, pero a la vez son suficientes un número de funciones menor que cuando se usan otras bases.

Para las interacciones con los núcleos atómicos el código usa el potencial Coulombiano completo, sin aproximaciones de ninguna clase (códigos "full potential"). Las interacciones entre los electrones internos y de valencia no se desprecian. Los estados internos se calculan por separado a los de valencia a partir del potencial total dentro de cada esfera (códigos "all electron") [41].

1.2. DFT en VASP

El programa VASP resuelve el hamiltoniano electrónico en una base de ondas planas que ocupan todo el espacio [42]. Esta base tiene la ventaja de ser muy simple, facilitando enormemente el cálculo de las propias funciones y los elementos de matriz del hamiltoniano. La desventaja es que se requieren grandes números de ondas planas para describir correctamente las funciones de onda. Una de las maneras de subsanar este problema es mediante el uso de los llamados pseudopotenciales. Un pseudopotencial es una aproximación al potencial electrostático de un ión (el núcleo y los electrones internos) dise-

ñada para reproducir exactamente la función de onda por fuera de una esfera de radio dado, y reemplazándola por una función más suave en el interior (ver figura 5). Gran parte de las propiedades electrónicas de los sólidos no dependen del valor de la función de onda en las cercanías de los núcleos atómicos, por lo que el uso de pseudopotenciales es una alternativa viable. En el código VASP se utiliza el llamado método PAW ("Projector Agumented Waves") [45], que consiste en calcular la función de onda a partir de pseudopotenciales y aplicar, posteriormente, correcciones que la acercan a la función de onda que se obtendría sin aproximaciones de forma. La función de onda exacta (ψ) se expresa de la siguiente manera:

$$\psi = \tilde{\psi} + \sum_i (\phi_i - \tilde{\phi}_i) c_i \tag{3}$$

donde $\tilde{\psi}$ es la función de onda autoconsistente obtenida a partir de pseudopotenciales, $\tilde{\phi}_i$ son los orbitales atómicos corrspondientes a dichos pseudopotenciales, ϕ_i son los orbitales atómicos que surgen del potencial exacto y c_i son tales que $\tilde{\psi} = \sum_i \tilde{\phi}_i c_i$.

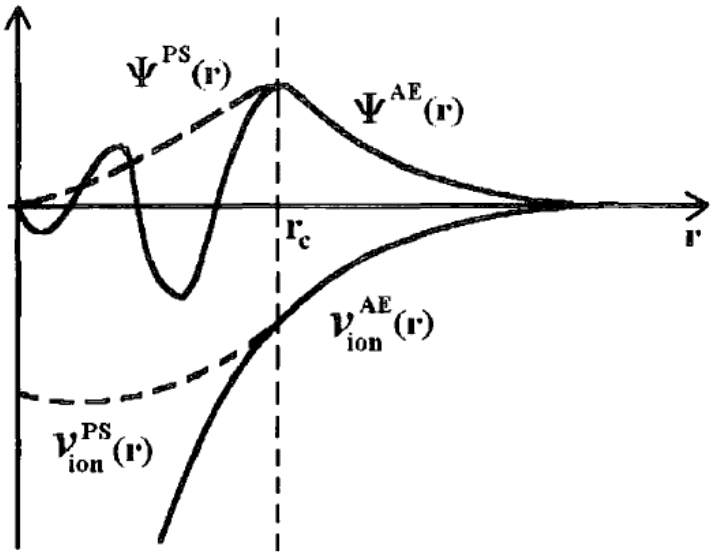

Figura 5. Representación de los potenciales iónicos V_{ion} y orbitales correspondientes Ψ, exactos (líneas gruesas) y aproximados por pseudopotenciales (líneas punteadas). Los pseudopotenciales y pseudo-orbitales son más suaves y se describen más facilmente con una base de ondas planas. Imagen extraída de la Ref. [46].

Dentro del método PAW, la influencia de los electrones internos se toma en cuenta en la generación de los pseudopotenciales, pero las interacciones de los mismos con los electrones de valencia no entran explicitamente en

el hamiltoniano. Los orbitales de los electrones internos se toman como los del átomo aislado y no se modifican durante el cálculo autoconsistente, al contrario de lo que ocurre en un cálculo "all electron". Esta aproximación es la llamada "frozen core".

1.3. Convergencia del cálculo DFT

La cantidad de funciones incluidas en las bases se controla a través de parámetros en las instrucciones de entrada de los códigos (el parámetro RKMAX en WIEN2k, y ENCUT en VASP), junto con la grilla de puntos k y otros valores que en conjunto determinan la presición de cálculo DFT. En principio los valores apropiados deben determinarse para cada caso particular. Si la base de funciones es demasiado chica, o se toman pocos puntos k, el resultado no es confiable. Al mismo tiempo, el costo computacional de bases o cantidades de puntos k exesivamente grandes es prohibitivo. La forma de proceder es incrementar estos tamaños, a partir de un valor inicial razonable, hasta que el resultado que se quiere analizar (por ejemplo, la energía del sistema) converja dentro de la presición deseada. A modo de ejemplo mostramos en la figura 6 la evolución de la energía total del 2H-MoS_2 3D en función del parametro RKMAX. Dependiendo del caso, puede ser necesario estudiar tambien la convergencia de otras cantidades, tales como la densidad de estados en energía.

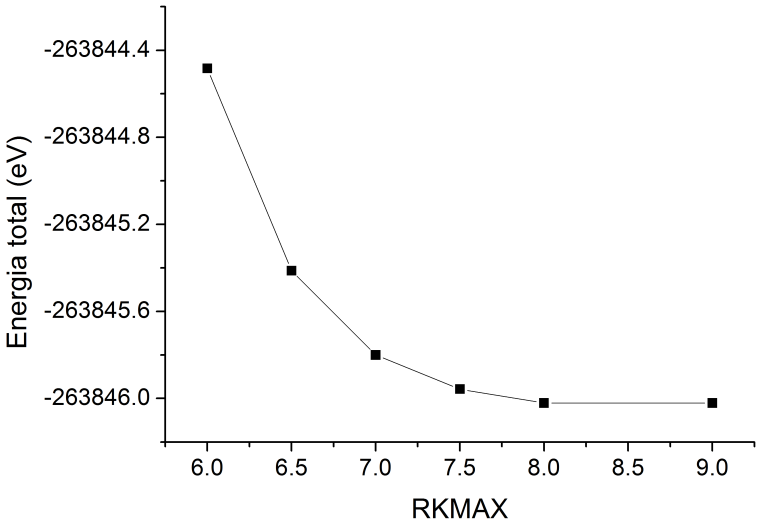

Figura 6. Energía total del 2H-MoS_2 3D en función del valor de RKMAX (estructura basada en datos experimentales). El valor de la energía converge asintóticamente con RKMAX.

Si bien ambos códigos fueron diseñados para resolver sistemas 3D, en esta tesis los utilizamos para calcular la estructura electrónica de sistemas que son

períodicos solamente en dos o una dimensiones. La manera de realizar esto es introduciendo regiones de espacio vacio en la celda unitaria. Las regiones de vacio separan las repeticiones de la celda en la dirección en la cual se quiere suprimir la periodicidad y, idealmente, eliminan las interacciones entre ellas. De esta forma se obtiene un sistema que es periódico en trés dimensiones, pero con una celda unitaria que aproxima una estructura 2D o 1D. Cuanto mayor es la region de vacio, mejor es la aproximación. A esta técnica suele llamársela "aproximación de la supercelda" o "método de la supercelda". Los dicalcogenuros tienen estructuras laminares y una buena aproximación de una tricapa 2D puede obtenerse facilmente incrementando la separación entre tricapas en la estructura de volumen. Para obtener una nanocinta, es necesario agregar además una separación en alguna dirección paralela al plano de la tricapa. Cual es esta dirección y cuantos átomos deben permanecer en la celda dependerá del ancho de la nanocinta y de su tipo de borde. La dificultad adicional que surge con el uso de esta técnica es un fuerte aumento en el tamaño de la base. Para mantener la presición del cálculo, la cantidad de funciones necesarias en las bases de ondas planas (VASP) y APW+lo (WIEN2k) debe aumentar de forma aproximadamente lineal con el volumen de la celda, o incluso más rápido. Cual es el vacio mínimo necesario para representar correctamente el sistema de dimensionalidad reducida depende de cada caso y debe determinarse incrementándolo gradualmente, de forma similar al numero de puntos k y RKMAX/ENCUT. A modo de ejemplo, mostramos en la figura 7 la densidad de estados en energía de una tricapa 1T-TiS_2 para 4 tamaños del vacío que separa las tricapas en sucesivas celdas en la dirección perpendicular (calculado con WIEN2k). El valor de 5.7Åcorresponde a la separación medida experimentalmente en la estructura de volumen [47]. La densidad de estados correspondiente es la del 1T-TiS_2 3D. Pueden verse cambios cuando la separación aumenta a 7.7Å, pero el resultado con 10.7Åes idéntico al de 15.7Å, mostrando que un vacio adicional de de 10Åes más que suficiente para representar la tricapa 2D de 1T-TiS_2. Esta problemática de las regiones de vacio y sus tamaños volverá a discutirse en el capítulo 3 en el contexto de los sistemas polares.

1.4. Optimización de las posiciones atómicas y constantes de red

Para concluir discutimos en esta sección la relajación de las posiciones atómicas y optimización de las constantes de red. Normalmente, es necesario en

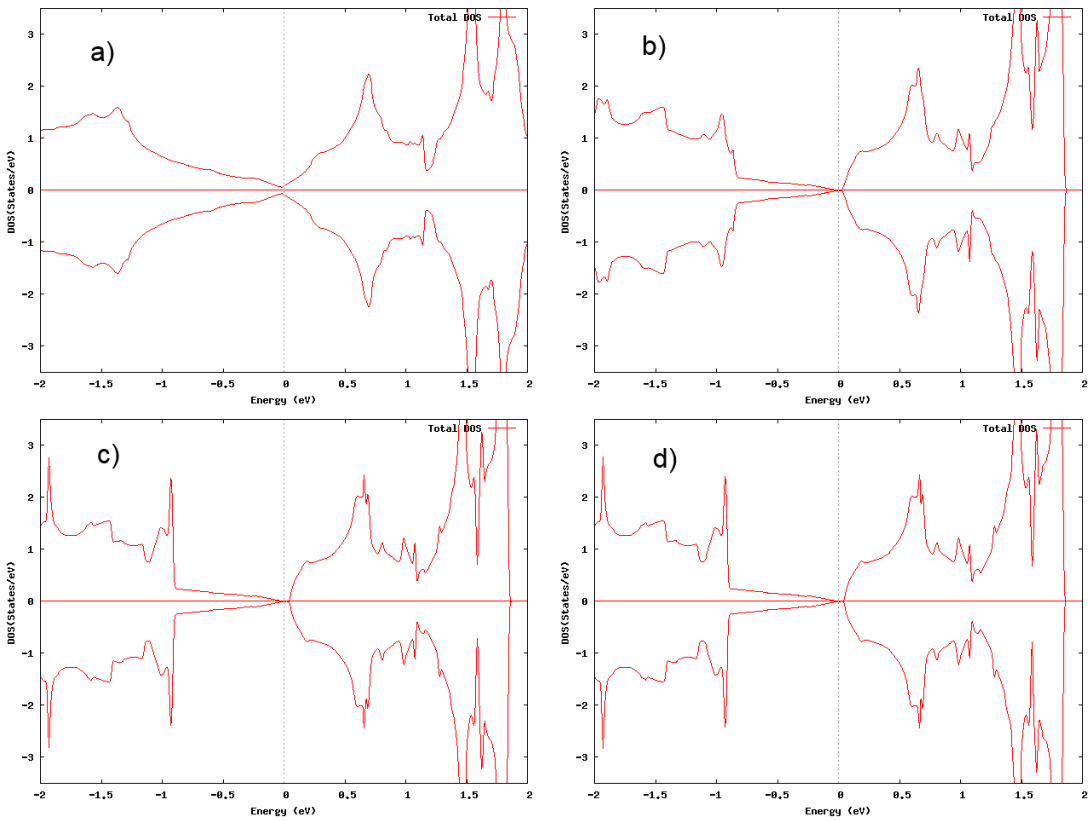

Figura 7. Densidad de estados del 1T-TiS_2 en función de la separación entre tricapas (estructura basada en datos experimentales). Las densidades negativas corresponden a la orientación de espín minoritaria. **a)** Separación de 5,7Å, **b)** 7,7Å, **c)** 10,7Åy **d)** 15,7Å. Puede verse que la densidad de estados del sistema no varía a partir de los 10,7Åde separación.

un cálculo DFT realizar una relajación de las posiciones de los átomos en la celda para encontrar las posiciones de equilibrio correctas. Si bien una simulación de una configuración no relajada puede aportar información relevante, no representa una estructura física real. La relajación se realiza dentro de un proceso iterativo que involucra el cálculo de los estados electronicos y fuerzas para una configuración dada, y el reordenamiento de los átomos a partir de dichas fuerzas para obtener una nueva configuración. Este procedimiento esta implementado y automatizado en la mayoría de los códigos DFT, inclyendo VASP y WIEN2k. Muchas veces es posible construir un estado inicial cercano a la configuración relajada, a partir de datos experimentales. De forma similar, para un sistema periódico es necesario obtener valores de las constantes de red que correspondan al estado de mínima energia. Tanto esto como la relajación de las posiciones internas es de particular importancia al pasar de un sistema 3D a uno bidimensional o unidimensional. En esta tesis dichas contantes de red se calcularon ajustando por cuadrados mínimos una parabola a un conjunto de energías correspondientes a configuraciones relajadas con distintos valores de este parámetro. La contante de red óptima es, entonces, la

correspondiente al mínimo de esta parabola. Como ejemplo se muestra en la figura 8 un ajuste para la constante característica de red hexagonal centrada de la tricapa de 1H-MoS_2.

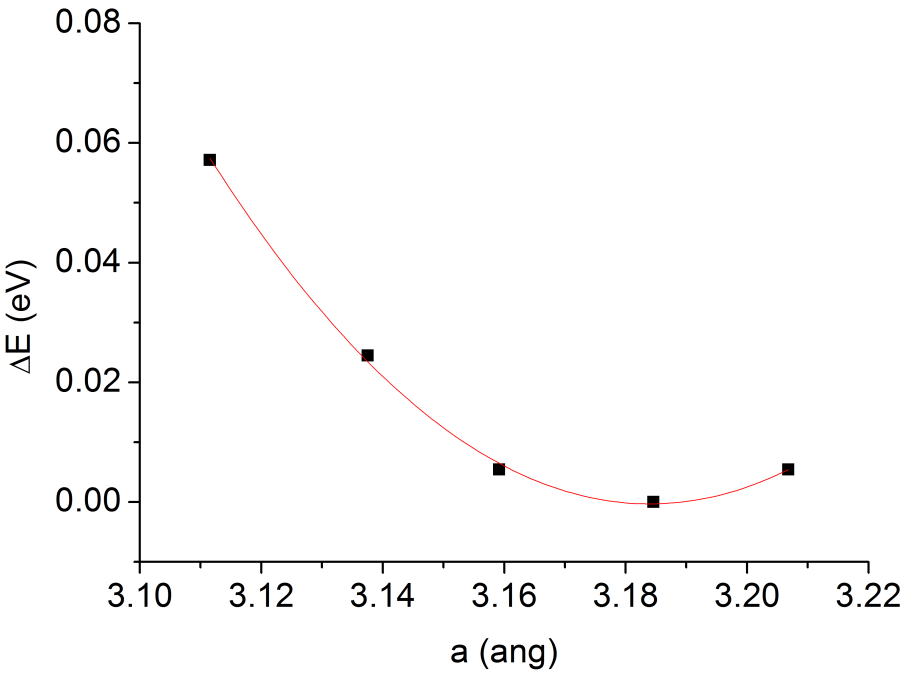

Figura 8. Ajuste por cuadrados mínimos de la energía de la tricapa de 1H-MoS_2 en función de la constante característica de su red hexagonal centrada (a). El mínimo de la parabola marca la constante de red óptima, tomada como cero de energía en el gráfico.

Capítulo 2

Estructura y estados electrónicos de tricapas y nanocintas de dicalcogenuros

En este capítulo se discuten características generales de tricapas individuales 2D y nanocintas 1D de TMDC. Hasta el momento, se conocen aproximadamente 40 compuestos diferentes en esta familia [48] y en principio pueden obtenerse sistemas 2D y 1D a partir de todos ellos. En esta tesis estudiamos tricapas de los dicalcogenuros Ti(S,Se)$_2$, V(S,Se)$_2$, Zr(S,Se)$_2$, Nb(S,Se)$_2$ y Mo(S,Se)$_2$, y nanocintas de los tres últimos compuestos con azufre. Se eligieron estos materiales como representantes de los TMDC con el objetivo de mostrar la mayor diversidad de propiedades electrónicas. Las posiciones de las especies en la tabla periódica se muestran en la figura 9. El S y el Se tienen 4 electrones de valencia ubicados en los orbitales $3p$ y $4p$ respectivamente. Los metales de transición llenan progresivamente sus orbitales $3d$ o $4d$, comenzando por el Ti y el Zr que tienen 4 electrones.

En la sección 2.1 se describe la estructura cristalina de las tricapas, tanto la 1T como la 1H, y la composición de sus estados electrónicos. A continuación, en la sección 2.2 se marcan las diferencias con las estructuras de volumen (3D). La estabilidad de las tricapas 1T y 1H se discute en la sección 2.3, junto con los mecanismos que determinan el politipo energéticamente más favorable para un dado TMDC. En la sección 2.4 mostramos la influencia de defectos tales como tipos de vacancias e impurezas en tricapas. Finalmente, en la sección 2.5 se muestran las estructuras de las nanocintas 1D más comunes, sus estados electrónicos, y las diferencias con las tricapas 2D.

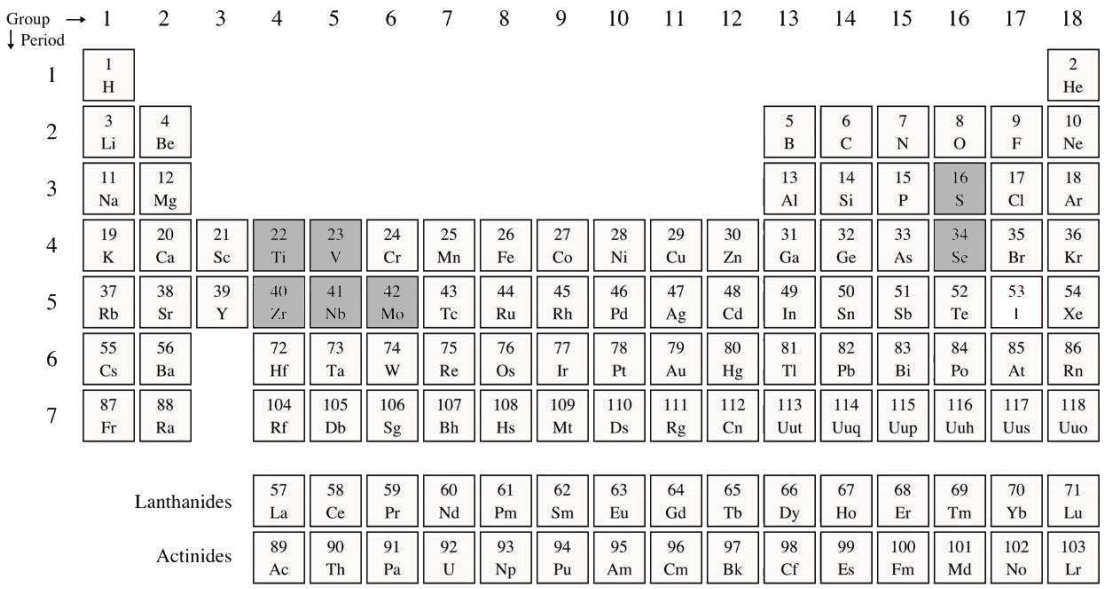

Figura 9. Posiciones en la tabla periódica de los metales de transición y calcógenos, marcados en gris, que forman los compuestos estudiados.

2.1. Tricapas

Los diclacogenuros de metales de transición son materiales que presentan una estructura laminar consistente en un apilamiento de tricapas cuasi bidimensionales. Los átomos dentro de una tricapa están ligados por uniones covalentes, pero las sucesivas tricapas interactúan entre sí principalmente mediante fuerzas de Van der Waals. Cada tricapa consiste de un plano de átomos de metal de transición entre dos planos, superior e inferior, de S, Se o Te. Los átomos metálicos se ordenan en una red hexagonal centrada. Los dos tipos de tricapa posibles, los denotados por 1T y 1H, difieren entre si solamente en la posición relativa de los dos planos de S/Se/Te. En la figura 10 se esquematizan los dos tipos de tricapa y los parámetros estructurales que las caracterizan: los dos vectores primitivos de la red, $\boldsymbol{a}_1$ y $\boldsymbol{a}_2$, de norma a, y zc, la separación entre el plano de átomos metálicos y los de S/Se/Te. La tricapa tipo 1T esta caracterizada por la simetría puntual D3d y la 1H por la del grupo D3h, que resultan de las posiciones de los primeros vecinos de cada átomo metálico en cada caso, como se muestra en la figura 10. En las tricapas 1T la coordinación es octahédrica, y en el caso 1H es prismática trigonal.

Los apilamientos 3D correspondientes a cada una de las tricapas, denotados por 1T y 2H, se muestran en la figura 11. El primer caso es simplemente un apilamiento vertical de tricapas 1T con una secuencia AAAA. Cada celda primitiva contiene solo una tricapa. La estructura 2H se forma apilando

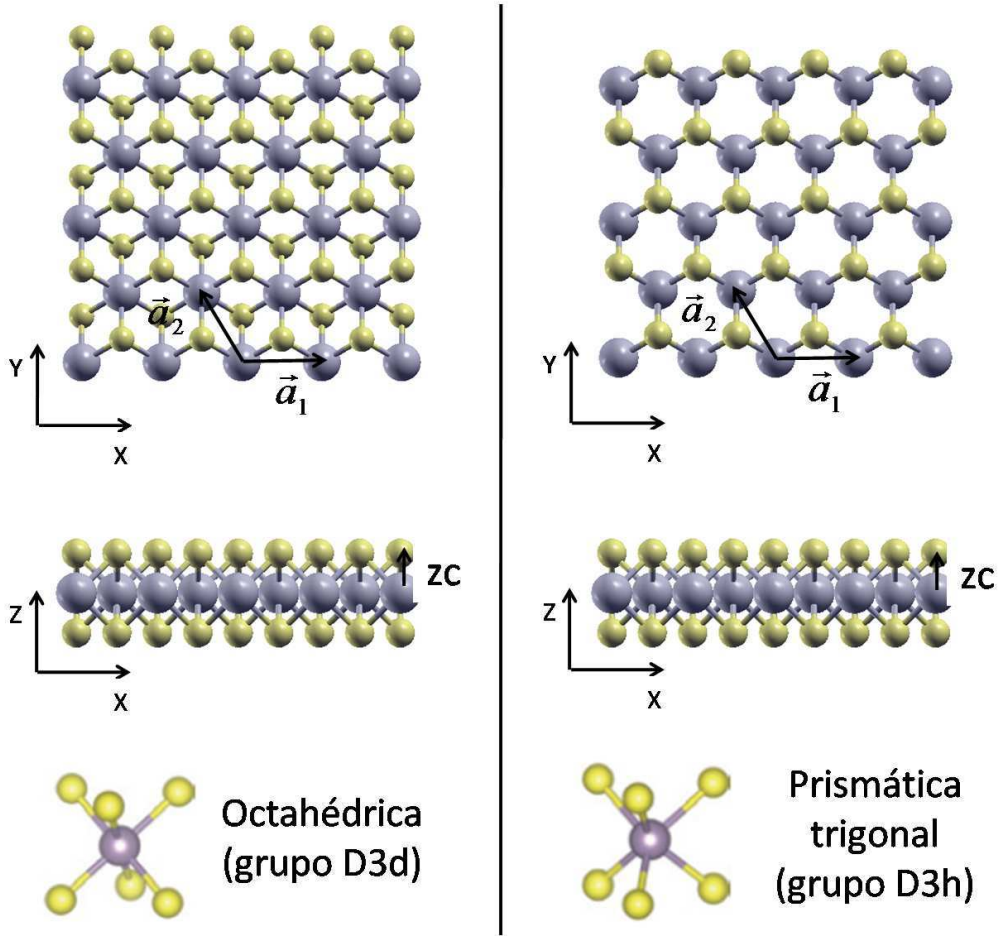

Figura 10. Vistas de las tricapas tipo 1T (izquierda) y 1H (derecha). Las esferas claras son átomos de S/Se/Te, las esferas oscuras átomos del metal de transición. $\boldsymbol{a}_{1,2}$ son los vectores primitivos de la red de Bravais. zc determina el espesor de la tricapa. Las simetrías puntuales, dadas por las posiciones de los primeros vecinos de los átomos metálicos, son las de los grupos D3d y D3h respectivamente.

sucesivas tricapas 1H desplazadas entre si. La secuencia del apilamiento es tipo ABAB, y una celda primitiva contiene 2 tricapas, indicado en el primer dígito de la abreviatura 2H.

Las tricapas de TMDC son termodinamicamente muy estables y rígidas [48, 49, 50]. Su estructura se preserva al separarlas de sus apilamientos 3D correspondientes y su rigidez puede llegar, en algunos casos, a 2/3 de la del grafeno, comparable a la del boro-nitrógeno (BN) [48]. En la tabla I se muestran los valores de a y zc de las tricapas estudiadas obtenidos después de relajar las estructuras usando DFT. Las diferencias con los datos experimentales disponibles, que en la mayoría de los casos corresponden a la estructura 3D y no a la tricapa aislada, son de no más del 2 % y 5 % en a y zc respectivamente. Estas diferencias tienen muy poco efecto sobre las propiedades

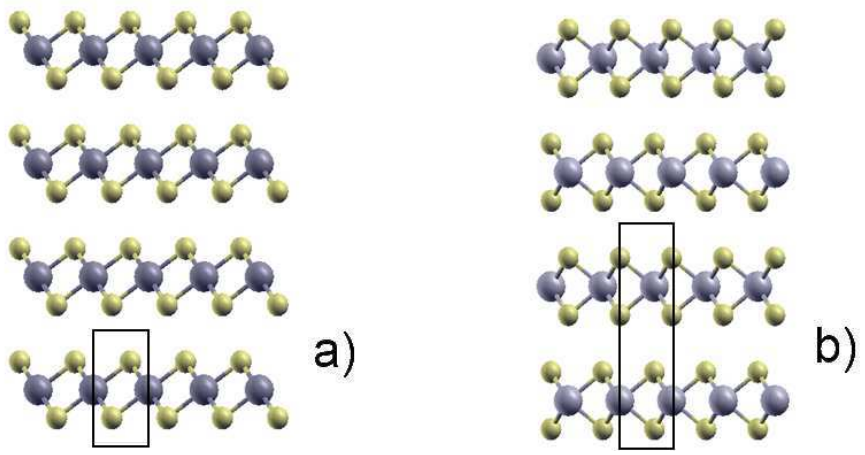

Figura 11. Apilamientos 3D **a)** 1T y **b)** 2H. Las esferas claras son átomos de S/Se/Te, las esferas oscuras átomos del metal de transición. El rectángulo marca la celda primitiva en cada caso.

Compuesto	a (Å)	zc (Å)	Politipo
MoS_2	3.18	1.56	1H
$MoSe_2$	3.32	1.66	1H
NbS_2	3.35	1.56	1H
$NbSe_2$	3.47	1.66	1H
ZrS_2	3.68	1.44	1T
$ZrSe_2$	3.79	1.57	1T
$TiS2_2$	3.41	1.41	1T
$TiSe_2$	3.54	1.54	1T
VS_2	3.18	1.47	1T
VSe_2	3.34	1.58	1T

Tabla I. Los valores de a y zc obtenidos optimizando las tricapas para cada dicalcogenuro estudiado, junto con el politipo en el que cristalizan.

estudiadas. Los estados electrónicos son muy poco sensibles a los pequeños cambios en las posiciones atómicas.

Para el estudio de dichos estados, que analizamos a continuación, tomamos como ejemplos de sistemas tipo 1H y 1T a las tricapas de NbS_2 y ZrS_2, respectivamente. La densidad de estados en energía y la estructura de bandas del primer caso se muestran en la figura 12.

Puede verse que las bandas se dividen básicamente en 4 grupos. Los estados totalmente ocupados por debajo de los -0.5 eV se componen de orbitales tipo p del S y d del Nb. Estas bandas corresponden a los estados ligantes que forman las uniones químicas del compuesto. Hay una única banda, parcialmente ocupada, entre -0.5 eV y 1 eV, principalmente de carácter Nb-d_{z^2}. A conti-

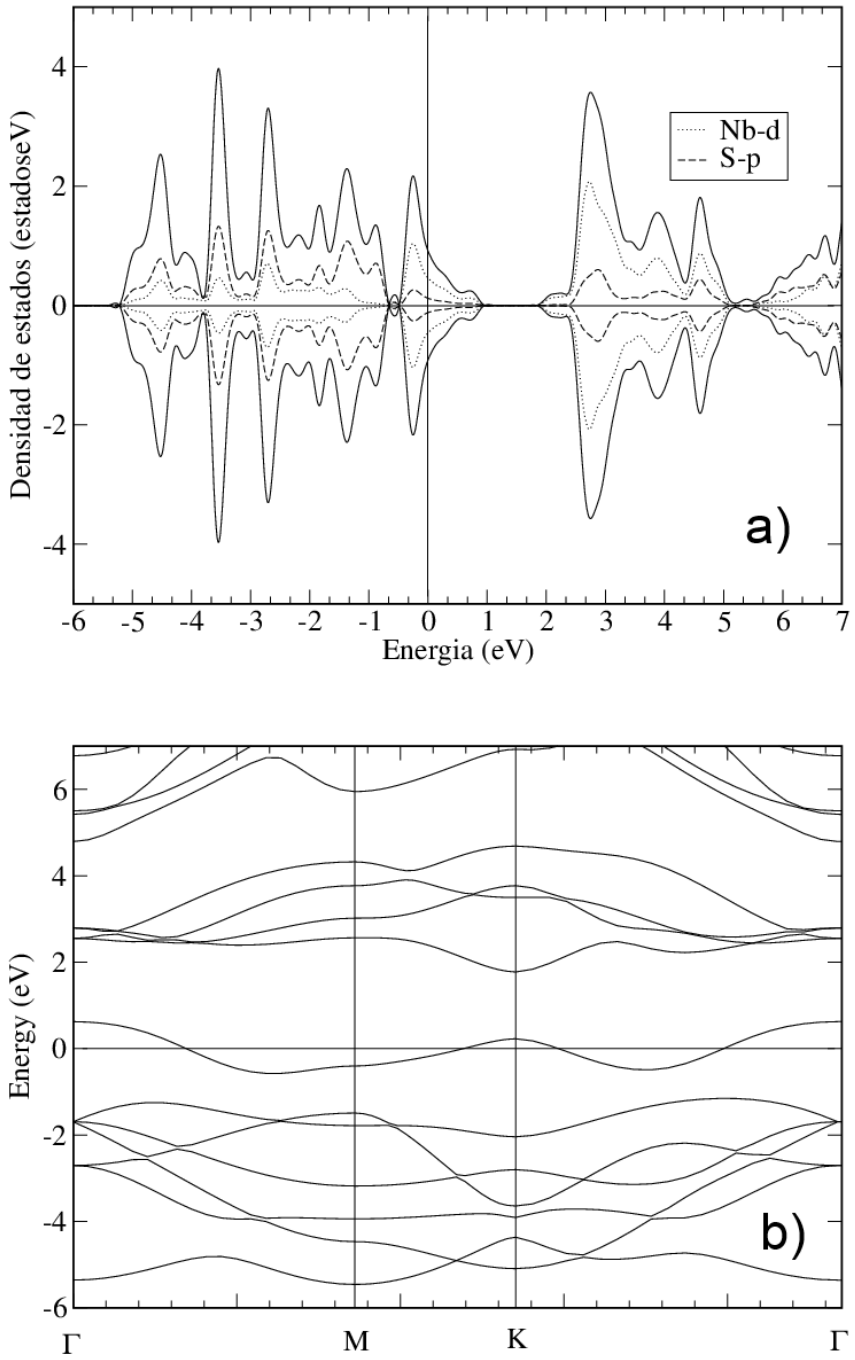

Figura 12. a) Densidad de estados, con las proyecciones en los orbitales Nb-d y S-p, y **b)** estructura de bandas de la tricapa de 1H-NbS_2. Las densidades negativas corresponden a la orientación de espín minoritaria. Todas las bandas están degeneradas en espín. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV.

nuación, un grupo de cuatro bandas desocupadas entre los 2 eV y 4 eV. Dos de las bandas tienen un fuerte carácter Nb-d_{xy} y Nb-$d_{x^2-y^2}$, y las restantes son combinaciones de los orbitales Nb-$d_{xy,yz}$ y S-p. Las bandas por encima de los 4 eV corresponden a estados antiligantes con carácter mixto S-p y Nb-d. Puede verse que todos los estados ocupados se encuentran degenerados en

Compuesto	Politipo	Q (e)	M (μB)	Band gap (eV)
MoS_2	1H	1.18	0	1.56
$MoSe_2$	1H	0.47	0	1.51
NbS_2	1H	1.8	0	0
$NbSe_2$	1H	1.24	0	0
ZrS_2	1T	2.06	0	1.2
$ZrSe_2$	1T	1.9	0	0.35
TiS_2	1T	1.72	0	0.1
$TiSe_2$	1T	1.54	0	0
VS_2	1T	1.38	0.5	0
VSe_2	1T	1.37	0.5	0

Tabla II. Algunas propiedades electrónicas de las tricapas estudiadas, obtenidas de los cálculos DFT: carga del metal de transición (Q), magnetización por celda primitiva (M) y tamaño del *band gap*.

espín, por lo cual el sistema no tiene momento magnético.

En la figura 13 se muestran la densidad de estados y la estructura de bandas de una tricapa de 1T-ZrS_2. Al igual que en el caso 1H, se tienen bandas correspondientes a estados ligantes debajo de los 0 eV y estados antiligantes por encima de 4 eV. Los primeros son casi exclusivamente de carácter S-p y los segundos de carácter Zr-d, indicando una gran transferencia de carga Zr-S. En tricapas 1T de otros TMDC, sin embargo, el carácter de las bandas es más mixto, similar a lo que se observa en la figura 12 para el tipo 1H. Entre 1 eV y 4 eV hay un grupo más de tres bandas, con carácter Zr-$d_{xy,xz,yz}$. Al igual que en el caso del 1H-NbS_2, esta tricapa es no magnética. En la tabla II se presentan algunas propiedades de las tricapas de TMDC que estudiamos en esta tesis, obtenidas de los cálculos DFT.

El carácter y las energías de los estados electrónicos, así como las propiedades que se enumeraran en la tabla II, pueden entenderse a partir de un simple modelo de uniones fuertes (*tight binding*). Los orbitales dsp del metal de transición se reorganizan en nuevos estados híbridos orientados en las direcciones de sus primeros vecinos. Estos orbitales híbridos a su vez se mezclan con los orbitales tipo p de los S/Se/Te para formar estados ligantes y antiligantes tipo σ. Los orbitales híbridos del metal de transición correspondientes a la geometría 1T son los llamados d^2sp^3 y los correspondientes a la 1H, d^4sp. En ambos casos existen estados sobrantes, que no participan de las uniones químicas. Las ecuaciones (4) y (5) muestran las combinaciones lineales de orbitales dsp que dan lugar a los híbridos d^2sp^3 y d^4sp, respectivamente (resultados extraídos de la Ref. [51]). En los dicalcogenuros de metales de

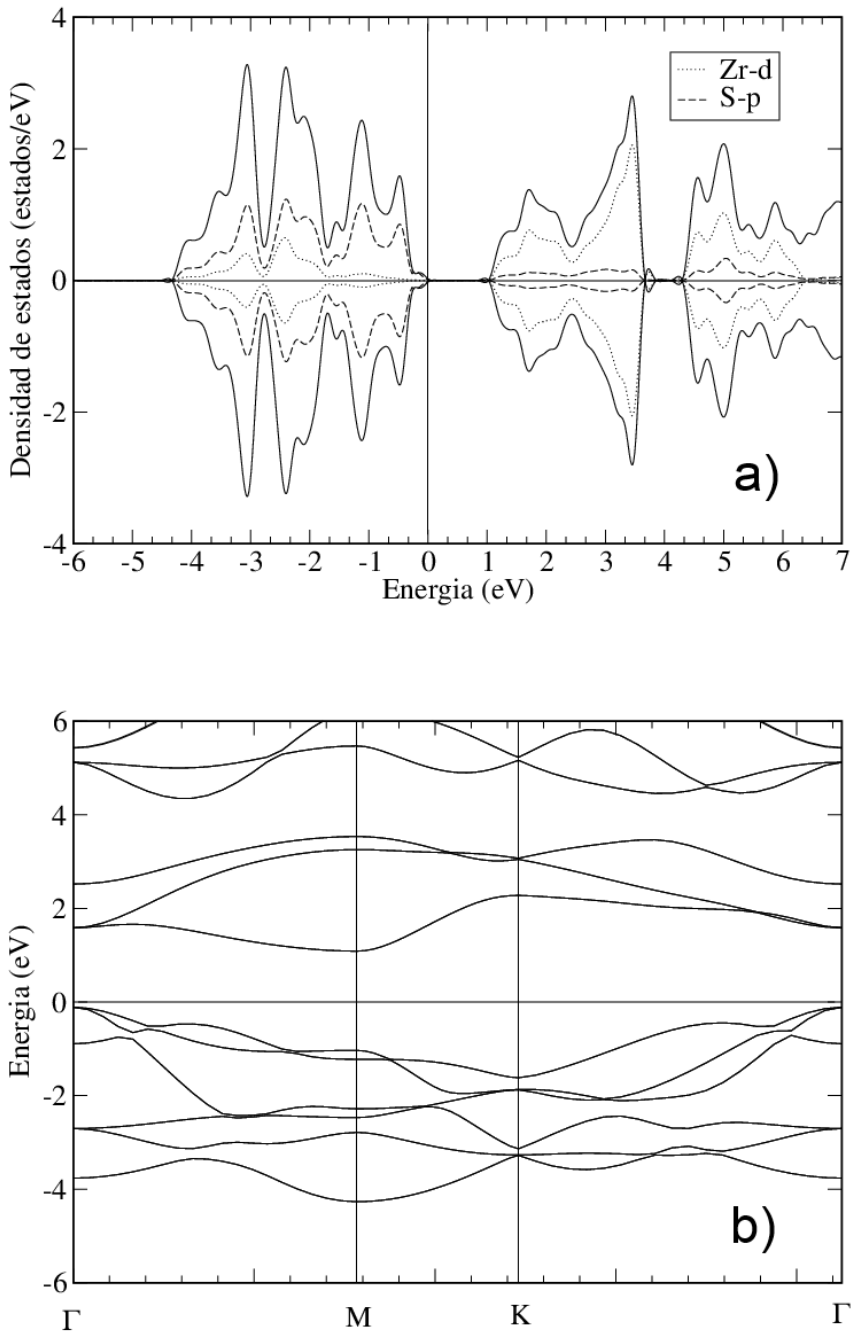

Figura 13. a) Densidad de estados, con las proyecciones en los orbitales Zr-d y S-p, y **b)** estructura de bandas de la tricapa de 1T-ZrS_2. Las densidades negativas corresponden a la orientación de espín minoritaria. Todas las bandas están degeneradas en espín. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV.

transición el orden de las energías de los orbitales es $d<s<p$. Para el caso del Mo, por ejemplo, los orbitales que intervienen en la hibridización son los $4d$, el $5s$ y los $5p$. Los estados ψ_{1-6} forman uniones σ con los orbitales p de los S/Se/Te, como se esquematiza en la figura 14. Los estados ψ_{7-9} terminan siendo estados no ligantes del compuesto.

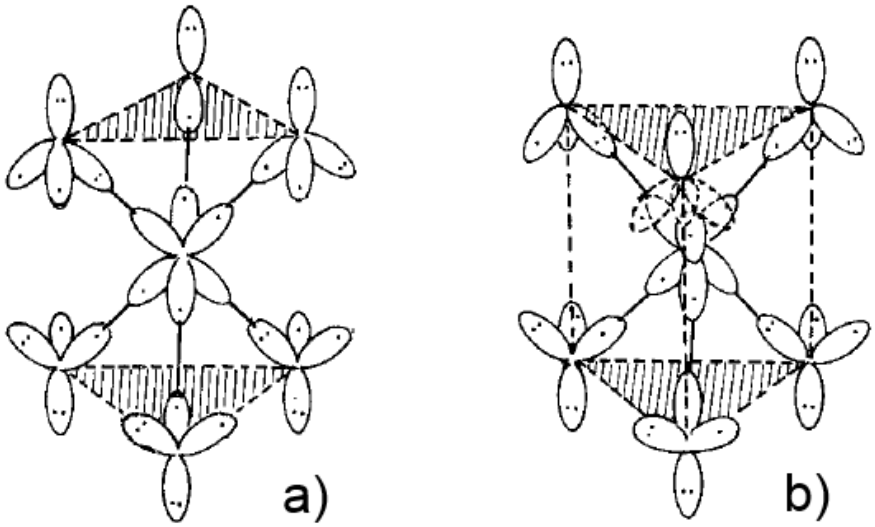

Figura 14. Orbitales híbridos para la geometría **a)** 1T (d^2sp^3) y **b)** 1H (d^4sp). Las funciones ψ_{1-6} se mezclan con orbitales p de los S/Se/Te para formar uniones σ. No se incluyen en el diagrama los estados no ligantes ψ_{7-9}. Extraído de la Ref. [21].

$$
\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\
\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
\psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
\psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
\psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
\psi_7 &= d_{x+y} \\
\psi_8 &= d_{x+z} \\
\psi_9 &= d_{y+z}
\end{aligned}
\tag{4}
$$

$$
\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{\sqrt{51}}{18}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_z + \frac{\sqrt{2}}{3}p_x + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} + \frac{1}{3}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{x+z} \\
\psi_2 &= \frac{\sqrt{51}}{18}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
&\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2}d_{y+z} \\
\psi_3 &= \frac{\sqrt{51}}{18}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
&\quad + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2}d_{y+z} \\
\psi_4 &= \frac{\sqrt{51}}{18}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z + \frac{\sqrt{2}}{3}p_x + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} + \frac{1}{3}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{x+z} \\
\psi_5 &= \frac{\sqrt{51}}{18}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
&\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+y} + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} - \frac{1}{2}d_{y+z} \qquad (5) \\
\psi_5 &= \frac{\sqrt{51}}{18}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
&\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+y} + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} - \frac{1}{2}d_{y+z} \\
\psi_6 &= \frac{\sqrt{51}}{18}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
&\quad + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+y} + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2}d_{y+z} \\
\psi_7 &= \frac{1}{\sqrt{18}}s - \sqrt{\frac{17}{18}}d_{z^2} \\
\psi_8 &= \frac{1}{\sqrt{3}}p_x - \sqrt{\frac{2}{3}}d_{x^2-y^2} \\
\psi_9 &= \frac{1}{\sqrt{3}}p_y + \sqrt{\frac{2}{3}}d_{x+y}
\end{aligned}
$$

De esta forma, la estructura de bandas de una tricapa de TMDC contiene 6 estados ligantes, 6 estados antiligantes y 3 estados no ligantes. En el caso 1T, éstos últimos están degenerados, que son las de los orbitales $d_{xy,xz,yz}$. En el caso 1H, los estados no ligantes se separan en dos grupos: un estado que es esencialmente el orbital de simetría d_{z^2}, y dos estados de mayor energía con carácter d_{xy,x^2-y^2} y p de metal de transición. La situación se representa

esquemáticamente en la figura 15.

En la figura 13 los estados no ligantes de la geometría 1T pueden verse centrados alrededor de los 2 eV. Para la geometría 1H, éstos corresponden a las bandas centradas en 0 eV y 3 eV de la figura 12. Las propiedades electrónicas del compuesto quedaran determinadas en gran medida por el llenado de estas bandas. La tricapa de 1T-ZrS_2, por ejemplo, tiene exactamente 12 electrones de valencia en una celda primitiva (4 correspondientes al Zr y 4 a cada S). Esto es suficiente para llenar todos los estados ligantes, pero los no ligantes quedan vacíos y el compuesto es un aislante. El 1H-NbS_2 tiene exactamente un electrón más, ubicado en la primera banda no ligante que queda semillena. El compuesto es metálico. Agregando otro electrón (1H-MoS_2) se completa dicha banda y el material es nuevamente aislante.

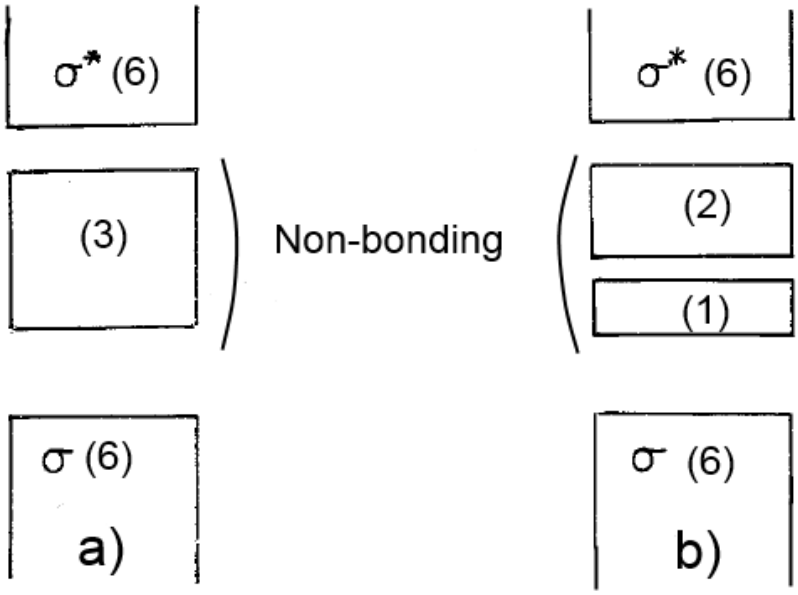

Figura 15. Representación esquemática de los niveles de energía en dicalcogenuros del politipo **a)** 1T y **b)** 1H.

La posición y dispersión exactos de todos los estados electrónicos dependen de las energías de los orbitales atómicos, su localización espacial y el grado de superposición entre ellos, factores que están por supuesto interrelacionados. Los TMDC con orbitales más localizados y diferencias de energía más grandes entre orbitales d del metal y p del S/Se/Te presentan bandas más angostas y mayor ionicidad. Es bien sabido, por ejemplo, que los orbitales tipo $3d$ son más localizados que los $4d$. Por lo tanto los estados no ligantes de la tricapa de 1T-VS_2 tienen menor dispersión que en el caso del 1H-NbS_2, lo cual se observa en los valores del momento magnético (ver tabla II). Las tricapas de 1T-Ti(S,Se)$_2$ son no magnéticas pues los estados no ligantes que podrían dar origen a una magnetización no nula están vacíos. Al mismo tiempo, la

energía de los orbitales d crece al pasar de metales del grupo 6 al 5, y del 5 al 4, debido al menor número de protones presentes, alejándolas de las energías de los orbitales p del S/Se/Te. Además, dichos orbitales p son de menor energía en el S que en el Se, aumentando la diferencia aún más. Entonces, se espera que los TMDC de metales del grupo 4 (como el Ti) y del grupo 6 (como el Mo) tengan mayor y menor transferencia de carga, respectivamente, y del mismo modo para TMDC de S y Se. Estas tendencias son consistentes con lo que se observa en la tabla II.

Si bien esta base de uniones fuertes *tight binding* describe de forma aceptable las características principales de los ejemplos de las figuras 12 y 13, tiene ciertas limitaciones. La contribución de los orbitales tipo s y p del metal de transición a los estados electrónicos es mucho menor de lo que se esperaría a partir de las ecuaciones (5) y (4). Solo los estados d del metal de transición tienen una participación significativa en las funciones de onda. Además, se observa una contribución no despreciable de los orbitales p del S en los estados supuestamente no ligantes, formados por orbitales del metal de transición. Estas deficiencias son conocidas y se dan en muchas otras familias de compuestos, aparte de los TMDC, que incluyen metales de transición (ver por ejemplo Ref. [52]). Notamos también que la hibridización d^2sp^3 (1H) predice solo dos bandas en el segundo grupo de estados no ligantes ($\psi_{8,9}$), mientras que en la figura 12b se identifican claramente 4 ($\approx 3eV$).

Concluimos esta sección con una nota sobre el buen acuerdo de los resultados DFT con los datos experimentales. Se han hecho numerosos estudios sobre TMDC en su fase de volumen (3D), y se ha determinado que dentro del marco DFT se describe la estructura cristalina y electrónica de estos compuestos satisfactoriamente, usando potenciales de intercambio y correlación del tipo LDA o GGA. Un resumen extensivo sobre las propiedades experimentales de TMDC en 3D puede encontrarse en la Ref. [21]. Lo mismo es valido para tricapas individuales (2D), si bien la información experimental es limitada y esta disponible solo para algunos casos de interés. DFT incluso predice correctamente aspectos cuantitativos tales como tamaños de *band gaps*, anchos de banda, superficies de Fermi y dimerizaciones, con pocas excepciones. Dentro de los compuestos estudiados en esta tesis, hay dos de estos casos excepcionales. El primero es el tamaño del *band gap* de los dicalcogenuros 1T-Zr(S,Se)$_2$, que esta subestimado severamente en un cálculo GGA/LDA ordinario [53, 54]. El segundo es el momento magnético de la tricapa de 1H-NbS$_2$. Si bien en la tabla II se muestra una magnetización igual a cero, este resultado es muy sensible a parámetros del cálculo y es posible obtener varias soluciones que compiten en energía dependiendo del tamaño de la celda

unitaria. Este aspecto del 1H-NbS_2 se discute nuevamente y en mayor detalle en el capítulo 4.

Un estudio más extenso sobre la estructura y propiedades electrónicas de tricapas de TMDC puede encontrarse en la Ref. [48].

2.2. 3D a 2D: diferencias entre tricapas y estructuras de volumen

En la figura 16a se muestran a modo de ejemplo curvas de nivel de la densidad de carga del 1H-NbS_2 en volumen. Las mismas están calculadas sobre un plano normal a las tricapas que contiene uniones Nb-S (figura 16b). Puede verse que la nube electrónica se encuentra muy localizada alrededor de las posiciones atómicas y a lo largo de las uniones químicas. Además, la misma abarca solamente tricapas individuales, indicando que la estructura del compuesto es efectivamente laminar. Algo similar se observa en los otros TMDC, tanto los que cristalizan en estructuras 2H como 1T.

Sin embargo, existen interacciones débiles entre los orbitales de las sucesivas tricapas que dan lugar a cambios en las propiedades del compuesto. A modo de ejemplo mostramos en la figura 17 las estructuras de bandas del 1H-MoS_2 y el 1T-ZrS_2 en 2D (tricapas) y 3D. En el caso del 1T-ZrS_2, existe poca diferencia entre los estados 2D y 3D. Hay un pequeño aumento en los anchos de los estados ligantes, que tienen componentes p, mientras que los estados no ligantes, de carácter d, permanecen casi idénticos. Esto se debe a la interacción entre orbitales p de los átomos de azufre de tricapas adyacentes. El material pasa de tener un band gap de 1.2 eV a uno de 0.85 eV en 3D. El caso del 1H-MoS_2 es más complicado. Existe un leve aumento en los anchos de todas las bandas, incluso de aquellas de carácter principalmente d, pero se observa además un desdoblamiento de casi todos los estados, en algunos puntos $\boldsymbol{k}$ de hasta 1 eV. Para comprender este fenómeno hay que recordar que en el apilamiento 2H la celda primitiva contiene 6 átomos (2 metales y 4 S/Se/Te), el doble que en la tricapa aislada. Las dos tricapas de la celda primitiva están desplazadas una respecto de la otra y no son equivalentes (ver figura 11). El ensanchamiento y desdoblamiento de los estados provienen de las interacciones entre orbitales p y d de tricapas adyacentes. Contrariamente al caso del apilamiento 1T, debido al desplazamiento entre tricapas 1H en la celda 3D los metales de transición también están expuestos a los orbitales de las tricapas vecinas. Puede verse que el 2H-MoS_2 pasa de un band gap

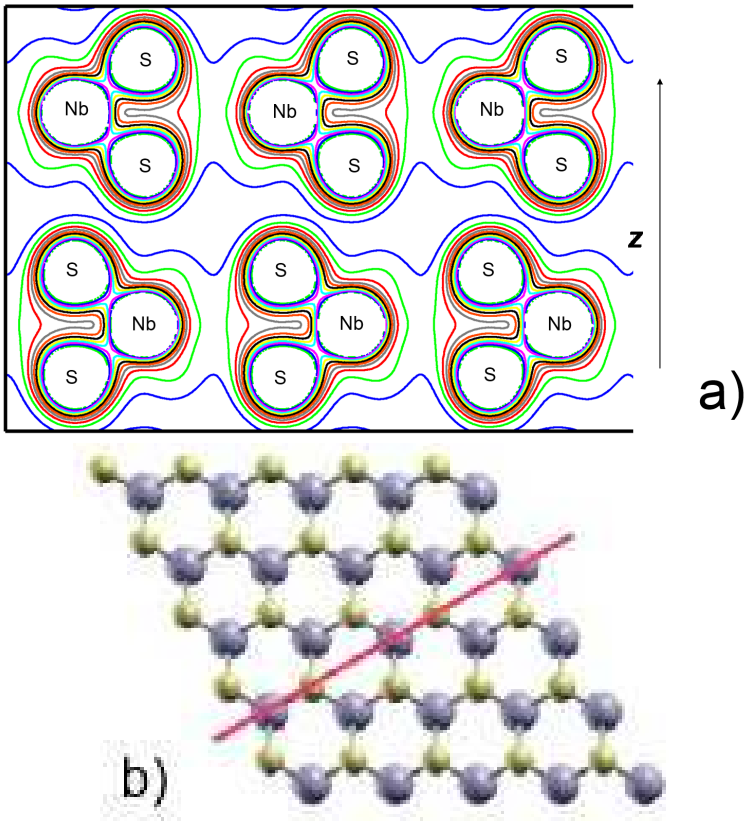

Figura 16. a) Curvas de nivel de la densidad de carga del 1H-NbS_2 en volumen (estructura basada en datos experimentales), sobre el plano perpendicular a las tricapas que se marca en **b)**. El gráfico abarca dos tricapas superpuestas en la dirección z.

indirecto de 1 eV a uno directo, en el punto K, de aproximadamente 1.56 eV (1.8 eV según datos experimentales). Esto trae una consecuencia física interesante: un marcado aumento en la fotoluminicencia del material, que ha sido medida experimentalmente [55, 56].

2.3. Estabilidad de las tricapas 2D

De acuerdo a observaciones experimentales, los TMDC de Ti, Zr y Hf (grupo 4) cristalizan en el politipo 1T, mientras que los de Mo y W (grupo 6) lo hacen en el 1H. Entre estos dos grupos están los dicalcogenuros de V, Nb y Ta (grupo 5), que se hallan en una u otra estructura dependiendo de la otra especie atómica (S/Se/Te). Esta tendencia en la estabilidad 1T-1H puede verse fácilmente en cálculos de las energías totales. Los dos tipos de tricapa se diferencian por la posición relativa de los dos planos de S/Se/Te. Partiendo de la simetría 1H, donde ambos planos están superpuestos en la dirección perpendicular, se puede generar una tricapa 1T por medio de una rotación de

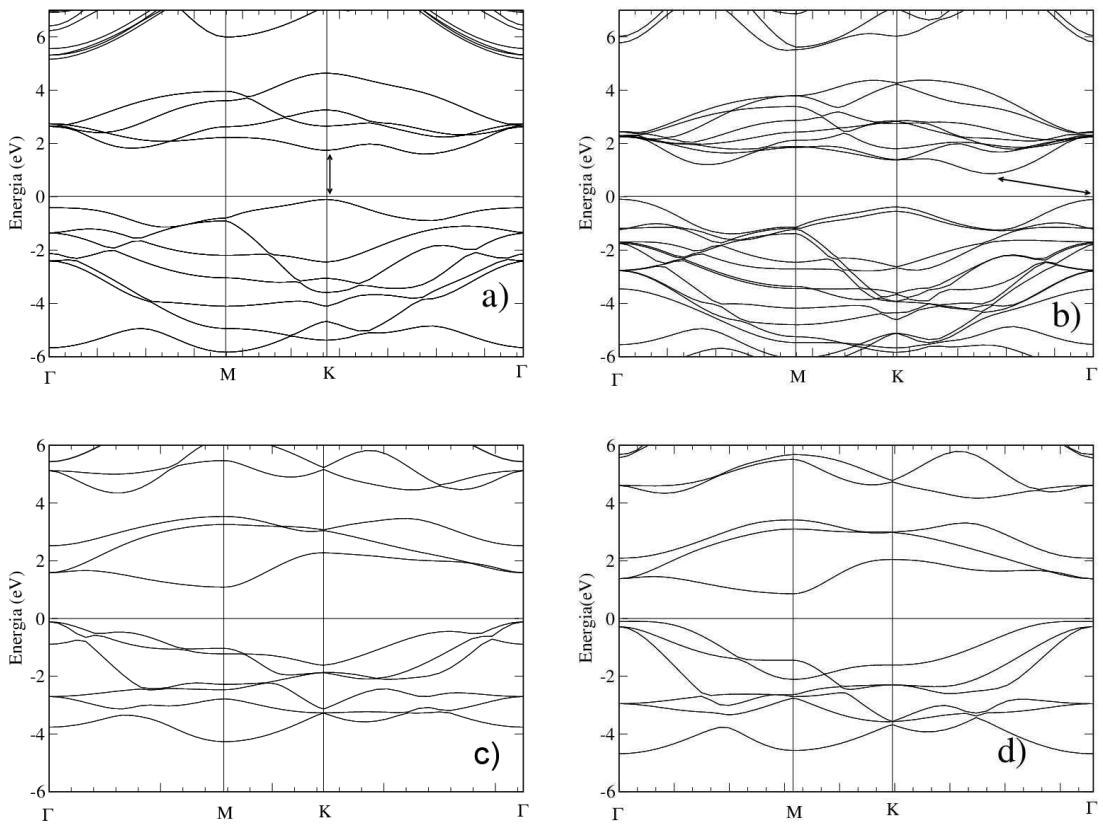

Figura 17. Estructura de bandas de la tricapa de **a)** 1H-MoS_2 y **b)** de su estructura de volumen. La flecha señala el *band gap* en cada caso. Lo mismo se muestra en **c)** y **d)** para el caso del 1T-ZrS_2. Todos los estados están degenerados en espín. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV.

uno de los planos según el ángulo α (ver figura 18). El valor $\alpha = 0$ corresponde a la geometría 1H y $\alpha = 60^o$ a la 1T. Valores mayores del ángulo repiten las configuraciones entre estos dos límites cada 60°. A modo de ejemplo, se analizan a continuación las diferencias entre energías totales de tricapas de ZrS_2, NbS_2 y MoS_2, tomados como representantes de dicalcogenuros de metales de los grupos 4, 5 y 6, respectivamente (figura 19).

En todos los casos pueden verse dos mínimos de energía, correspondientes a las configuraciones 1T y 1H. Estas son las únicas estructuras estables y están separadas por una barrera de energía. Las diferencias de energía ($E_{1T} - E_{1H}$) entre ellas son de -0.55 eV/celda para el ZrS_2, 0.8 eV/celda para MoS_2 y 0.1 eV/celda para el NbS_2. Por lo tanto, el ZrS_2 cristaliza en tricapas 1T. El MoS_2 y el NbS_2, en tricapas 1H.

La preferencia de un dicalcogenuro dado por uno u otro tipo de tricapa viene dada principalmente por dos factores: el llenado de los estados d del metal de transición, y la transferencia de carga hacia los S/Se/Te. El fenómeno puede

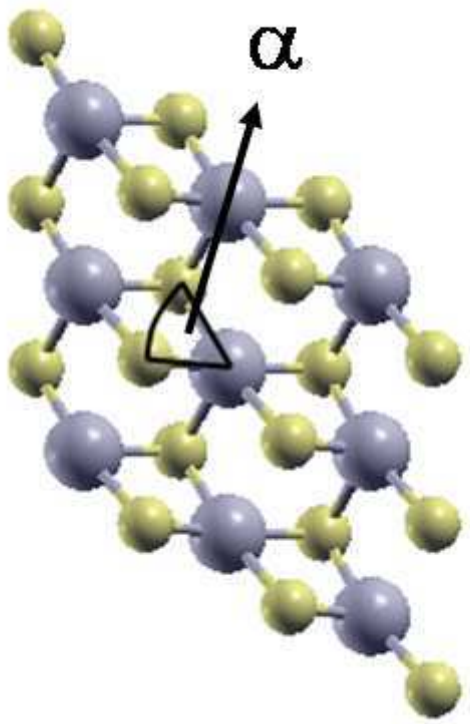

Figura 18. Vista superior de tricapa con ángulo arbitrario α entre planos de S/Se/Te. $\alpha = 0^o$ corresponde a una tricapa 1H. $\alpha = 60^o$, a una tricapa 1T.

entenderse a partir del modelo *tight binding* introducido en la sección 2.1. Las ecuaciones (4) y (5) muestran los orbitales híbridos adoptados por los átomos metálicos en las geometrías 1T y 1H respectivamente. Las funciones ψ_{1-6} de los orbitales d^4sp (1T) tienen energías más bajas que las correspondientes a los d^2sp^3 (1H), simplemente por tener una componente menor de orbitales tipo p del metal de transición. Al mismo tiempo, para las funciones ψ_{7-9} ocurre lo contrario. Estos orbitales no ligantes son estados d puros en el caso 1T, pero dos de ellos contienen además componentes p en el caso 1H, aumentando su energía. Entonces, desde el punto de vista puramente electrónico, la geometría 1H es la más favorable, a menos que el material tenga electrones suficientes como para ocupar los estados $\psi_{8,9}$, en cuyo caso la configuración de más baja energía podría terminar siendo la 1T. En efecto, el MoS_2 (grupo 6), que completa el estado ψ_7, cristaliza en la estructura 1H, pero dicalcogenuros de metales de grupos mayores al 6, tales como el PtS_2 (grupo 10), cristalizan en la estructura 1T [21]. Por otra parte, a esta contribución electrónica a la energía total se suma la contribución proveniente de la repulsión coulombiana que se da entre los átomos de S/Se/Te, que llevan carga negativa. El potencial electrostático entre los S/Se/Te de la tricapa aumenta con la ionicidad del compuesto y es más reducida en la geometría 1T, donde los átomos se encuentran más separados. Así ocurre que los TMDC del grupo

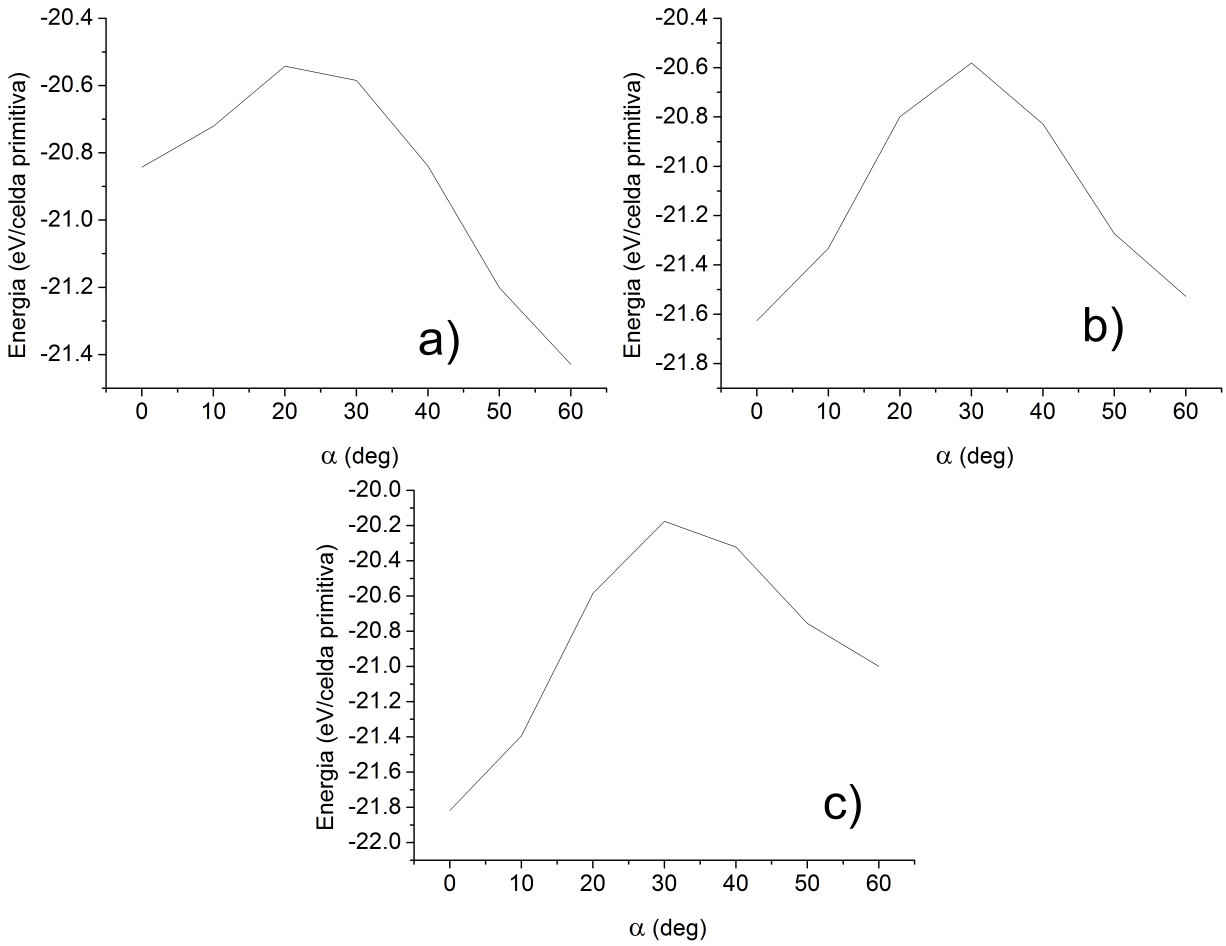

Figura 19. Energías totales de las tricapas de **a)** ZrS_2, **b)** NbS_2 y **c)** MoS_2 en función del desplazamiento entre las monocapas de azufre, dada por el ángulo α.

4, tales como el ZrS_2, que poseen las transferencias de carga más altas (ver tabla II), cristalizan en la geometría 1T, a pesar de tener todos los estados no ligantes ($\psi_{7,8,9}$) vacíos. En los TMDC del grupo 5, como el NbS_2, ambos mecanismos compiten de forma muy pareja y la diferencia de energía entre ambos politipos es mucho menor que para TMDC de otros grupos. Cual es la geometría más favorable en estos casos pasa a depender de aspectos más sutiles de la estructura electrónica.

Independientemente del politipo preferencial, algunas tricapas presentan distintos tipos de inestabilidades que producen distorsiones en la red. La tricapa de 1T-MoS_2, por ejemplo, sufre espontáneamente una dimerización que da lugar a una nueva celda de 2x1. Esta nueva fase, llamada 1T', se muestra en la figura 20 y es de menor energía que la fase 1T. En este caso el origen de la distorsión es una inestabilidad en el espectro fonónico del sistema 1T [57], pero también existen otros mecanismos. La mayoría de los dicalcogenuros de metales del grupo 5 presentan múltiples fases de ondas de densidad de carga (CDW), que pueden depender incluso de la dimensionalidad (tricapa, 2D, o

apilamiento de tricapas, 3D). Por ejemplo, el 2H-$NbSe_2$ presenta en 3D una CDW a partir de una temperatura de 33.5 K que produce una celda distorsionada de 3x3 [58, 59]. Recientemente, se ha descubierto también una fase con una distorsión de 3x1 [59]. Por otro lado, en el caso de una tricapa individual, la nueva celda unitaria es de 4x1 [60]. Estas diferencias se deben a los cambios en algunas bandas al pasar del sistema 3D al 2D, que se comentaron en la sección anterior. Las características de las fases CDW en TMDC y su relación con los estados electrónicos se discuten nuevamente en el capítulo 5.

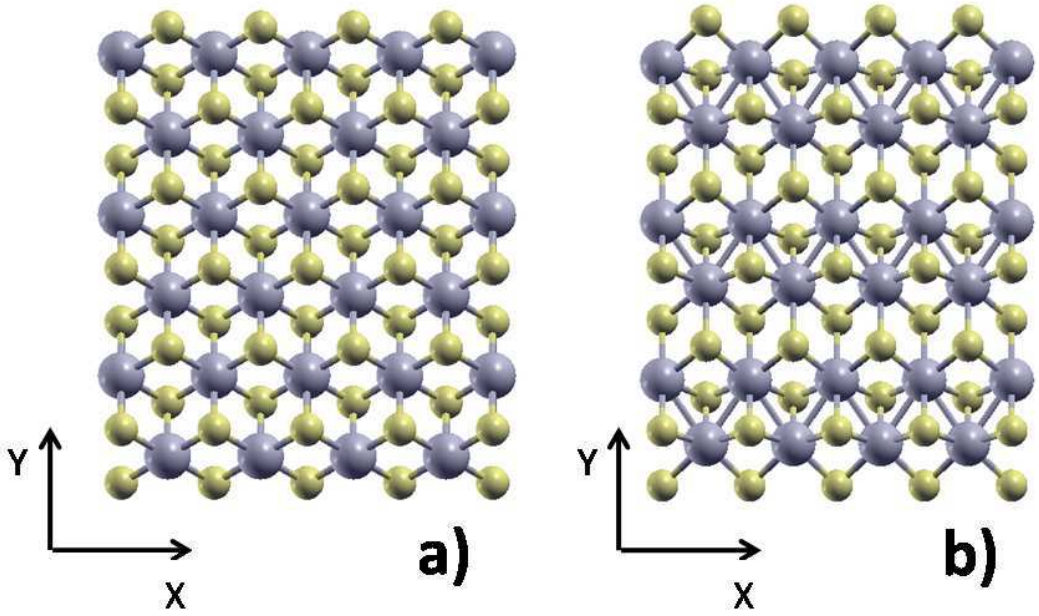

Figura 20. Tricapas de MoS_2 en la geometría **a)** 1T y **b)** 1T'. La tricapa tipo 1T del MoS_2 se dimeriza espontáneamente dando lugar a la estructura 1T'.

2.4. Vacancias e impurezas en tricapas

Como en la mayoría de los sólidos, la introducción de defectos en la red cristalina puede cambiar sustancialmente las propiedades electrónicas de los TMDC. A modo de ejemplo describimos a continuación el efecto de algunos tipos de vacancias y defectos sustitucionales en una tricapa aislante, el 1T-ZrS_2, y una tricapa metálica, el 1H-NbS_2.

En la figura 21 se muestra una tricapa de 1T-ZrS_2 perfecta, y con un 12.5 % de vacancias de S (una vacancia en una supercelda de 2x2). Como es de esperar, la creación de esta vacancia produce cambios en las posiciones de todos los átomos vecinos, que se acercan a la misma. Además, la tricapa pasa de aislante y no magnética a ser metálica con un momento magnético de

0.18 μB/Zr, repartido igualmente entre los tres átomos de Zr que rodean la vacancia. En la figura 22 se muestran las estructuras de bandas de la tricapa de 1T-ZrS_2 sin y con la vacancia. Las mismas se calculan en una supercelda de 2x2, por lo que no pueden compararse directamente con la de la figura 17c, calculada en la celda primitiva de 3 átomos. Como en los TMDC el metal de transición cede carga electrica a los S/Se/Te vecinos, introducir la vacancia de S es equivalente a agregar electrones en el sistema. Por eso el nivel de Fermi de la tricapa con vacancias se eleva, ocupando parcialmente bandas de conducción y metalizando la tricapa. Este corrimiento no es rígido, y la estructura de bandas en sí también sufre modificaciones.

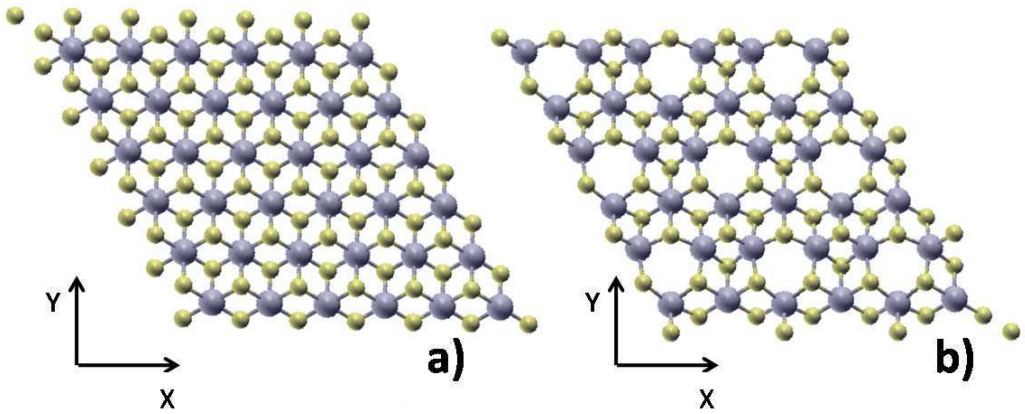

Figura 21. Vista superior de tricapas de 1T-ZrS_2 **a)** sin vacancias y **b)** con 12.5 % de vacancias de azufre.

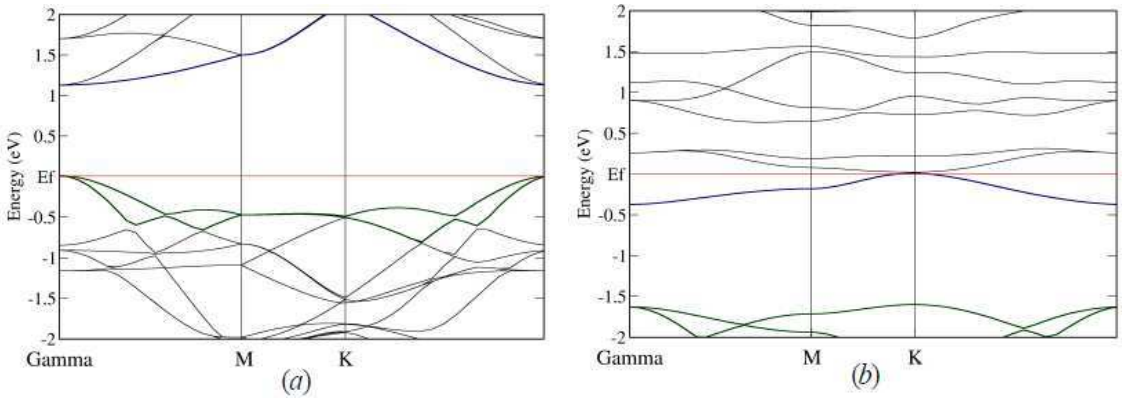

Figura 22. Estructura de bandas de tricapas de 1T-ZrS_2 **a)** sin vacancias y **b)** con 12.5 % de vacancias de azufre. La supercelda es de 2x2. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV. Las bandas NO están degeneradas en espín.

Como es de esperar, el llenado de las bandas de conducción depende de la densidad de vacancias. En la figura 23 mostramos las estructuras de bandas de la misma tricapa, sin defectos y con solo 5.5 % de vacancias de S. En este caso la magnetización es de solamente 0.1 μB/Zr.

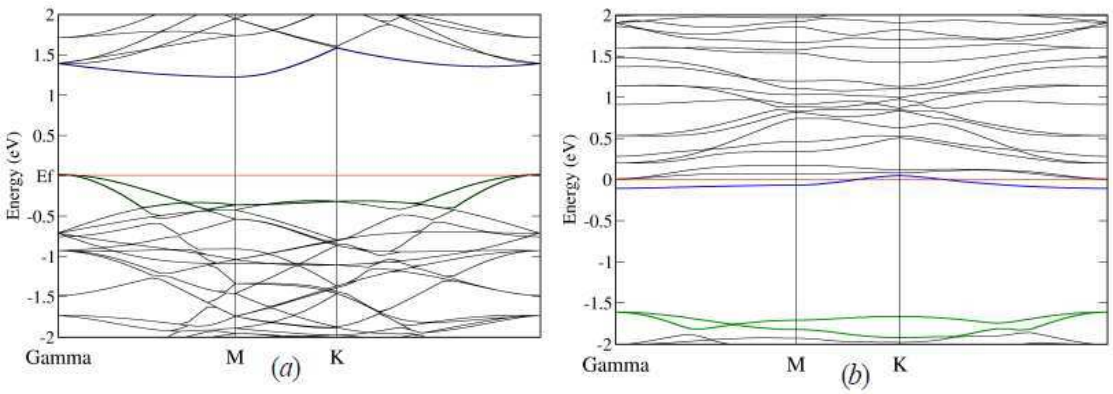

Figura 23. Estructura de bandas de tricapas de 1T-ZrS_2 **a)** sin vacancias y **b)** con 5.5 % de vacancias de azufre. La supercelda es de 3x3. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV. Las bandas NO están degeneradas en espín.

Un efecto similar se puede lograr en un bloque de 1T-ZrS_2 formado por varias tricapas apiladas. Si las vacancias se encuentran en la superficie del bloque, los estados metálicos están confinados a la tricapa superior (ver figura 24) y el interior del bloque continúa siendo un aislante. Fenómenos parecidos ocurren también con defectos en tricapas de otros dicalcogenuros aislantes, tales como el 1H-MoS_2 [15].

En el caso de una tricapa metálica, la introducción de defectos puede dar lugar a una magnetización no trivial. En esta tesis se estudió en detalle el caso del 1H-NbS_2. En la figura 25 se muestra la magnetización de una tricapa de 1H-NbS_2 al crear un defecto sustitucional de Zr por Nb en una celda de 4x4 (6.25 % de defectos). No solo el sitio del defecto, ubicado en el origen, tiene un momento magnético no nulo, sino que puede verse un patrón oscilante 2D que abarca toda la celda. La naturaleza de este patrón es dependiente del tamaño de la supercelda. Resultados similares pueden obtenerse con defectos sustitucionales de P por S o vacancias de ambos tipos. El origen de este fenómeno es una inestabilidad de los estados electrónicos del 1H-NbS_2 y se discute en profundidad en el capítulo 5.

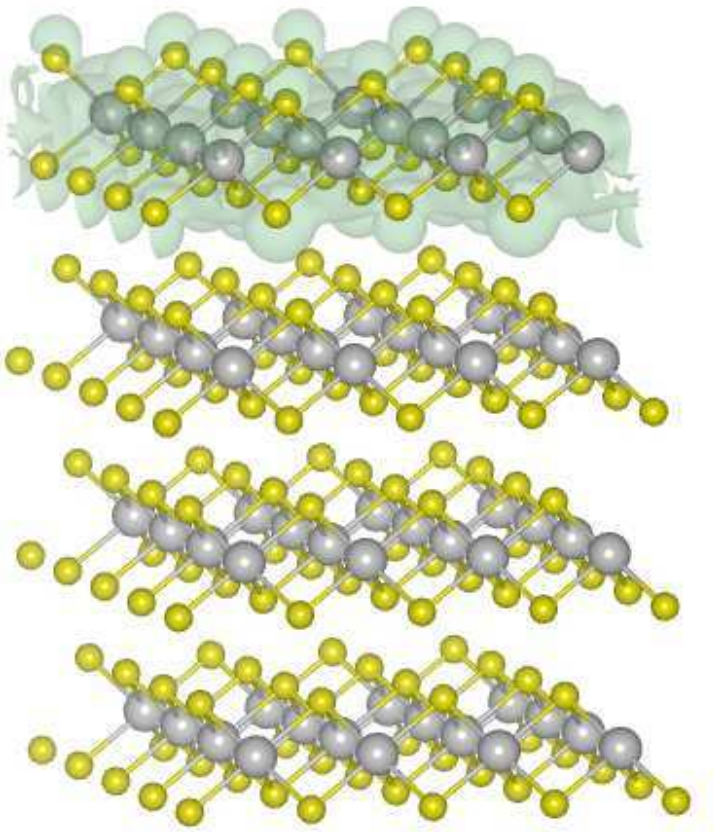

Figura 24. Bloque de 1T-ZrS_2 formado por cuatro tricapas apiladas. La tricapa superior tiene un 5.5 % de vacancias de S. La isosuperficie marca los estados cercanos al nivel de Fermi, confinados a la tricapa superior.

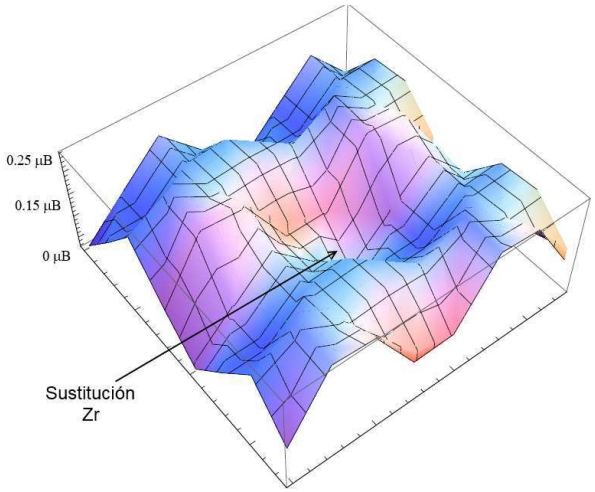

Figura 25. Magnetización de la tricapa de 1H-NbS_2 en una celda de 4x4, con una sustitución de Zr por Nb en el origen. La superficie se obtiene interpolando en los momentos magnéticos de los átomos individuales de Nb.

2.5. 2D a 1D: diferencias entre nanocintas y tricapas

A partir de una tricapa dada es posible cortar nanocintas cuasi 1D de distintos anchos y tipos de borde. El tipo de borde dependerá de la orientación del corte respecto de los vectores primitivos que caracterizan la tricapa. Al igual que en el conocido caso del grafeno, los dos tipos de borde más simples que pueden obtenerse son el llamado zig-zag y el llamado *armchair*. Ambos casos, obtenidos de tricapas 1H y 1T, se muestran en la figura 26, marcando en cada uno la constante de red de la celda primitiva, que llamamos a. Definimos el ancho de la nanocinta, N, como el número de hileras de átomos metálicos que tiene la estructura de borde a borde. Los ejemplos de la figura 26 son todos de ancho $N = 2$. El borde tipo zig-zag es el que suele observarse en muestras de estos materiales [13, 61]

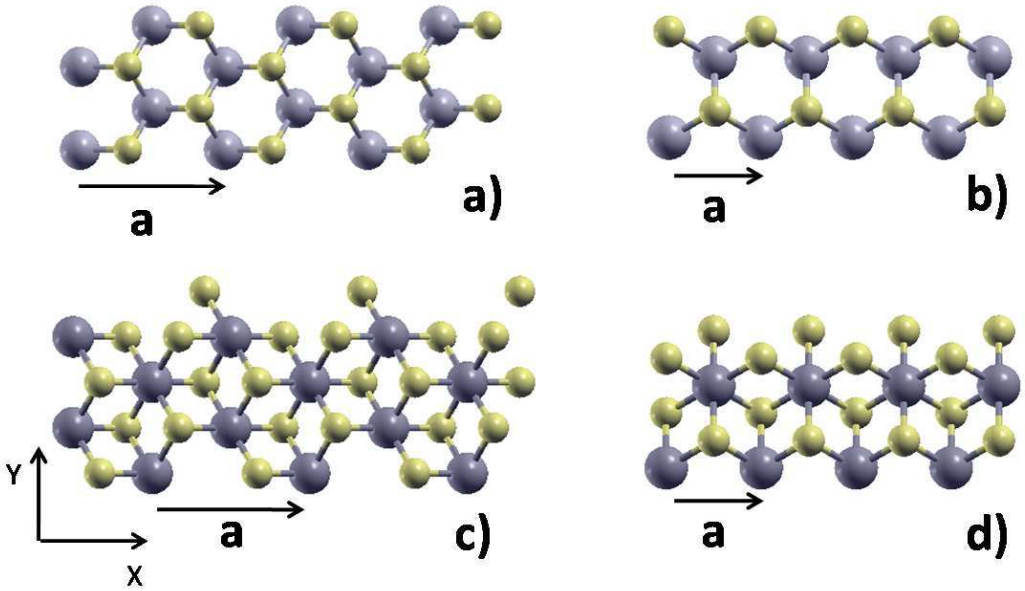

Figura 26. Nanocintas de ancho $N = 2$ con bordes *armchair* y zig-zag, sin relajar, obtenidas a partir de tricapas 1H y 1T. **a)** Cinta *armchair* 1H, **b)** cinta zig-zag 1H, **c)** cinta *armchair* 1T y **d)** cinta zig-zag 1T. Las estructuras son periódicas en la dirección X, con constante de red a.

La ruptura de ligaduras y pérdida de vecinos de los átomos de los bordes trae varias consecuencias. En primer lugar, se crean estados de defecto originados en los orbitales sueltos (*dangling bonds*) que en algunos casos caen en el nivel de Fermi y modifican en gran medida las propiedades electrónicas del sistema. Por ejemplo, las nanocintas zig-zag de 1H-MoS_2 se caracterizan por tener estados de borde metálicos que además dan lugar a momentos magnéticos de aproximadamente 0.6 μB/celda primitiva en cada borde. Estos estados metálicos están localizados en los bordes de la nanocinta, que continúa siendo

aislante en su centro. Algo similar ocurre en otras nanocintas de TMDC del tipo zig-zag 1H. Si además la tricapa 2D de la cual se obtuvo la cinta ya es metálica (ej: 1H-NbS_2), surge un patrón no trivial de momentos magnéticos a lo ancho de la estructura. La naturaleza y origen de este patrón se discute en detalle en el capítulo 5. Si bien la existencia de los estados de borde puede atribuirse a la ruptura de ligaduras, también hay una contribución relacionada con la polaridad de la nanocinta. Debido a la transferencia de carga del metal de transición a los S/Se/Te, y cómo quedan ordenadas las especies atómicas en las nanocintas zig-zag 1H, las mismas tienen momento dipolar eléctrico en la dirección transversal. Esto afecta los estados electrónicos de la nanocinta y también contribuye a la aparición de estados de borde en el nivel de Fermi. El rol de la polaridad en las propiedades electrónicas de las nanocintas y sus estados de borde se discute en detalle en el capítulo 3.

En segundo lugar, se producen efectos de relajación en las hileras exteriores, en algunos casos, muy marcados. Por ejemplo, los bordes terminados en S/Se/Te de las nanocintas 1T que se muestran en la figura 26c y d son configuraciones de muy alta energía, porque uno de los átomos en cada celda primitiva S/Se/Te tiene dos ligaduras rotas. Hemos determinado que existe otra configuración, mucho más favorable, que se muestra en la figura 27 para el caso zig-zag. En este nuevo borde, similar al zig-zag 1H, ambos átomos de S/Se/Te forman dos uniones. Para el caso del 1T-ZrS_2, por ejemplo, la diferencia de energía entre ambas configuraciones en una nanocinta zig-zag con $N = 3$ es de aproximadamente 0.2 eV/Zr. Este cambio en la geometría de los bordes 1T se debe exclusivamente a la forma de los mismos y no depende del ancho de la nanocinta. En el caso *armchair*, ocurre algo similar.

Figura 27. Relajación del borde S/Se/Te 1T zig-zag a una configuración de menor energía. Solo se muestra el borde de la nanocinta, periódica en la dirección X.

En las nanocintas zig-zag 1H aparece una dimerización de los bordes terminados en S/Se/Te, como se muestra en la figura 28, pero la forma de los mismos no cambia respecto de una cinta no relajada. Esta dimerización viene acompañada de una reducción en la constante de red de la nanocinta (ver figura 29) y es más marcada en las cintas angostas. A medida que N aumenta, la dimerización desaparece y la constante de red óptima se aproxima a la de

la tricapa infinita. Este comportamiento se puede entender en términos de la energía ganada por el sistema a través de la dimerización de los bordes y el costo de reducir la constante de red. Una constante de red menor favorece la dimerización, reduciendo la energía del sistema, pero al mismo tiempo provoca tensión en la red cristalina, incrementándola. La tensión y su costo energético aumenta con el ancho de la nanocinta al incluirse más átomos y uniones químicas en la celda primitiva, hasta superar la energía de la dimerización. La constante de red óptima para un ancho dado es entonces la que, sin llegar a ese punto, permite la máxima dimerización acercando los átomos de los bordes lo más posible.

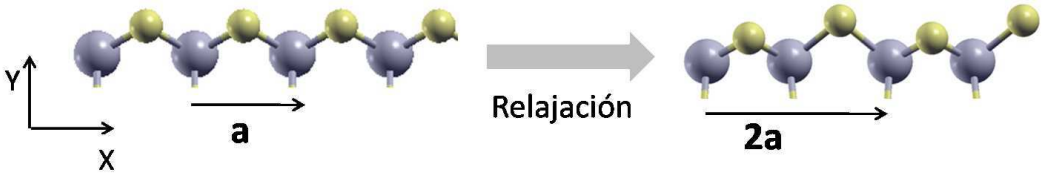

Figura 28. Dimerización de los bordes S/Se/Te de las nanocintas 1H zig-zag. Solo se muestra el borde de la nanocinta, periódica en la dirección X.

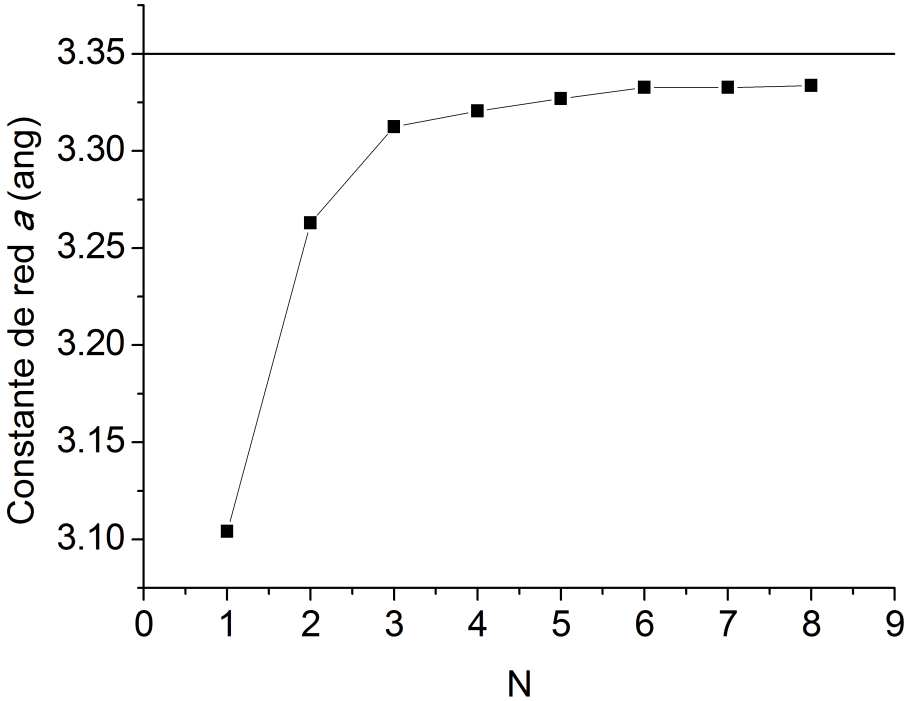

Figura 29. Constante de red de la celda primitiva, a, de las nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2 relajadas, en función de N. La linea horizontal marca la constante de red de la tricapa 2D.

En las nanocintas más angostas ($N \leq 3$) los efectos de relajación son muy fuertes y deforman significativamente toda la estructura. El caso más extremo son las nanocintas con $N = 1$, que son básicamente cadenas cuasi lineales. En la figura 30 se muestran, sobre la izquierda, las cuatro nanocintas con $N = 1$

(*armchair*/zig-zag, 1T/1H) que se obtienen de las tricapas 2D. Sin embargo, al relajar las posiciones atómicas de todas las cintas/cadenas la configuración final es siempre la que se muestra en el lado derecho de la figura. Como es de esperar, la estructura electrónica cambia completamente y no guarda similitudes con la de las tricapas. En algunos casos esto puede dar lugar a efectos interesantes, como en el caso del 1H-NbS_2 donde la cadena relajada es *half metal* con 1 μB/Nb (ver figura 31). Materiales con esta propiedad son de especial importancia en el campo de la espintrónica.

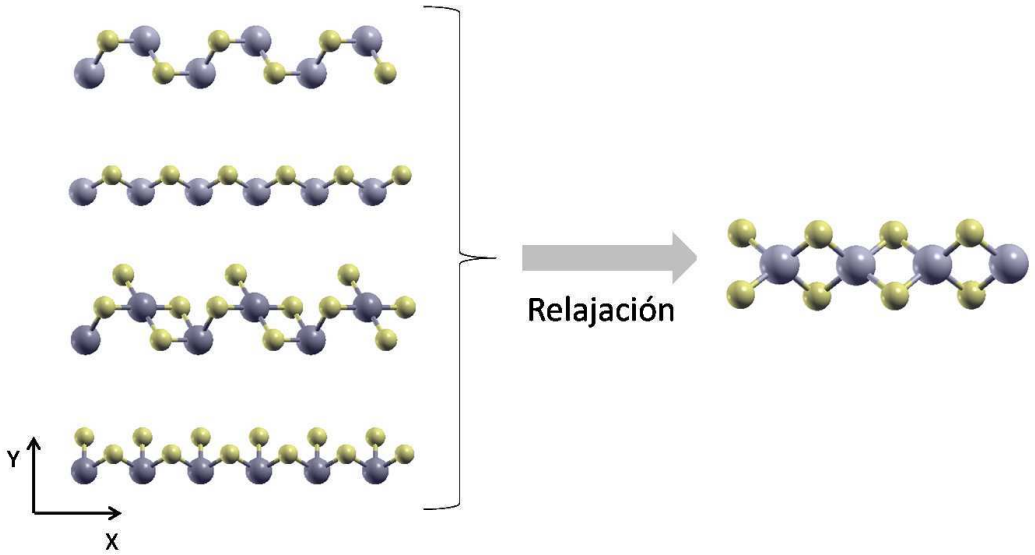

Figura 30. Izquierda: nanocintas con $N = 1$ sin relajar, *armchair* y zig-zag, obtenidas de tricapas 1T y 1H. Al relajar las posiciones atómicas todas las cintas adoptan la estructura que se muestra sobre la derecha. Las estructuras son periódicas en la dirección X.

2.6. Resumen

En este capítulo se dieron las características generales de la estructura electrónica de los TMDC en 2D, marcando las diferencias con la estructura de volumen (3D) y las nanocintas 1D. La estructura de bandas de las tricapas puede entenderse cualitativamente a partir de un modelo *tight binding* que predice la existencia de estados ligantes, antiligantes y no lingantes. En el caso 1T, hay un solo grupo de éstos últimos, y en el caso 1H, dos. El mismo modelo también explica las diferencias de energía entre las fases 1T y 1H para un compuesto dado. Los factores principales que determinan el tipo de tricapa en que cristaliza el TMDC son el número de electrones de valencia (llenado de las bandas d) y su ionicidad (transferencia de carga). La posición del nivel de Fermi se puede cambiar por medio de vacancias o impurezas, metalizando

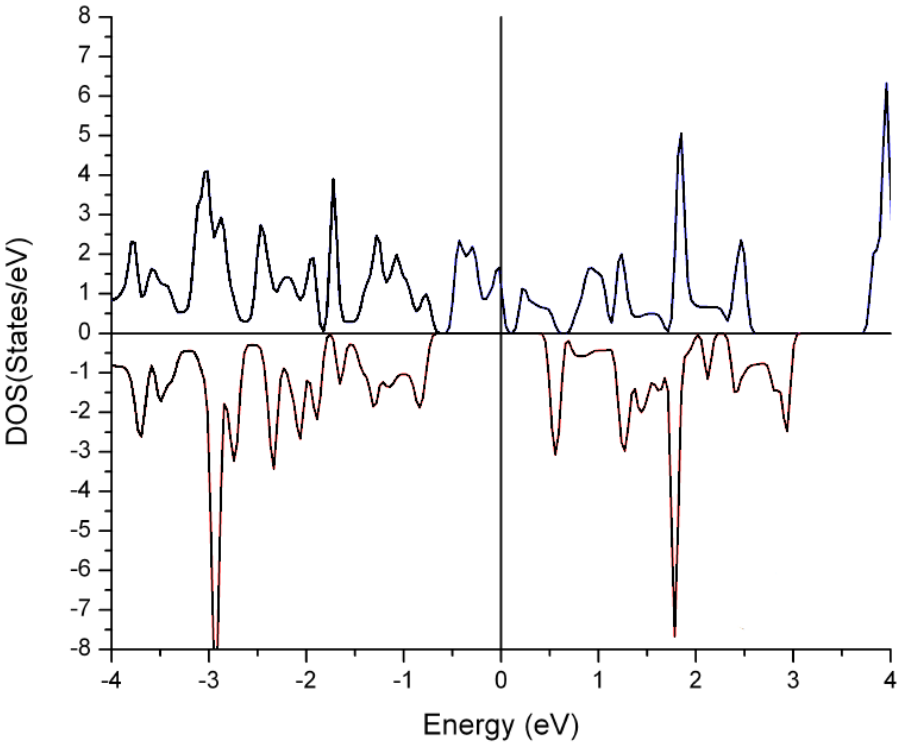

Figura 31. Densidad de estados de la nanocinta relajada con $N = 1$ de 1H-NbS_2. El nivel del Fermi se encuentra en 0 eV. El sistema es metálico para una orientación de espín solamente y tiene un momento magnético de 1 μB/Nb.

las tricapas aislantes y dando lugar a ordenamientos magnéticos no triviales en algunas tricapas metálicas. La estructura de volumen esta formada por un apilamiento de tricapas con interacciones débiles entre ellas (principalmente tipo Van der Waals). Estas interacciones dan lugar a un ensanchamiento y separación de las bandas, sobre todo en el caso 2H. Si bien las diferencias son mínimas, tener una tricapa aislada puede dar lugar a fenómenos interesantes como por ejemplo el pasaje de *band gap* indirecto a directo en el caso del 1H-MoS_2. A partir de las tricapas 2D pueden obtenerse nanocintas 1D con distintos anchos y tipos de borde. La presencia de los bordes da lugar a cambios en las propiedades electrónicas, tales como la metalización de los bordes zig-zag 1H, y efectos de relajación. Estos últimos son de mayor importancia cuanto más angosta es la nanocinta, siendo el caso más extremo el de las cintas de ancho $N = 1$, donde las posiciones atómicas y estructura electrónica cambian totalmente.

Parte de los resultados mostrados en este capítulo fueron publicados en el siguiente artículo: "Electronic structure and properties of NbS_2 and TiS_2 low dimensional structures", F. Güller, C. Helman, A.M.Llois, Physica B **407** (2012) 3188-3191.

Capítulo 3

Efectos de dimensionalidad en nanocintas polares

En este capítulo analizamos las características de nanocintas 1D que presentan momento dipolar eléctrico, comparándolas con nanocintas no polares. Desde hace varias décadas, films delgados y superficies 2D de materiales polares han sido objeto de numerosos estudios debido a su gran interés en la física pura y aplicada [35, 36]. Mas recientemente, el campo ha evolucionado hacia la nanoescala, en gran medida debido a la creciente demanda de nuevos materiales para su uso en catálisis y micro-electrónica. Esto es especialmente cierto en el caso de capas ultra-delgadas, compuestas por solamente unas pocas capas atómicas, que presentan una serie de propiedades novedosas, tales como estados metálicos de superficie [62, 63, 64]. Si bien el rol de la polaridad eléctrica en estos sistemas 2D esta bien establecido, no se puede decir lo mismo en el caso de las nanocintas 1D [65], que se han comenzado a estudiar recientemente. El objetivo de este capítulo es estudiar efectos de polaridad en nanocintas, teniendo en consideración los antecedentes y estudios llevados a cabo en sistemas 2D. Si bien se toman como ejemplos nanocintas de compuestos específicos, muchas de las conclusiones obtenidas son validas para cualquier sistema 1D o cuasi 1D.

Como prototipos de sistemas 1D polares, consideramos nanocintas con bordes tipo zig-zag de dos materiales con ionicidades muy diferentes: MgO y 1H-MoS_2. El MgO es un óxido altamente iónico, con un *band gap* grande cuya estructura de volumen es de tipo NaCl ("rock salt"). Se ha demostrado que es posible crecer capas de espesor atómico de MgO con estructura tipo panal de abeja, muy similar a la geometría 1H de las tricapas de TMDC [66]. En la figura 32 se muestran nanocintas de MgO y 1H-MoS_2 con bordes zig-zag, claramente polares dado que se componen de filas alternadas de aniones (O, S) y cationes (Mg, Mo).

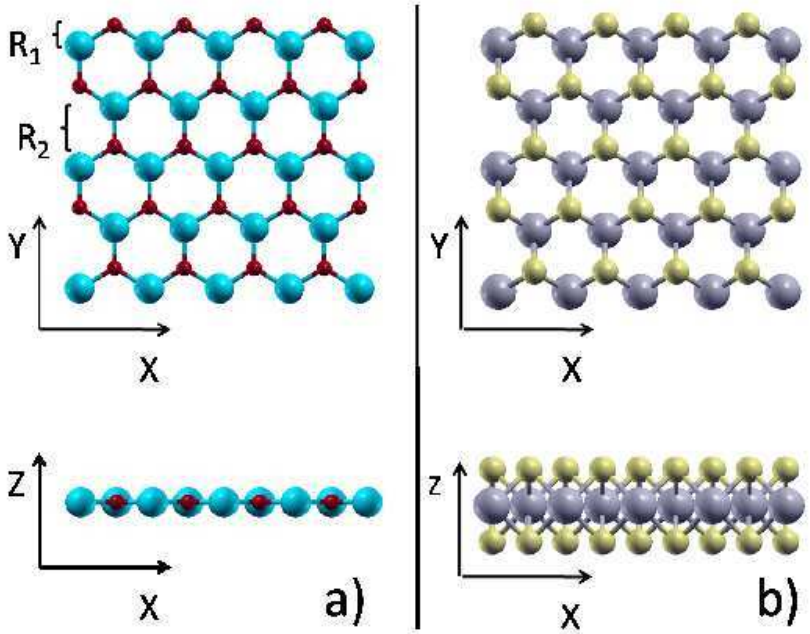

Figura 32. Nanocintas zig-zag obtenidas a partir de monocapas de **a)** MgO(111) y **b)** 1H-MoS_2. Las esferas pequeñas son átomos de O (en **a)**) o S (en **b)**). Las esferas grandes son átomos de Mg (en **a)**) o Mo (en **b)**). Las estructuras son periódicas en la dirección X. R_1 and R_2 denotan las distancias entre sucesivas filas de átomos.

En la sección 3.1 estudiamos propiedades de nanocintas polares en función del ancho de las mismas, usando un modelo puramente electrostático que se puede resolver analíticamente. En la sección 3.2 discutimos las características del potencial electrostático para una distribución de carga 1D con momento dipolar y sus réplicas periódicas en celdas vecinas en las dos direcciones perpendiculares. Una configuración de este tipo, periódica en 3D, es la que suele usarse para aproximar en cálculos numéricos un sistema 2D o, en este caso, 1D. Se toman celdas unitarias con gran cantidad de espacio vacío para que el sistema de dimensionalidad reducida pueda considerarse aislado de sus repeticiones. En la sección 3.3 se presentan y analizan los resultados

de cálculos numéricos semi-empíricos tipo Hartree-Fock para cintas de MgO. Estos resultados apoyan las conclusiones obtenidas en la sección 3.1. Simulaciones DFT, más precisas, para cintas de MgO y 1H-MoS_2 nos permiten comparar las estructuras electrónicas de ambos sistemas y evaluar los efectos de defectos específicos en los bordes (sección 3.4). Finalmente, en la sección 3.5 resaltamos los efectos que surgen debido a la baja dimensionalidad y los signos carácterísticos de los sistemas polares.

3.1. Características de nanocintas polares

En los primeros trabajos sobre superficies polares semi-infinitas [67, 68, 69] se mostró que un entendimiento de la electrostática del sistema es un requisito indispensable para comprender sus propiedades. Más adelante, se halló lo mismo para el caso de películas ultra-delgadas [37]. En esta sección derivamos un modelo puramente electrostático que pone de manifiesto las características principales de nanocintas polares en el límite de ancho grande, siguiendo procedimientos análogos a los del modelo electrostático utilizado para sistemas 2D [70]. Por medio del mismo se explican dos de los mecanismos existentes para compensar la polaridad de estos sistemas, la llamada compensación electrónica y la compensación iónica [35, 36].

3.1.1. Modelo electrostático macroscópico

La idea central del modelo es aproximar la nanocinta por una serie de hilos paralelos con densidad de carga uniforme alternadamente positiva y negativa, $\pm\lambda$. Cada hilo representa una fila de aniones ($-\lambda$) o cationes ($+\lambda$). Hilos vecinos se encuentran separados por una distancia R_1, y sucesivos pares de los mismos por una distancia R_2 (ver figura 33). Llamaremos una fila a un par de hilos con $\pm\lambda$. El cociente $\mathcal{R} = R_1/(R_1 + R_2)$ cuantifica el peso de los efectos electrostáticos. El ancho de la nanocinta, N, viene dado por el numero de filas o, equivalentemente, el número de hileras de cationes, que es la definición dada en la sección 2.5. El potencial electrostático total es la suma de todas las contribuciones debidas a todos los hilos con densidad de carga $\pm\lambda$. Este potencial afectará a los estados electrónicos dependiendo de su posición en la nanocinta, sumando un valor $-eV$ a su energía. La diferencia de potencial entre ambos bordes de la nanocinta tendrá una importancia física especial.

El potencial generado por una sola fila atómica a una distancia d de la misma se puede aproximar como:

$$V(d) \approx -2\lambda \ln(d) \tag{6}$$

que no es más que el potencial de un hilo unidimensional con carga homogénea. Además, para evitar la divergencia en $d = 0$, que no representa correctamente la física del problema, aproximamos $V(0)$ por el potencial electrostático en el punto entre dos hilos semi infinitos colineales separados por una distancia $2b$: $V(d = 0) = -2\lambda \ln(2b)$, tomando $2b$ del orden de la distancia inter atómica dentro de la hilera.

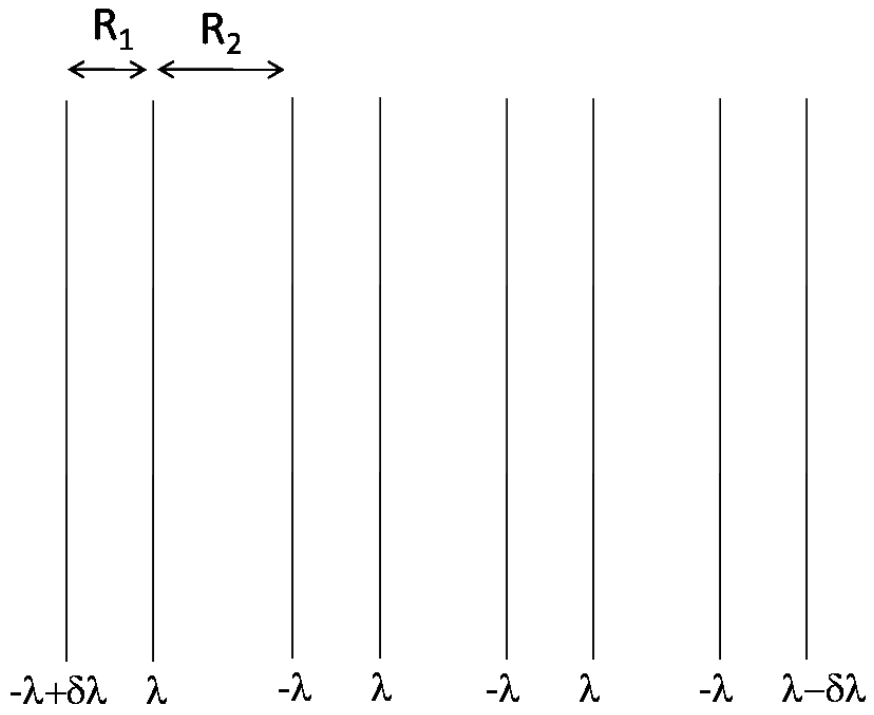

Figura 33. Modelo electrostático para nanocintas. Cada hilo tiene una carga uniforme $\pm\lambda$. En el régimen compensado, aparecen modificaciones $\delta\lambda$ en las filas exteriores.

Las expresiones para el potencial electrostático total sobre las filas de aniones (A) y cationes (C), V_{An} y V_{Cn}, son mucho más complicadas que para el caso de superficies y capas 2D, debido a la forma funcional logarítmica del potencial coulombiano. En el caso bidimensional dichos potenciales son lineales con la distancia, permitiendo muchas simplificaciones. Usando la definición de la función Gamma [71] $\Gamma(n + \mathcal{R}) = (n - 1 + \mathcal{R})(n - 2 + \mathcal{R})...(1 + \mathcal{R})\Gamma(\mathcal{R} + 1)$,

se halla que en el borde catiónico de la nanocinta el potencial es:

$$V_{C1} = 2\lambda \ln \frac{(R_1 + R_2)\Gamma(N + \mathcal{R})}{2b\Gamma(N)\Gamma(\mathcal{R})} \tag{7}$$

mientras que en el otro borde de la nanocinta se obtiene:

$$V_{AN} = -2\lambda \ln \frac{(R_1 + R_2)\Gamma(N + \mathcal{R})}{2b\Gamma(N)\Gamma(\mathcal{R})} \tag{8}$$

La diferencia de potencial $\Delta V = V_{C1} - V_{AN}$ ente ambos bordes es entonces:

$$\Delta V = 4\lambda \ln \frac{(R_1 + R_2)\Gamma(N + \mathcal{R})}{2b\Gamma(N)\Gamma(\mathcal{R})} \tag{9}$$

Para grandes valores de N, la función Gamma puede aproximarse usando la fórmula de Stirling $\Gamma(x) \approx e^{-x}x^{x-1/2}\sqrt{2\pi}$, con lo que se obtiene:

$$\Delta V \to 4\mathcal{R}\lambda \ln(N) \tag{10}$$

donde se ve claramente que la diferencia de potencial diverge logarítmicamente con N. El momento dipolar de la cinta se calcula fácilmente y es proporcional a su ancho:

$$P = N\lambda R_1 \tag{11}$$

Estas dependencias con N de ΔV y P (ecuaciones (10) y (11)) son propias de un estado no compensado [72]. La divergencia de ΔV puede evitarse agregando cargas de borde $\pm\delta\lambda$ en las filas externas de la nanocinta. Este mecanismo es bien conocido en superficies y capas delgadas, y a la estabilización de ΔV se

la llama compensación de la polaridad. Estas densidades de carga adicionales generan un potencial extra que, de acuerdo a la ecuación (6), es:

$$\Delta V_{comp} = -4\delta\lambda \ln[N(R_1 + R_2) - R_2] \tag{12}$$

asi como una contribución al momento dipolar total que es igual a:

$$P_{comp} = -4\delta\lambda[N(R_1 + R_2) - R_2] \tag{13}$$

La diferencia de potencial y momento dipolar totales son $\Delta V_{tot} = \Delta V + \Delta V_{comp}$ y $P_{tot} = P + P_{comp}$. Teniendo en cuenta las ecuaciones (10) y (12), la divergencia de ΔV_{tot} en el límite $N \to \infty$ puede evitarse tomando:

$$\delta\lambda = \mathcal{R}\lambda \tag{14}$$

La misma condición elimina la dependencia del momento dipolar total P_{tot} con N. Si bien P y ΔV no tienen la misma dependencia con el ancho que en el caso de las películas delgadas, el criterio de la ecuación (14) aplicado a densidades de carga por unidad de longitud es idéntico al que resulta para superficies o capas con densidades de carga por unidad de área.

En resumen, si no hay compensación, el voltaje entre los bordes de una nanocinta diverge como $\ln(N)$ y el momento dipolar como N. Ambas divergencias pueden evitarse agregando cargas de borde $\delta\lambda = \mathcal{R}\lambda$. La relación entre λ y $\delta\lambda$ es similar a la que ya se conoce para capas y superficies. Hasta ahora no se ha dicho nada con respecto del mecanismo físico que provee estas cargas de borde. En lo que queda de esta sección se describen dos mecanismos posibles, la llamada compensación electrónica y la llamada compensación iónica.

3.1.2. Compensación iónica

Describimos ahora una situación en la que $\delta\lambda = \mathcal{R}\lambda$ aparece debido a la adsorsión de moléculas cargadas (por ejemplo hidroxilos) o por pérdida de

átomos de los bordes (bordes imperfectos). El foco de esta subsección está en la dependencia con N de las propiedades electrostáticas de la nanocinta en el régimen compensado, y más en particular, en su comportamiento asintótico.

En presencia de cargas de borde $\delta\lambda = \mathcal{R}\lambda$ en las filas exteriores, la diferencia de potencial total entre bordes $\Delta V_{tot} = \Delta V + \Delta V_{comp}$ es:

$$\Delta V_{tot} = 4\lambda \ln \frac{(R_1 + R_2)\Gamma(N + \mathcal{R})}{2b\Gamma(N)\Gamma(\mathcal{R})} - 4\mathcal{R}\lambda \ln[N(R_1 + R_2) - R_2] \tag{15}$$

En el límite de N grande, puede escribirse como:

$$\Delta V_{tot} = \Delta V_\infty + \frac{2\lambda\mathcal{R}}{N} \tag{16}$$

donde $\Delta V_\infty = 4\lambda(1 - \mathcal{R}) \ln(R_1 + R_2) - 4\lambda \ln 2b\Gamma(\mathcal{R})$ en este modelo. En sistemas reales, ΔV_∞ podría contener otras contribuciones, tales como términos electrostáticos de corto alcance.

El momento dipolar total $P_{tot} = P + P_{comp}$ ya no depende del ancho de la nanocinta:

$$P_{tot} = N\lambda R_1 - \mathcal{R}\lambda[N(R_1 + R_2) - R_2] = R_2\mathcal{R}\lambda \tag{17}$$

3.1.3. Compensación electrónica

Una modificación de la estructura electrónica en respuesta al potencial electrostático es otra manera en que aparecen las cargas de borde. Este es el único mecanismo posible en nanocintas aisladas (no depositadas sobre sustratos o inmersas en otros medios) con bordes estequiométricos. Entender la compensación de la polaridad en este caso es difícil, porque es necesario tener en cuenta la estructura electrónica explícitamente. En esta subsección desarrollamos un modelo analítico que va más allá de la electrostática macroscópica, en el cual se tienen en cuenta interacciones de corto alcance y transferencias

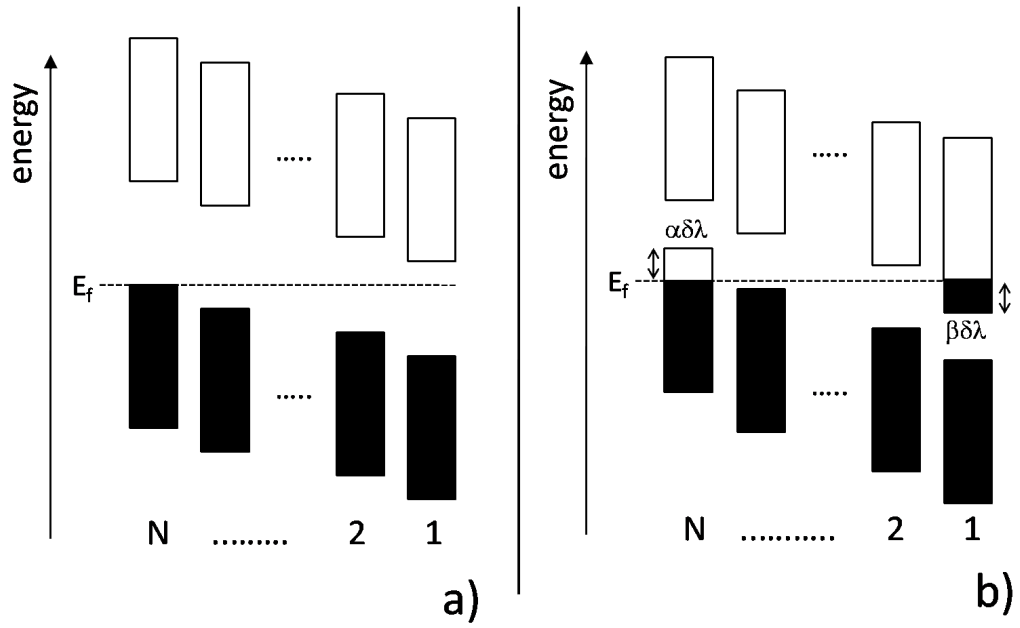

Figura 34. Esquema de la estructura electrónica de nanocintas polares en los regímenes **a)** no compensado y **b)** compensado.

de electrones en una aproximación de bandas rígidas. Este modelo es análogo al que fue desarrollado para películas delgadas en la Ref. [37].

Debido a la variación del potencial electrostático a lo ancho de la nanocinta, dada por las ecuaciones (7) y (8), las energías de las bandas locales de valencia (VB) y conducción (CB) se ven modificadas respecto de sus valores en las capas 2D infinitas, a partir de las cuales se obtienen las nanocintas. Para nanocintas angostas, las bandas nunca se superponen y se tiene una estructura electrónica "aislante", no compensada (ver figura 34a). Sin embargo, cuando el valor de N es lo suficientemente grande, las bandas de valencia en un borde y las bandas de conducción en el otro cruzan el nivel de Fermi, dando lugar a estados metálicos en los bordes y a las modificaciones $\pm\delta\lambda$ debido a los cambios en el llenado de las mismas (ver figura 34b). Este es el llamado mecanismo de compensación electrónico.

El potencial electrostático total incluye ahora dos contribuciones: el potencial generado por las cargas $\pm\lambda$ (que no se modifican), y el generado por las cargas de borde $\pm\delta\lambda$, las cuales suponemos, en este modelo, totalmente localizadas en las filas exteriores de la nanocinta. Además, debido a la presencia de $\pm\delta\lambda$ agregamos también una corrección a los potenciales de estas filas para tener en cuenta la repulsión coulombiana electrón-electrón en los bordes (U_A y U_C). Otras interacciones, de corto alcance, pueden ser distintas en los bordes y el centro, debido a la pérdida de vecinos de los átomos en las filas exteriores. Esta diferencia puede tenerse en cuenta introduciendo correcciones w_A y w_C

en los potenciales de los bordes, que no dependen de N. Las expresiones para V_{C1} y V_{AN} son entonces las siguientes:

$$\begin{aligned} V_{C1} =& 2\lambda \ln \frac{(R_1+R_2)\Gamma(N+\mathcal{R})}{2b\Gamma(N)\Gamma(\mathcal{R})} \\ &+ 2\delta\lambda \ln \frac{2b}{(R_1+R_2)(N-1+\mathcal{R})} - aU_C\delta\lambda + w_C \end{aligned} \tag{18}$$

$$\begin{aligned} V_{AN} =& -2\lambda \ln \frac{(R_1+R_2)\Gamma(N+\mathcal{R})}{2b\Gamma(N)\Gamma(\mathcal{R})} \\ &- 2\delta\lambda \ln \frac{2b}{(R_1+R_2)(N-1+\mathcal{R})} + aU_A\delta\lambda + w_A \end{aligned} \tag{19}$$

donde $\delta w = w_A - w_C$ y a es la constante de red de la cinta. Suponiendo que los estados en el mínimo de la banda de conducción (CBM) y el máximo de la banda de valencia (VBM) están compuestos principalmente por orbitales de cationes y aniones respectivamente[1], en la aproximación de bandas rígidas sus posiciones en energía son ahora $CBM_1 = CBM^0 - V_{C1}$ y $VBM_N = VBM^0 - V_{AN}$, donde CMB^0 y VBM^0 son los valores en ausencia de polaridad, o sea, aquellos de las capas 2D de las cuales se obtienen las nanocintas. Suponiendo además densidades de estados $1/\alpha$ y $1/\beta$ para las bandas de conducción y valencia, la igualación del nivel de Fermi en ambos bordes da la siguiente ecuación:

$$E_F = CBM_1 + \alpha\delta\lambda = VBM_N - \beta\delta\lambda \tag{20}$$

la cual permite escribir:

$$\Delta V = G + \delta\lambda(\alpha+\beta) \tag{21}$$

[1]En algunos compuestos donde el máximo de la banda de valencia también se compone de orbitales de cationes, el voltaje a lo ancho de la nanocinta sería $\Delta V = V_{C1} - V_{CN}$, lo cual no cambia cualitativamente los resultados del modelo.

donde $G = CBM^0 - VBM^0$ es el *band gap* del sistema en ausencia de polaridad. El valor de $\delta\lambda$ da, hasta orden $1/N$:

$$\delta\lambda \approx \frac{4\mathcal{R}\lambda \ln N - \widetilde{G} - \delta w}{4 \ln N + \widetilde{V}} \tag{22}$$

donde $\widetilde{V} = a(U_C + U_A) + \alpha + \beta + 4\ln(R_1 + R_2)/2b$ y $\widetilde{G} = G - 4\lambda \ln(R_1/2b\Gamma(\mathcal{R}+1))$. Para N tendiendo a infinito, $\delta\lambda$ converge a $\delta\lambda_\infty = \mathcal{R}\lambda = \lambda R_1/(R_1 + R_2)$ como $1/\ln(N)$:

$$\delta\lambda \approx \delta\lambda_\infty - \frac{\widetilde{G} + \widetilde{V}\delta\lambda_\infty + \delta w}{4\ln(N)} \tag{23}$$

El voltaje a lo ancho de la cinta ya no diverge, sino que tiende a un valor constante $\Delta V_\infty = G + (\alpha + \beta)\delta\lambda_\infty$, también como $1/\ln(N)$. El momento dipolar total se escribe ahora como $P = N\lambda R_1 - \delta\lambda(N(R_1 + R_2) - R_2)$, y no diverge linealmente con N, como es el caso en ausencia de cargas de borde, sino como $N/\ln(N)$:

$$P = \frac{N(R_1 + R_2)}{4\ln(N)}(\widetilde{G} + \widetilde{V}\delta\lambda_\infty + \delta w) \tag{24}$$

La energía de formación de la nanocinta, E_{form}, puede calcularse como la diferencia entre la energía de la nanocinta E_{ribbon} y la energía correspondiente al numero de fórmulas unidad (N_f) en la capa infinita, E_{ML}:

$$E_{form} = E_{ribbon} - N_f E_{ML} \tag{25}$$

Entre las múltiples contribuciones a E_{form}, la parte electrostática es igual a $E^{el}_{form} = 0{,}5 * \sum \lambda_i V_i$, donde λ_i y V_i son las densidades de carga y potencial electrostático en cada fila, respectivamente. Por lo tanto E^{el}_{form} tiene las mismas dependencias con N que ΔV o $\delta\lambda$. Para valores grandes de N, diver-

ge en el régimen no compensado ($\delta\lambda = 0$) y converge como $1/\ln(N)$ a una constante en el régimen compensado.

Cuando $N \to \infty$, el corrimiento entre bandas de dos filas sucesivas, $\Delta V/N$, se torna despreciable. Esto permite definir una estructura electrónica 'cuasi 2D' en la parte central de la cinta. En este límite, $\delta\lambda$ puede escribirse como

$$\delta\lambda = \delta\lambda_\infty - \frac{\Delta V_\infty \epsilon_\infty}{4\ln(N)} + ... \tag{26}$$

con:

$$\epsilon_\infty = \frac{\widetilde{G} + \widetilde{V}\delta\lambda_\infty + \delta w}{G + (\alpha + \beta)\delta\lambda_\infty} \tag{27}$$

Esta expresión es similar a la ya conocida correspondiente a capas delgadas [37].

Si bien la deducción anterior supone que la cinta mantiene una estructura rígida, introducir efectos de relajación implica simplemente sustituir la constante dieléctrica óptica ϵ_∞ por la constante dieléctrica estática ϵ_0, en la ecuación (26). Por lo tanto, todas las cantidades que se calcularon anteriormente (ΔV, $\delta\lambda$ y E^{el}_{form}) tendrán el mismo comportamiento asintótico $1/\ln(N)$ tanto para los sistemas relajados como no relajados, pero con una pendiente mayor en el último caso ($\epsilon_0 > \epsilon_\infty$).

En resumen, en nanocintas estequiométricas polares en el límite de anchos grandes, las cargas de borde aparecen debido a una transferencia de electrones de un borde al otro. Estas cargas de borde impiden que la energía y la diferencia de potencial diverjan con el ancho N. Los valores de ΔV, $\delta\lambda$ and E^{el}_{form} convergen como $1/\ln(N)$. Un peculiaridad es la dependencia con N del momento dipolar, que aún con las cargas de borde diverge como $N/\ln(N)$. El valor del momento dipolar no es, entonces, un buen indicador del estado (compensado o no) del sistema, al contrario de lo que ocurre en capas o superficies, donde el momento dipolar es constante en el régimen compensado.

3.2. Cálculos periódicos en sistemas con momento dipolar

El código VASP resuelve el hamiltoniano del sistema en una base de ondas planas que abarca todo el espacio de la celda unitaria. Este programa fue diseñado para simular sólidos en volumen y la base es periódica en 3D. El mismo código puede usarse en cálculos para sistemas 2D y 1D, como los estudiados en esta tesis, por medio de la llamada aproximación de la supercelda, introducida en la sección 1.3. La misma consiste en colocar el sistema físico que se desea estudiar en una supercelda con gran cantidad de espacio vacío en las direcciones que no se consideran periódicas. En el caso de una nanocinta, es necesario tener espacio vacío en las dos direcciones perpendiculares a la misma. El cálculo se realiza normalmente, con condiciones periódicas de contorno en las tres dimensiones, pero el vacio mantiene a las réplicas periódicas del sistema separadas y la función de onda obtenida es una buena aproximación a la del sistema de menor dimensionalidad. Sin embargo, siempre permanece algún nivel de interacción, por lo que la solución nunca es exacta. Estas interacciones residuales son especialmente fuertes si el sistema tiene momento dipolar [73, 74], debido al largo alcance de los potenciales electrostáticos involucrados. La intensidad y naturaleza de estas interacciones depende de la dimensionalidad: 2D (capas), 1D (nanocintas) o 0D (moléculas). En el caso de una capa 2D, su momento dipolar da lugar a una energía residual que decae linealmente con el tamaño de la supercelda en la dirección perpendicular (L) y aumenta con el cuadrado del momento dipolar ($\boldsymbol{m}$) [73, 74]:

$$E_{dip-2D} = -4\pi \frac{\boldsymbol{m}^2}{L} \tag{28}$$

En el caso 0D, esta energía residual es (en una red cúbica):

$$E_{dip-0D} = \frac{2\pi \boldsymbol{m}^2}{3V} \tag{29}$$

donde V es el volumen de la supercelda. Posibles maneras de subsanar los problemas introducidos por la aproximación de la supercelda ya han sido discutidos en la literatura. La técnica de corrección del dipolo [75, 76], diseñada para usarse en cálculos de sistemas 2D, consiste en agregar una densidad

de carga ficticia en la región de vacio de la supercelda para compensar la diferencia de potencial entre ambos bordes que surge del momento dipolar. Este método se ha usado extensivamente en cálculos de capas polares [77, 78, 79]. Otra técnica es la llamada del potencial modificado ("*Coulomb cutoff*") [80, 81, 82, 83, 84]. La misma consiste en utilizar un potencial electrostático que es idéntico al potencial de Coulomb dentro de una esfera de cierto radio, pero es cero por fuera. De esta forma, todas las interacciones residuales entre réplicas periódicas, dominadas por la parte de largo alcance del potencial, desaparecen.

Tanto los efectos residuales de la aproximación de la supercelda como la eficacia de las técnicas arriba mencionadas han sido analizadas en profundidad para los casos de capas 2D o moléculas 0D, pero hay muy poca información para el caso de estructuras 1D, tales como las nanocintas. En el apéndice 5.5 presentamos el cálculo analítico del potencial electrostático de una densidad de carga 1D arbitraria en una red periódica 2D cuadrada, que no ha sido estudiado en la literatura. De dicho cálculo se desprende que, de forma análoga a los casos 2D y 0D (ecuaciones (28) y (29)), si hay momento dipolar no nulo existe una energía residual que decae linealmente con el tamaño de la supercelda en las direcciones de vacío:

$$E_{dip-1D} = \frac{2\pi \boldsymbol{m}^2}{A} \tag{30}$$

donde A es el área de la sección de la supercelda transversal a la nanocinta. A la hora de estudiar la convergencia de un cálculo numérico para una nanocinta polar, en la aproximación de la supercelda, es imprescindible tener en cuenta el resultado de la ecuación (30). Típicamente son necesarias grandes cantidades de espacio vacio en la celda para asegurar la convergencia de las propiedades electrónicas. Tampoco hay que perder de vista que E_{dip-1D} es proporcional a $\boldsymbol{m}^2$ y por lo tanto puede aumentar con el ancho de la cinta, dependiendo del mecanismo de compensación (sección 3.1). Para ilustrar este comportamiento, en la figura 35 se muestra a modo de ejemplo las energías totales de la nanocinta zig-zag de 1H-MoS_2 con $N = 12$, obtenidas de cálculos DFT en superceldas cuadradas con distintos valores de A.

En las próximas secciones se presentan resultados de cálculos numéricos realizados en superceldas con el tamaño apropiado para asegurar la convergencia de los resultados.

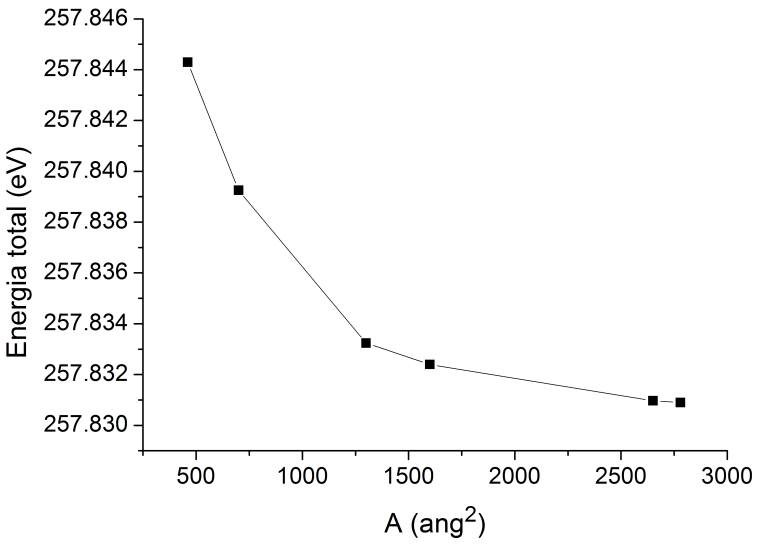

Figura 35. Valor absoluto de las energías totales de la nanocinta zig-zag de 1H-MoS_2 con $N = 12$, obtenidas de cálculos DFT, en función del area de la sección transversal de la supercelda. La red periódica es cuadrada.

3.3. Resultados Hartree-Fock de nanocintas de MgO

Para apoyar las conclusiones de nuestros modelos previos, presentamos ahora los resultados de cálculos numéricos de estructura electrónica para nanocintas zig-zag de MgO. Para poder mostrar el comportamiento asintótico de las cantidades relevantes, al cual se llega muy lentamente (como $1/\ln(N)$ para la compensación electrónica), es necesario tomar cintas muy anchas (hasta $N \approx 200$). Cálculos para cintas tan anchas no son realizables con métodos *ab initio* DFT en tiempo razonable. por este motivo, utilizamos un código Hartree-Fock semi-empírico de orden N [85], que es más veloz y al mismo tiempo lo suficientemente preciso como para calcular propiedades electrónicas de sistemas aislantes constituidos por gran variedad de especies atómicas. Los parámetros necesarios para simular el compuesto MgO son los que se determinaron en la Ref. [85].

Hemos simulado nanocintas con bordes perfectos, compensadas mediante el mecanismo electrónico, y nanocintas con vacancias en los bordes, en las cuales el mecanismo iónico entra en juego. En la geometría de la nanocinta zig-zag, donde $R_2 = 2R_1$, la densidad de carga que satisface el criterio electrostático de la ecuación (14) es $\delta\lambda = \mathcal{R}\lambda = \lambda/3$. En las cintas con vacancias se quitaron uno de cada tres átomos de los bordes (en una celda unitaria triplicada), creando la carga de borde deseada y manteniendo al mismo tiempo la estequiometria del compuesto. En la figura 36 se muestra una cinta de MgO con vacancias de ancho $N = 7$.

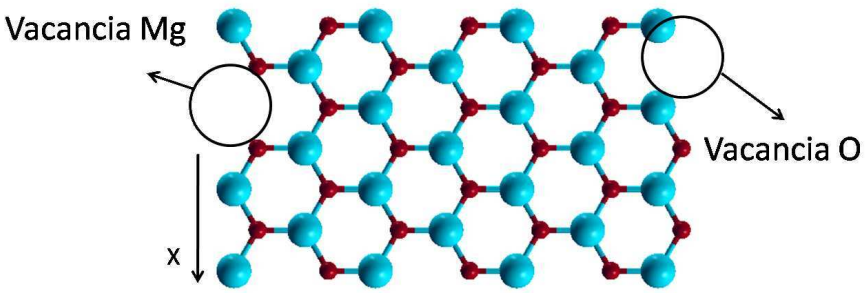

Figura 36. Nanocinta de MgO de ancho $N = 7$ con vacancias, vista superior. Esferas grandes y pequeñas representan átomos de Mg y O respectivamente. La estructura es periódica en la dirección X.

La evolución de las cargas de borde $\delta\lambda$, el momento dipolar total P, la diferencia de potencial ΔV y la energía de formación E_{form} de las cintas perfectas y con vacancias se muestran en la figura 37, en una escala que resalta su comportamiento asintótico.

Como predice el modelo, en nanocintas perfectas, donde las cargas de borde son provistas por el mecanismo electrónico, $\delta\lambda/\lambda$ y ΔV alcanzan sus valores límite de acuerdo a la función $1/\ln(N)$. En el límite $N \to \infty$, $\delta\lambda/\lambda$ es $1/3$, como se espera a partir del criterio electrostático. Las pendientes de estas funciones para valores grandes de N, indicadas por las lineas rectas, son mayores cuando se incluyen efectos de relajación, también de acuerdo con el modelo analítico (ecuación (26)). La dependencia con N de la energía de formación E_{form} es similar, lo que muestra que las contribuciones principales a la misma provienen de $\delta\lambda/\lambda$ y ΔV. Por otro lado, el momento dipolar continúa creciendo con N a pesar de la presencia de cargas de borde, pero como $N/\ln(N)$, de acuerdo a la ecuación (24).

Por otra parte, en las nanocintas con vacancias, aparte de los casos de ancho pequeño donde existen interacciones entre bordes (no tenidas en cuenta en el modelo) que introducen leves variaciones con N, los valores de las cargas de borde, el momento dipolar y la energía de formación se mantienen prácticamente constantes. El voltaje muestra una dependencia lineal con N, de acuerdo con la ecuación (16). Los efectos de relajación son más fuertes que en las cintas con bordes perfectos, como es de esperar debido al mayor número de átomos que pierden vecinos. Para cuantificar su influencia en las propiedades de la nanocinta es necesario ir más allá del uso de una constante dieléctrica modificada.

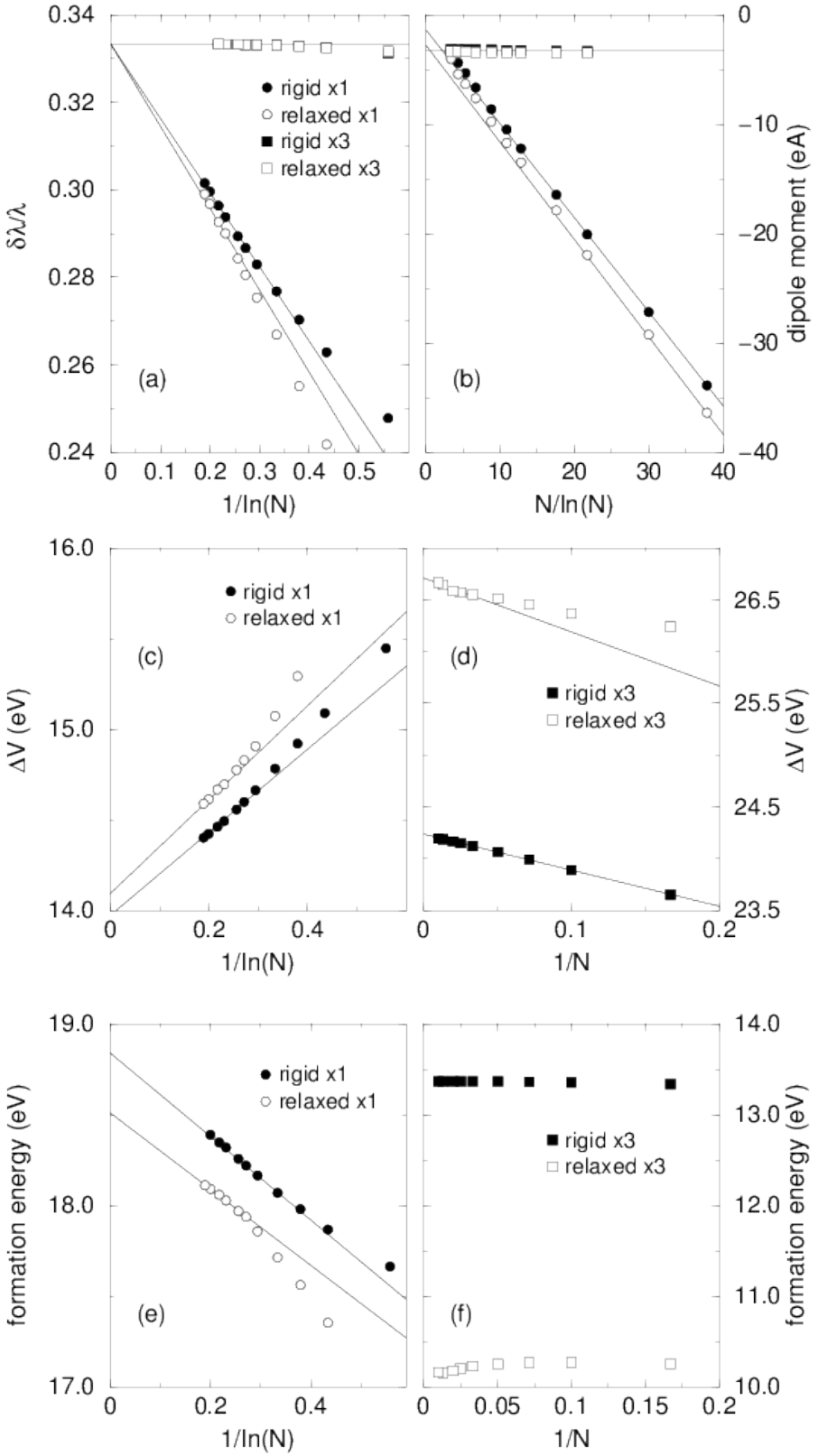

Figura 37. Evolución con el ancho de **a)** las cargas de borde $\delta\lambda$, **b)** el momento dipolar total P, **c-d)** la diferencia de potencial ΔV y **e-f)** la energía de formación E_{form} de nanocintas de MgO, relajadas y no relajadas, perfectas (x1) y con vacancias (x3). Las lineas rectas muestran el comportamiento asintótico de estas cantidades.

3.4. Resultados DFT de nanocintas de MgO y MoS_2

En esta sección damos una descripción más detallada de la estructura electrónica de nanocintas zig-zag de MgO y MoS_2 de ancho intermedio. Estudiar estos dos compuestos nos permite evaluar la importancia del tamaño del *band gap* y de la transferencia de carga en las uniones anión-catión, sobre las propiedades electrónicas. Primero presentamos resultados de cálculos DFT de nanocintas zig-zag con bordes perfectos y anchos entre $N = 2$ y $N = 15$. Después se analizan algunos casos representativos de nanocintas con vacancias.

3.4.1. Nanocintas de MoS_2 and MgO con bordes zig-zag perfectos

Primero estudiamos nanocintas de MgO y MoS_2 con un ancho fijo de $N = 7$. En la figura 38 se muestran las densidades de estados (DOS) proyectadas sobre cada una de las filas y en la figura 39 se muestran las modificaciones a las cargas de Bader en cada hilera respecto del centro de la nanocinta ($\delta\lambda_i/|\lambda|$), que se tomo como cero. En el caso del MoS_2, se suman las cargas de los átomos de S a ambos lados del plano de Mo.

En las DOS proyectadas por fila se ve claramente un corrimiento progresivo de los estados VB y CB locales debido a las variaciones del potencial electrostático a lo ancho de la cinta (ecuaciones (18) y (19)). Este corrimiento es más visible en los estados con carácter s, que aparecen debajo de los -10 eV. Ambas cintas tienen una densidad de estados no nula en el nivel de Fermi proveniente de la superposición de los estados en los bordes. Esta metalización de los bordes es consistente con el modelo desarrollado en la sección 3.1.3 y con estudios previos [7, 8, 9, 10, 11, 12, 16, 17, 18, 19, 20]. Estos estados reciben contribuciones principalmente de orbitales p en el borde que termina con S/O y de orbitales Mg-3s o Mo-4d en el borde opuesto. Puede decirse que existe un gas de electrones 1D en los bordes de las nanocintas. Esta metalización, sin embargo, no implica una conductividad eléctrica en los bordes. La naturaleza de estos estados de borde se discute con más detalle en la próxima sección. Adicionalmente, las nanocintas muestran una magnetización no nula en sus bordes.

Las cargas de Bader en las filas exteriores difieren de las cargas en las filas centrales (figura 39). Las modificaciones $\delta\lambda_i$ se localizan principalmente en los dos bordes de las nanocintas. Para poder comparar con el resultado analítico,

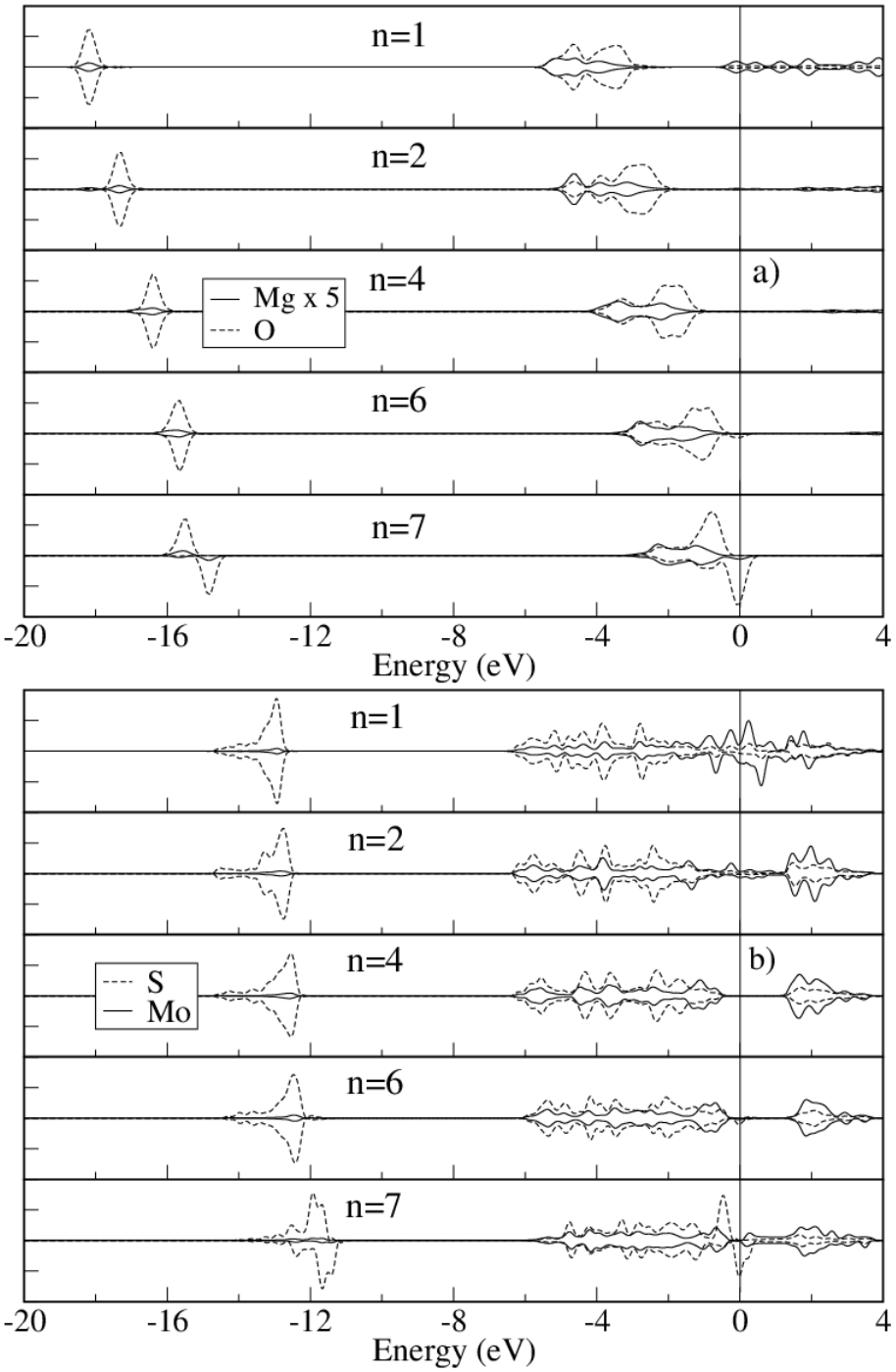

Figura 38. Densidades de estados proyectadas sobre las filas de las nanocintas zig-zag de **a)** MgO y **b)** MoS_2 con bordes perfectos y $N = 7$. La fila $n = 1$ corresponde al borde que termina en átomos de Mg/Mo. Por simplicidad, se saltean las filas $n = 3$ y $n = 5$. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV.

$\delta\lambda$ se calcula haciendo una suma sobre las $\delta\lambda_i$ de cada una de las hileras atómicas a un lado del centro de la nanocinta. Las sumas sobre las hileras a ambos lados de la nanocinta son idénticas por la conservación de la carga. Para ambos compuestos, los valores de $\delta\lambda/\lambda$ obtenidos están muy cerca del valor teórico 1/3. El comportamiento de el potencial electrostático asi como el valor de $\delta\lambda/\lambda$ son verdaderos indicadores del carácter polar de estas cintas.

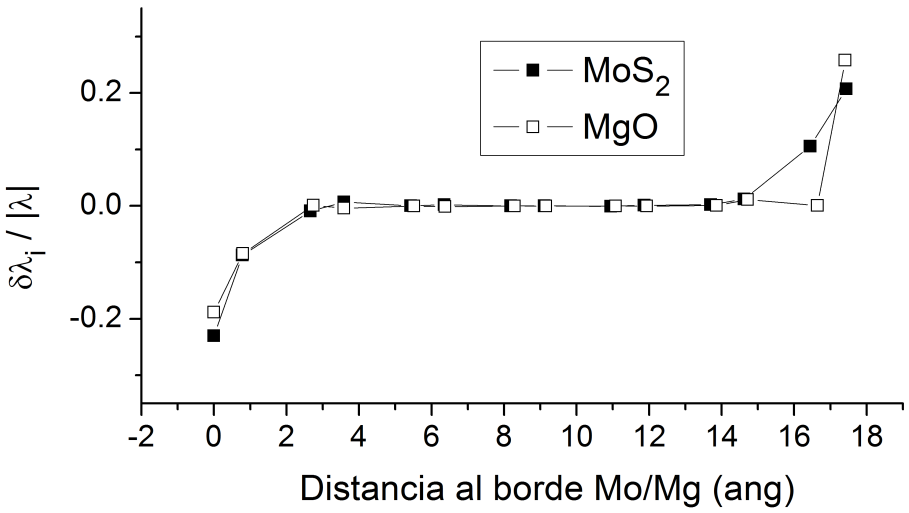

Figura 39. Modificaciones a las cargas $\delta\lambda_i/|\lambda|$ de la i-esima fila en nanocintas zig-zag de MgO y MoS_2 con bordes perfectos y $N = 7$. El borde que termina en átomos de Mg/Mo esta a la izquierda en los gráficos.

Las diferencias entre ambos compuestos tienen que ver con la magnitud del corrimiento de las bandas y el grado de localización de los estados magnéticos. El corrimiento en la nanocinta de MgO es aproximadamente de 3 eV, más del doble que en el caso del MoS_2 (aproximadamente 1.3 eV). Esto se puede interpretar como una consecuencia de los diferentes valores de las cargas de borde $\delta\lambda_\infty = \mathcal{R}\lambda$ y los *band gap* G, los cuales aparecen en la expresión para ΔV en el modelo desarrollado en la sección 3.1.3 ($\Delta V_\infty = G + (\alpha + \beta)\delta\lambda_\infty$). En efecto, la carga del Mg λ es $\sim 30\,\%$ más grande que la del Mo, y el *band gap* de la monocapa de MgO ($\sim$ 2,8 eV) es mucho mayor que el de la tricapa de 1H-MoS_2 ($\sim$ 1,6 eV), lo cual resulta en un valor mayor de ΔV. Además, puede haber contribuciones de interacciones de corto alcance en los bordes, δw, y diferencias en los anchos de banda, α y β, pero éstas son menos obvias.

Mientras que todas las filas en las cinta de MgO muestran una clara separación entre VB y CB, no ocurre lo mismo en el MoS_2. Esto se debe a efectos de borde que contribuyen a la metalización de los mismos, como se discutió en la sección 2.5.

Las nanocintas de ambos compuestos presentan magnetización no nula. Esto puede entenderse en términos de las altas densidades de estados en el nivel de Fermi, que llevan a una separación de los estados con diferente orientación de espín de acuerdo al criterio de Stoner. En relación a la polaridad, este argumento ha sido usado para explicar el momento magnético del oxígeno en superficies de MgO(111) hallado en cálculos *ab initio* [86]. Es aplicable también a los bordes con oxígeno y a ambos bordes con azufre y molibdeno

del MoS_2. Por otra parte, el borde de magnesio se caracteriza por una banda más dispersa y una densidad de estados menor, insuficiente para satisfacer el criterio de Stoner. Los momentos magnéticos obtenidos para cada caso son de 0.38 μB/O en el borde de la cinta de MgO, 0.24 μB/S y 0.57 μB/Mo en los bordes respectivos de la cinta de MoS_2.

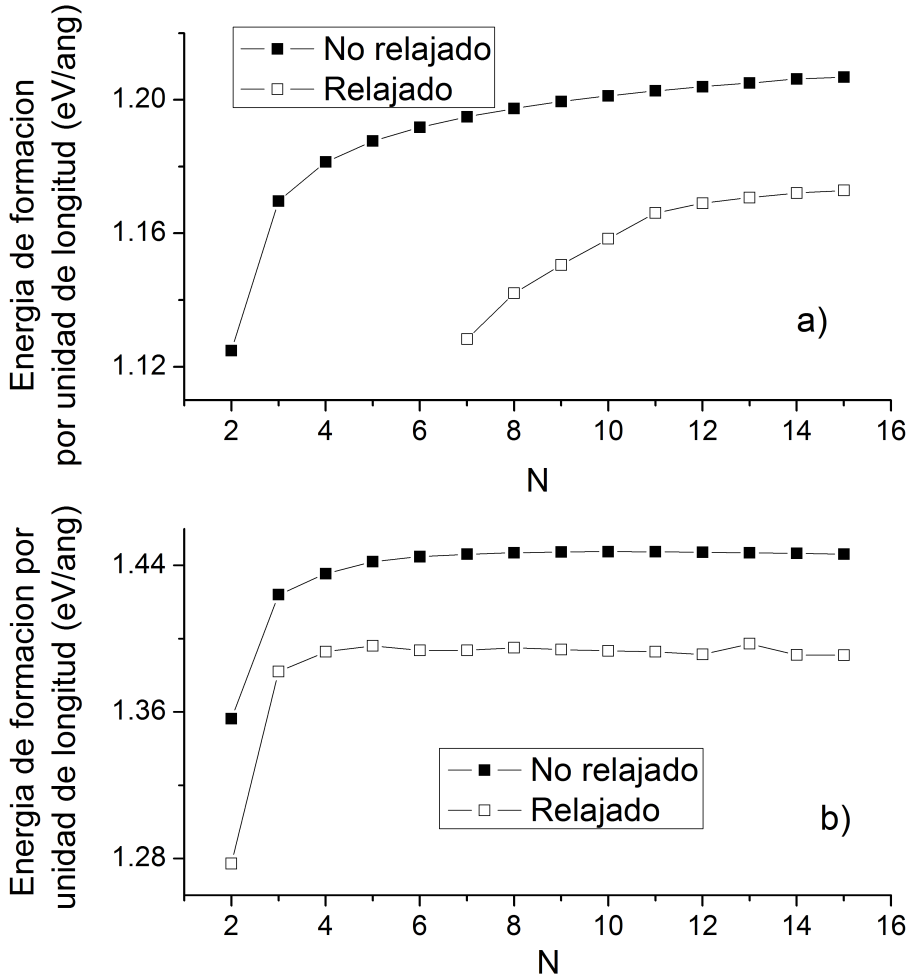

Figura 40. Energía de formación por unidad de longitud de nanocintas zig-zag, relajadas y no relajadas, de **a)** MgO y **b)** MoS_2 con bordes perfectos, en función de N.

Aparte de los resultados correspondientes a nanocintas de ancho $N = 7$, hemos estudiado la evolución con el ancho de las energías de formación E_{form} y cargas de borde $\delta\lambda/\mid\lambda\mid$ de las cintas zig-zag de MgO y MoS_2 (figura 40 y figura 41, respectivamente). Los mismos son consistentes con los resultados semi-empíricos presentados en la sección 3.3. Las cargas de borde están presentes para todos los anchos y se acercan a 1/3 al aumentar N. Son menores para las nanocintas relajadas que para las no relajadas, de acuerdo con la discusión sobre constantes dieléctricas de la sección 3.1.3. El valor asintótico se alcanza más lentamente en MgO que en MoS_2. Esto puede entenderse comparando los coeficientes de los términos $1/\ln(N)$ en la ecuación (26) para ambos compuestos. Dicho coeficiente es $\Delta V_\infty \epsilon_\infty = \widetilde{G} + \widetilde{V}\delta\lambda_\infty + \delta w$, y el mayor

valor para el MgO se relaciona con su mayor ionicidad y tamaño de *band gap*.

En las nanocintas de MgO angostas ($N < 7$) existen efectos de relajación muy fuertes. Su estructura se transforma espontáneamente en una nanocinta no polar con $\delta\lambda = 0$. Esto es similar a lo que ocurre en películas delgadas 2D [66]. Por otro lado, las nanocintas zig-zag de MoS_2 siempre son estables, y los efectos de relajación son fuertes solamente para $N = 2$. En ninguna de las nanocintas estudiadas se observa régimen no compensado ($\delta\lambda = 0$).

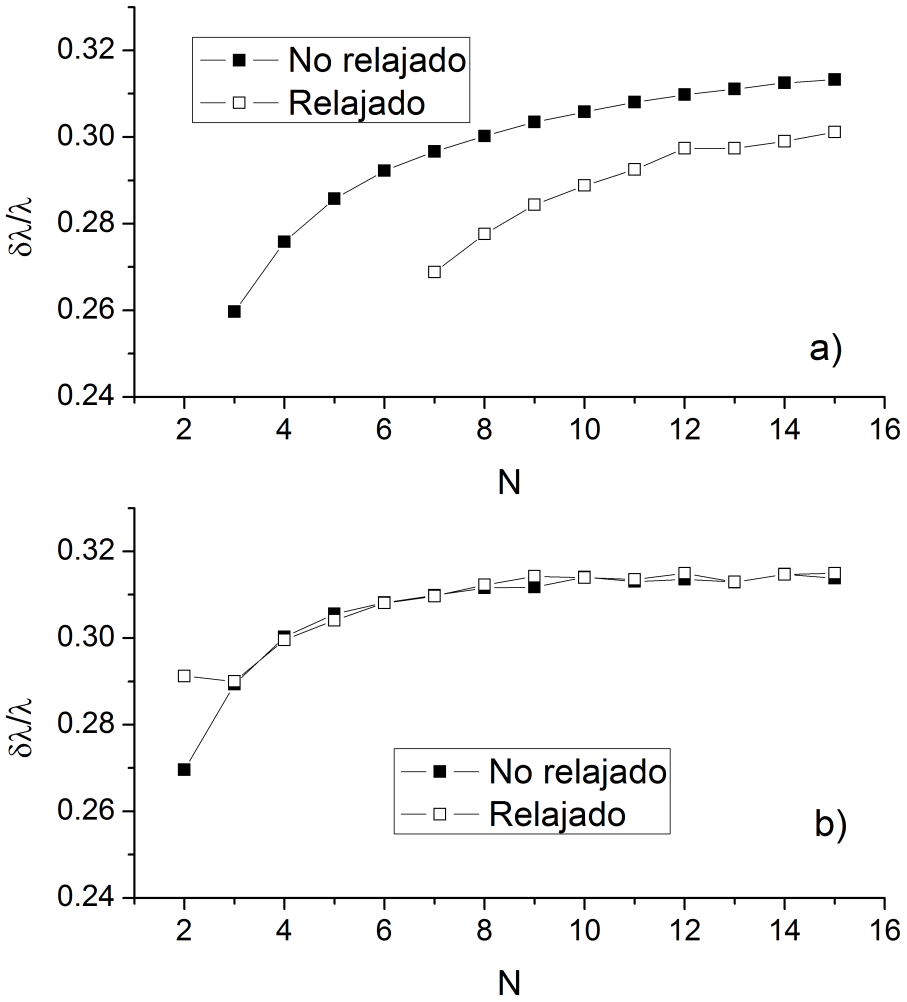

Figura 41. Cargas de borde $\delta\lambda/\lambda$ de nanocintas zig-zag de **a)** MgO y **b)** MoS_2 con bordes perfectos, en función del ancho N.

3.4.2. Mecanismo iónico de compensación en nanocintas de MgO y MoS_2 con vacancias y comparación con el mecanismo electrónico

En la sección anterior analizamos los efectos del mecanismo electrónico de compensación en nanocintas polares con bordes perfectos. Aquí analizamos las características de nanocintas de ancho $N = 7$ con vacancias en los bordes

para observar los efectos del mecanismo iónico de compensación y comparar dichos efectos con los del mecanismo electrónico. Como en la sección 3.3, se ha quitado uno de cada tres átomos en ambos bordes para satisfacer la condición $\delta\lambda/ \mid \lambda \mid= 1/3$. En el caso del MoS_2 hay varias maneras de quitar los dos átomos de S necesarios en una celda triplicada (x3). La que se muestra en la figura 42 es la que resulta de menor energía.

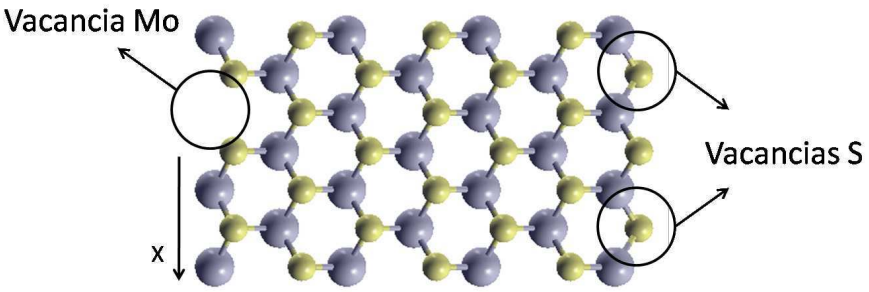

Figura 42. Nanocinta de MoS_S con $N = 7$ y vacancias en los bordes, vista superior. Las esferas grandes y pequeñas son átomos de Mo y S respectivamente. La estructura es periódica en la dirección X.

Las figuras 43 y 44 muestran las densidad de estados proyectada por filas y la distribución de carga, respectivamente, para ambos compuestos. Ambas cantidades están promediadas en la celda triple y la estructuras están relajadas.

Tanto en el caso del MgO como en el MoS_2, el corrimiento monótono de la energías de los estados que se observa en las nanocintas perfectas (figura 38) no esta presente. En la cinta de MgO, VB y CB no se superponen y la estructura electrónica es la de un semiconductor no magnético. En el caso del MoS_2, el *band gap* permanece cerrado en las filas exteriores, al igual que en las cintas perfectas, de manera tal que los bordes siguen siendo metálicos. Sólo hay magnetización en el borde que termina en S, pero este momento magnético se localiza principalmente en el átomo de Mo de la fila adyacente más cercano a ambas vacancias de S ($\mu \sim 0{,}88\ \mu_B$). Un punto de interés es que los estados en el nivel de Fermi provienen principalmente de orbitales Mo-d, mientras que los estados S-p están completamente llenos. En nanocintas perfectas, los últimos están parcialmente vacíos (figura 38).

En la figura 44 se muestra el reordenamiento de carga asociado con ambos mecanismos de compensación. Puede verse que las cargas son mucho más pequeñas en las nanocintas con vacancias y muestran un comportamiento distinto a lo ancho de la cinta. En la cinta perfecta, es el reordenamiento de carga en si mismo el que provee las cargas de borde necesarias para evitar

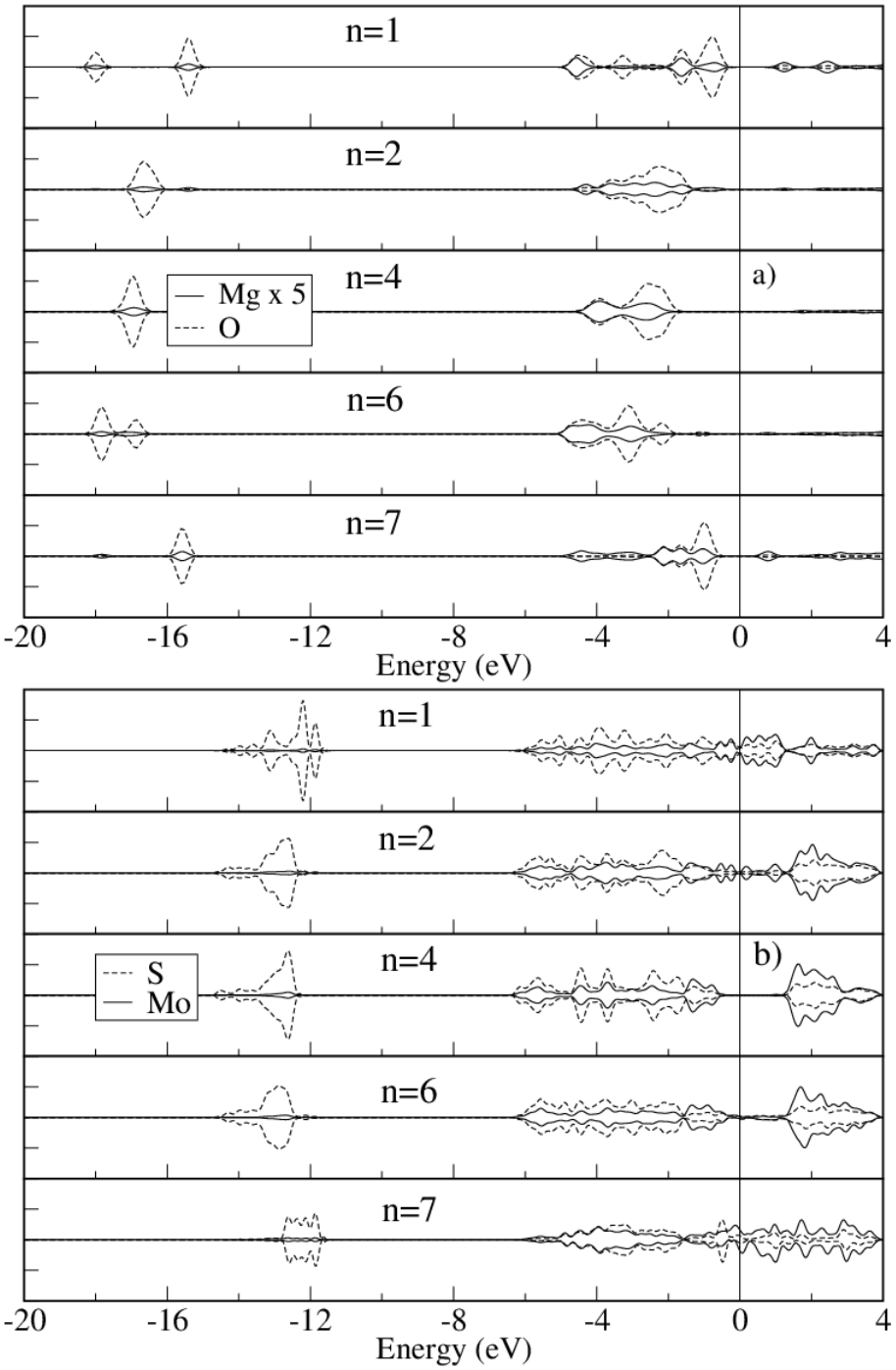

Figura 43. Densidad de estados proyectadas por filas en nanocintas de ancho $N = 7$ de **a)** MgO y **b)** MoS_2 (promedio en la celda triplicada). La fila $n = 1$ es el borde que termina en cationes. Por simplicidad, no se muestran las filas $n = 3$ y $n = 5$. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV.

la divergencia de ΔV, y el valor absoluto de $\delta\lambda$ es el fijado por el criterio electrostático. Las variaciones de carga integradas a lo ancho de la nanocinta, $\Lambda_n = \sum_{i=1}^{n} \delta\lambda_i / \mid \lambda \mid$, muestran un valor casi constante ($\pm 1/3$) en función de n y solo se anulan cunado n llega al otro borde de la cinta (conservación de carga). Este comportamiento es típico de un sistema con momento dipolar. Por otro lado, en el mecanismo iónico, son las vacancias en las filas exterio-

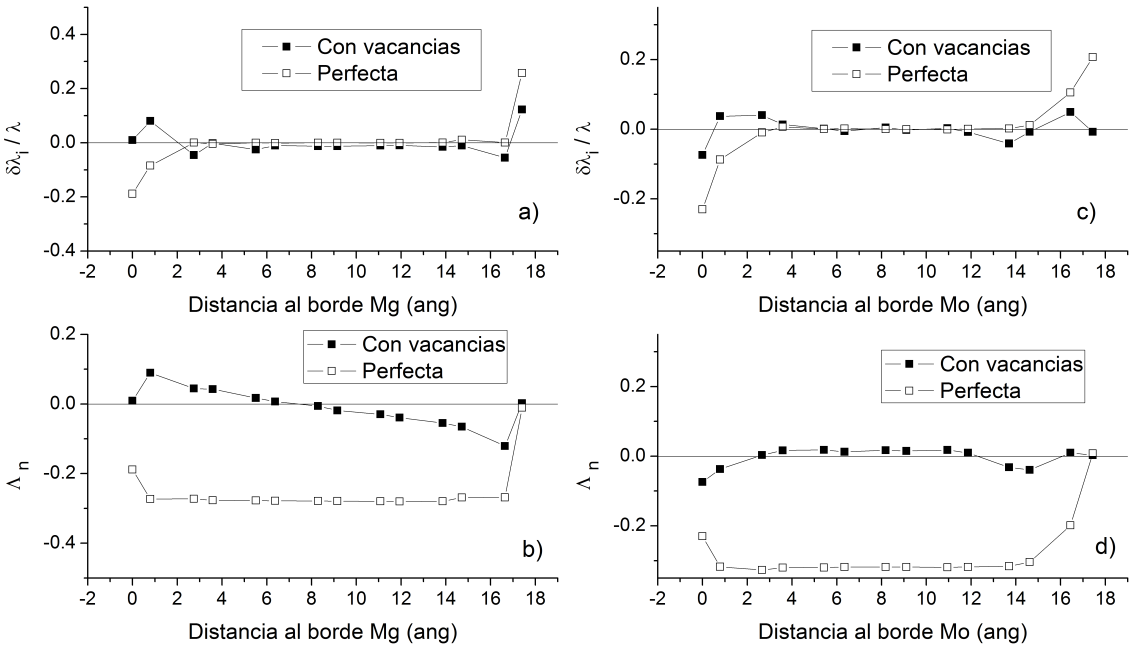

Figura 44. Paneles superiores: cargas $\delta\lambda_i/\mid\lambda\mid$ a lo ancho de nanocintas perfectas y con vacancias de ancho $N = 7$: **a)** MgO y **c)** MoS_2. En la cintas con vacancias las cargas están promediadas en la celda triplicada. El borde que termina en cationes se encuentra a la izquierda en los gráficos. Paneles inferiores: cargas integradas Λ_n (ver texto) en las mismas nanocintas de **b)** MgO y **d)** MoS_2.

res las que proveen las cargas de borde. El reordenamiento de la carga es simplemente una respuesta a la ruptura de ligaduras en los bordes y mucho más débil que en una cinta perfecta. Λ_n se anula en algún lugar dentro de las nanocintas, lo cual muestra que $\delta\lambda$ es cero, en ambos bordes. Es notable que las características del reordenamiento de carga sean muy similares en las nanocintas de MgO y MoS_2, cualquiera sea el mecanismo de compensación, a pesar de las diferencias que existen en la DOS cuando hay vacancias (metálica en MoS_2, semiconductora en MgO).

Las nanocintas de MoS_2 con vacancias de borde se caracterizan, entonces, por una ausencia de corrimiento de los estados, orbitales S-p parcialmente llenos en el borde que termina en S (similar a lo que ocurre con los estados O-p en las cintas de MgO) y un leve reordenamiento de la carga con $\delta\lambda = 0$. Estas propiedades son típicas del mecanismo iónico de compensación en el cual un número especifico de vacancias en las filas exteriores de la nanocinta evitan la divergencia del potencial electrostático. Los estados de borde que permanecen en el nivel de Fermi se relacionan con la perdida de vecinos de los átomos en los bordes.

Las nanocintas con vacancias resultan ser ligeramente más estables que aque-

llas con bordes perfectos. Las diferencias de energía en la celda primitiva son de 0.5 eV y 0.075 eV para el MgO y el MoS_2, respectivamente (0.05 eV/Åy 0.008 eV/Å, respectivamente). Este aumento de la estabilidad muestra que la energía necesaria para romper las ligaduras y generar las vacancias es menor que la asociada a la compensación electrónica, incluso en un compuesto con un gap chico como el MoS_2. Este resultado es consistente con lo hallado en superficies polares [35, 36], aunque estas diferencias de energía son pequeñas en comparación. Además, la diferencia de energía es mucho menor en el MoS_2 que en el MgO, lo cual puede entenderse recordando que las nanocintas de MoS_2 con bordes perfectos son mucho más estables que sus equivalentes de MgO (sección 3.4.1). Es posible que existan otras maneras de generar vacancias en los bordes que den lugar a nanocintas con energías aún más bajas que las estudiadas, pero un estudio sistemático de defectos de borde no es el objetivo de este trabajo, sino que es más bien identificar los signos de polaridad en nanocintas. Del mismo módo, pueden existir otros mecanismos de compensación, dados por interacciones con un sustrato o con el medio, que resulten más favorables que los estudiados [87, 88].

Para resumir, todas las nanocintas estudiadas muestran signos de polaridad, similares a los que se observan en películas delgadas [36], y los resultados están de acuerdo con el modelo desarrollado en la sección 3.1. Las diferencias entre nanocintas de MgO y MoS_2 se relacionan con la ionicidad de ambos compuestos (el valor de λ), el tamaño de los *band gap* y las contribuciones adicionales a los estados de borde en el caso del MoS_2.

3.5. Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos para nanocintas zig-zag de MgO y MoS_2 permiten resaltar varias propiedades importantes. Las mismas se relacionan con el efecto de la dimensionalidad, los signos de la polaridad, la naturaleza de los estados de borde y la competencia entre distintos mecanismos de compensación.

Mecanismo de compensación	Magnitud física	Películas delgadas (2D)	Nanocintas (1D)
Iónico Comportamiento asintótico	Voltaje momento dipolar	$\Delta V - \Delta V_\infty = 0$ $P - P_\infty = 0$	$\Delta V - \Delta V_\infty \propto 1/N$ $P - P_\infty = 0$
Electrónico valores $N \to \infty$	cargas de borde Voltaje Momento dipolarl	$\delta\sigma_\infty = R_1\sigma/(R_1+R_2)$ $\Delta V_\infty = G + (\alpha+\beta)\delta\sigma_\infty$ $P_\infty = (G + \widetilde{V}\delta\sigma_\infty)/4\pi$	$\delta\lambda_\infty = R_1\lambda/(R_1+R_2)$ $\Delta V_\infty = G + (\alpha+\beta)\delta\lambda_\infty$ $P_\infty \to \infty$
Electrónico Comportamiento asintótico	cargas de borde Voltaje momento dipolar	$\delta\sigma - \delta\sigma_\infty \propto 1/N$ $\Delta V - \Delta V_\infty \propto 1/N$ $P - P_\infty \propto 1/N$	$\delta\lambda - \delta\lambda_\infty \propto 1/\ln(N)$ $\Delta V - \Delta V_\infty \propto 1/\ln(N)$ $P \propto N/\ln(N)$

Tabla III. Comportamiento de las cargas de borde, voltaje y momento dipolar en películas delgadas (2D) y nanocintas (1D).

3.5.1. Efecto de la dimensionalidad

Si bien en términos generales el fenómeno de compensación de la polaridad en nanocintas, ya sea por el mecanismo iónico o electrónico, es muy similar a la compensación en superficies de muestras macroscópicas o películas delgadas, la dependencia logarítmica del potencial electrostático con N (ecuación (6)) trae algunas consecuencias particulares.

La evolución no lineal de la diferencia de potencial en el régimen no compensado (ecuación (10)) se traduce en comportamientos específicos de las magnitudes estudiadas en el régimen compensado, como se muestra en la tabla III. Cuando la compensación es del tipo iónico, el término de orden más bajo en ΔV varía como $1/N$, contrastando con el comportamiento cuasi constante que se observa en películas delgadas. La evolución del momento dipolar, por otro lado, es similar en ambos sistemas.

Cuando la compensación es electrónica, $\delta\lambda$ y ΔV alcanzan sus valores límite como $1/N$ en 2D, y más lentamente, como $1/\ln(N)$ en 1D. El momento dipolar crece de forma divergente como $N/\ln(N)$ en las nanocintas, lo cual no ocurre en películas delgadas.

3.5.2. Signos de polaridad y compensación

Salvo por algunos casos especiales de polaridad no compensada, todos los sistemas polares en experimentos o simulaciones numéricas están compensados. Debido a esto, reconocer signos de polaridad no siempre es fácil. Efectivamente, en varios trabajos previos, no se reconoce la influencia de la polaridad del sistema sobre las propiedades de los estados cercanos al nivel de Fermi en nanocintas zig-zag, que fueron deducidas de cálculos *ab initio*. Es importante,

entonces, enumerar explícitamente los signos de polaridad.

La primer característica obvia de un sistema polar es la estructura cristalina en si. Conociendo los números de oxidación de las especies atómicas y la evolución de la diferencia de potencial para la dimensionalidad en cuestión (películas, cintas u objetos no periódicos), es fácil ver si el aumento del ancho/espesor de la estructura lleva a una divergencia del voltaje (criterio de Tasker para películas delgadas [68]). Relativo a esto, las nanocintas zigzag de MgO, ZnO, BeO, V_2O_5 o MoS_2 que se estudiaron en las referencias [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20] eran obviamente polares, mientra que las nanocintas de grafeno con las cuales se comparan algunos de estos sistemas claramente no lo son.

El presente trabajo conlleva una fuerte advertencia acerca de la utilización del momento dipolar como indicador de polaridad en un sistema dado. Por ejemplo, en nanocintas compensadas por el mecanismo electrónico, P es divergente al igual que en el régimen no compensado. Esto se debe a que, al contrario de lo que ocurre en sistemas 2D, P y ΔV no son proporcionales. La situación es exactamente opuesta a lo que ocurre en ciertos objetos no periódicos y películas delgadas simétricas en donde, a pesar de que el momento dipolar es cero, hay efectos de polaridad. El mensaje es, entonces, el siguiente: aunque en superficies semi infinitas y películas delgadas 2D asimétricas es indistinto utilizar el momento dipolar o el voltaje como indicador de polaridad, esto no es válido en general.

Los verdaderos indicadores de polaridad, compensada o no compensada, son el voltaje ΔV y las cargas de borde $\pm\delta\lambda$. El potencial electrostático es la magnitud más relevante, ya que determina en gran medida las energías de formación y propiedades de los estados electrónicos. En un régimen no compensado, produce un corrimiento de las energías de los estados locales a lo ancho de la cinta. Si la compensación es iónica, la densidad de iones que debe quitarse de los bordes queda determinada por la condición de que el voltaje total no diverja, lo cual da la condición $\delta\lambda/\lambda = \mathcal{R}$. Hay solo un leve reordenamiento de la carga en los bordes en este caso. Se caracteriza por $\delta\lambda/\lambda = 0$, como en una estructura no polar, y es irrelevante en cuanto a la compensación de la polaridad. Si la compensación es electrónica, la DOS proyectada por filas muestra un corrimiento de los estados a lo ancho de la cinta como en el régimen no compensado, pero también produce una superposición de VB y CB y modificaciones a las cargas en los bordes. El reordenamiento de la carga, como se marca en la figura 44, debe dar lugar a cargas de borde $\delta\lambda/\lambda = \mathcal{R}$ para grandes valores de N e induce un voltaje adicional a lo ancho

de la cinta.

3.5.3. Origen físico de los estados de borde

En sistemas polares de semiconductores o aislantes, cuando aparece una DOS no nula en el nivel de Fermi, cabe preguntarse si esto se debe a efectos de borde o una compensación electrónica de la polaridad. Esta cuestión no es puramente académica, ya que las propiedades de conductividad pueden ser muy distintas en uno u otro caso. El mecanismo electrónico de compensación requiere una superposición de las bandas. Al mismo tiempo es bien sabido, a partir de muchos estudios previos sobre superficies de diversos materiales, que la ruptura de ligaduras ('dangling bonds') pueden generar uno o más de los siguientes efectos: presencia de estados localizados en el *band gap*, metalización de la superficie y cambio del tamaño del gap respecto de la estructura de volumen, dependiendo del compuesto y la geometría de la superficie.

La comparación entre el MgO y el MoS_2, en este trabajo, da algo de información sobre este fenómeno en el caso de las nanocintas. En estos sistemas, los átomos de los bordes pierden una fracción grande de sus vecinos: dos vecinos en vez de tres para el MgO, O y S en las monocapas/tricapas 2D correspondientes, y cuatro vecinos en vez de seis para el Mo. En MgO, los bordes son metálicos solamente cuando las cintas son perfectas. Cuando $\delta\lambda$ proviene de vacancias en los bordes (mecanismo iónico), la estructura electrónica sigue siendo la de un semiconductor.

Por otro lado, en nanocintas de MoS_2, la metalización tiene lugar para ambos mecanismos de compensación, pero el origen físico de los estados de borde es distinto. En nanocintas con vacancias, no hay una diferencia de potencial que pueda inducir una superposición de VB y CB. Los estados en el nivel de Fermi provienen exclusivamente de orbitales en los bordes, parcialmente vacíos debido a la ruptura de ligaduras. En cuanto a las nanocintas de MoS_2 con bordes perfectos, tanto la ruptura de ligaduras como la polaridad son responsables de la metalización de los bordes. Sin embargo, la compensación electrónica es la que determina las características del reordenamiento de carga (valor de $\delta\lambda/\lambda$ cercano a 1/3 y voltaje asociado), como en el MgO.

3.6. Resumen

En este capítulo analizamos las características de nanocintas polares con bordes tipo zig-zag por medio de una combinación de modelos analíticos y cálculos numéricos tipo DFT y Hartree-Fock semi-empíricos. Como ejemplos, se tuvieron en consideración dos materiales con distinto grado de ionicidad: MgO y 1H-MoS_2. Se estudiaron dos mecanismos de compensación de la polaridad: el electrónico en nanocintas perfectas y el iónico en nanocintas con vacancias en los bordes. Nuestro estudio revela las diferencias y semejanzas con los efectos de polaridad en películas delgadas y superficies.

Las semejanzas incluyen la expresión para las cargas de borde $\delta\lambda/\lambda = \mathcal{R}$, el surgimiento de estados metálicos en los bordes, acompañado de magnetización, que proveen las cargas de borde en el mecanismo de compensación electrónico, y el menor costo energético del mecanismo de compensación iónico.

Las diferencias están relacionadas con la menor dimensionalidad y la mayor importancia de la ruptura de ligaduras respecto de las superficies. Debido a la cuasi unidimensionalidad de las nanocintas, las diversas magnitudes (ΔV, $\delta\lambda$, etc.) evolucionan de manera no lineal. El potencial electrostático creado por hilos cargados a una distancia d varía como $\ln(d)$. Esto implica que la diferencia de potencial, que es la magnitud más relevante, y el momento dipolar, no son proporcionales. Aparte, la ruptura de ligaduras puede generar estados de borde con energías cercanas al nivel de Fermi que no estén relacionados con la polaridad. Comparando las estructuras electrónicas de las nanocintas perfectas y con vacancias, de MgO y 1H-MoS_2, fue posible determinar que la ruptura de ligaduras no produce estados de borde en el MgO. En el 1H-MoS_2, sin embargo, tanto la polaridad como la ruptura de ligaduras contribuyen a los estados en el nivel de Fermi de las nanocintas perfectas (compensación electrónica), mientras que en las nanocintas con vacancias (compensación iónica), solamente la ruptura de uniones.

Los resultados discutidos en este capítulo fueron publicados en el siguiente artículo: "Polarity effects in unsupported polar nanoribbons", F.Güller, A.M.Llois, J.Goniakowski, C. Noguera, Phys. Rev. B **87**, 205423 (2013).

Capítulo 4

Transiciones de fase metal-aislante en nanocintas de dicalcogenuros

En el capítulo 3 describimos los efectos de polaridad en nanocintas 1D, dos posibles mecanismos de compensación y el comportamiento asintótico de las magnitudes relevantes, tomando como ejemplos nanocintas zig-zag de MgO y 1H-MoS_2. Se ha demostrado que la energía de formación de las nanocintas polares contiene una contribución electrostática que converge a su valor asintótico como $1/\ln(N)$. En este capítulo mostramos, mediante cálculos DFT, como la existencia de esta energía adicional da lugar a una transición de fase estructural y metal-aislante en algunas nanocintas de TMDC. Analizamos cuatro tipos de nanocintas con bordes zig-zag de MoS_2, $MoSe_2$ y ZrS_2 en sus fases 1H y 1T'. Esta última es el resultado de la dimerización espontánea de la estructura 1T en algunos TMDC (ver sección 2.3). Veremos que en los casos del MoS_2 y del $MoSe_2$ la estructura 1T', y no la 1H, es el verdadero estado fundamental de las nanocintas si las mismas son suficientemente angostas. Por encima de un ancho crítico ocurre una transición de fase hacia la estructura 1H. La misma se debe a la competencia entre la parte electrostática de la energía de formación en las cintas zig-zag 1H y la diferencia de energía entre las tricapas 1T' y 1H cuando la nanocinta es 1T'. Los mismos argumentos explican por qué no existe un cambio de fase en el caso del ZrS_2, cuya tricapa 2D es del tipo 1T'.

En la sección 4.1 presentamos los tipos de nanocintas estudiados y sus energías de formación para los tres compuestos. Después, en la sección 4.2, analizamos el mecanismo que provoca la transición de fase.

4.1. Energías de formación de nanocintas zig-zag de MoS_2, $MoSe_2$ y ZrS_2

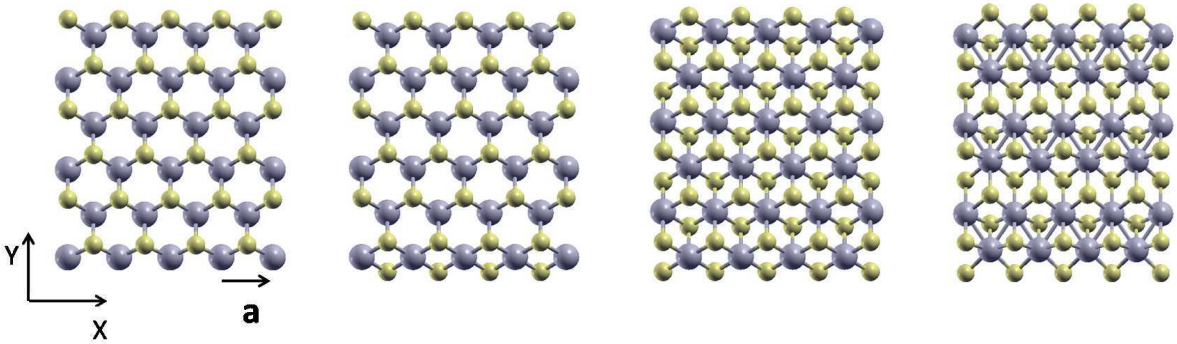

Figura 45. De izquierda a derecha , vista superior de tricapas/nanocintas 1H, 1H*, 1T y 1T' de MoS_2. Si las estructuras se consideran periódicas solamente en la dirección X, corresponden a las nanocintas con $N = 6$ caracterizadas por la constante de red a.

Se realizaron simulaciones para nanocintas con los tipos de borde zig-zag que se muestran en la figura 45, obtenidas a partir de las tricapas 1H, 1T y 1T' de cada compuesto. Además de las cintas zig-zag 1H, estudiadas en las secciones anteriores, puede obtenerse una configuración de menor energía (llamada 1H*) si la mitad de los aniones en un borde se reubican en el borde catiónico, como se propone en la Ref. [89]. La inclusión de este tipo de borde en nuestro análisis, junto con el 1H, nos permite estimar la sensibilidad de los resultados que se discuten más adelante a cambios en los bordes de las cintas. En cuanto a las cintas 1T y 1T', es posible tomar una estructura simétrica con átomos de S en ambos bordes, que no es polar. En todos los casos, las cintas del tipo 1T se dimerizan espontáneamente en la dirección Y, transformándose en cintas 1T', si bien la distorsión es despreciable en el caso del ZrS_2. Esta dimerización en la estructura 1T' también produce variaciones en la constante de red de las nanocintas dependientes de la paridad de N, como se muestra en la figura 46 para el caso del MoS_2. Dichas variaciones no están presentes en las cintas tipo 1H y 1H*. En todos los casos, la constante de red converge asintóticamente al valor de la tricapa correspondiente.

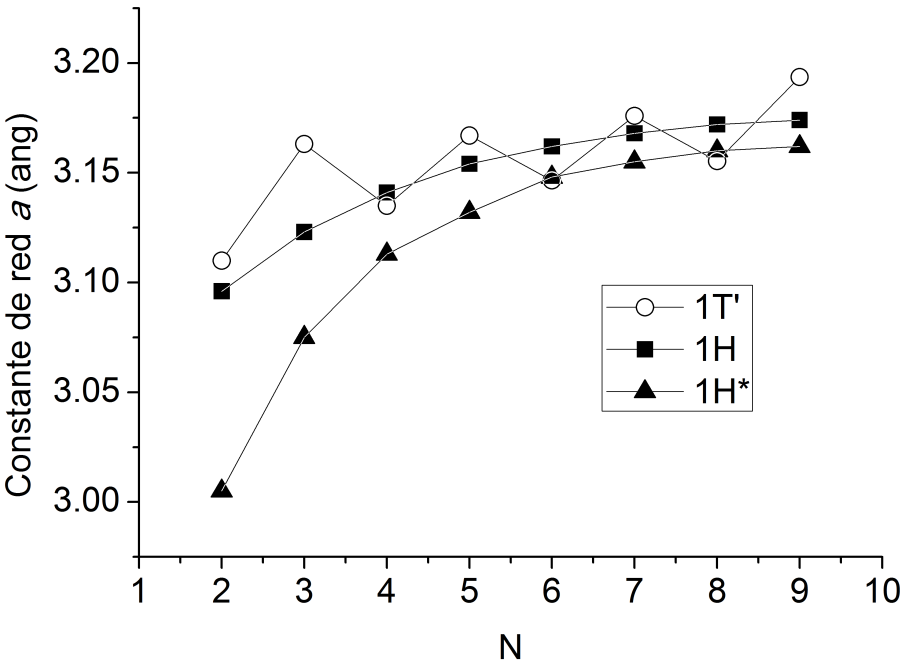

Figura 46. Constantes de red (a) optimizadas de nanocintas zig-zag 1H (cuadrados negros), 1H* (triángulos negros) y 1T' (círculos) de MoS_2.

La estabilidad relativa de estas nanocintas zig-zag (1H, 1H*, 1T y 1T') queda determinada por su energía de formación, respecto de la tricapa correspondiente al estado fundamental (1H para el MoS_2 y el $MoSe_2$, y 1T para el ZrS_2):

$$E'_{form}(N) = E_{cinta}(N) - N_f E_\infty \tag{31}$$

En esta expresión, $E_{cinta}(N)$ es la energía total de una nanocinta con N_f fórmulas unidad en la celda periódica, E_∞ es la energía por fórmula unidad de la tricapa en el estado fundamental. Esta definición de E'_{form} es similar a la de la ecuación (25), pero la energía E_∞ no es necesariamente la de la tricapa con la misma estructura que la nanocinta (E_{ML}).

La energía de formación incluye la contribución electrostática, que converge a valores constantes, y otra contribución si la cinta no tiene la misma estructura (1T,1H o 1T') que el estado fundamental de la tricapa infinita. Este es el caso de las cintas 1T' del MoS_2 y las cintas 1H/1H* del ZrS_2. Esta contribución adicional crece linealmente con el ancho, con una pendiente proporcional a $E_\infty^{1T'} - E_\infty^{1H}$ en el primer caso y $E_\infty^{1H} - E_\infty^{1T'}$ en el segundo.

Como se muestra en la figura 47, excepto por pequeñas oscilaciones par-impar

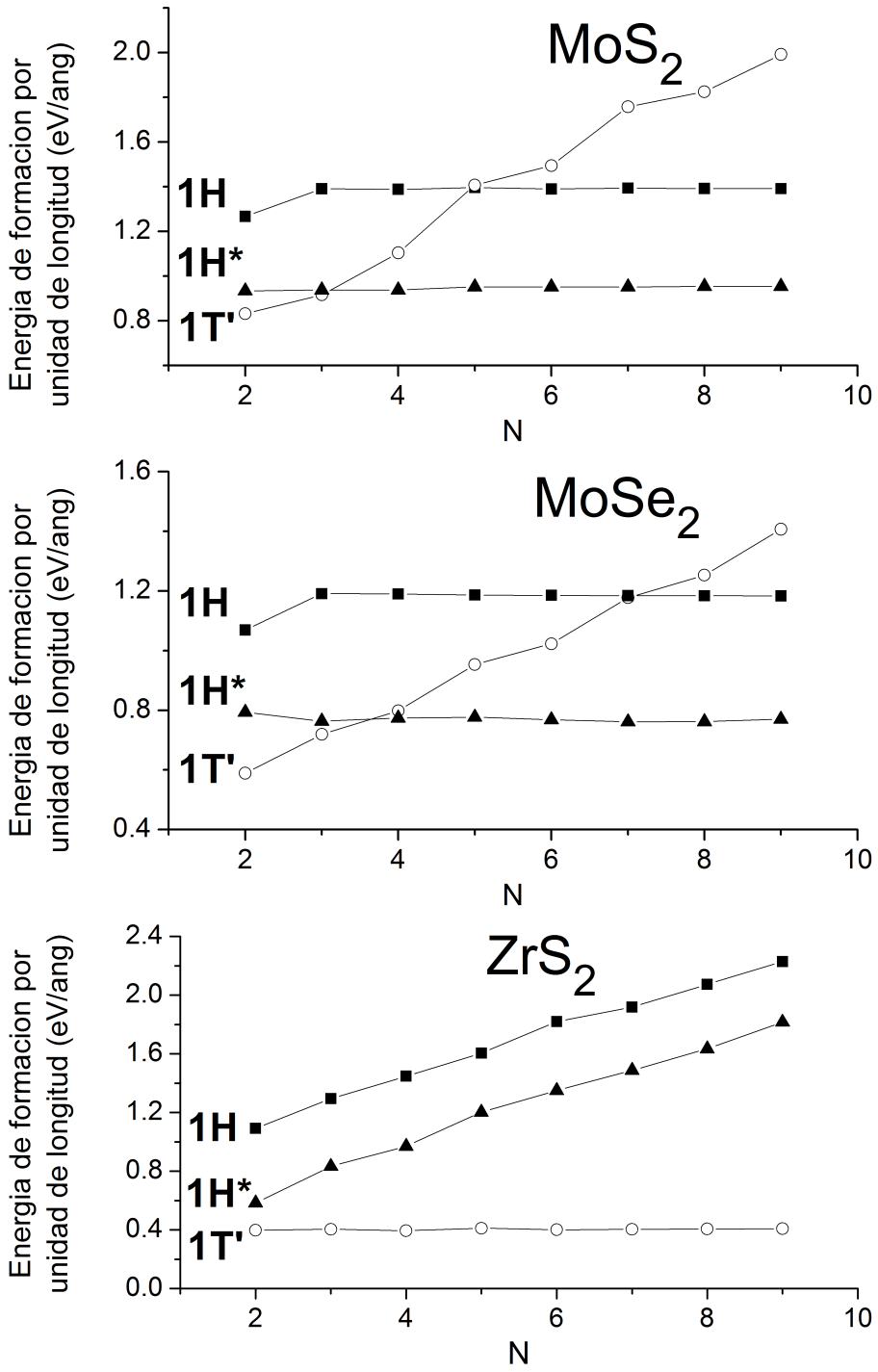

Figura 47. Energías de formación E'_{form} de nanocintas zig-zag de MoS_2 (panel superior), $MoSe_2$ (panel central) y ZrS_2 (panel inferior), de los tipos 1H (cuadrados negros), 1H* (triángulos negros) y 1T' (círculos), en función del ancho.

que aparecen en las energías de formación de las cintas 1T' (relacionadas con la dimerización en la dirección Y), la característica más notable es la existencia de una inversión entre las fases 1T' y 1H/1H*, en el caso del MoS_2 y del $MoSe_2$. Nuestros cálculos predicen que cintas zig-zag angostas de este compuesto tienen una estructura 1T' que solo pasa a la fase 1H/1H* de la tricapa infinita por encima de un ancho crítico. En el caso del MoS_2, este

ancho crítico es igual a $N_c = 3$ para la transición 1T'-1H* y $N_c = 5$ para la 1T'-1H. Para el $MoSe_2$, son $N_c = 3$ y $N_c = 7$ respectivamente. En la siguiente sección argumentamos que esta inversión se debe a efectos de polaridad.

4.2. Mecanismo para la estabilización de la fase 1T' en MoS_2

En las figuras 48, 49 y 50 se muestran las densidades de estados proyectadas por filas de las nanocintas 1H, 1H* y 1T de MoS_2 de ancho $N = 9$, respectivamente. El primer caso es muy similar al ya mostrado en la sección 3.4. Se observa el corrimiento de los estados a lo ancho de la cinta, señal de que se trata de un sistema polar. En la cinta 1H* también se observa un corrimiento, pero hay algunas diferencias. Los átomos adicionales de S en el borde catiónico y los átomos faltantes de S en el borde aniónico dan una transferencia de carga entre bordes de $\pm\lambda/2$, superando la carga necesaria para la compensación de la polaridad, $\pm\lambda/3$. Esta transferencia excesiva de carga produce una compensación electrónica, de menor intensidad, que da lugar a cargas de borde $\mp\lambda/6$. Este valor de $\delta\lambda$, menor al del caso 1H, también conlleva un costo energético más reducido. Sumado al hecho de que los átomos de Mo en el borde catiónico 1H* tienen una coordinación más favorable (6 vecinos), esto explica la menor energía de formación de las cintas 1H* respecto de las 1H. Notamos además que, de acuerdo con estos argumentos, las cargas de borde tienen signos opuestos en las cintas 1H y 1H* (ver figura 51) y están asociadas a corrimientos en sentidos opuestos de la DOS (figuras 48, 49). La situación es muy similar para el caso del $MoSe_2$.

Por otro lado, las cintas zig-zag 1T' no son polares. En la DOS proyectada por filas y en las cargas de las mismas a lo ancho de la cinta con $N = 9$, que se muestran en las figuras 50 y 51, se ve claramente que no hay un corrimiento de los estados electrónicos ni cargas de borde. Los estados semillenos en el nivel de Fermi son propios de la tricapa infinita 1T'.

En las nanocintas angostas, donde hay pocas fórmulas unidad por celda, el costo de la compensación electrónica puede ser superior a la diferencia energética entre las tricapas 1H y 1T'. En el caso del MoS_2, la estructura más favorable es la 1H, pero la 1T' permite nanocintas no polares. Como las nanocintas no polares son generalmente más estables que las polares, debido al costo de la compensación electrónica, la fase 1T' termina siendo el estado fundamental de las cintas angostas. Pero esto es posible solamente hasta un

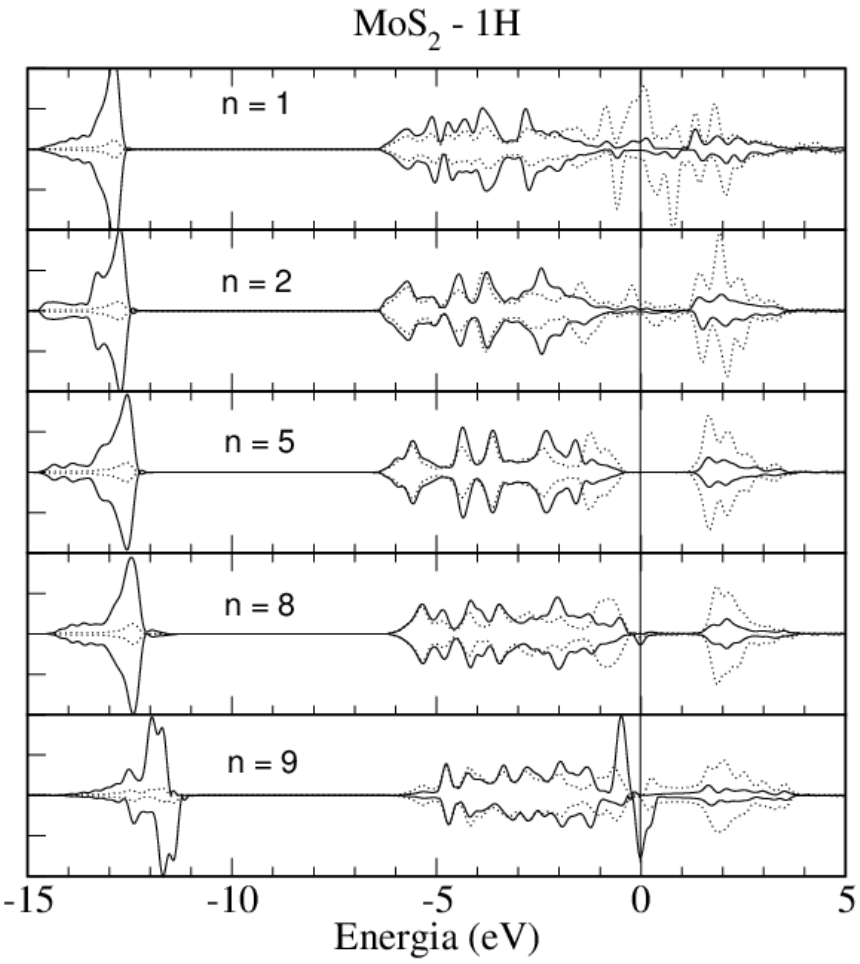

Figura 48. Densidad de estados proyectada por filas a lo ancho de la nanocinta 1H de MoS_2 de ancho $N = 9$. Las filas 3-4 y 6-7 se saltean por simplicidad. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV. Las lineas punteadas corresponden a proyecciones sobre átomos de Mo.

cierto ancho N_c, ya que cada fila adicional en la estructura 1T' incrementa la energía en $E_{ML}^{1H} - E_{ML}^{1T'}$.

Este mecanismo explica la estabilización de la fase 1T' en nanocintas de MoS_2. Se explica además la ausencia de un cambio de fase en las nanocintas de ZrS_2. Dado que la estructura 1T' es el estado fundamental de la tricapa 2D y las nanocintas zig-zag correspondientes no son polares, ambas contribuciones a la energía de formación actúan sinérgicamente. Esto se ve claramente en la mayor diferencia entre las energías de formación de nanocintas 1T' y 1H/1H* de ZrS_2 respecto del MoS_2 (figura 47).

El ancho crítico N_c para el cual la transición 1T'/1H tiene lugar puede estimarse igualando las dos energías de formación, respecto de sus tricapas correspondientes, E_{form} (ecuación (25)). Como se discutió en la secciones an-

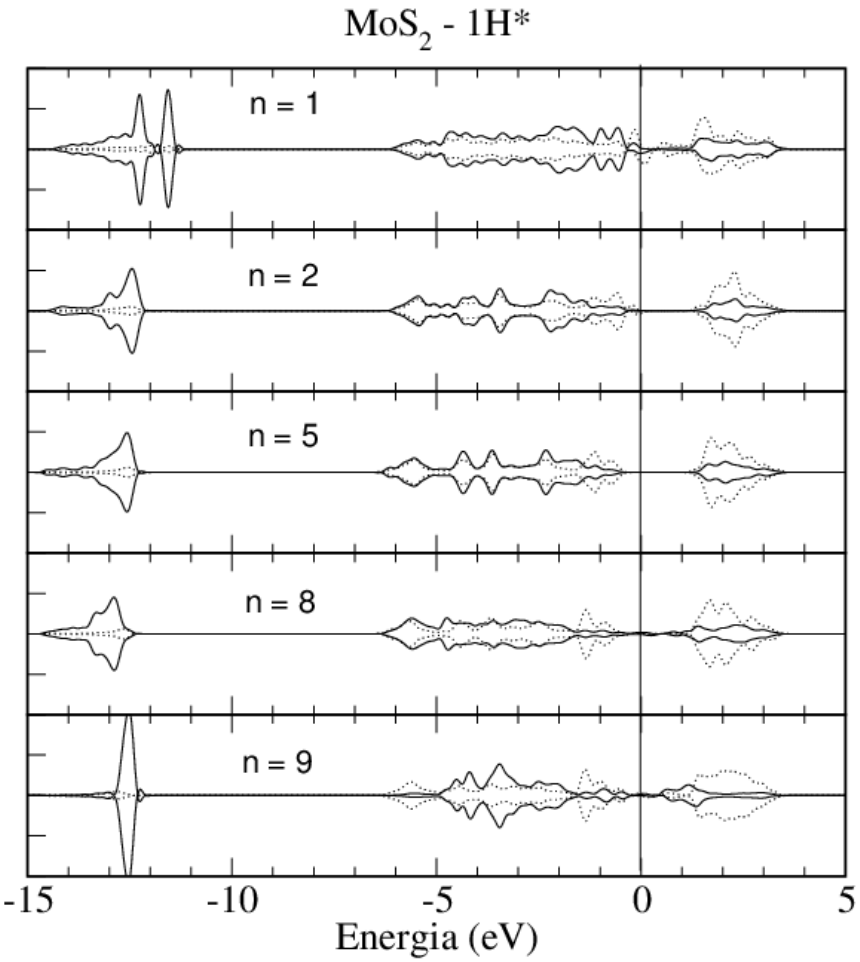

Figura 49. Densidad de estados proyectada por filas a lo ancho de la nanocinta 1H* de MoS_2 de ancho $N = 9$. Las filas 3-4 y 6-7 se saltean por simplicidad. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV. Las lineas punteadas corresponden a proyecciones sobre átomos de Mo.

teriores, E_{form} converge a valores constantes al incrementar N. En la escala de energía relevante , E_{form} deja de depender de N a partir de $N = 2 - 3$ en los compuestos estudiados. La diferencia entre las energías de formación en la fase 1T' y en la fase 1H, $E^{1H}_{form} - E^{1T'}_{form}$, es de 2.91 eV (2.68 eV) en la celda primitiva para el MoS_2 ($MoSe_2$), mientras que $E^{1H*}_{form} - E^{1T'}_{form}$ es de tan solo 1.31 eV (1.29 eV). Dado que el número de ligaduras que se rompen en todos los casos es el mismo, estas diferencias son básicamente el costo energético debido a la polaridad en las nanocintas 1H y 1H* respectivamente. N_c se puede escribir de la siguiente manera:

$$N_c^{1H/1H*} = \frac{E^{1H/1H*}_{form} - E^{1T'}_{form}}{E^{1T'}_{\infty} - E^{1H}_{\infty}} \tag{32}$$

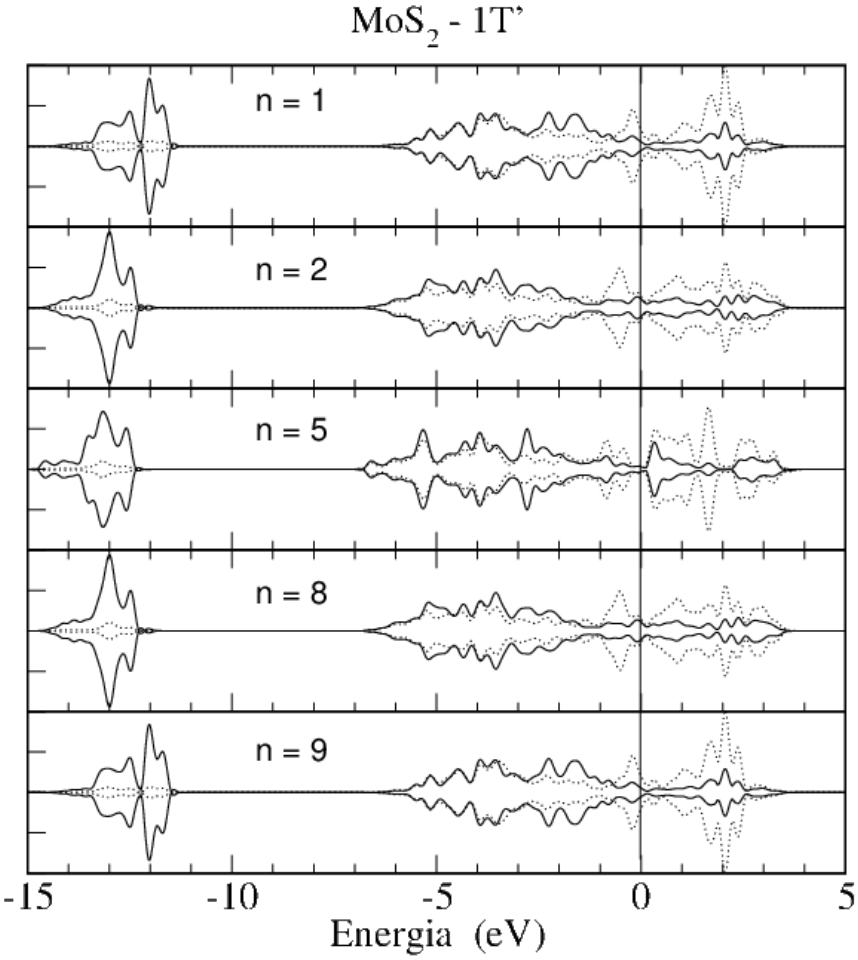

Figura 50. Densidad de estados proyectada por filas a lo ancho de la nanocinta 1T' de MoS_2 de ancho $N = 9$. Las filas 3-4 y 6-7 se saltean por simplicidad. El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV. Las lineas punteadas corresponden a proyecciones sobre átomos de Mo.

obteniéndose a partir de esta ecuación valores de N_c idénticos a los que se desprenden de la figura 47.

A pesar de las diferencias entre los bordes zig-zag 1H y 1H* y entre las energías de formación de las nanocintas correspondientes, en ambos casos hay un cambio de fase hacia la estructura 1T' al decrecer N. Una consecuencia interesante de la transición de fase es un cambio profundo en las propiedades electrónicas de las nanocintas. Esto proviene de la diferente estructura electrónica de las propias tricapas 2D: metálicas en la fase 1T' y aislantes en la fase 1H/1H*. Como consecuencia, las filas centrales de las nanocintas sufren una transición metal-aislante que probablemente afecte sus propiedades ópticas y de transporte drásticamente.

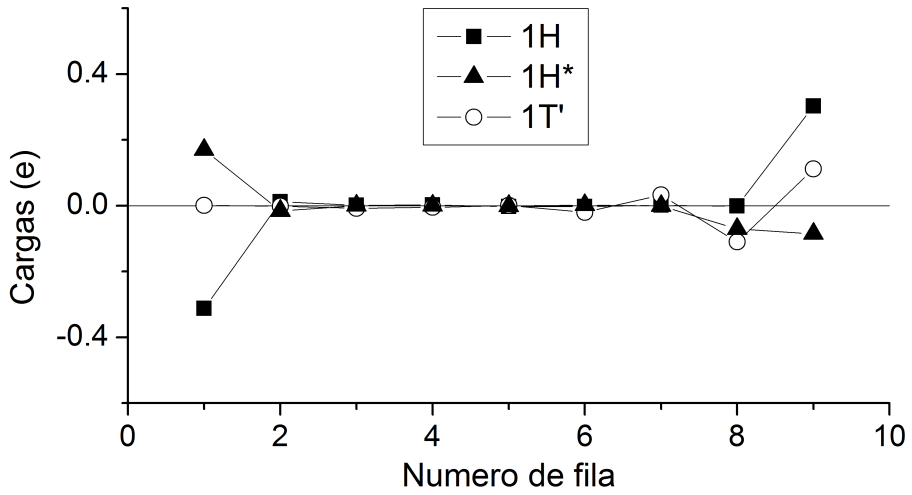

Figura 51. Modificaciones a las cargas de Bader, por celda primitiva, de cada fila a lo ancho de la cinta con $N = 9$. El borde de la cinta 1H que termina en Mo se encuentra en la fila 1.

4.3. Resumen

A partir de cálculos DFT predecimos la existencia de una transición de fase estructural en varias nanocintas con bordes tipo zig-zag de TMDC. La misma viene acompañada de una transición metal-aislante. La fase de ancho pequeño se caracteriza por tener la estructura dimerizada 1T', mientras que las nanocintas más anchas adoptan la estructura 1H propia del estado fundamental de las tricapas 2D correspondientes. Esta transición de fase existe debido a la competencia entre dos contribuciones a la energía de formación: la contribución de polaridad, que favorece nanocintas no polares, y la contribución de las filas centrales, que favorecen la estructura 1H de las tricapas en su estado fundamental. Para anchos pequeños, debido al bajo número de formulas unidad esta segunda contribución es muy baja y dominan los efectos de polaridad, por lo que las nanocintas son no polares de tipo 1T'. El ancho crítico para el cual la transición tiene lugar depende entonces del costo energético de la polaridad ($E_{form}^{1H/1H*} - E_{form}^{1T'}$) y de la diferencia de energía, por fórmula unidad, entre las tricapas ($E_{\infty}^{1T'} - E_{\infty}^{1H}$). En principio, ambos tipos de nanocintas (estructuras 1H y 1T') podrían sintetizarse si se tiene control del ancho.

Los resultados discutidos en este capítulo fueron publicados en el siguiente artículo: "Prediction of structural and metal-to-semiconductor phase transitions in nanoscale MoS_2, WS_2, and other transition metal dichalcogenide zigzag ribbons", F. Güller, A. M. Llois, J. Goniakowski, C. Noguera, Phys. Rev. B **91**, 075407 (2015).

Capítulo 5

Magnetismo en nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2

Como se mencionó en la sección 2.3, la mayoría de los dicalcogenuros con metales del grupo 5, ya sean del politipo 1T o 1H, presentan fases de onda de densidad de carga (CDW) y fases superconductoras. Las CDW fueron observadas por primera vez en los TMDC hace aproximadamente 35 años [29] y fueron objeto de muchos estudios desde entonces [30, 31]. Una excepción notable es el 1H-NbS_2 que, a pesar de tener una estructura electrónica casi idéntica a la del 1H-$NbSe_2$, no presenta ondas de densidad de carga.

En este capítulo mostramos, vía cálculos DFT, el surgimiento de un estado fundamental que presenta ondas de densidad de espín (SDW) en nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2 y demostramos que este fenómeno es de origen electrónico y se relaciona con el nesting de la superficie de Fermi (la existencia de partes paralelas de la superficie de Fermi separadas por un dado vector q_0) de la tricapa de 1H-NbS_2. En la sección 5.1 mostramos la estructura de bandas de la tricapa de 1H-NbS_2 y su superficie de Fermi. En la sección 5.2 se muestran los patrones magnéticos que aparecen en nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2 y su robustez frente a cambios del potencial de intercambio y correlación, frente a la interacción espín órbita y efectos de relajación. Calculando las partes real e imaginaria de la susceptibilidad no interactuante [90] demostramos que dichos patrones magnéticos son, en efecto, ondas de densidad de espín y que su origen se debe a la existencia de nesting en la superficie de Fermi (sección 5.3). Finalmente, en la sección 5.4 comparamos las SDW en nanocintas 1H-NbS_2 con otros sistemas, tales como nanocintas de 1H-TaS_2 y tricapas con defectos, para aclarar la importancia de los bordes y la interacción de intercambio en este fenómeno.

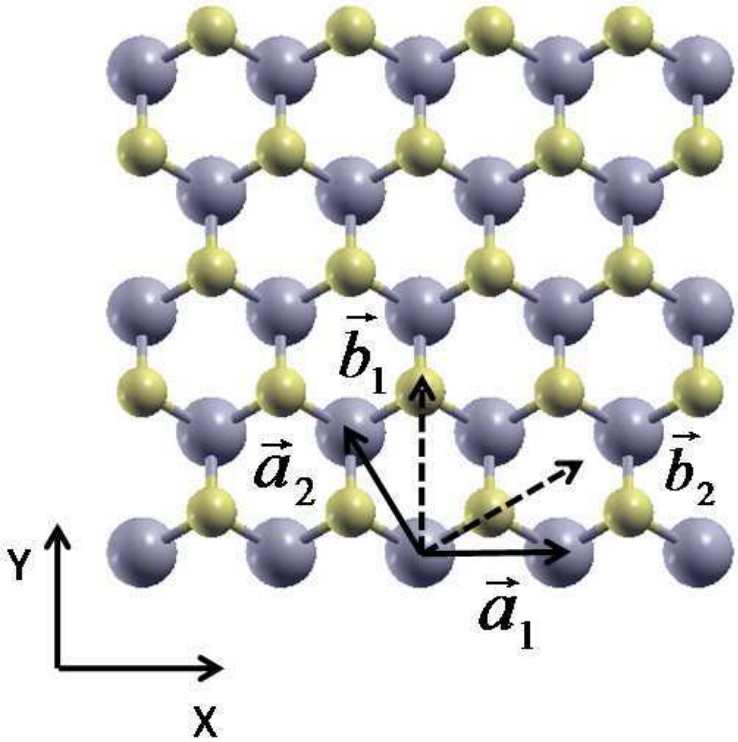

Figura 52. Vista superior de la tricapa de 1H-NbS_2. Las esferas grandes (chicas) son átomos de Nb (S). Se muestran los vectores de la red de Bravais $a_{1,2}$ y de la red recíproca, $b_{1,2}$.

5.1. Superficie de Fermi de la tricapa de 1H-NbS_2

En la figura 53a se muestra la estructura de bandas de la tricapa de 1H-NbS_2, con sus parámetros a y zc (ver sección 2.1) optimizados. Hay una única banda cruzando el nivel de Fermi, principalmente de carácter Nb-d_{z^2}. Esta banda da lugar a la superficie de Fermi que se muestra en la figura 53b. Es muy similar a la que se obtiene para el 1H-$NbSe_2$ y el 1H-TaS_2 [91], aunque en el segundo caso aparecen diferencias significativas si se incluye el efecto espín órbita en el cálculo. La tricapa de 1H-NbS_2 es no magnética, de acuerdo con la última evidencia experimental [92]. Sin embargo, se ha mostrado mediante cálculos DFT que una muy pequeña tensión en el plano ya daría lugar a una magnetización no nula [93]. Nosotros hemos observado además que, dependiendo de la condición inicial de los momentos magnéticos en el cálculo DFT, sería posible obtener distintas soluciones, con momentos magnéticos entre 0 μB/Nb y 0.28 μB/Nb, todas con diferencias de energía despreciables. Todo esto indica que el sistema tiene un susceptibilidad magnética muy alta y, como se discute en las secciones siguientes, es posible obtener un momento magnético distinto de cero con una pequeña perturbación.

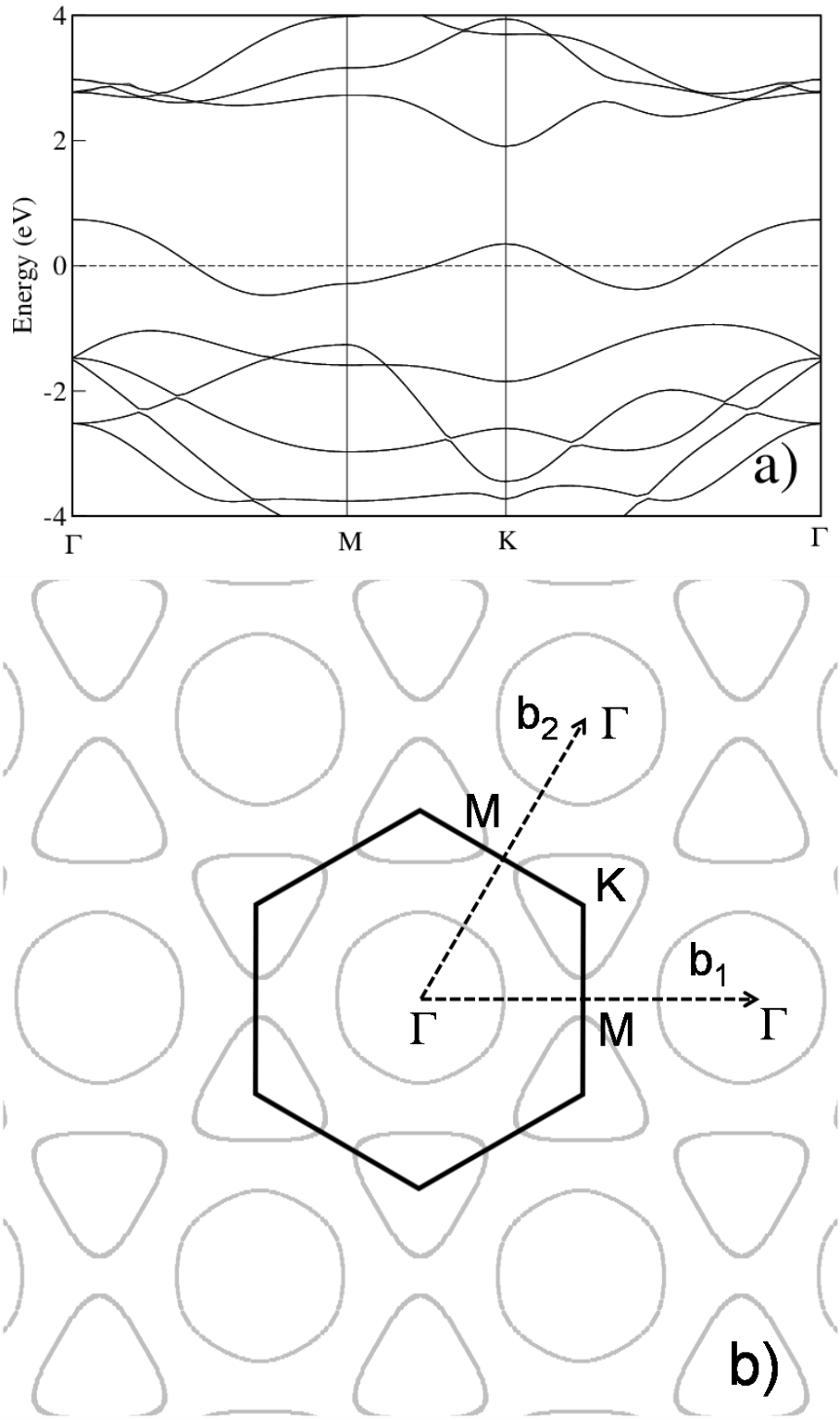

Figura 53. **a)** Estructura de bandas de la tricapa de 1H-NbS_2. Todas las bandas están degeneradas en espín. El único estado que cruza el nivel de Fermi (0 eV) es de carácter Nb-d_{z^2}. **b)** Superficie de Fermi de la tricapa de 1H-NbS_2. La primera zona de Brillouin se dibuja en el centro del diagrama en línea gruesa. $\boldsymbol{b}_1$ y $\boldsymbol{b}_2$ son los vectores primitivos de la red recíproca.

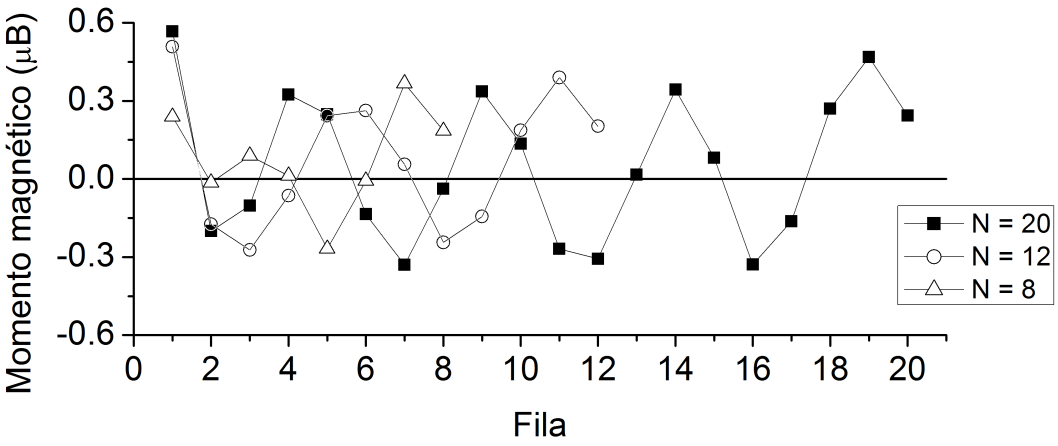

Figura 54. Momentos magnéticos de los átomos de Nb a lo ancho de las nanocintas zig-zag de 8, 12 y 20 filas. Las nanocintas no están relajadas respecto de la tricapa de 1H-NbS_2. Los átomos de S tienen una magnetización distinta de cero (0.31 μB/S, no mostrado) solamente en la última fila.

5.2. Cálculos DFT en nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2

Se estudiaron nanocintas con anchos hasta $N = 20$. Definimos el ancho, N, como en los capítulos 2 y 3: es el número de hileras de átomos metálicos en la nanocinta. En la figura 54 se muestran los momentos magnéticos de los átomos individuales de Nb a lo ancho de las nanocintas tipo zig-zag con $N = 8, 12, 20$. Las nanocintas no están relajadas respecto de la tricapa de 1H-NbS_2. Los valores de los momentos magnéticos siguen un patrón ondulatorio, que va de un borde al otro. Los átomos de S solo tienen momento magnético no nulo (0.31 μB/S) en el borde correspondiente (no mostrado). En las nanocintas con $N = 8, 12$, el patrón se ve afectado por la presencia de los bordes, más significativos en las nanocintas angostas, pero es muy regular y se ve con claridad en el caso con $N = 20$.

Se realizaron cálculos partiendo de tres condiciones iniciales diferentes para los momentos magnéticos, todas colineales: ferromagnética (F), antiferromagnético (AF) y antiferromagnético en los bordes (AFE). La primera consiste en tener todos los espines orientados en la misma dirección inicial. En la configuración AF, todos los espines de un borde están alineados, pero orientados antiferromangéticamente respecto del otro borde. En el caso AFE, los espines dentro de un mismo borde están ordenados antiferromagnéticamente (orientaciones alternadas). En las dos configuraciones antiferromagnéticas, los espines de los átomos del interior de la cinta son inicialmente cero. Las tres condiciones se ilustran en la figura 55.

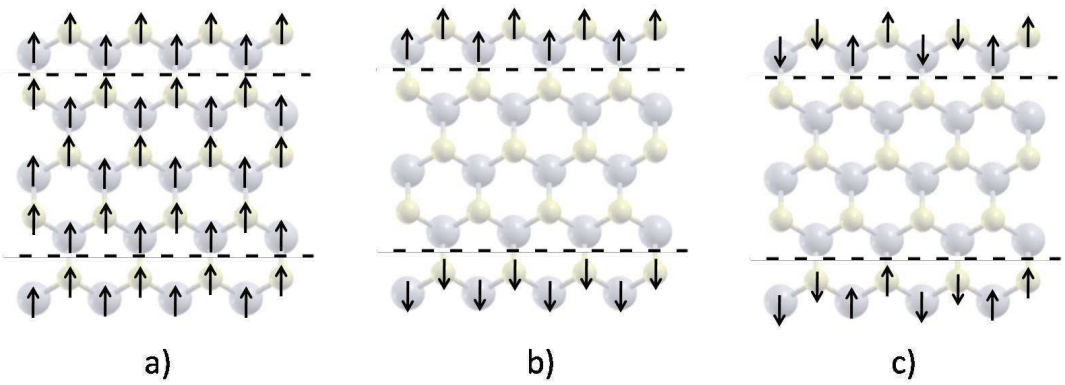

Figura 55. Representación esquemática de las configuraciones magnéticas iniciales. Las lineas punteadas separan los átomos de borde en las nanocintas. **a)** Ferromagnética (F), **b)** antiferromagnética (AF) y **c)** antiferromagnética en los bordes (AFE). Las esferas grandes (chicas) son metales (azufre).

Después de resuelto el problema en forma autoconsistente, en todos los casos aparecen patrones similares a los de la figura 54. Las energías correspondientes al estado AFE siempre son muy superiores a las de los estados F o AF y casi no hay dependencia en N. Por ejemplo, para el caso $N = 20$ la diferencia de energía AFE-F es aproximadamente 75 meV/celda primitiva (3.75 meV/formula unidad), por lo que se desprende que los bordes de las nanocintas son fuertemente ferromagnéticos. También se realizaron cálculos en celdas unitarias mayores, de hasta cuatro celdas primitivas, con el objeto de estudiar la posibilidad que hubiesen de patrones magnéticos de período mayor a lo largo del eje de las nanocintas, pero no se halló ninguna perturbación en esa dirección. Los patrones de magnetización se dan solo en la dirección perpendicular a los bordes. Las diferencias de energía entre los estados F y AF son pequeñas (aproximadamente 0.25 meV/formula) y dependen del ancho de la nanocinta. Para algunos valores de N, la configuración inicial AF da lugar al estado más estable (también AF) y para otros, al revés. Los patrones que se muestran en la figura 54 son los correspondientes a las soluciones de menor energía para los anchos que ahí aparecen. A modo de ejemplo, mostramos en la figura 56 los momentos magnéticos que se obtienen para la nanocinta de ancho 12 a partir de las condiciones iniciales F y AF.

Los patrones magnéticos que se observan son muy robustos y su existencia no depende de detalles del cálculo *ab initio* o de si el sistema ha sido relajado o no. En la figura 57 se muestran las magnetizaciones atómicas para una nanocinta de ancho 20, condición inicial F, para dos potenciales de intercambio y correlación distintos: PBE [39], el potencial utilizado en la mayor parte de esta tesis, y el potencial PBEsol [94]. En la figura 58 se muestran los momen-

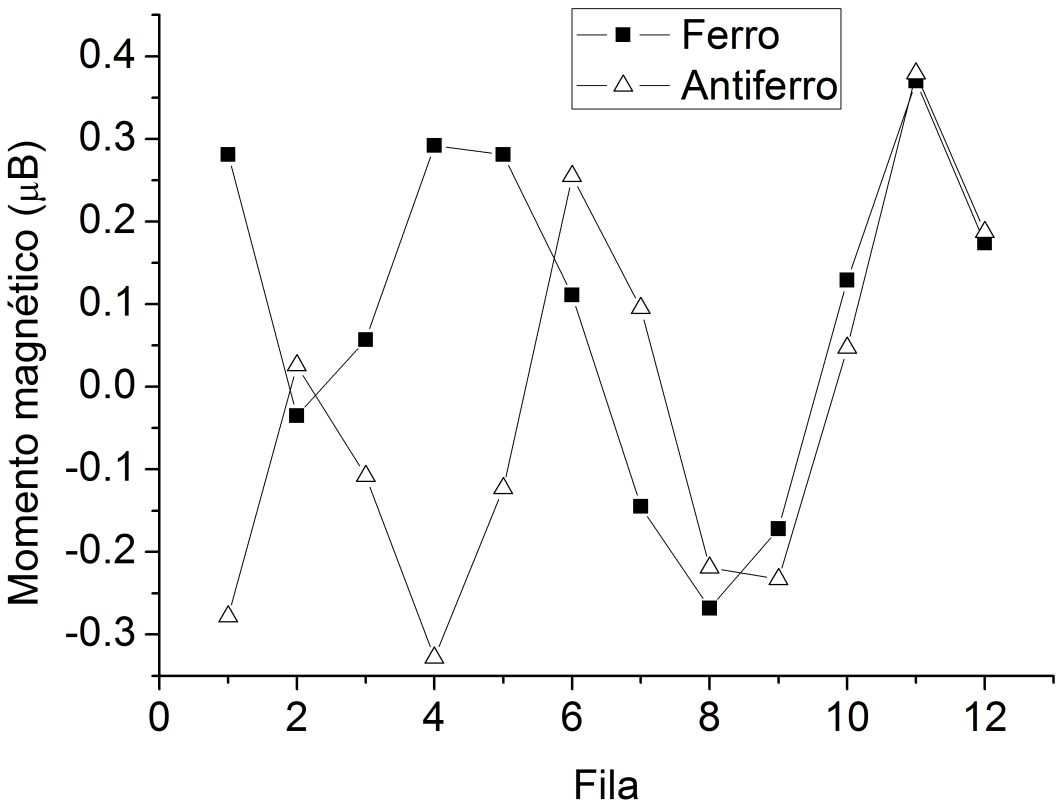

Figura 56. Momentos magnéticos de los átomos individuales de Nb en la nanocinta zig-zag de 1H-NbS_2 de ancho 12, con momentos magnéticos iniciales F y AF. El borde que termina en Nb se encuentra en la fila 1.

tos magnéticos resultantes de cálculos con y sin el efecto espín órbita para la nanocinta con $N = 12$. Finalmente, en la figura 59a se presentan las magnetizaciones correspondientes a una cinta con $N = 12$ tanto relajada como sin relajar. En el caso relajado aparecen pequeñas variaciones en las distancias inter atómicas Nb-S a lo ancho de la cinta (figura 59b), si bien las mismas se encuentran en el límite de presición de los cálculos. En todos los casos, los patrones magnéticos son muy similares y no muestran sensibilidad a ninguna de las variaciones introducidas, si bien existen diferencias significativas entre nanocintas relajadas y no relajadas con $N \leq 12$, donde los efectos de relajación en los bordes no son despreciables. Que los patrones observados existan tanto en las estructuras que han sido relajadas como en las que no han sido relajadas será importante en la discusión sobre el origen de estos patrones de magnetización en la próxima sección.

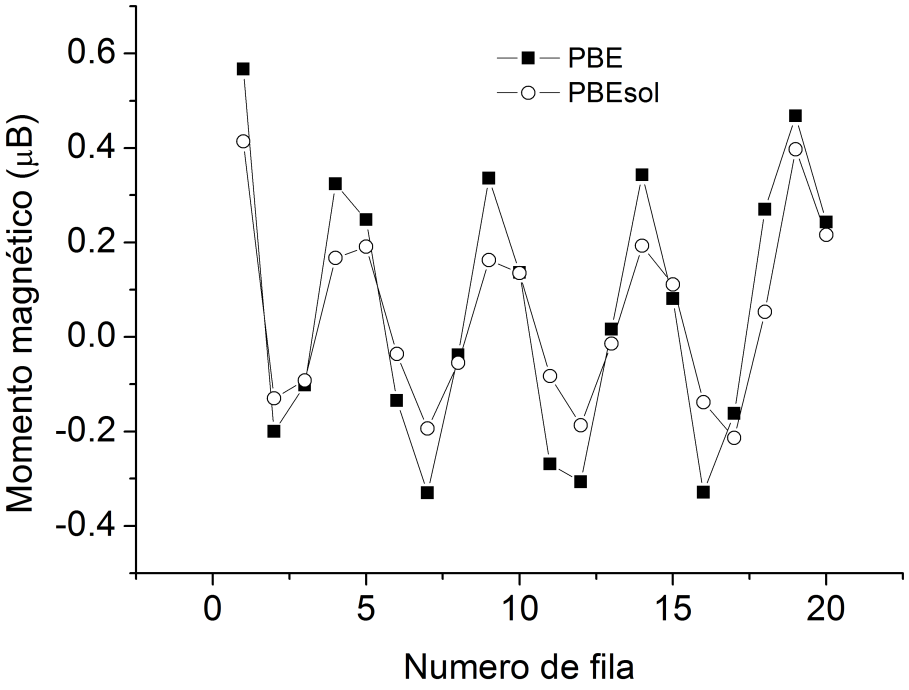

Figura 57. Momentos magnéticos de los átomos individuales de Nb en la nanocinta zig-zag de 1H-NbS_2 de ancho 12, con momentos magnéticos iniciales AF y potenciales de intercambio y correlación PBE y PBEsol.

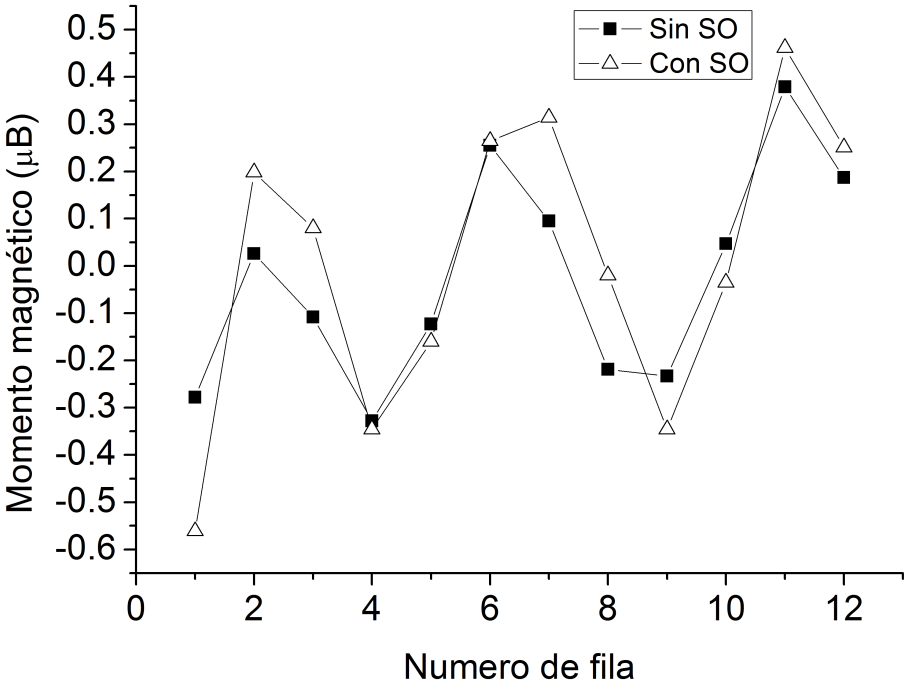

Figura 58. Momentos magnéticos de los átomos individuales de Nb en la nanocinta zig-zag de 1H-NbS_2 de ancho 20, con momentos magnéticos iniciales AF, calculados con y sin el efecto espín órbita.

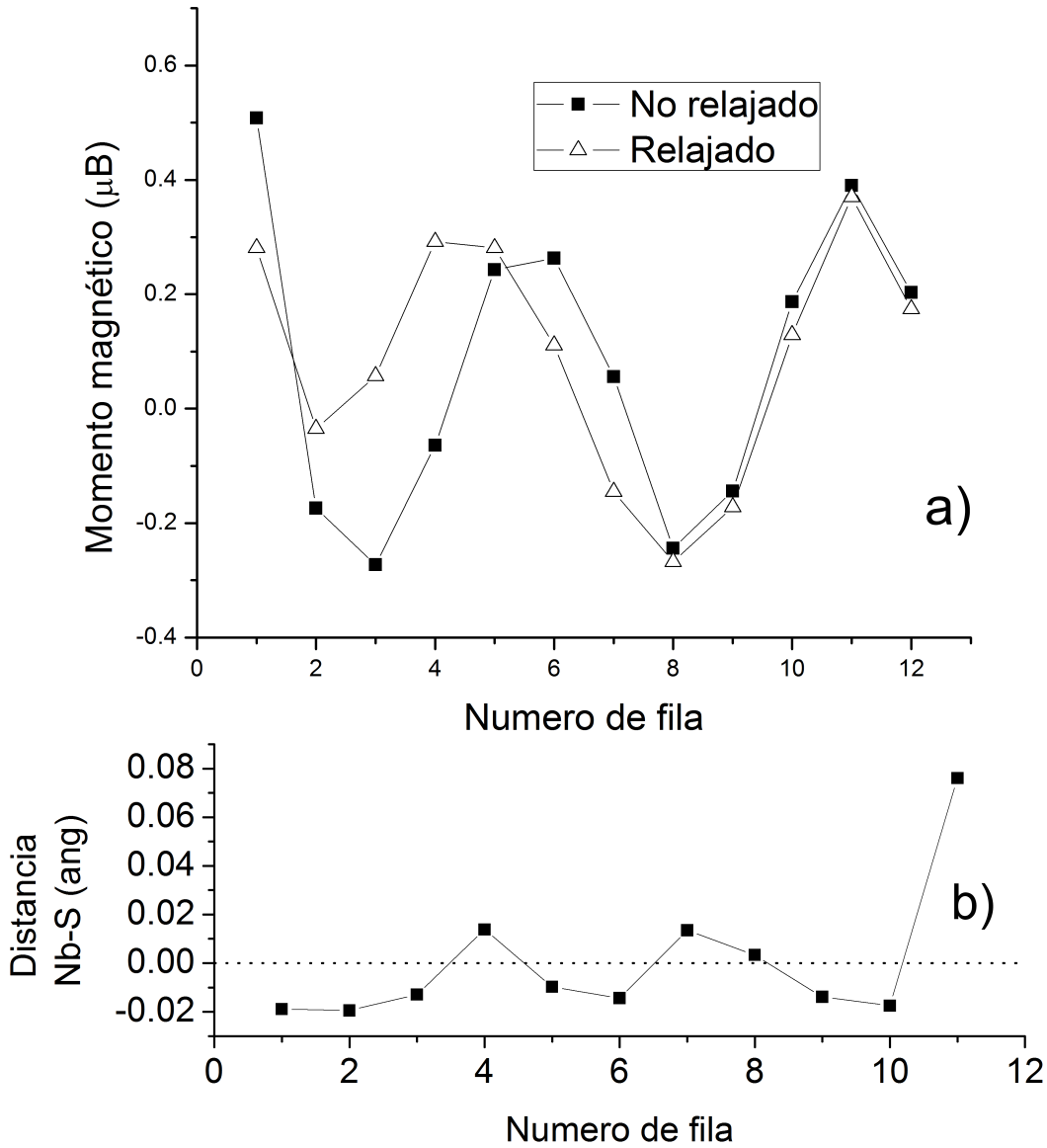

Figura 59. **a)** Momentos magnéticos de los átomos individuales de Nb en la nanocinta zig-zag de 1H-NbS_2 de ancho 12. **b)** Modificaciones a las distancias inter atómicas Nb-S de las uniones en la dirección Y (perpendiculares a los bordes), respecto de la estructura no relajada.

Nuestra hipótesis es que los patrones magnéticos obtenidos en las nanocintas, y que van de un borde al otro de las mismas, son ondas de densidad de espín, cuyo origen se encuentra en una inestabilidad electrónica causada por el nesting de la superficie de Fermi de la tricapa de 1H-NbS_2. En la próxima sección se demuestra esto mediante un análisis de la susceptibilidad electrónica no interactuante de la tricapa.

5.3. Análisis de la función de Lindhard de 1H-NbS_2

Las SDW y CDW pueden estudiarse analizando la susceptibilidad no interactuante del sistema electrónico, también llamada función de Lindhard [95, 96, 90]. Existen tres escenarios posibles en los cuales los fenómenos de SDW y CDW pueden darse por separado, en simultaneo, y/o acompañadas por distorsiones periódicas de la red (PLD). Para cada situación, es posible derivar a partir de sencillos hamiltonianos modelo criterios de estabilidad, que determinan las características que el sistema físico debe tener para ganar energía con la formación de una CDW/SDW [90].

La primera posibilidad es la existencia de una CDW sin SDW. Una CDW siempre esta asociada a una PLD y, en una primera aproximación, es estable si se cumple el siguiente criterio:

$$\frac{4\eta_{\boldsymbol{q}}^2}{\hbar\omega(\boldsymbol{q})} - 2(U_{\boldsymbol{q}} - V_{\boldsymbol{q}}) \geq \frac{1}{Re(X_{\boldsymbol{q}})} \tag{33}$$

donde $\eta_{\boldsymbol{q}}$ es el elemento de matriz que cuantifica el acople electrón-fonon con el modo que tiene vector de onda $\boldsymbol{q}$. Este es el modo fonónico asociado a la PLD que acompaña a la CDW, y determina su dirección y longitud de onda. $\omega(\boldsymbol{q})$ es la frecuencia de dicho fonón. $V_{\boldsymbol{q}}$ es el elemento de matriz de la interacción de intercambio. Es una medida directa de la fuerza de la interacción de intercambio entre los electrones del sistema. $U_{\boldsymbol{q}}$ representa la repulsión coulombiana en el estado electrónico que da lugar a la CDW. $Re(X_{\boldsymbol{q}})$ es la parte real de la función de Lindhard. Esta función esta dada

por [90, 95]:

$$Re(X_{\boldsymbol{q}}) = \sum_{\nu\nu'} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{f^{\nu}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - f^{\nu'}_{\boldsymbol{k}}}{\epsilon^{\nu'}_{\boldsymbol{k}} - \epsilon^{\nu}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}} \tag{34}$$

donde $f_{\boldsymbol{q}}$ es la función de Fermi y $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ es la energía de la banda correspondiente a el vector de onda $\boldsymbol{k}$. La suma en $\boldsymbol{k}$ es sobre toda la primera zona de Brillouin. Los índices ν y ν' recorren todas las bandas del sistema. Cuanto más grande sea la diferencia entre los dos miembros de la inecuación (33), mayor es la energía ganada por el sólido en la formación de la CDW. Si la desigualdad no se cumple, la CDW no aparece. Otra posibilidad más complicada es la existencia de CDW, PLD y SDW en simultaneo. El criterio de estabilidad para este caso es más complicado y solamente es válido si se puede despreciar el efecto espín órbita:

$$\begin{aligned} &\frac{4\eta^2_{\boldsymbol{q}}}{\hbar\omega(\boldsymbol{q})} - 2(U_{\boldsymbol{q}} - V_{\boldsymbol{q}}) \geq \frac{1}{Re(X_{\boldsymbol{q}})} \\ &Re(X_{\boldsymbol{q}}) \,.\, V_{\boldsymbol{q}} > 1 \\ &\frac{2\eta^2_{\boldsymbol{q}}}{\hbar\omega(\boldsymbol{q})} \approx U_{\boldsymbol{q}} \end{aligned} \tag{35}$$

Las tres condiciones deben cumplirse para que tanto la CDW como la SDW sean estables a la vez. Finalmente, en el caso más sencillo, una SDW independiente de PLD y CDW se da si se cumple la siguiente condición:

$$Re(X_{\boldsymbol{q}}) \,.\, V_{\boldsymbol{q}} > 1 \tag{36}$$

La dirección de la SDW/CDW es la del vector $\boldsymbol{q}$ en el espacio real, y su período queda determinado por $2\pi/|\boldsymbol{q}|$. La amplitud de las SDW y CDW, y la energía ganada por el sistema, están dadas por los productos $Re(X_{\boldsymbol{q}}).V_{\boldsymbol{q}}$ y $Re(X_{\boldsymbol{q}}).(4\eta^2_{\boldsymbol{q}}/\hbar\omega(\boldsymbol{q}) - 2(U_{\boldsymbol{q}} - V_{\boldsymbol{q}}))$ respectivamente. Para el caso de una SDW, si el valor de $V_{\boldsymbol{q}}$ varía lentamente en el espacio recíproco, las ondas

de densidad de espín aparecerán en valores de $\boldsymbol{q}$ para los cuales $Re(X_{\boldsymbol{q}})$ sea máxima, siempre y cuando el criterio (36) se cumpla. Por inspección del cociente de la ecuación (34), puede verse que transiciones entre estados alejados del nivel de Fermi aportan poco a $Re(X_q)$, y que la misma recibe contribuciones importantes del nesting de la superficie de Fermi (estados con $\epsilon_{\boldsymbol{k}} \approx \epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}$), que a su vez se relaciona con la parte imaginaria de la función de Lindhard. En el límite estático, viene dada por [95, 96]:

$$\lim_{\omega->0} \frac{Im(X_{\boldsymbol{q}})}{\omega} = \sum_{\boldsymbol{k}} \delta(\epsilon_f - \epsilon_{\boldsymbol{k}})\delta(\epsilon_f - \epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}) \tag{37}$$

El segundo miembro de la ecuación (37) es una medida directa del nesting de la superficie de Fermi y se lo suele llamar función de nesting. Sin embargo, es importante aclarar que nesting en la superficie de Fermi no implica la existencia de fases SDW o CDW, una asociación que se halla con frecuencia en la literatura. Las ondas de densidad de carga en los dicalcogenuros del grupo 5 son un excelente ejemplo de esto. Históricamente se atribuye la existencia de estas CDW al nesting de la superficie de Fermi. Sin embargo, ha sido demostrado para el caso del 2H-$NbSe_2$ y del 2H-$TaSe_2$, dos sistemas prototípicos con CDW, mediante experimentos de fotoemisión (ARPES) y cálculos *ab initio*, que el vector de onda de la CDW $\boldsymbol{q}_{CDW}$, es distinto al vector de nesting $\boldsymbol{q}_0$, indicando que el modelo de nesting no puede dar cuenta de las ondas de densidad de carga en estos materiales [95, 96]. En la figura 60 se muestran las partes real e imaginaria de la función de Lindhard correspondiente al 2H-$NbSe_2$ en el plano $z = 0$ de la primera zona de Brillouin, extraídas de la Ref. [95]. Puede verse que los máximos de la parte imaginaria, ubicados en $\boldsymbol{q}_0 = \pm(1/3, 1/3, 0)$, no coinciden con el vector de onda de la CDW, $\boldsymbol{q}_{CDW} = (1/3, 0, 0)$, señalado en en la parte real de $X_{\boldsymbol{q}}$. Se ha propuesto que esta discrepancia se relaciona con una intensificación del acople electrón-fonón en $\boldsymbol{q}_{CDW}$ y contribuciones a $Re(X_{\boldsymbol{q}})$ de estados electrónicos alejados de la superficie de Fermi [95, 96]. Este es un problema abierto, pero el consenso es que el origen de las CDW no es de origen puramente electrónico [97]. En cualquier caso, lo que influye en la aparición de CDW o SDW no es, en forma directa, el nesting de la superficie de Fermi. La magnitud relevante es $Re(X_{\boldsymbol{q}})$.

En la figura 61 se muestra la función $Re(X_q)$, calculada para la tricapa de 1H-NbS_2, en toda la primera zona de Brillouin. Se tuvieron en cuenta solo las bandas que cruzan el nivel de Fermi. Al igual que con la superficie de

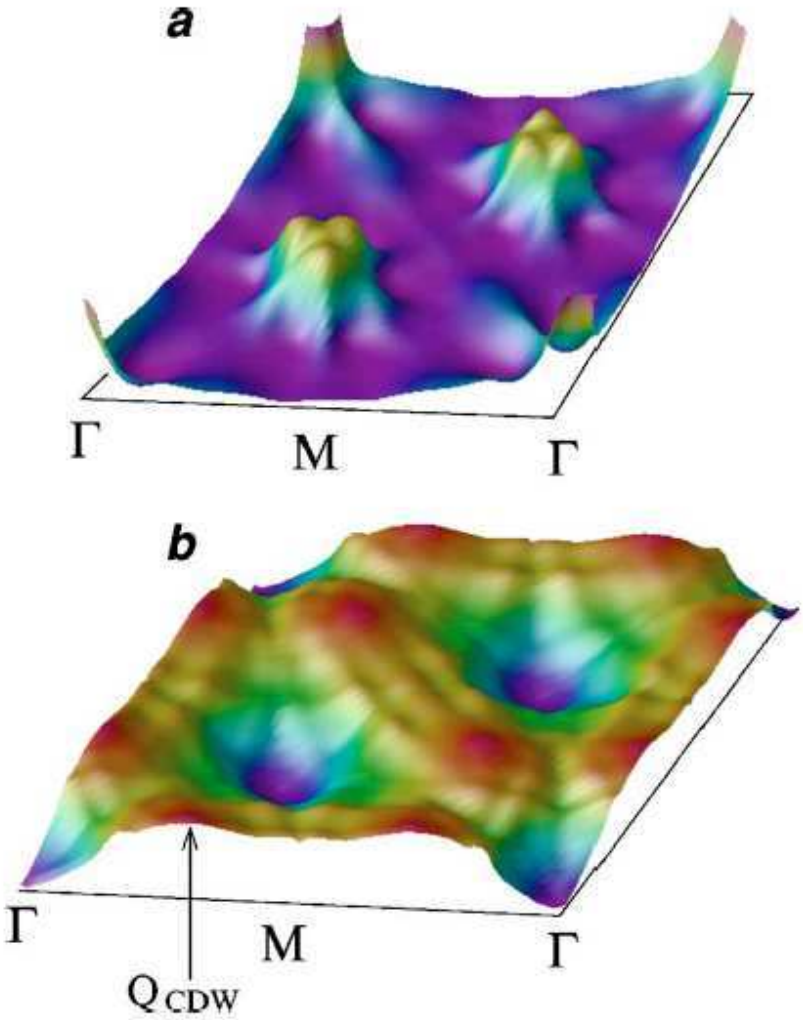

Figura 60. Partes **a)** imaginaria y **b)** real de la susceptibilidad no interactuante del 2H-$NbSe_2$ en el plano $z = 0$ de la primera zona de Brillouin. La flecha el vector de onda $\boldsymbol{q}_{CDW}$ correspondiente a la CDW que se observa en este material. Figuras extraídas de la Ref. [95].

Fermi, el resultado es muy similar al que se obtiene para las tricapas de 1H-$NbSe_2$ y, si se desprecia el efecto espín órbita, también es similar a lo que se obtiene para el 1H-TaS_2 [91]. La susceptibilidad tiene varios máximos locales en distintos vectores q, pero el valor más alto de esta función se encuentra en $q_0 = (0{,}2, 0)4\pi/\sqrt{3}a$.

La longitud de onda obtenida a partir de un ajuste por cuadrados mínimos de los datos de la figura 54 para el caso con $N = 20$ (solo las 12 filas centrales) es $\lambda = 13{,}88$Å. La longitud de onda correspondiente a q_0 es $\lambda = 14{,}46$Å, lo cual esta muy cerca (dentro del 4 %). Además, la dirección de la perturbación es exactamente la dirección de q_0, perpendicular al borde de la cinta y paralela al vector de la red recíproca b_1 (ver figura 52). En la figura 62 mostramos la parte real de X_q y la función de nesting en la dirección ΓM. Aparte del

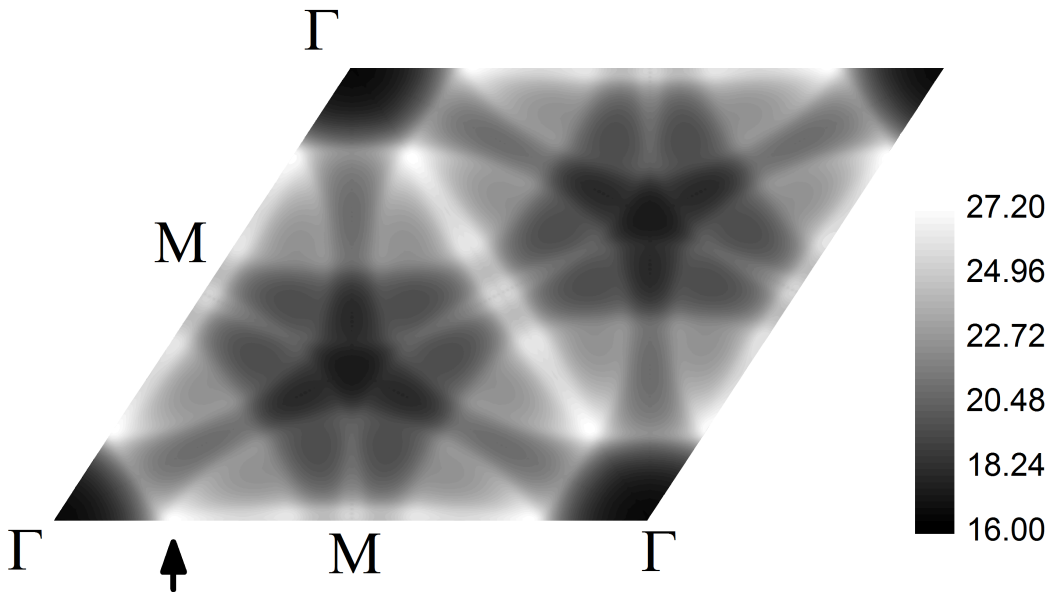

Figura 61. Parte real de la susceptibilidad no interactuante de la tricapa de 1H-NbS_2 en la primera zona de Brillouin. Más claro es más alto. La flecha señala el máximo absoluto, que se encuentra en la dirección ΓM.

máximo en la parte real, también hay un pico en la función de nesting en q_0. La introducción del efecto espín órbita en el cálculo provoca una separación de este pico debido al desdoblamiento que aparece en la banda semillena, pero las características principales de la parte real no se ven afectadas y q_0 permanece en el mismo lugar. Incluir bandas adicionales en el cálculo de X_q tampoco introduce cambios significativos. Esta información demuestra que el patrón que se observa en los momentos magnéticos de las nanocintas (figura 54) corresponde a una SDW causada por nesting en la superficie de Fermi de la tricapa. La otra posibilidad que existe para la formación de SDW involucra el acople electrón-fonón y la aparición de PLD y, como se mostró anteriormente, los criterios relevantes son más complicados que el de la ecuación (36). En nuestro caso, que la SDW se observe en nanocintas no relajadas indica que el fenómeno no es dependiente de una PLD. Las variaciones en las distancias inter atómicas que aparecen al relajar la estructura (figura 59) son una consecuencia de la SDW y no una parte integral del mecanismo que da lugar a la misma. Considerando además el buen acuerdo entre las longitudes de onda calculadas a partir de $\boldsymbol{q}_0$ y de los momentos magnéticos, el modelo propuesto explica satisfactoriamente el fenómeno y no es necesario apelar a un escenario más complejo.

Se realizó una estimación de la energía del estado SDW a partir de la nanocinta relajada con $N = 12$. La energía de magnetización es la diferencia entre las energías que se obtienen de cálculos con y sin polarización de espín.

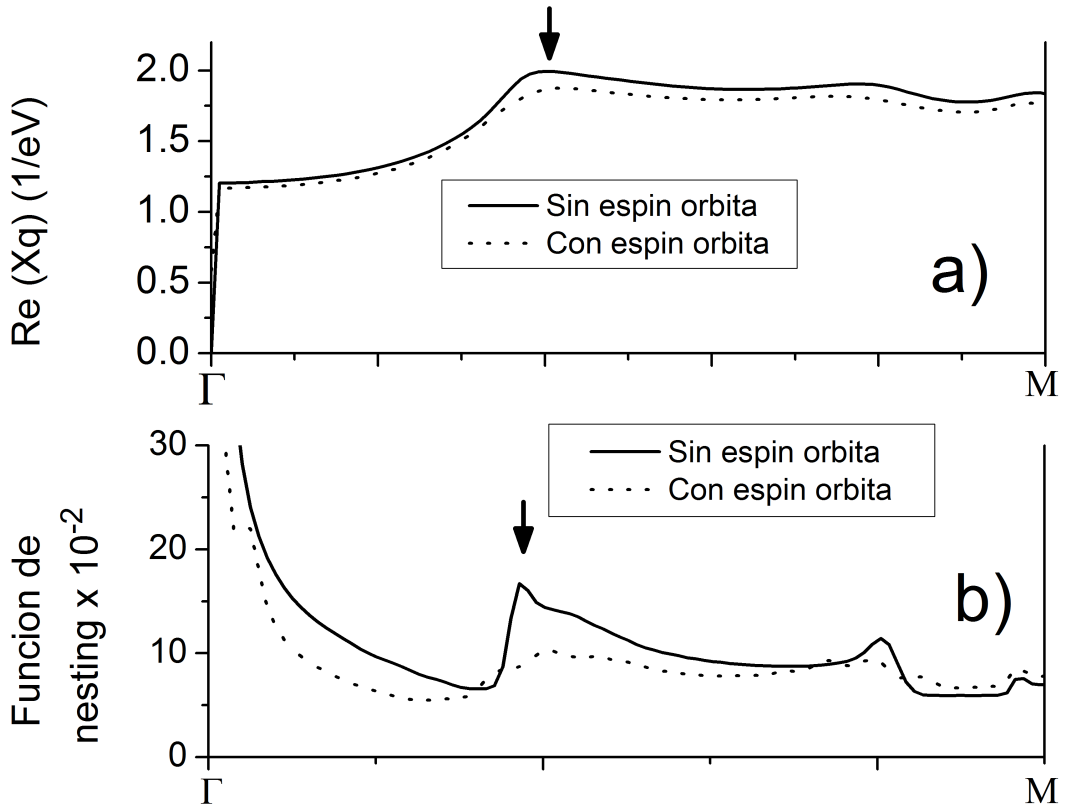

Figura 62. **a)** Parte real de la susceptibilidad no interactuante X_q y **b)** función de nesting de la tricapa de 1H-NbS_2 a lo largo de la dirección ΓM. Las flechas señalan los máximos correspondientes a la SDW de las nanocintas.

En este caso, también es deseable separar las contribuciones provenientes de la SDW en sí y la magnetización espontánea de los bordes. Para hacer esto, calculamos la energía de la nanocinta en una configuración de momentos magnéticos fijos donde solamente a los átomos de los bordes se les permite tener magnetización no nula. Restando la energía de este estado a la de la nanocinta con SDW, obtenemos una buena aproximación a la energía de la SDW sin la contribución de los átomos de los bordes. Estimada de esta forma, la energía de la SDW es aproximadamente 10 meV/Nb.

5.4. Rol de los bordes y la interacción de intercambio

Aunque la parte real de $X_{\boldsymbol{q}}$ para la tricapa de 1H-NbS_2 tiene varios máximos locales en la primera zona de Brillouin, no se observa una SDW en esta tricapa. Esto significa que la interacción de intercambio $V_{\boldsymbol{q}}$ no es lo suficientemente grande como para satisfacer la ecuación (36). Sin embargo, si existen SDW en las nanocintas. La razón es la presencia de los bordes. Al igual que en el caso del 1H-MoS_2, mencionado en los capítulos 2 y 3, los bordes de las nano-

cintas de 1H-NbS_2 se magnetizan debido a la ruptura de ligaduras. Es este magnetismo de borde el cual provee la perturbación necesaria para activar el estado SDW. Para confirmar esto realizamos cálculos en cintas con los bordes pasivados con hidrógeno (no mostrado). De forma similar a lo que ocurre con las nanocintas de 1H-MoS_2 [34], pasivar todas las ligaduras con hidrógeno anula el magnetismo en los bordes y, en el caso del 1H-NbS_2, la SDW también. Además, resaltamos que es la perturbación magnética, y no el borde en sí, lo que es importante. Para ilustrar este punto, mostramos en la figura 63 los momentos magnéticos de los átomos individuales de Nb a lo ancho de una tricapa de 1H-NbS_2 con una linea de defectos sustitucionales de fósforo por azufre, que tiene un electrón menos. Esta estructura es análoga a la nanocinta zig-zag con $N = 12$, con las líneas de defectos de fósforo actuando como bordes. Estos defectos crean agujeros en los átomos de Nb vecinos, proveyendo la perturbación magnética necesaria para activar la SDW. Las características de la SDW en este sistema son algo distintas de la que aparece en las nanocintas debido a la presencia de condiciones periódicas de contorno adicionales y el dopaje con agujeros. Además, pueden generarse patrones magnéticos 2D en tricapas con impurezas puntuales. A modo de ejemplo se muestra en la figura 64 la magnetización de una tricapa de 1H-NbS_2 con un defecto sustitucional de fósforo por azufre en una celda de tamaño 4x4.

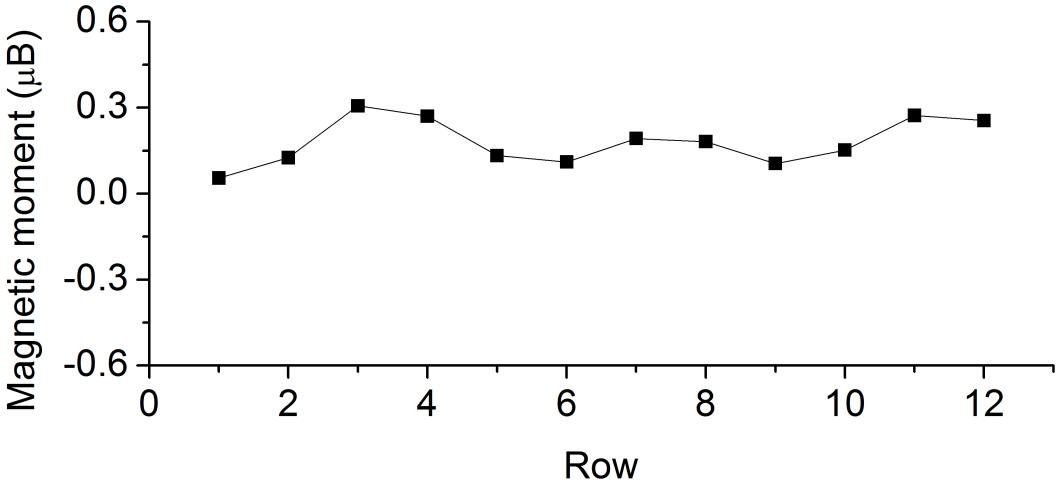

Figura 63. Momentos magnéticos de átomos individuales de Nb a lo ancho de una tricapa de 1H-NbS_2 con una fila de defectos sustitucionales de fósforo por azufre. Las líneas de fósforos están separadas por 12 filas de unidades fórmula de NbS_2 ordinarias.

Aún con bordes u otras perturbaciones, el estado SDW no será estable si $V_{\boldsymbol{q}}$ no es lo suficientemente grande. Para ilustrar esto estudiamos los momentos magnéticos de la nanocinta zig-zag de 1H-TaS_2 con $N = 20$. Es bien sabido que la interacción de intercambio en metales tipo 4d (tales como el Nb) es más fuerte que en los metales 5d (tales como el Ta). Esto tiene que ver con

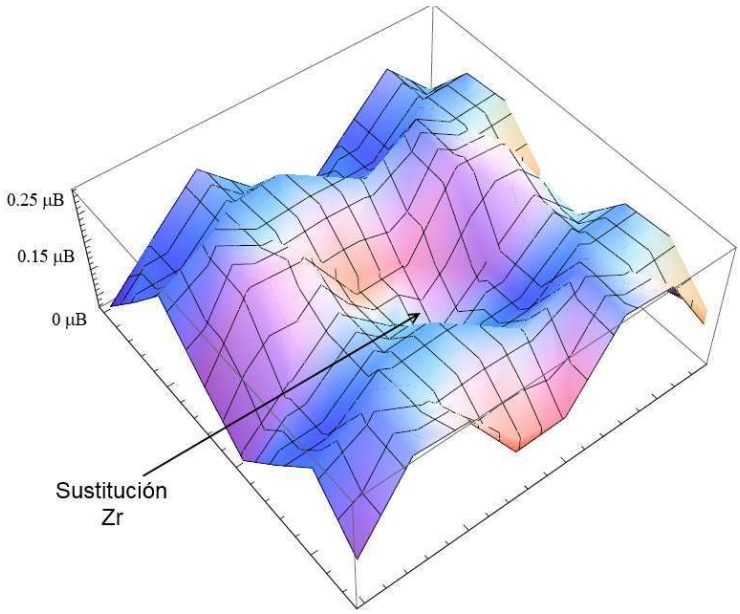

Figura 64. Magnetización de una triacapa de 1H-NbS_2, celda de 4x4, con una sustitución de Zr por Nb. Se observa un patrón 2D similar a las SDW que aparecen en las nanocintas del mismo compuesto.

la mayor localización de los orbitales 4d respecto de los 5d. En la figura 65a mostramos las densidades de estados de la tricapa de 1H-NbS_2 y 1H-TaS_2. Puede verse que la banda semillena, cuyo origen es principalmente el orbital d_{z^2} del metal de transición, es más ancha en el 1H-TaS_2, como es de esperar. En la figura 65b se muestran los momentos magnéticos de los átomos de Ta en la nanocinta zig-zag de ancho 20. Si bien hay un patrón ondulatorio, la oscilación decae rápidamente hacia el centro de la cinta. Este es un caso donde V_q es demasiado pequeño para estabilizar la SDW, a pesar del momento magnético dado por los bordes. Hay que resaltar que los datos de la figura 65 corresponden a una cinta sin relajar, simplemente utilizada para mostrar la importancia de la interacción de intercambio en la aparición de fases SDW. La nanocinta físicamente real de 1H-TaS_2 probablemente se vea modificada por fuertes efectos de relajación y/o fases CDW. Además, ha sido demostrado que el efecto espín órbita no puede ser despreciado en este compuesto.

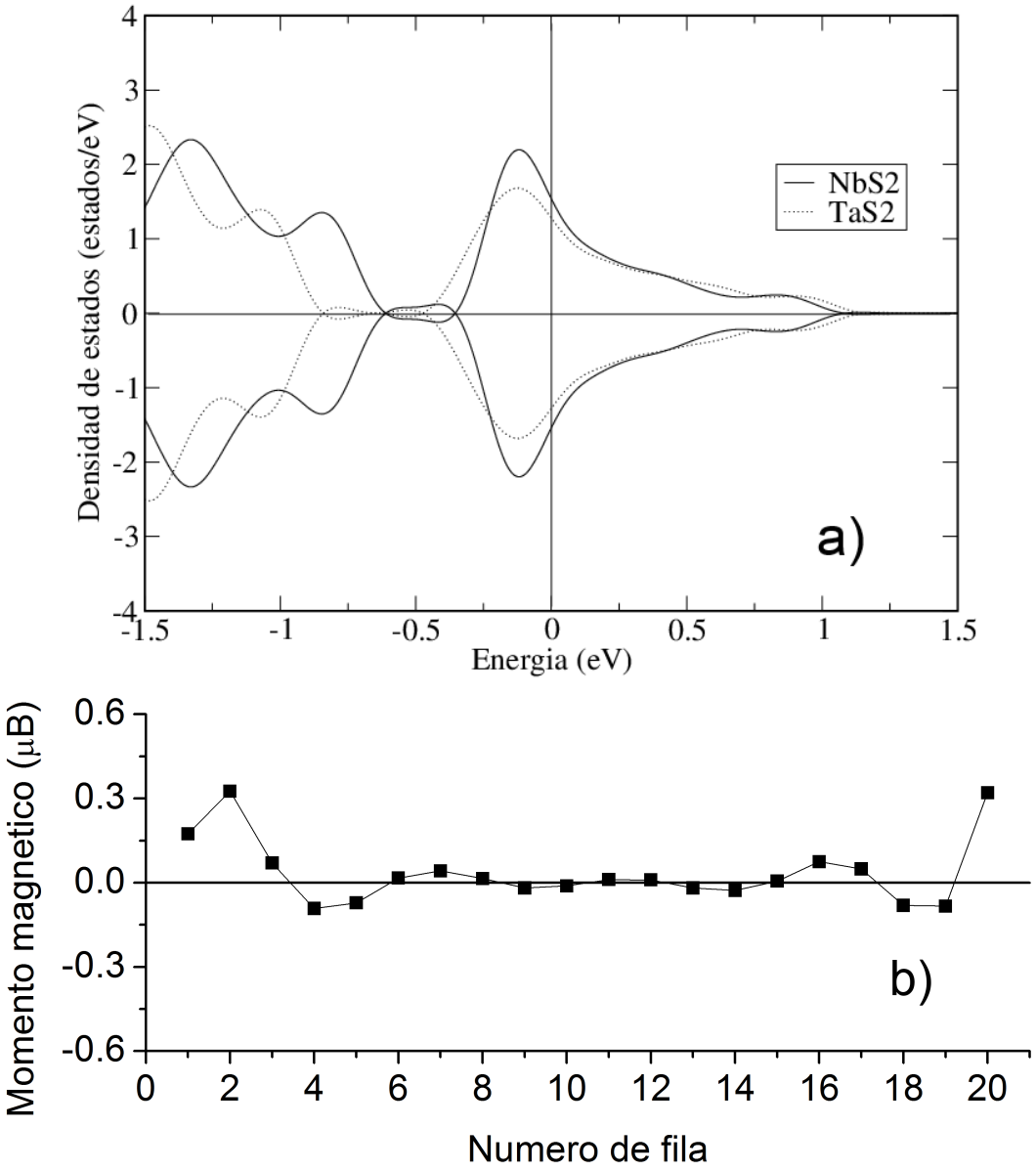

Figura 65. **a)** Densidad de estados de las tricapas de 1H-NbS_2 y 1H-TaS_2. El estado semilleno es más deslocalizado en el caso del Ta. **b)** Momentos magnéticos de los átomos individuales de Ta en la nanocinta zig-zag de 1H-TaS_2 con $N = 20$, sin relajar respecto de la tricapa.

5.5. Resumen

En este capítulo se mostró la existencia de un estado fundamental magnético en nanocintas zig-zag de 1H-NbS_2. Estos estados magnéticos consisten en SDW provenientes de la inestabilidad electrónica de la tricapa, como lo demuestra el análisis de la función de Lindhard. Las SDW, que no aparecen en la tricapa, son activadas por la magnetización espontanea de los bordes de las nanocintas. El efecto también puede provocarse introduciendo impurezas o defectos, la naturaleza exacta de la perturbación magnética no es importante. Además, la estabilización de la SDW requiere una interacción de intercambio lo suficientemente grande, lo cual no necesariamente ocurre en cualquier sistema aunque la susceptibilidad sea alta, tal como se ve en el caso del 1H-TaS_2.

Los resultados discutidos en este capítulo fueron publicados en los siguientes artículos: "Magnetic Order in NbS_2 Nanoribbons", F. Güller, V. Vildosola, A.M.Llois, IEEE Transactions on Magnetics **49**, 4538 - 4541 (2013); "Spin density waves in NbS_2 nanoribbons", F. Guller, V. Vildosola, A.M. Llois, articulo próximo a ser enviado para su publicación a Physical Review B.

Conclusiones

En esta tesis estudiamos propiedades electrónicas y magnéticas de estructuras 2D y 1D de dicalcogenuros de metales de transición por medio de cálculos *ab initio* DFT. Comenzamos por una descripción general de la estructura física y estados electrónicos de TMDC, comparando sus fases 3D, 2D (tricapas) y 1D (nanocintas). Posteriormente, se discutieron aspectos específicos de la estructura electrónica de nanocintas tipo zig-zag: los efectos de la polaridad, la transición de fase 1H-1T', gobernada por esta última, y el magnetismo de nanocintas metálicas.

En el capítulo 2 presentamos la estructura electrónica de las tricapas 1T y 1H de TMDC e hicimos un análisis usando un modelo tipo *tight binding* que describe la misma satisfactoriamente. Exploramos la estabilidad de ambos politipos e identificamos los factores que determinan el tipo de tricapa más favorable para un compuesto dado en función del llenado de las bandas d y de la transferencia de carga (ionicidad). Verificamos que el pasaje de la estructura de volumen a la tricapa aislada no produce grandes cambios en la estructura electrónica, pero puede producir algunos efectos interesantes, tales como el cambio de *band gap* indirecto a directo en el caso del 1H-MoS_2. En nanocintas 1D la presencia de los bordes da lugar a cambios en las propiedades electrónicas, tales como la metalización de los bordes zig-zag 1H, y efectos de relajación. Estos últimos son de mayor importancia cuanto más angosta es la nanocinta, siendo el caso más extremo el de las cintas de ancho $N = 1$, donde las posiciones atómicas y propiedades electrónicas cambian totalmente.

En el capítulo 3 estudiamos las características de nanocintas polares combinando un modelo analítico con resolución numérica. Nuestro estudio revela las diferencias y semejanzas con los efectos de polaridad en películas delgadas y superficies. De forma similar al caso 2D, la compensación electrónica de la polaridad provoca el surgimiento de estados de borde metálicos y cargas de borde asociadas. La diferencia de potencial que permanece entre los bordes de la cinta tiene un costo energético que puede reducirse por medio de otros mecanismos de compensación, tales como el mecanismo iónico. Las diferen-

cias están relacionadas con la menor dimensionalidad y la mayor importancia de la ruptura de ligaduras con respecto a las que ocurren en superficies. El potencial electrostático creado por un hilo cargado a una distancia d varía como $\ln(d)$, por lo que las diversas magnitudes relevantes (ΔV, $\delta\lambda$, etc.) evolucionan de manera no lineal, al contrario de lo que ocurre en sistemas 2D. Una consecuencia interesante es la divergencia del momento dipolar con el ancho, lo cual sugiere que es posible lograr momentos muy grandes en una estructura 1D.

La existencia de una contribución electrostática a la energía del sistema puede dar lugar a una transición de fase estructural y metal-aislante en nanocintas de algunos TMDC, como mostramos en el capítulo 4. La transición se da en TMDC con tricapas de tipo 1H, entre nanocintas tipo zig-zag 1H y 1T'. Esto se debe a la competencia entre dos contribuciones a la energía de formación: la contribución de polaridad, que favorece nanocintas no polares que pueden obtenerse en el caso 1T', y la contribución de las filas centrales (interiores) de la nanocinta, que favorecen la estructura 1H de las tricapas en su estado fundamental. Las propiedades electrónicas de ambos tipos de nanocinta son muy deferentes, y la posibilidad de sintetizarlas con la estructura ïncorrecta"da un nuevo grado de libertad para explorar posibles aplicaciones tecnológicas de estos materiales.

En el capítulo 5 exploramos la existencia de magnetización espontánea en nanocintas de TMDC y mostramos la presencia de una onda de densidad de espín como estado fundamental en nanocintas tipo zig-zag de 1H-NbS_2. Este estado no aparece en la tricapa infinita, y es activado por la magnetización espontánea de los bordes. La SDW puede activarse con cualquier otro tipo de perturbación magnética, tales como defectos e impurezas, y es dependiente de la intensidad de la interacción de intercambio. Como mostramos en el caso de nanocintas de 1H-TaS_2, la estabilización de la SDW requiere una interacción de intercambio suficientemente grande, lo cual no necesariamente ocurre en cualquier sistema aunque la susceptibilidad sea alta.

Creemos que los resultados presentados en esta tesis son una contribución significativa al conocimiento de dicalcogenuros de metales de transición. En particular, a la caracterización de sistemas de baja dimensionalidad asociados a estos compuestos, que presentan propiedades novedosas con potencial para múltiples aplicaciones tecnológicas.

Apéndice A

En este apéndice se dan los valores de diversos parámetros de entrada utilizados en esta tesis en los cálculos DFT. En particular, el tamaño de la base de funciones (RMAX y ENCUT), la grilla de puntos k y la separación entre réplicas periódicas en cálculos de sistemas 2D y 1D son de especial importancia para la convergencia de los resultados. En todos los cálculos realizados con WIEN2k las integrales en el espacio recíproco se realizaron con el llamado método de los tetraedros [98]. En el código VASP, el método de Methfessel-Paxton de orden dos con el parámetro de *smearing* SIGMA igual a 0.18, en conjunto con el algoritmo RMM-DIIS (ALGO = fast) para el ciclo de autoconsistencia. En la tabla IV se especifican los orbitales considerados de valencia para cada especie atómica. Todas las cargas atómicas se calcularon de acuerdo al método de Bader [43, 44].

Especie atómica	Configuración electrónica de valencia
O	$2s^2 2p^4$
S	$3s^2 3p^4$
Se	$4s^2 4p^4$
Mg	$3s^2$
Mo	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$
Nb	$4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$
Zr	$4s^2 4p^6 4d^3 5s^1$
Ta	$5p^6 5d^3 6s^2$
Ti	$3p^6 3d^3 4s^1$
V	$3p^6 3d^4 4s^1$

Tabla IV. Orbitales atómicos tomados como de valencia para las especies atómicas consideradas en esta tesis.

Tricapas 2D con WIEN2k

En cálculos para tricapas 2D usando el código WIEN2k se utilizo RKMAX = 8 con una grilla de puntos k de 23x23x1 en la celda primitiva. La última división corresponde a la dirección perpendicular a la tricapa, considerada no periódica. La separación entre réplicas periódicas en dicha dirección es de 10 Å. Se tomaron valores de LMAX y GMAX de 10 y 14, respectivamente, y radios de *muffin tin* de 1.8 bohr para el S y Se, y 2.0 bohr para los metales de transición. Se realizaron iteraciones autoconsistentes hasta que la diferencia en la energía total entre iteraciones sucesivas, fuera de 10^{-4} Ry y la diferencia en carga de 10^{-4}e [41]. En las relajaciones de las posiciones atómicas, las fuerzas se minimizaron hasta ser menores a 1 mRy/bohr.

Tricapas 2D con VASP

En el caso del código VASP se utilizo ENCUT = 450, también con una grilla de puntos k de 23x23x1, en la celda primitiva, y una separación entre tricapas de 10 Å. Para el cálculo de la susceptibilidad no interactuante y la superficie de Fermi en el capítulo 5 fue necesaria una grilla mucho más densa, de 200x200x1 puntos. Las iteraciones autoconsistentes se llevaron a cabo hasta que la diferencia en la energía total entre iteraciones sucesivas, fuera de 10^{-4} eV. En las relajaciones de las posiciones atómicas, las fuerzas se minimizaron hasta ser menores a 0.02 eV/Å.

Nanocintas 1D con VASP

En cálculos de nanocintas 1D con el código VASP la grilla de puntos k empleada es de 36x1x1 (celda primitiva), donde la primera división es a lo largo del eje de la cinta. La celda unitaria fue tomada rectangular. Se realizaron iteraciones autoconsistentes hasta que la diferencia en la energía total entre iteraciones sucesivas, fuera de 10^{-6} eV. En las relajaciones de las posiciones atómicas, las fuerzas se minimizaron hasta ser menores a 0.01 eV/Å. Los valores de ENCUT y las separaciones entre réplicas periódicas fueron variables, dependiendo de la información que se deseara extraer del cálculo. Los resultados mostrados en el capítulo 3 se obtuvieron usando valores de ENCUT de 400 y 1000 para las nanocintas de MgO y 1H-MoS_2, respectivamente. El valor

de 1000 es excesivamente alto para la gran mayoría de los cálculos, pero en este caso fue necesario para obtener valores correctos de las cargas de borde $\delta\lambda$. Se usaron superceldas de tamaño fijo con secciones transversales de 70 Å por 36 Å, lo cual deja por lo menos 30 Å de separación entre réplicas periódicas en ambas direcciones. Mayor separación cuanto menor sea el ancho de la nanocinta. En el capítulo 4 se tomó ENCUT = 300 y una separación de 10 Å solamente, y en el capítulo 5, ENCUT = 550 y 20 Å de separación para asegurar la convergencia de los momentos magnéticos. Dicha separación fue aumentada a 30 Å para estimar la energía de la SDW en la nanocinta de ancho 12.

Apéndice B

En este apéndice analizamos el potencial electrostático de una distribución de carga cuasi unidimensional que se repite periódicamente en una red 2D. La densidad de carga 1D representa una nanocinta, y sus repeticiones en la red las réplicas periódicas que se tienen en un cálculo de estructura electrónica en la aproximación de la supercelda. A continuación estudiamos la convergencia del potencial electrostático total y su dependencia asintótica con las dimensiones de la supercelda, empleando las técnicas utilizadas para evaluar potenciales de redes periódicas de moléculas y superficies, que han sido estudiados en la literatura [73, 74, 76]. Este cálculo pone de manifiesto la importancia de las interacciones entre réplicas periódicas, que son de alcance especialmente largo cuando la distribución de carga tiene momento dipolar.

En el caso más general, dada una densidad de carga tridimensional $\rho(\boldsymbol{r})$, el potencial electrostático asociado es:

$$V(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\rho(\acute{\boldsymbol{r}})}{|\boldsymbol{r} - \acute{\boldsymbol{r}}|}\, d\acute{\boldsymbol{r}} \tag{A1}$$

donde $\boldsymbol{r} = (x, y, z)$. Si la densidad ρ además se repite periódicamente, el potencial total de la red es:

$$V_{tot}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{u}} V(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}) \tag{A2}$$

donde $\boldsymbol{u}$ es un vector de la red de Bravais y la suma es sobre las infinitas réplicas periódicas. El problema de la convergencia de esta serie ha sido estudiado en la literatura y, dependiendo de los términos presentes en el desarrollo multipolar de ρ, existen varios escenarios posibles [99]. Si el término de menor

orden es el monopolar (carga neta no nula), entonces la sumatoria (A2) es divergente. En caso de haber momento dipolar y/o cuadupolar, la serie converge condicionalmente y el resultado depende del orden de suma. Para términos de orden superior, la convergencia es absoluta. A continuación analizamos el caso en que ρ es una densidad neutra, pero con momento dipolar, próxima al centro de una celda rectangular, tomado como origen de coordenadas, de dimensiones $L_{1,2,3}$ en las coordenadas cartesianas x, y, z respectivamente. x e y son direcciones de vacío, en las cuales ρ esta separada de sus réplicas periódicas por las distancias $L_{1,2}$. En la dirección z, consideraremos que ρ es periódica (período L_3), representativa de una nanocinta con su eje en esta coordenada.

Primero, evaluamos el potencial de ρ sin sus réplicas, escribiéndola como suma de dos contribuciones: ρ_{av}, que es constante en z, y ρ_p, que cumple la condición $\int_{-L_3/2}^{L_3/2} \rho_p \, d\acute{z} = 0 \;\; \forall(\acute{x}, \acute{y})$. El potencial correspondiente a ρ_p puede escribirse en el espacio de Fourier en la dirección z como:

$$V_p(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\rho_p(\boldsymbol{\acute{r}})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\acute{r}}|} \, d\boldsymbol{\acute{r}} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n(xy) \, e^{\frac{2\pi i n z}{L_3}} \tag{A3}$$

donde C_n son los coeficientes de desarrollo de Fourier. Los mismos son:

$$C_n = \frac{1}{L_3} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_p(\boldsymbol{\acute{r}}) \int_{-L_3/2}^{L_3/2} \frac{e^{\frac{-2\pi i n z}{L_3}}}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\acute{r}}|} \, d\boldsymbol{\acute{r}} \, dz \tag{A4}$$

La integral en z es un resultado conocido, identificado con el n-esimo coeficiente de Fourier del potencial electrostático de una cadena lineal de cargas puntuales [100]. C_n se puede escribir entonces como:

$$C_n = \frac{1}{L_3} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_p(\boldsymbol{\acute{r}}) \, [2 \, K_0(|\boldsymbol{b}| 2\pi n / L_3) \, e^{\frac{-2\pi i n \acute{z}}{L_3}}] \, d\boldsymbol{\acute{r}} \tag{A5}$$

donde K_0 es la función de Bessel modificada de segunda especie y $\boldsymbol{b} = (x - \acute{x}, y - \acute{y})$. Desarrollando también ρ_p en el espacio de Fourier, se tiene:

$$C_n = \frac{1}{L_3} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{-L_3/2}^{L_3/2} \acute{\rho}_p(\acute{x}, \acute{y}, 2\pi m/L_3) \, [2\, K_0(|\boldsymbol{b}| 2\pi n/L_3)\, e^{\frac{-2\pi i (n-m)\acute{z}}{L_3}}] \, d\acute{x}\acute{y} \, d\acute{z} \tag{A6}$$

donde $\acute{\rho}_p$ son los coeficientes de Fourier de ρ. La integral en $\acute{z}$ es no nula solamente cuando $m = n$, con lo que se obtiene:

$$C_n = \int_{-\infty}^{\infty} \acute{\rho}_p(\acute{x}, \acute{y}, 2\pi m/L_3) \, 2\, K_0(|\boldsymbol{b}| 2\pi n/L_3) \, d\acute{x}\acute{y} \tag{A7}$$

Recordando que, por construcción, $\acute{\rho}_p(n = 0) = \int_{-L_3/2}^{L_3/2} \rho_p \, d\acute{z} = 0$ con lo que también se tiene $C_0 = 0$. La dependencia asintótica de K_0 para grandes valores de la coordenada es $K_0(x) \to \sqrt{\frac{\pi}{2x}}\, e^{-x}$. Por lo tanto, C_n decae más rápidamente que la función exponencial, y más rápido cuanto mayor es el valor de n. Debido a esto el potencial electrostático generado por ρ_p a distancias $L_{1,2}$, supuestas lo suficientemente grandes como para separar las réplicas periódicas de ρ, será muy pequeño y puede despreciarse en el cálculo del potencial V_{tot}.

Analizamos ahora el potencial que surge de la contribución $\rho_{av}(\acute{x}\acute{y})$, incluyendo las réplicas periódicas, que se escribe como:

$$V_{av}(\boldsymbol{r}_1) = -\int_{-\infty}^{\infty} \int_{cell} \sum_{n_1, n_2} \frac{\rho_{av}(\boldsymbol{r}_1)}{|\boldsymbol{r} - \acute{\boldsymbol{r}} - n_1\, \boldsymbol{a}_1 - n_2\, \boldsymbol{a}_2|} \, d\acute{\boldsymbol{r}}_1 \, d\acute{z} \tag{A8}$$

donde $\boldsymbol{r}_1 = (x, y)$ y $\boldsymbol{a}_{1,2}$ son los vectores de la red de Bravais bidimensional. Los índices $n_{1,2}$ recorren toda la red. La integral en $\acute{\boldsymbol{r}}_1$ es dentro de la celda unitaria que contiene al origen de coordenadas. La sumatoria no es más que una suma de Ewald en dos dimensiones (V_{E-2D}), cuyo resultado es conocido

[101]. Los coeficientes de Fourier correspondientes son:

$$\acute{V}_{E-2D}(m_{1,2}, z) = \frac{2\pi\, e^{|\boldsymbol{k}||z-\acute{z}|}}{L_1\, L_2\, |\boldsymbol{k}|} e^{-i\boldsymbol{k}.\acute{\boldsymbol{r}}_1} \tag{A9}$$

donde $\boldsymbol{k} = 2\pi(m_1/L1, m_2/L_2)$. $m_{1,2}$ recorren todas las componentes del desarrollo. Si se sustituye la serie de Fourier para V_{E_2D} en la ecuación (A8), la integral en $\acute{z}$ puede realizarse analíticamente. V_{av} queda escrito como:

$$V_{av}(\boldsymbol{r}_1) = \int_{cell} \sum_{m_1,m_2} \frac{4\pi\rho_{av}(\boldsymbol{r}_1)}{L_1\, L_2 |\boldsymbol{k}|^2} e^{-i\boldsymbol{k}.(\acute{\boldsymbol{r}}_1-\boldsymbol{r}_1)}\, d\acute{\boldsymbol{r}}_1 \tag{A10}$$

Notamos que, consistentemente con la simetría de traslación del sistema, V_{av} no depende de z. La sumatoria en V_{av} tiene la misma forma funcional que una suma de Ewald en tres dimensiones, cambiando $\boldsymbol{r}$ por $\boldsymbol{r}_1$. La misma puede separarse en dos partes, una contribución de corto alcance en el espacio real, y una contribución de largo alcance en el espacio de Fourier:

$$\begin{aligned} V_{av}(\boldsymbol{r}_1) &= V_L + V_S \\ V_L &= \int_{cell} \sum_{n_1,n_2} \frac{\rho_{av}(\boldsymbol{r}_1)}{|\boldsymbol{r}_1| - \acute{\boldsymbol{r}}_1} erfc(\frac{\boldsymbol{r}_1 - \acute{\boldsymbol{r}}_1}{2\sqrt{\eta}})\, d\acute{\boldsymbol{r}}_1 \\ V_S &= \int_{cell} \sum_{m_1,m_2} \frac{4\pi\rho_{av}(\boldsymbol{r}_1)}{L_1 L_2 |\boldsymbol{k}|^2} e^{-i\boldsymbol{k}.(\acute{\boldsymbol{r}}_1-\boldsymbol{r}_1)-\eta|\boldsymbol{k}|^2}\, d\acute{\boldsymbol{r}}_1 \end{aligned} \tag{A11}$$

donde η es un parámetro que determina el alcance de los términos en el espacio real y $erfc$ la función error complementaria. Típicamente se eligen valores que optimicen el cálculo numérico de las series. Ambas sumatorias convergen absolutamente, por lo que en principio V_{av} esta totalmente determinado. Sin embargo, el término con $m_1 = m_2 = 0$ debe ser evaluado con especial cuidado. Al comienzo de este apéndice se mencionó que, en algunos casos, el potencial electrostático converge solo condicionalmente y es necesario dar el orden de suma. De la forma en que queda escrito en la ecuación (A11), toda posible indeterminación viene dada por el valor del término con $m_1 = m_2 = 0$, que llamamos $V_0(\boldsymbol{r}_1)$. Para calcularlo, tomamos el límite bidimensional $\boldsymbol{k} \to 0$ del sumando en $\boldsymbol{k}$ en V_{av}, haciendo un desarrollo en serie de las exponenciales

alrededor de $|\boldsymbol{k}| = 0$. Este nuevo desarrollo nos permite identificar las contribuciones que dependen de la manera de tomar este límite. En el caso de una red cuadrada ($L_1 = L_2$), es razonable suponer que no hay componentes privilegiadas en el desarrollo de Fourier, por lo que cualquier manera de aproximarse a $\boldsymbol{k} = 0$ tendría igual peso. Tomamos entonces el límite en $\boldsymbol{k}$ escribiendo $\boldsymbol{k} = |\boldsymbol{k}|\hat{\boldsymbol{k}} = |\boldsymbol{k}|(cos(\theta), sen(\theta))$ y promediando sobre todos los $\hat{\boldsymbol{k}}$ posibles:

$$\lim_{\boldsymbol{k}\to 0} \mapsto \lim_{\boldsymbol{k}\to 0} \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\theta \tag{A12}$$

Esta forma de tomar el límite es equivalente a evaluar la suma en $\boldsymbol{k}$ en dominios circulares que se expanden a partir del origen de coordenadas, de forma similar a lo realizado en la Ref. [73] para el caso molecular en redes cúbicas. El desarrollo de V_0 es:

$$V_0(\boldsymbol{r}_1) = \frac{4\pi\rho_{av}}{L_1 L_2|\boldsymbol{k}|}\left(1 - i|\boldsymbol{k}|(\hat{\boldsymbol{k}}.(\boldsymbol{r}_1 - \acute{\boldsymbol{r}}_1)) - \eta|\boldsymbol{k}|^2 - \frac{|\boldsymbol{k}|^2}{2}(\hat{\boldsymbol{k}}.(\boldsymbol{r}_1 - \acute{\boldsymbol{r}}_1))^2 + O(|\boldsymbol{k}|^3)\right) \tag{A13}$$

donde se han omitido las integrales en θ y $\acute{\boldsymbol{r}}_1$ y el límite $|\boldsymbol{k}| \to 0$. Realizando dichas integrales se obtiene:

$$V_0(\boldsymbol{r}_1) = \frac{4\pi\rho_{av}}{L_1 L_2}\left([\frac{1}{|\boldsymbol{k}|^2} - \eta - \frac{|\boldsymbol{r}|^2}{2}]Q + \frac{\boldsymbol{r}.\boldsymbol{m}}{2} + \int |\acute{\boldsymbol{r}}_1|^2 \rho_{av}\, d\acute{\boldsymbol{r}}_1 + O(|\boldsymbol{k}|)\right) \tag{A14}$$

donde Q y $\boldsymbol{m}$ son los momentos monopolar y dipolar de ρ_{av} respectivamente. V_0 contiene dos términos proporcionales a Q, uno divergente en el límite $|\boldsymbol{k}| \to 0$, constante en $\boldsymbol{r}_1$ y uno proporcional a $|\boldsymbol{r}_1|^2$, consistente con lo observado en la Ref. [99]. En nuestro caso, ρ es neutra por construcción y por lo tanto $Q = 0$. El siguiente término es proporcional a $\boldsymbol{m}$ y, no siendo constante en la celda, tiene un campo eléctrico asociado que produce interacciones entre las réplicas periódicas. El tercer término es una constante relacionada con el momento cuadrupolar de ρ_{av}. Los términos $O(|\boldsymbol{k}|)$ son cero en el límite

$|\boldsymbol{k}| \to 0$. La energía asociada a la parte proporcional a $\boldsymbol{m}$ es:

$$E_{dip} = \int \frac{2\pi\, \boldsymbol{r}_1.\boldsymbol{m}\, \rho_{av}}{L_1 L_2}\, d\boldsymbol{r}_1 = \frac{2\pi |\boldsymbol{m}|^2}{L_1 L_2} \tag{A15}$$

Bibliografía

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).

[2] A.K.Geim y K.S. Novoselov, Nature Materials **6**, 183 (2007).

[3] M. Hentshel y F. Guinea, PRB **76**, 115407 (2007).

[4] K. Sengupta y G Baskaran, PRB 77, 045417 (2008).

[5] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, y A. K. Geim, PNAS **102**, 10451 (2005).

[6] *Graphene is not alone*, Nature Nanotechnology **7**, 683 (2012).

[7] A. R. Botello-Mendez, M. T. Martinez-Martinez, F. Lopez-Urias, M. Terrones, y H. Terrones, Chem. Phys. Lett. **448**, 258 (2007).

[8] A. R. Botello-Mendez, F. Lopez-Urias, M. Terrones, y H. Terrones, Nano Lett. **8**, 1562 (2008).

[9] M. Topsakal, S. Cahangirov, E. Bekaroglu, y S. Ciraci, PRB **80**, 235119 (2009).

[10] Y. Wang, B. Wang, Q. Zhang, D. Shi, S. Yunoki, F. Kong, y N. Xu, Solid State Comm. **152**, 534 (2012).

[11] W. Wu, R. Lu, Z. Zhang, y W. Guo, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 4787 (2011).

[12] Q. Tang, F. Li, Z. Zhou, y Z. Chen, J. Phys. Chem. C **115**, 11983 (2011).

[13] M.V. Bollinger, J.V. Lauritsen, K.W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, y F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **87**, 196803 (2001)

[14] H. Pan y Y.W. Zhang, J. Mater. Chem. **22**, 7280 (2012).

[15] C. Ataca, H. Sahin, E. Akturk y S. Ciraci, J. Phys. Chem. C **115**, 3934 (2011).

[16] H. Pan y Y.W. Zhang, J. Phys. Chem. C **116**, 11752 (2012).

[17] R. Shidpour y M. Manteghian, Chem. Phys. **360**, 97 (2009).

[18] E. Erdogan, I.H. Popov, A.N. Enyashin y G. Seifert, Eur. Phys. J. B **85**, 33 (2012).

[19] K. Dolui, C.D. Pemmaraju y S. Sanvito, ACS Nano **6**, 4823 (2012).

[20] Y. Li, Z. Zhou , S. Zhang y Z. Chen, J. Am. Chem. Soc. **130**, 16739 (2008).

[21] J. A. Wilson y A. D. Yoffe, Adv. in Phys. **18**, 193 (1969).

[22] T. A. Pecoraro y R. R. Chianelli, J. Catal **67**, 430 (1981).

[23] P. D. Fleischauer, J. R. Lince, P. A. Bertry y R. Bauer, Langmuir **5**, 1009 (1989).

[24] B. Radisavlevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, y A. Kis, Nature Nanotech. **6**, 147 (2011).

[25] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Chim, G. Galli y F. Wang, Nano Lett. **10**, 1271 (2010).

[26] ML. Tsai, SH. Su, JK. Chang, DS. Tsai, CH. Chen, CI. Wu, LJ. Li, LJ. Chen yy JH. He, ACS Nano **8**, 8317 (2014).

[27] Z. Wu, D. Wang, Y. Wang, y A. Sun, Adv. Eng. Mater. **12**, 534 (2010).

[28] V. G. Tissen, M. R. Osorio, J. P. Brison, N. M. Nemes, M. García-Hernández, L. Cario, P. Rodière, S. Vieira, y H. Suderow, PRB **87**, 134502 (2013).

[29] J.A. Wilson , F.J. Di Salvo, y S. Mahajan, Adv. in Phys. **24**, 117 (1975).

[30] K. Rossnagel, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 213001 (2011).

[31] D. S. Inosov, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, A. A. Kordyuk, B. Büchner, R. Follath, H. Berger y S. V. Borisenko, New J. Phys. **10**, 125027 (2008).

[32] M. Naito y S. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan **51**, 219 (1982).

[33] M. Leroux, M. Le Tacon, M. Calandra, L. Cario, M-A. Méasson, P. Diener, E. Borrissenko, A. Bosak, y P. Rodiere, PRB **86**, 155125 (2012).

[34] A. R. Botello-Mendez, F. López-Urías, M. Terrones, y H.Terrones, Nanotechnol. **20**, 325703 (2009).

[35] C. Noguera, J. Phys.: Condens. Matter **12** R367 (2000).

[36] J. Goniakowski, F. Finocchi, y C. Noguera, Rep. Prog. Phys. **71** 016501 (2008).

[37] C. Noguera y J. Goniakowski, J. Phys.: Condens. Matter **20** 264001 (2008).

[38] *Electronic Structure Calculations for Solids y Molecules, Theory and Computational Methods*, J. Kohanoff, Cambridge University Press (2006).

[39] J.P Perdew, K. Burke, Y. Wang, PRB **54**, 16533 (1996).

[40] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, PRB **13**, 5188 (1976).

[41] *WIEN2k, An Agumented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka y J. Luitz, Technical Universitt, Wien, Austria, 2010.

[42] G. Kresse, J. Fruthmüller, PRB **54**, 11169 (1996).

[43] R. F. W. Bader, Chem. Rev. **91**, 983 (1991).

[44] G. Henkelman, A. Arnaldsson, y H. Jonsson, Comput. Mater. Sci. **36**, 354 (2006); W. Tang, E. Sanville, y G. Henkelman, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 084204 (2009).

[45] G. Kresse, D. Joubert, PRB **59**, 1758 (1999).

[46] *Towards a Non-Local Density Functional Description of Exchange y Correlation*, tesis doctoral por P.P. Rushton, University of Durham (2002). Disponible en línea: *http://etheses.dur.ac.uk/3746/*

[47] S. Sharma, T. Nautiyal, G. S. Singh, S. Auluck, P. Blaha y C. Ambrosch-Draxl, PRB **59** 14833 (1999).

[48] C. Ataca, H. Sahin y S. Ciraci, J. Phys. Chem. C **116**, 8983 (2012).

[49] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis, ACS Nano **5**, 9703 (2011).

[50] E. W. K. Koh, C. H. Chiu, Y. K. Lim, YW. Zhang, H. Pan, International Journal of Hydrogen Energy **37**, 14323 (2012).

[51] R. Hultgren, PR **40**, 891 (1932).

[52] G. Frenking y N. Fröhlich, Chem. Rev. **100**, 717 (2000).

[53] A. Ghafari, A. Boochani, C. Janowitz, y R. Manzke, PRB **84**, 125205 (2011).

[54] H. Jiang, J. Chem. Phys. **134**, 204705 (2011).

[55] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, CY. Chim, G. Galli, y Feng Wang, Nano Lett. **10**, 1271 (2010).

[56] N. Scheuschner, O. Ochedowski, AM. Kaulitz, R. Gillen, M. Schleberger, y J. Maultzsch, PRB **89**, 125406 (2014).

[57] M. Calandra, PRB **88**, 245428 (2013).

[58] D. E. Moncton, J. D. Axe y F. J. DiSalvo, PRL **34**, 734 (1975).

[59] A. Soumyanarayanan, M. M. Yee, Y. He, J. van Wezel, D. J. Rahn, K. Rossnagel, E. W. Hudson, M. R. Norman y J. E. Hoffman, PNAS **110**, 1623 (2013).

[60] M. Calandra, I. Mazin y F. Mauri **80**, 241108 (2009).

[61] Z. Wang, H. Li, Z. Liu, Z. Shi, J. Lu, K. Suenaga, S. K. Joung, T. Okazaki, Z. Gu, J. Zhou, Z. Gao, G. Li, S. Sanvito, E. Wang, y S. Iijima, J. Am. Chem. Soc **132**, 13840 (2010).

[62] H-J. Freund, G. Pacchioni, Chem. Soc. Rev. **37** 2224 (2008).

[63] N. Nilius, Surf. Sci. Rep **64** 595 (2009).

[64] F. P. Netzer, F. Allegretti, S. Surnev, J. Vac. Sci. Tech. B **28** 1 (2010).

[65] C. Noguera y J. Goniakowski, Chem. Rev. **113**, 4073 (2013).

[66] J. Goniakowski, C. Noguera, y L. Giordano, Phys. Rev. Lett. **93**, 215702 (2004).

[67] R. W. Nosker, P. Mark, y J. D. Levine Surf. Sci. **19** 291 (1970).

[68] P. W. Tasker, J. Phys. C **12** 4977 (1979).

[69] R. M. Martin, Phys. Rev. B **6** 4874 (1972).

[70] J. Goniakowski y C. Noguera, Phys. Rev. B **83**, 115413 (2011).

[71] *Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramowicz, y I.A Stegun, Dover Publications, Inc.: New York, 1970.

[72] J. Goniakowski, C. Noguera, y L. Giordano. PRL **98**, 205701 (2007).

[73] G. Makov y M. C. Payne, Phys. Rev. B **51**, 4014 (1995).

[74] L. N. Kantorovich, Phys. Rev. B **60**, 15476 (1999).

[75] J. Neugebauer y M. Scheffler, Phys. Rev. B **46**, 16067 (1992).

[76] L. Bengtsson, Phys. Rev. B **59**, 12301 (1999).

[77] B. Mayer y D. Vyerblit, Phys. Rev. B **63**, 205426 (2001).

[78] M. Kremar y C. L. Fu, Phys. Rev. B **68**, 115404 (2003).

[79] A. Natan, L. Kronik y Y. Shapira, Appl. Surf. Sci. **252**, 7608 (2006).

[80] M. R. Jarvis, I. D. White, R. W. Godby y M. C. Payne, Phys. Rev. B **56**, 14972 (1997).

[81] G. J. Martyna y M. E. Tuckerman, J. Chem. Phys. **110**, 2810 (1999).

[82] P. Mináry, M. E. Tuckerman, K. A. Pihakari y G. J. Martyna, J. Chem. Phys. **116**, 5351 (2002).

[83] C. A. Rozzi, D. Varsano, A. Marini, E. K. U. Gross y A. Rubio, Phys. Rev. B **73**, 205119 (2006).

[84] S. Ismail-Beigi, Phys. Rev. B **73**, 233103 (2006).

[85] C. Noguera, J. Godet, y J. Goniakowski, Phys. Rev. B **81**, 155409 (2010.)

[86] J. Goniakowski y C. Noguera, Phys. Rev. B **60**, 16120 (1999).

[87] J. Goniakowski, L. Giordano y C. Noguera, Phys. Rev. B **87**, 035405 (2013).

[88] M. D'Angelo, R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, M. G. Silly, F. Sirotti, y I. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **108**, 116802 (2012).

[89] M. V. Bollinger y K. W. Jacobsen y J. K. Norskov, PRB **67** 085410 (2003).

[90] S. K. Chan y V. Heine, J. Phys. F: Metal. Phys. **3**, 795 (1973).

[91] M. Calandra, I. I. Mazin, y F. Mauri, PRB **80**, 241108 (2009).

[92] D. Gao, M. Si, J. Li, J. Zhang, Z. Zhang, Z. Yang y D. Xue, Nanoscale Res. Lett. **8**, 129 (2013).

[93] Y. Zhou, Z. Wang, P. Yang, X. Zu, L. Yang, X. Sun, y F. Gao, ACS Nano **6**, 9727 (2012).

[94] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, y K. Burke, PRL **100**, 136406 (2009).

[95] M. D. Johannes, I. I. Mazin, y C. A. Howells, PRB **73**, 205102 (2006).

[96] M. D. Johannes, y I. I. Mazin, PRB **77**, 165135 (2008).

[97] J. Laverock, D. Newby, Jr., E. Abreu, R. Averitt, K. E. Smith, R. P. Singh, G. Balakrishnan, J. Adell, y T. Balasubramanian, PRB **88**, 035108 (2013).

[98] P. E. Blöchl, O. Jepsen, y O. K. Andersen, PRB **49**, 16223 (1994).

[99] V. Massida, Physica B **132**, 191 (1985).

[100] D.J. Langridge, J.F. Hart y S. Crampin, Comp. Phys. Commun. **134**, 78 (2001).

[101] F. E. Harris, Int. J. Quantum Chem. **68**, 385 (1998).