



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO**

**ESCUELA DE POSGRADO**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS MENCIÓN FÍSICA**

**TESIS**

**EFECTO DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS PROPIEDADES  
ELECTRÓNICAS DE OXIHALUROS BIDIMENSIONALES DE  
VANADIO USANDO LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE DENSIDAD**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
MENCIÓN FÍSICA**

**AUTOR:**

Br. LEOCADIO CONCEPCION HUAMANI ASLLA

**ASESOR:**

Dr. EDILBERTO ATAU ENRIQUEZ

**ORCID:** 0000-0002-2762-9525

**CO-ASESOR:**

Dr. ABRAHAN PABLO ASLLA QUISPE

**ORCID:** 0000-0002-1999-7328

**CUSCO-PERÚ  
2025**



# Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

## INFORME DE SIMILITUD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-321-2025-UNSAAC)

El que suscribe, el Asesor DR. EDILBERTO ATAU ENRIQUEZ.....  
..... quien aplica el software de detección de similitud al  
trabajo de investigación/tesis titulada: EFEECTO DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS  
PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE OXIHALÓGENOS BIDIMENSIONALES DE  
VANADIO USANDO LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE DENSIDAD  
.....

Presentado por: LEOCADIO CONCEPCION HUAMANI ASLLA DNI N° 74435413 ;  
presentado por: ..... DNI N°: .....  
Para optar el título Profesional/Grado Académico de MAESTRO EN CIENCIAS  
MENTIÓN FÍSICA.....

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por 02 veces, mediante el  
Software de Similitud, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso del Sistema Detección de**  
**Similitud en la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 9....%.

### Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No sobrepasa el porcentaje aceptado de similitud.	<input checked="" type="checkbox"/>
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las subsanaciones.	<input type="checkbox"/>
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, conforme al reglamento, quien a su vez eleva el informe al Vicerrectorado de Investigación para que tome las acciones correspondientes; Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	<input type="checkbox"/>

Por tanto, en mi condición de Asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y **adjunto** las primeras páginas del reporte del Sistema de Detección de Similitud.

Cusco, 14 de ENERO..... de 2026.....

.....  
Firma

Post firma DR. EDILBERTO ATAU ENRIQUEZ

Nro. de DNI 23820774

ORCID del Asesor 0000-0002-2762-9525

#### Se adjunta:

1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema de Detección de Similitud: **oid:** 27259:546190703

# LEOCADIO CONCEPCION HUAMANI ASLLA

## EFFECTO DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE OXIHALUROS BIDIMENSIONALES DE VA...

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

### Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::27259:546190703

Fecha de entrega

14 ene 2026, 12:27 p.m. GMT-5

Fecha de descarga

14 ene 2026, 1:37 p.m. GMT-5

Nombre del archivo

EFFECTO DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE OXIHALUROS BIDIMENSI....pdf

Tamaño del archivo

40.0 MB

178 páginas

45.873 palabras

233.229 caracteres




# 9% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

## Filtrado desde el informe



- Bibliografía
- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 25 palabras)

## Fuentes principales

- 8%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 4%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Marcas de integridad

### N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**  
138 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**  
220 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.





## UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO ESCUELA DE POSGRADO

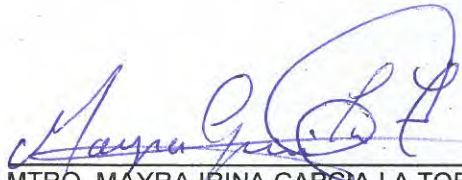
### INFORME DE LEVANTAMIENTO DE OBSERVACIONES A TESIS

Dr. TITO LIVIO PAREDES GORDON, Director (e) de la Escuela de Posgrado, nos dirigimos a usted en condición de integrantes del jurado evaluador de la tesis intitulada **EFFECTO DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE OXIHALUROS BIDIMENSIONALES DE VANADIO USANDO LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE DENSIDAD** de la Br. Br. LEOCADIO CONCEPCION HUAMANI ASLLA. Hacemos de su conocimiento que el (la) sustentante ha cumplido con el levantamiento de las observaciones realizadas por el Jurado el día **QUINCE DE DICIEMBRE DE 2025**.

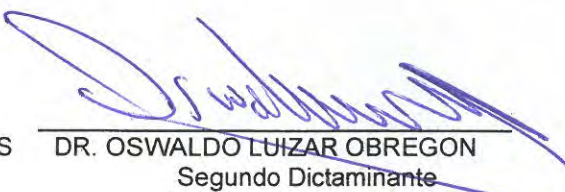
Es todo cuanto informamos a usted fin de que se prosiga con los trámites para el otorgamiento del grado académico de **MAESTRO EN CIENCIAS MENCIÓN FÍSICA**.

Cusco, 08 de enero del 2026

  
MGT. ROLANDO LOZANO CUSI  
Primer Replicante

  
MTRO. MAYRA IRINA GARCIA LA TORRE  
Segundo Replicante

  
DR. DOMINGO WALTER KEHUARUCHO CARDENAS  
Primer Dictaminante

  
DR. OSWALDO LUIZAR OBREGON  
Segundo Dictaminante

*A mi madre Irma Aslla, mi fiel compañera Alicia M. y mi  
hija Alíz Valeria son para mi mayor motivo para seguir  
adelante.*

# Agradecimientos

*En primer término, expreso mi gratitud a mis dos madres, Irma Aslla y mi madrina Bertha C. Gonzales, por el amor incondicional, el apoyo permanente y los consejos sabios que me han brindado a lo largo de este camino. Su confianza en mí ha sido una fuente constante de fortaleza y motivación.*

*A mi fiel compañera de vida, Alicia, y a mi hija, Alíz Valeria, por su paciencia, comprensión y amor incondicional. Han sido mi principal inspiración y el motor de mi perseverancia.*

*Al Dr. Edilberto Atau Enríquez, mi asesor, por su acogida y por el acompañamiento sostenido durante mi formación profesional y el desarrollo de esta investigación.*

*Al Dr. Abraham P. Aslla Quispe, mi co-asesor, le agradezco profundamente su guía experta y su apoyo continuo; su conocimiento y dedicación fueron decisivos para el éxito de este proyecto.*

*A mis hermanos y amigos, por su presencia constante, el aliento y el apoyo en los momentos más desafiantes.*

*A la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba, que, mediante el proyecto de investigación “Propiedades Electrónicas y Ópticas de Sistemas Ferróelétricos modificados”, me permitió dedicar el tiempo necesario para culminar esta aventura científica.*

*Mi reconocimiento a todas las personas con quienes compartí mi formación y el desarrollo de este trabajo: por las experiencias, los aprendizajes, los momentos de alegría y mucho más.*

# Resumen

En este trabajo se investigaron las propiedades estructurales, electrónicas, ferroeléctricas y magnéticas de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con orden AFM-3, en su estado puro y tras la sustitución parcial de  $\text{V}^{4+}$  por iones de tierras raras (Nd, Sm y Eu) a distintas concentraciones ( $x = 0.250, 0.166, 0.083, 0.062$ ), mediante cálculos basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad. La modificación con tierras raras induce distorsiones dependientes de  $x$ , evidenciadas por la expansión anisotrópica de la red y, a concentraciones altas, por una transición de simetría rectangular a oblicua, atribuida a la diferencia de radios iónicos y a distorsiones tipo pseudo-Jahn-Teller. Estos cambios estructurales afectan de forma directa la respuesta electrónica y ferroeléctrica. El análisis de estructura de bandas y densidad de estados revela que los orbitales  $4f$  modulan significativamente el gap y la polarización espontánea  $P_s$ . En particular, Nd y Sm a altas concentraciones incrementan notablemente  $P_s$  respecto al sistema puro, aunque con una reducción marcada del gap; al disminuir  $x$ ,  $P_s$  se atenúa y tiende al valor del compuesto no modificado. En contraste, Eu exhibe un comportamiento no monótono: a  $x = 0.250$  aparece carácter semimetálico y se suprime la ferroelectricidad, mientras que a concentraciones intermedias persiste una respuesta ferroeléctrica finita. Magnéticamente, la incorporación de tierras raras rompe la compensación de espín de la monocapa  $\text{VOCl}_2$  puro y estabiliza un estado ferrimagnético en todos los sistemas modificados, dominado por los grandes momentos locales de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . La correlación entre distorsión estructural, modificación electrónica y orden magnético sugiere un acoplamiento magnetoeléctrico intrínseco. En conjunto, los resultados demuestran una sintonización eficiente de las propiedades multiferroicas, destacando los sistemas con Nd y Sm como candidatos para memorias ferroeléctricas no volátiles y dispositivos espintrónicos bidimensionales.

**Palabras clave:** Monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , Propiedades multiferroicas, Dopaje con tierras raras, Teoría del Funcional de la Densidad.

# Abstract

This study investigated the structural, electronic, ferroelectric, and magnetic properties of the  $\text{VOCl}_2$  monolayer with AFM-3 ordering, in its pure state and after partial substitution of  $\text{V}^{4+}$  with rare earth ions (Nd, Sm, and Eu) at different concentrations ( $x = 0.250, 0.166, 0.083, 0.062$ ), using calculations based on Density Functional Theory. The modification with rare earths induces  $x$ -dependent distortions, evidenced by the anisotropic expansion of the lattice and, at high concentrations, by a transition from rectangular to oblique symmetry, attributed to the difference in ionic radii and pseudo-Jahn-Teller-type distortions. These structural changes directly affect the electronic and ferroelectric response. Band structure and density of states analysis reveals that  $4f$  orbitals significantly modulate the gap and spontaneous polarization  $P_s$ . In particular, Nd and Sm at high concentrations significantly increase  $P_s$  compared to the pure system, although with a marked reduction in the gap; as  $x$  decreases,  $P_s$  attenuates and tends toward the value of the unmodified compound. In particular, Nd and Sm at high concentrations significantly increase  $P_s$  compared to the pure system, although with a marked reduction in the gap; as  $x$  decreases,  $P_s$  attenuates and tends toward the value of the unmodified compound. In contrast, Eu exhibits non-monotonic behavior: at  $x = 0.250$ , a semimetallic character appears and ferroelectricity is suppressed, while at intermediate concentrations a finite ferroelectric response persists. Magnetically, the incorporation of rare earths breaks the spin compensation of pure the  $\text{VOCl}_2$  monolayer and stabilizes a ferrimagnetic state in all modified systems, dominated by the large local moments of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , and  $\text{Eu}^{3+}$ . The correlation between structural distortion, electronic modification, and magnetic order suggests an intrinsic magnetoelectric coupling. Taken together, the results demonstrate efficient tuning of multiferroic properties, highlighting Nd- and Sm-based systems as candidates for nonvolatile ferroelectric memories and two-dimensional spintronic devices.

**Keywords:**  $\text{VOCl}_2$  monolayer, Multiferroic properties, Rare earth doping, Density Functional Theory.



# Indice

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. ASPECTOS GENERALES</b>	<b>3</b>
1.1. Situación problemática . . . . .	3
1.2. Formulación del problema . . . . .	4
1.2.1. Problema General . . . . .	4
1.2.2. Problemas Específicos . . . . .	4
1.3. Justificación de la investigación . . . . .	5
1.4. Objetivos de la investigación . . . . .	5
1.4.1. Objetivo General . . . . .	5
1.4.2. Objetivos Específicos . . . . .	6
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>7</b>
2.1. Materiales multiferróicos . . . . .	7
2.1.1. Multiferróicos tipo I y II . . . . .	10

2.1.2.	Ferroelectricidad . . . . .	12
2.1.3.	Ferromagnetismo . . . . .	14
2.1.4.	Antiferromagnetismo . . . . .	15
2.1.5.	Distorsiones estructurales y octaédricas en sistemas 2D . . . . .	17
2.2.	Oxihaluros bidimensionales de vanadio . . . . .	19
2.2.1.	Aplicaciones . . . . .	21
2.3.	Hamiltoniano de un sistema cristalino . . . . .	24
2.4.	Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	25
2.5.	Teoría de la funcional de densidad (DFT) . . . . .	27
2.5.1.	Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	28
2.5.2.	Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	29
2.5.3.	Aproximación para el espín electrónico . . . . .	32
2.5.4.	Funcional de intercambio y correlación . . . . .	33
2.6.	Potencial de Hubbard ( $U$ ) . . . . .	35
2.7.	Teoría moderna de la polarización eléctrica . . . . .	37
2.7.1.	Teoría DFPT para la polarización eléctrica . . . . .	39
2.7.2.	Polarización y fase de Berry . . . . .	43
2.8.	Antecedentes de la investigación . . . . .	46
<b>3.</b>	<b>HIPÓTESIS Y VARIABLES</b>	<b>49</b>
3.1.	Hipótesis . . . . .	49

3.1.1. Hipótesis General . . . . .	49
3.1.2. Hipótesis Específica . . . . .	49
3.2. Identificación de variables e indicadores . . . . .	50
3.2.1. Variables independientes . . . . .	50
3.2.2. Variables dependientes . . . . .	51
3.3. Operacionalización de variables . . . . .	51
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>52</b>
4.1. Ámbito de estudio . . . . .	52
4.2. Tipo y nivel de investigación . . . . .	52
4.2.1. Tipo de investigación . . . . .	52
4.2.2. Nivel de investigación . . . . .	53
4.3. Unidad de análisis . . . . .	53
4.4. Método computacional . . . . .	55
4.5. Población de estudio, tamaño y selección de la muestra . . . . .	57
4.6. Técnicas de recolección de información . . . . .	57
4.7. Técnicas de análisis e interpretación . . . . .	57
4.8. Validación de hipótesis . . . . .	58
4.9. Flujo de trabajo reproducible . . . . .	58
4.10. Diagrama del ciclo autoconsistente . . . . .	58

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>60</b>
5.1. Monocapa de $\text{VOCl}_2$ con AFM-3 . . . . .	60
5.1.1. Parámetros estructurales . . . . .	60
5.1.2. Estructura de bandas y DOS . . . . .	64
5.1.3. LDOS . . . . .	66
5.1.4. Polarización eléctrica y densidad de carga . . . . .	69
5.2. Monocapas de $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3 . . . . .	72
5.2.1. Parámetros estructurales . . . . .	72
5.2.2. Estructura de bandas y DOS . . . . .	73
5.2.3. LDOS . . . . .	75
5.2.4. Polarización eléctrica y densidad de carga . . . . .	81
5.3. Monocapas de $\text{V}_{0.834}\text{X}_{0.166}\text{OCl}_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3 . . . . .	84
5.3.1. Parámetros estructurales . . . . .	84
5.3.2. Estructura de bandas y DOS . . . . .	84
5.3.3. LDOS . . . . .	87
5.3.4. Polarización eléctrica y densidad de carga . . . . .	93
5.4. Monocapas de $\text{V}_{0.917}\text{X}_{0.083}\text{OCl}_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3 . . . . .	95
5.4.1. Parámetros estructurales . . . . .	95
5.4.2. Estructura de bandas y DOS . . . . .	96
5.4.3. LDOS . . . . .	99
5.4.4. Polarización eléctrica y densidad de carga . . . . .	104

5.5. Monocapas de $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3 . . . . .	106
5.5.1. Parámetros estructurales . . . . .	106
5.5.2. Estructura de bandas y DOS . . . . .	107
5.5.3. LDOS . . . . .	110
5.5.4. Polarización eléctrica y densidad de carga . . . . .	115
5.6. Análisis comparativo de propiedades físicas de las monocapas de $V_{1-x}X_xOCl_2$ , X = Nd, Sm, Eu . . . . .	117
5.6.1. Respecto a las propiedades estructurales . . . . .	117
5.6.2. Respecto a las propiedades electrónicas . . . . .	120
5.6.3. Respecto a la propiedades magnéticas . . . . .	122
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>125</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>127</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>128</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>138</b>
A. Matriz de consistencia . . . . .	138
B. Hardware y entorno computacional . . . . .	138
C. Instalación y configuración de <i>Quantum ESPRESSO</i> . . . . .	139
D. Ejemplos de archivos de entrada . . . . .	140
E. Herramientas de visualización y análisis . . . . .	153



# Índice de cuadros

5.1. Parámetros estructurales de la celda primitiva ( $1 \times 1$ ) de la monocapa de $\text{VOCl}_2$ .	64
5.2. gap de energía, momento magnético del $\text{V}^{4+}$ , magnetización absoluta y total de una supercelda $2 \times 2$ de la monocapa de $\text{VOCl}_2$ con arreglo AFM-3 (puro). En una supercelda $2 \times 2$ .	66
5.3. Polarización espontánea de la monocapa $\text{VOCl}_2$ con arreglo AFM-3 (puro). En una supercelda $2 \times 2$ .	70
5.4. Parámetros estructurales de las monocapas de $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 2$ .	72
5.5. Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 2$ .	75
5.6. Polarización espontánea de las monocapas de $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 2$ .	81
5.7. Parámetros estructurales de las monocapas de $\text{V}_{0.834}\text{X}_{0.166}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 3$ .	84
5.8. Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de $\text{V}_{0.834}\text{X}_{0.166}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 3$ .	87
5.9. Polarización espontánea de las monocapas de $\text{V}_{0.834}\text{X}_{0.166}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 3$ .	93

5.10. Parámetros estructurales de las monocapas de $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $3 \times 4$ . . . . .	95
5.11. Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $3 \times 4$ . . . . .	98
5.12. Polarización espontánea de las monocapas de $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $3 \times 4$ . . . . .	104
5.13. Parámetros estructurales de las monocapas de $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $4 \times 4$ . . . . .	106
5.14. Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $4 \times 4$ . . . . .	109
5.15. Polarización espontánea de las monocapas de $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $4 \times 4$ . . . . .	115
5.16. Parámetros estructurales de las monocapas de $VOCl_2$ dopados con tierras raras en distintas concentraciones. . . . .	118
5.17. Propiedades electrónicas de las monocapas de $VOCl_2$ dopados con tierras raras en distintas concentraciones. . . . .	121
5.18. Propiedades magnéticas de las monocapas de $VOCl_2$ dopados con tierras raras en distintas concentraciones. . . . .	124

# Índice de figuras

2.1. Representación esquemática de las propiedades ferróicas. . . . .	10
2.2. Curva de histéresis ferroeléctrica típica P-E. . . . .	13
2.3. Tipos de arreglos magnéticos colineales. . . . .	16
2.4. Formaciones octaédricas en la monocapa de $\text{VOCl}_2$ . . . . .	18
2.5. Esquema de la estructura cristalina de la monocapa de $\text{VOX}_2$ . . . . .	20
2.6. Potenciales aplicaciones de las monocapas de oxihaluros de vanadio ( $\text{VOX}_2$ )	22
4.1. Celdas unitarias de los sistemas estudiados. . . . .	54
4.2. Diagrama del ciclo autoconsistente. . . . .	59
5.1. Estructura $2 \times 2$ y proceso de optimización de la celda primitiva de la monocapa de $\text{VOCl}_2$ . . . . .	61
5.2. Ajuste de los parámetros de red de la celda primitiva ( $1 \times 1$ ) de la monocapa de $\text{VOCl}_2$ . . . . .	63
5.3. Estructura de bandas electrónicas y DOS de una supercelda $2 \times 2$ de la monocapa de $\text{VOCl}_2$ con AFM-3 (puro). . . . .	65
5.4. DOS y LDOS de la monocapa $\text{VOCl}_2$ con arreglo AFM-3 (puro). En una supercelda $2 \times 2$ . . . . .	68

5.5. Distorsiones octaédricas y densidad de carga en la monocapa de $\text{VOCl}_2$ con AFM-3 (puro). En una supercelda $2 \times 2$ . . . . .	71
5.6. Estructura de bandas y DOS de la monocapa de $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 2$ . . . . .	74
5.7. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.750}\text{Nd}_{0.250}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $2 \times 2$ . . . .	78
5.8. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.750}\text{Sm}_{0.250}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $2 \times 2$ . . . .	79
5.9. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.750}\text{Eu}_{0.250}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $2 \times 2$ . . . .	80
5.10. Distorsiones octaédricas y densidad de carga de las monocapas de $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 2$ . . . . .	83
5.11. Estructura de bandas y DOS de la monocapa de $\text{V}_{0.834}\text{X}_{0.166}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 3$ . . . . .	85
5.12. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.834}\text{Nd}_{0.166}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $2 \times 3$ . . . .	90
5.13. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.834}\text{Sm}_{0.166}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $2 \times 3$ . . . .	91
5.14. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.834}\text{Eu}_{0.166}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $2 \times 3$ . . . .	92
5.15. Distorsiones octaédricas y densidad de carga de las monocapas de $\text{V}_{0.834}\text{X}_{0.166}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $2 \times 3$ . . . . .	94
5.16. Estructura de bandas y DOS de la monocapa de $\text{V}_{0.917}\text{X}_{0.083}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $3 \times 4$ . . . . .	97
5.17. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.917}\text{Nd}_{0.083}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $3 \times 4$ . . . .	101
5.18. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.917}\text{Sm}_{0.083}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $3 \times 4$ . . . .	102
5.19. LDOS de la monocapa de $\text{V}_{0.917}\text{Eu}_{0.083}\text{OCl}_2$ . En una supercelda $3 \times 4$ . . . .	103
5.20. Distorsiones octaédricas y densidad de carga de las monocapas de $\text{V}_{0.917}\text{X}_{0.083}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. . . . .	105

5.21. Estructura de bandas y DOS de la monocapa de $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $4 \times 4$ . . . . .	108
5.22. LDOS de la monocapa de $V_{0.938}Nd_{0.062}OCl_2$ . En una supercelda $4 \times 4$ . . .	112
5.23. LDOS de la monocapa de $V_{0.938}Sm_{0.062}OCl_2$ . En una supercelda $4 \times 4$ . . .	113
5.24. LDOS de la monocapa de $V_{0.938}Eu_{0.062}OCl_2$ . En una supercelda $4 \times 4$ . . .	114
5.25. Distorsiones octaédricas y densidad de carga en las monocapas de $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda $4 \times 4$ . . . . .	116
5.26. Tendencias estructurales en las monocapas de $V_{1-x}X_xOCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu.	119
5.27. Tendencias electrónicas en las monocapas de $V_{1-x}X_xOCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu.	122



# Abreviaturas

<b>DFT</b>	Teoría de la Funcional de Densidad
<b>DFT+U</b>	Teoría de la Funcional de Densidad + Hubbard
<b>U</b>	Potencial de Hubbard
<b>DFPT</b>	Teoría de la Funcional de Densidad Perturbada
<b>VOX<sub>2</sub></b>	Oxihaluro de vanadio (X: F, Cl, Br, I)
<b>VOCl<sub>2</sub></b>	Oxicloruro de vanadio
<b>LDA</b>	Aproximación de Densidad Local
<b>LSDA</b>	Aproximación de Densidad Local de Espín
<b>GGA</b>	Aproximación de Gradiente Generalizado
<b>PBE</b>	Aproximación de Perdew-Burke-Erzenhof
<b>GGA+U</b>	Aproximación de Gradiente Generalizado + Hubbard
<b>BFGS</b>	Aproximación de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
<b>DOS</b>	Densidad de Estados
<b>VB</b>	Banda de valencia
<b>CB</b>	Banda de conducción
<b>VBM</b>	Máximo de la banda de valencia
<b>CBM</b>	Mínimo de la banda de conducción
<b>LDOS</b>	Densidad de Estados Locales
<b>PDOS</b>	Densidad de Estados Proyectados
<b>AFM</b>	Antiferromagnetico
<b>FM</b>	Ferromagnético
<b>FI</b>	Ferrimagnético
<b>QE</b>	Sotware Quantum ESPRESSO

# INTRODUCCION

La necesidad de los materiales bidimensionales (2D) en nuestros tiempos es de vital importancia y a la vez ha revolucionado el campo de la ciencia de materiales, ofreciendo nuevas oportunidades para explorar fenómenos físicos que son imperceptibles en estructuras tridimensionales. Entre estos materiales, los oxihaluros bidimensionales de vanadio  $\text{VOX}_2$  ( $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ ), y en particular la monocapa de oxicloruro de vanadio  $\text{VOCl}_2$  con ordenamiento magnético de tipo antiferromagnético (AFM, del inglés: *antiferromagnetic*), ha mostrado promesas significativas debido a su multiferroicidad intrínseca, la cual combina propiedades ferroeléctricas y magnéticas en una sola fase (Ai, Song, Qi, Li, y Zhao, 2019). Este estudio se centra en la influencia del dopaje por sustitución de vanadio con tierras raras sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de oxihaluros bidimensionales de vanadio en específico en la monocapa de oxicloruro de vanadio con ordenamiento antiferromagnético, utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, del inglés: *Density Functional Theory*) para proporcionar predicciones detalladas y precisas de las propiedades estudiadas, las mismas que son cruciales para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas.

Investigaciones previas han demostrado que los materiales como la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con arreglos AFMs no solo poseen un potencial considerable para aplicaciones en dispositivos electrónicos debido a sus características ferroeléctricas y magnéticas. El dopaje con tierras raras ha sido identificada como un método efectivo para ajustar y mejorar estas propiedades, abriendo la puerta a la modificación de materiales para aplicaciones específicas como en sensores flexibles, memorias ferroeléctricas no volátiles y componentes espintrónicos multifuncionales. (Ai y cols., 2019; Gong y Zhang, 2019; Shen y cols., 2021).

El trabajo de Gong y otros. (2019) en cristales magnéticos bidimensionales y dispositivos heteroestructurados emergentes proporciona un marco comprensivo sobre cómo las interacciones entre la ferroelectricidad y el ferromagnetismo pueden ser explotadas, y

cómo la presencia de tierras raras puede influir en estas interacciones (Gong y Zhang, 2019). Por otro lado, Shen y otros. (2021) exploran la multiferroicidad intrínseca en monocapas de  $\text{CrNCl}_2$ , demostrando que estos materiales pueden mantener un estado antiferromagnético junto con una polarización espontánea (Shen y cols., 2021), características que son deseables para los objetivos del presente estudio.

La relevancia de este trabajo reside en su capacidad para profundizar en cómo la estructura electrónica y magnética de los oxihaluros bidimensionales de vanadio con una configuración AFM puede ser fundamentalmente alterada por el dopaje, impactando directamente en sus aplicaciones tecnológicas. Al ajustar la composición química de estos materiales a través del dopaje con tierras raras, se espera mejorar y optimizar sus propiedades electrónicas y magnéticas para el desarrollo de dispositivos electrónicos más eficientes y de menor consumo energético. En resumen, este estudio no solo busca entender y describir los efectos del dopaje con tierras raras en oxihaluros de vanadio bidimensionales, sino también explorar la viabilidad de estos materiales modificados para aplicaciones avanzadas, proporcionando así una base sólida para futuras investigaciones y desarrollos tecnológicos en el campo de los materiales avanzados.

La presente tesis está organizada en cinco capítulos. En el Capítulo 1 se presentan los aspectos generales de este trabajo. En el Capítulo 2 se desarrolla la descripción de las características y propiedades del material en estudio así como la parte teórica necesaria para el análisis, iniciando con la formulación de la teoría DFT, de acuerdo con la propuesta de Hohenberg, Kohn y Sham (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965). Posteriormente, se abordan la aproximación colineal del espín electrónico, el potencial de Hubbard  $U$ , y la teoría moderna de la polarización eléctrica. Además, se describen las propiedades ferroicas primarias como la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, los materiales multiferroicos y, finalmente, el material objeto de estudio junto con sus posibles aplicaciones. En el Capítulo 3 se muestra la hipótesis planteada, la identificación de variables y su respectivo cuadro de operacionalización de variables. En el Capítulo 4 se describe la metodología seguida en este estudio y por último en el Capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos para la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 (antiferromagnético tipo 3), tanto en su forma pura como modificada con tierras raras. Finalmente, se exponen las conclusiones derivadas de este trabajo, así como las perspectivas para investigaciones futuras.

# Capítulo 1

## ASPECTOS GENERALES

### 1.1. Situación problemática

El vertiginoso avance de la micro y nanoelectrónica exige el desarrollo de materiales con funciones específicas y respuestas bien definidas frente a la temperatura, los campos eléctricos y magnéticos, la radiación electromagnética y los esfuerzos mecánicos, como los empleados en sensores, actuadores, transductores y termometría. En muchas de estas aplicaciones se requiere controlar una propiedad a través de otra distinta; por ejemplo, en espintrónica es deseable manipular los espines electrónicos mediante campo eléctrico en lugar de campo magnético, algo posible gracias al acoplamiento magnetoeléctrico característico de los materiales multiferroicos. La comunidad científica se encuentra en una búsqueda intensiva de nuevos materiales que contengan diferentes propiedades a la vez en una misma fase, estos materiales son conocidos como materiales multifuncionales (Lendlein y Trask, 2018). Aquellos materiales multifuncionales que integran dos (o más) propiedades ferróicas primarias (ferromagnetismo, ferroelectricidad, ferroelasticidad y ferrotoroidicidad) son conocidos como materiales multiferróicos (Schmid, 1994), el acoplamiento de estas propiedades depende de la estructura cristalina y la composición atómica del material, que puede ser modelado como un sistema muchas partículas desde el punto de vista de la mecánica cuántica y la física del estado sólido, con el fin de evaluar la estructura de bandas de energía, la densidad de estados y las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas que derivan de ellas. En muchos casos, la aplicabilidad de los materiales depende de controlar las propiedades del material por medio de modificadores o dopantes, que consisten

en impurezas o vacancias en la estructura cristalina del material, considerar pequeñas concentraciones constituye en el estudio teórico un gran problema, dado que son necesarios para el modelamiento una mayor cantidad de átomos formando una supercélula y mayores capacidades de computación. La finalidad principal de los estudios teóricos de los materiales es comprender las propiedades de los materiales, sus posibles aplicaciones y a su vez explicar mejor las propiedades que se encuentran en los estudios experimentales o hacer propuestas de nuevos tipos materiales con características específicas para la industria, reduciendo el gran costo en tiempo y recursos económicos que serían necesarias haciendo únicamente estudios experimentales. El gran interés en los materiales multiferróicos nace a partir de las publicaciones sobre el  $\text{TbMnO}_3$  y el  $\text{BiFeO}_3$  (Kimura y cols., 2003), materiales que muestran comportamiento ferroeléctrico debido a que presenta una polarización eléctrica espontánea y a la vez ferromagnético con una magnetización espontánea controlable mediante un campo externo aplicado.

## **1.2. Formulación del problema**

### **1.2.1. Problema General**

¿Cómo afecta la presencia de iones de tierras raras introducidos como impurezas por sustitución en la estructura cristalina de oxihaluros bidimensionales de vanadio en distintas concentraciones sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas descritas dentro de la teoría de la funcional de densidad?

### **1.2.2. Problemas Específicos**

- a). ¿Cuáles son las variaciones de las propiedades estructurales de los oxihaluros bidimensionales de vanadio debido a la presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución en diferentes concentraciones?
- b). ¿Cuáles son los cambios que sufren las propiedades electrónicas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio como consecuencia de la presencia de iones de tierras raras introducidas como modificadores por sustitución en diferentes concentraciones?
- c). ¿Cómo modifica la presencia de iones de tierras raras en diferentes concentraciones, a



las propiedades magnéticas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio?

### **1.3. Justificación de la investigación**

El desarrollo en micro y nanoelectrónica ha generado una demanda creciente de materiales con propiedades específicas para diversas aplicaciones. Por ejemplo, materiales multiferroicos, que permiten controlar una propiedad usando otra mediante acoplamientos magnetoeléctricos, son prometedores para la espintrónica y otras tecnologías avanzadas (Lendlein y Trask, 2018; Schmid, 1994). La nanotecnología ha facilitado la manipulación de materiales a escalas atómicas, destacando los materiales bidimensionales (2D) como el grafeno, que ofrecen propiedades únicas imposibles en materiales tridimensionales (Novoselov y cols., 2004; Bonaccorso y cols., 2015). La combinación de propiedades 2D y ferroicas en un solo material presenta oportunidades innovadoras, aunque la mejora de estas propiedades enfrenta desafíos técnicos. El dopaje por sustitución con iones de metales de transición o de tierras raras presenta como una oportunidad para superar estos desafíos, ya que estos iones pueden alterar significativamente las propiedades de los materiales 2D (Liu, Ma, Xu, Li, y Zhao, 2023; You, Ding, Chen, y Dong, 2020). Este estudio utilizará la teoría DFT para investigar cómo estos dopantes por sustitución afectan las propiedades electrónicas de los materiales 2D multiferroicos. La investigación tiene el potencial de optimizar estas propiedades y expandir las aplicaciones tecnológicas en el campo de los materiales avanzados.

### **1.4. Objetivos de la investigación**

#### **1.4.1. Objetivo General**

Investigar los efectos que producen la presencia de iones de tierras raras introducidos como impurezas por sustitución en distintas concentraciones en la estructura cristalina de los oxihaluros bidimensionales de vanadio sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas descritas dentro de la teoría de la funcional de densidad.

### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- a).** Determinar las variaciones de los parámetros estructurales de los oxihaluros bidimensionales de vanadio como consecuencia de la presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución en diferentes concentraciones.
- b).** Analizar las propiedades electrónicas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio usando los cambios en la estructura de bandas y la densidad de estados causado por la presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución en diferentes concentraciones.
- c).** Evaluar el impacto de la presencia de iones de tierras raras en distintas concentraciones sobre las propiedades magnéticas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio.

## Capítulo 2

# MARCO TEÓRICO

### 2.1. Materiales multiferróicos

Los materiales multiferróicos, que exhiben simultáneamente órdenes magnéticos y ferroeléctricos, son de gran interés debido a la fuerte interacción entre las polarizaciones eléctrica y magnética. Este acoplamiento da lugar a una amplia variedad de fenómenos físicos y abre posibilidades para aplicaciones tecnológicas avanzadas. En términos generales, un material se considera multiferróico cuando presenta dos o más propiedades ferróicas primarias de distinta naturaleza dentro de una misma fase cristalina. El término *multiferróico* fue introducido en 1994 por Schmid, quien lo utilizó para describir materiales multifuncionales que combinan propiedades ferroeléctricas, ferromagnéticas y ferroelásticas (Schmid, 1994). Posteriormente, Newnham y colaboradores ampliaron la clasificación para incluir combinaciones de propiedades primarias que originan respuestas ferróicas secundarias (Newnham y Cross, 1974a, 1974b).

En años recientes, el estudio de materiales multiferróicos en el límite bidimensional (2D) ha cobrado gran relevancia. Ejemplos notables son las monocapas de  $\text{VOCl}_2$  y  $\text{CrNCl}_2$ , que muestran orden magnético y polarización eléctrica estables a temperaturas relativamente altas, aspectos fundamentales para aplicaciones en almacenamiento de datos de alta densidad y dispositivos de bajo consumo energético (Gong y Zhang, 2019; Ai y cols., 2019). En particular, para la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , se ha reportado una polarización eléctrica espontánea de 312 pC/m y un estado antiferromagnético con temperatura de Néel de 177 K (Ai y cols.,

2019), lo que lo posiciona como un candidato prometedor para memorias ferroeléctricas no volátiles. De manera similar,  $\text{CrNCl}_2$  presenta un estado antiferromagnético y una polarización espontánea de 200 pC/m, con una temperatura de Néel de 88 K, destacando su estabilidad sin necesidad de dopado ni tratamientos adicionales (Shen y cols., 2021).

El concepto de acoplamiento magnetoeléctrico fue anticipado por Pierre Curie en 1894, cuando postuló la posibilidad de inducir una polarización eléctrica mediante un campo magnético y viceversa (P. Curie, 1894; Grel, 2017). Posteriormente, en 1926, Debye acuñó formalmente el término “acoplamiento magnetoeléctrico” (Debye, 1926). Sin embargo, no fue sino hasta 1960 cuando Astrov demostró experimentalmente dicho efecto en el óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), confirmando la predicción teórica de Dzyaloshinskii (Dzyaloshinskii, 1960). Estos hallazgos iniciales fueron sintetizados por O’Dell en 1962 (O’Dell, 1962) y más adelante ampliados por Wood y Austin en 1973, quienes destacaron el potencial tecnológico de los materiales magnetoeléctricos (Wood y Austin, 1974).

En la actualidad, la investigación en multiferróicos 2D se encuentra en la vanguardia de la espintrónica, ya que la posibilidad de controlar espines mediante campos eléctricos, o cargas eléctricas mediante campos magnéticos, resulta fundamental para el diseño de transistores de efecto de campo magnético (MagFETs) y dispositivos lógicos de nueva generación (Gong y Zhang, 2019; Ai y cols., 2019). Materiales como la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  y  $\text{CrNCl}_2$ , con estructura estable y configuraciones electrónicas favorables, ofrecen una plataforma ideal para el desarrollo de memorias de alta densidad, lógica magnética integrada y heteroestructuras basadas en capas atómicas, con alta eficiencia energética y compatibilidad tecnológica (Gong y Zhang, 2019).

Si bien los multiferróicos ferroeléctricos-ferromagnéticos son escasos en la naturaleza y su diseño ha sido históricamente complejo (N. A. Spaldin y Fiebig, 2005), la investigación ha experimentado un renacimiento con el avance de las técnicas de crecimiento de películas delgadas, las cuales permiten potenciar las propiedades ferroeléctricas mediante la reducción dimensional (Dawber, Rabe, y Scott, 2005; Behera, Sutar, y Pradhan, 2021). La exploración de multiferróicos 2D se intensificó tras la observación de ferroelectricidad estable en monocapas como  $\text{SnTe}$ , que presentan temperaturas de transición superiores a las del material volumétrico (Chang y cols., 2016). Revisiones recientes destacan los avances en ferroeléctricos y multiferróicos 2D, resaltando su potencial en sensores, transductores, memorias no volátiles y transistores de efecto de campo (FETs), con especial interés en las monocapas de  $\text{VOX}_2$ , así como en materiales  $d^1$  como  $\text{MoTe}_2$  e  $\text{In}_2\text{S}_3$ , los cuales presentan propiedades multiferróicas prometedoras (Behera y cols., 2021).

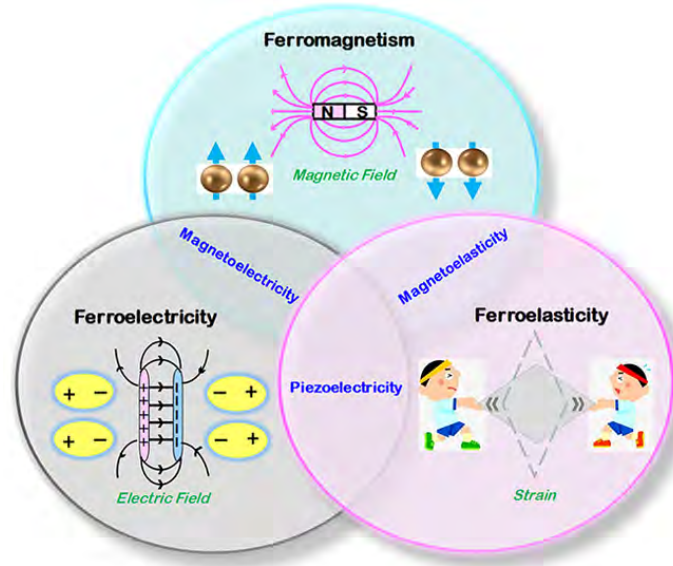
Dada la necesidad de que estos materiales operen en condiciones cercanas a la temperatura ambiente, resulta esencial comprender los distintos tipos de acoplamientos presentes. Estos pueden clasificarse de la siguiente forma:

- *Magnetoeléctrico*: acoplamiento entre polarización eléctrica y magnetización, de modo que un campo magnético puede inducir una polarización eléctrica o, recíprocamente, un campo eléctrico puede inducir magnetización (Fiebig, 2005).
- *Piezoeléctrico*: respuesta eléctrica inducida por una deformación mecánica; existe un acoplamiento lineal entre la tensión aplicada y el campo eléctrico generado (J. Curie y Curie, 1880).
- *Piezomagnético*: acoplamiento lineal entre deformación mecánica y magnetización; la aplicación de tensión mecánica puede inducir magnetización o, de manera inversa, una magnetización puede generar deformación (Jaime y cols., 2017).
- *Electrostricción*: deformación elástica cuadrática en respuesta a un campo eléctrico aplicado en materiales dieléctricos (Pilgrim, 2001).
- *Magnetostricción*: deformación elástica cuadrática inducida por un campo magnético en materiales ferromagnéticos (O’Handley, 2007).

En suma, los multiferróicos magnetoeléctricos, que combinan ferroelectricidad y ferromagnetismo, han sido extensamente estudiados debido a su capacidad de manipular cargas eléctricas mediante campos magnéticos y controlar espines mediante campos eléctricos (Schmid, 1994). Aunque la coexistencia de estos órdenes es poco común en óxidos de metales de transición, principalmente por la competencia entre los requisitos estructurales de la ferroelectricidad y la tendencia al orden magnético (Hill, 2000), los avances en síntesis de heteroestructuras y el interés en aplicaciones de espintrónica han consolidado a los materiales multiferróicos como un campo emergente de alto impacto tecnológico.

**Figura 2.1**

*Representación esquemática de las propiedades ferróicas.*



*Nota:* La Figura ilustra las propiedades ferróicas primarias y secundarias (Schmid, 1994; Newnham y Cross, 1974a).

### 2.1.1. Multiferróicos tipo I y II

Los materiales multiferróicos exhiben ordenaciones ferroeléctricas, ferromagnéticas y ferroelásticas, lo que los convierte en candidatos atractivos para aplicaciones en dispositivos electrónicos, sensores y memorias no volátiles, gracias a su capacidad de acoplar múltiples grados de libertad (Schmid, 1994). Según el origen de la ferroelectricidad y el magnetismo, se clasifican en dos grandes grupos: *Tipo I* y *Tipo II*.

Los multiferróicos de *Tipo I*, también conocidos como *multiferróicos primarios*, presentan ferroelectricidad y magnetismo de origen independiente y muestran un acoplamiento relativamente débil, por ejemplo,  $\text{BiFeO}_3$ , con  $T_C = 1103 \text{ K}$  y  $T_N = 643 \text{ K}$ , donde la ferroelectricidad surge de distorsiones estructurales asociadas a inestabilidades de red, mientras que el orden magnético corresponde a un antiferromagnetismo tipo G, originado por interacciones entre los espines de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  (Neaton, Ederer, Waghmare, Spaldin, y Rabe, 2005; Catalan y Scott, 2009). Esta independencia de mecanismos explica por qué el acoplamiento magnetoeléctrico en estos materiales es relativamente débil (Tan y

cols., 2019). Aunque los multiferróicos de Tipo I suelen ser estructuralmente estables y presentan altas temperaturas de transición ferroeléctrica y magnética, enfrentan limitaciones en aplicaciones a nanoescala, donde el control simultáneo de polarización y magnetización es menos eficiente que en los de Tipo II (Lu, Wu, Lin, y Liu, 2019).

En multiferroicos *Tipo II*, la ferroelectricidad es inducida directamente por el orden magnético, generando un acoplamiento fuerte entre ambas propiedades, como ocurre en  $\text{TbMnO}_3$  (Khomskii, 2009; Kimura y cols., 2003; Kimura, Sekio, Nakamura, Siegrist, y Ramirez, 2008). En contraste, los multiferróicos de Tipo II, también denominados *multiferróicos magnetoeléctricos*, muestran un acoplamiento fuerte entre el orden magnético y eléctrico. En estos materiales, la ferroelectricidad emerge como consecuencia del orden magnético, lo que implica una relación directa entre ambas propiedades. Un caso paradigmático es  $\text{TbMnO}_3$ , en el cual la ferroelectricidad aparece debido a la ordenación helicoidal de los espines magnéticos, fenómeno confirmado experimentalmente a bajas temperaturas (Kimura y cols., 2003, 2008). Este mecanismo de acoplamiento permite una sintonización más fuerte entre polarización y magnetización, lo cual es atractivo para aplicaciones tecnológicas avanzadas. No obstante, estos materiales suelen presentar polarizaciones más pequeñas y temperaturas críticas más bajas que los de Tipo I, a pesar del acoplamiento magnetoeléctrico favorable (Khomskii, 2009).

En el contexto de materiales bidimensionales, Lu y otros. (Lu y cols., 2019) destacan que la proximidad de las capas atómicas en monocapas y heteroestructuras potencia este acoplamiento, facilitando la manipulación de dominios y el control de propiedades con bajo consumo energético. Este enfoque es particularmente relevante en monocapas de  $\text{VOX}_2$ , que exhiben una combinación de alta polarización y fuerte acoplamiento magnetoeléctrico, incluso sin cumplir con la regla clásica del orbital  $d^0$ , ampliando su potencial en almacenamiento y lógica avanzada (Ai y cols., 2019; Lu y cols., 2019).

En el caso de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , el mismo catión de vanadio es responsable tanto de la ferroelectricidad como del magnetismo, lo que permite integrar características de los multiferróicos de Tipo I (alta estabilidad estructural y polarización significativa) con las de Tipo II (acoplamiento fuerte entre orden eléctrico y magnético). Este comportamiento, originado en las interacciones de los orbitales  $d$  del  $\text{V}^{4+}$  en su entorno octaédrico distorsionado, ofrece un control eficiente y reversible de las propiedades multiferróicas a temperaturas moderadas (Ai y cols., 2019). Así, los multiferróicos 2D de una sola fase representan un escenario único para el desarrollo de dispositivos electrónicos de próxima generación, donde fenómenos emergentes como vórtices topológicos y respuestas no recíprocas podrían aprovecharse para diseñar memorias y arquitecturas lógicas altamente

integradas (Lu y cols., 2019).

### 2.1.2. Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos son dieléctricos que presentan una polarización eléctrica espontánea ( $\mathbf{P}$ ) por debajo de una temperatura crítica denominada temperatura de Curie ( $T_C$ ). Esta polarización es reversible mediante la aplicación de un campo eléctrico externo alterno ( $\mathbf{E}$ ), lo que implica que el material conserva un momento dipolar eléctrico no nulo incluso en ausencia de campo aplicado (Xu, 1991). En sistemas de tipo  $\text{ABO}_3$  con estructura perovskita, la ferroelectricidad suele originarse en pequeños desplazamientos de los iones en el sitio B dentro del octaedro  $\text{BO}_6$ , lo cual rompe la simetría de inversión y genera polarización espontánea (Lines y Glass, 1977; Uchino, 2010). Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad en 1921 por Joseph Valasek en la sal de Rochelle, estos materiales han sido fundamentales en el desarrollo tecnológico. A partir de la década de 1940, impulsados por aplicaciones militares en sistemas de sonar, se intensificó la investigación en compuestos de titanato de bario, considerado el primer ferroeléctrico artificial con estructura perovskita (N. Spaldin y Seshadri, 2021).

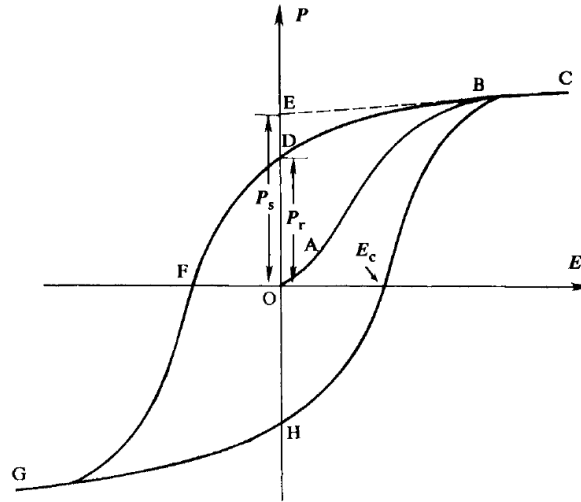
Una característica experimental clave de los materiales ferroeléctricos es su curva de histéresis, que describe la relación no lineal entre la polarización eléctrica y el campo eléctrico aplicado. Esta curva  $\mathbf{P} - \mathbf{E}$  permite medir la polarización espontánea y remanente de un material. Inicialmente, en ausencia de campo, los dominios ferroeléctricos están orientados de manera aleatoria, produciendo una polarización macroscópica nula. Conforme se aplica un campo eléctrico, los dominios se alinean, aumentando la polarización hasta alcanzar un valor de saturación. Al reducir el campo, parte de la polarización se conserva, lo que se conoce como polarización remanente ( $\mathbf{P}_r$ ). Al invertir el campo, la polarización disminuye hasta anularse en el campo coercitivo ( $\mathbf{E}_c$ ), y posteriormente se alcanza la saturación en la dirección opuesta. Este ciclo se repite, generando la curva cerrada característica que refleja la conmutabilidad de los dominios ferroeléctricos y constituye una medida cuantitativa de las propiedades ferroeléctricas (Lines y Glass, 1977; Uchino, 2010).

En las monocapas de  $\text{VOX}_2$ , la ferroelectricidad constituye un fenómeno particularmente interesante, ya que coexiste con magnetismo, algo poco común en una sola fase. En estos compuestos, la ferroelectricidad surge de distorsiones estructurales que rompen la simetría de inversión. Por ejemplo, en la monocapa de  $\text{VOI}_2$  se ha reportado una transición de simetría  $\text{Pmmm}$  a  $\text{Pmm2}$ , con una polarización de hasta 230 pC/m (Tan y cols., 2019). Estos sistemas



**Figura 2.2**

*Curva de histéresis ferroeléctrica típica  $P - E$ .*



*Nota:* La Figura muestra una curva de histéresis ferroeléctrica representativa (Xu, 1991).

violan la tradicional *regla del  $d^0$* , que establece que la ferroelectricidad está prohibida en materiales con orbitales  $d$  parcialmente ocupados. En las monocapas de  $\text{VOX}_2$ , el orbital  $d_{xy}$  ocupado en el catión  $\text{V}^{4+}$  no inhibe la aparición de la polarización, permitiendo la coexistencia de ferroelectricidad y magnetismo en una misma fase (Tan y cols., 2019; You y cols., 2020).

Estudios teóricos recientes muestran que el  $\text{VOF}_2$  presenta una polarización ferroeléctrica especialmente alta, del orden de 332 pC/m, la mayor en el grupo de las monocapas de  $\text{VOX}_2$  reportados hasta el momento. Además, la polarización en estos sistemas es fácilmente conmutable, lo que los hace idóneos para aplicaciones en memorias no volátiles y sensores de alta precisión (Behera y cols., 2021; You y cols., 2020). En síntesis, la ferroelectricidad en las monocapas de  $\text{VOX}_2$  es producto de la distorsión estructural de la red y de la interacción singular entre los orbitales del vanadio y los átomos de halógeno. Estos materiales desafían paradigmas tradicionales como la regla del  $d^0$  y, al mismo tiempo, abren nuevas perspectivas para el diseño de dispositivos electrónicos avanzados. La coexistencia de ferroelectricidad y magnetismo en una sola fase convierte a los oxihaluros de vanadio en candidatos altamente prometedores para aplicaciones multifuncionales en memorias, sensores y transductores.

### 2.1.3. Ferromagnetismo

En general, cuando los materiales no han estado en contacto con un campo magnético, los dipolos magnéticos en su interior se distribuyen de forma aleatoria, lo que anula su magnetización total. Sin embargo, al aplicar un campo magnético externo ( $H_{ext}$ ), los dipolos se alinean, causando la magnetización del material (Griffiths, 2005). La manera en que un material responde a la polarización por un campo magnético externo permite determinar su orden magnético. Los materiales que alinean por completo sus momentos magnéticos con  $H_{ext}$  y mantienen su magnetización incluso cuando el campo externo se retira, se conocen como materiales ferromagnéticos (FM) (Panofsky y Phillips, 2012). Una de las características principales de estos materiales es la magnetización espontánea, que es la capacidad de mantener la alineación de sus momentos magnéticos en ausencia de  $H_{ext}$ . La otra característica es la presencia de una temperatura específica de ordenamiento magnético, llamada temperatura de Curie ( $T_C$ ). Por debajo de  $T_C$ , el material conserva su orden ferromagnético; no obstante, si se eleva la temperatura por encima de  $T_C$ , el material pasa a un estado paramagnético, donde los momentos magnéticos se orientan aleatoriamente (J. M. Coey, 2010).

Los materiales ferromagnéticos muestran magnetización espontánea ( $M$ ) cuando la temperatura es inferior a  $T_C$ . En estado no magnetizado, estos materiales están divididos en dominios magnéticos con magnetización de saturación, pero orientados de manera aleatoria, resultando en una magnetización neta nula. Al aplicar un campo magnético, se pueden observar efectos como el diamagnetismo (susceptibilidad magnética negativa) y el paramagnetismo (susceptibilidad magnética positiva), donde la magnetización solo se manifiesta en presencia del campo aplicado. En el caso del ferromagnetismo, al retirar el campo, el material conserva gran parte de la magnetización inducida. Este comportamiento es esencial en materiales como el hierro, que pueden formar imanes o ser atraídos por ellos. Desde el descubrimiento de Oersted en 1819, se sabe que el magnetismo es generado por cargas en movimiento, y actualmente se entiende como un fenómeno cuántico asociado tanto al movimiento como al spin de los electrones (Weiss, 1906; Cullity y Graham, 2008; Buschow y de Boer, 2003).

El magnetismo en los materiales se origina principalmente del spin de los electrones, que interactúan mediante efectos cuánticos como la interacción de intercambio y la interacción de super-intercambio. La interacción de intercambio ocurre entre átomos adyacentes, como en el caso del hierro ( $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ ), mientras que la interacción de super-intercambio implica un ion intermediario, como se observa en la ferrita de bismuto ( $BiFeO_3$ ) (Gubanov,

Liechtenstein, y Postnikov, 1992). Por otro lado, los materiales antiferromagnéticos se distinguen por tener sub-redes con momentos magnéticos opuestos, lo que da como resultado una magnetización total nula sin la aplicación de un campo magnético. Algunos ejemplos de materiales antiferromagnéticos incluyen Cr, Mn y compuestos como MnO (Hurd, 1982). Los ferrimagnéticos, descubiertos por Néel en 1948, tienen sub-redes con momentos magnéticos de diferentes magnitudes, lo que produce una magnetización neta. Ejemplos de estos materiales incluyen ferritas y óxidos basados en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Néel, 1948; N. A. Spaldin, 2011). En los helimagnetos, los momentos de espín forman una estructura en espiral debido a la competencia entre interacciones de intercambio, como se observa en materiales como  $\text{MnAu}_2$  y en algunos metales de tierras raras (Udvardi, Khmelevskyi, Szunyogh, Mohn, y Weinberger, 2006; Yamazaki, Ishiyama, Noya, Kurihara, y Yaguchi, 2015). En ciertos antiferromagnetos, una débil magnetización espontánea puede surgir de un acoplamiento anisotrópico de espín, como en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y MnS (Moriya, 1960).

Estudios recientes han ampliado la clasificación de los materiales magnéticos al incluir estructuras de espín no colineales, como los esferomagnetos y asperomagnetos. Los esferomagnetos exhiben momentos de espín congelados en orientaciones arbitrarias por debajo de una cierta temperatura, sin un orden regular. En cambio, el asperomagnetismo, que se observa en materiales amorfos, es similar al ferrimagnetismo no colineal, pero con una magnetización predominante en una dirección específica (J. M. D. Coey, 1978; Hurd, 1982).

#### **2.1.4. Antiferromagnetismo**

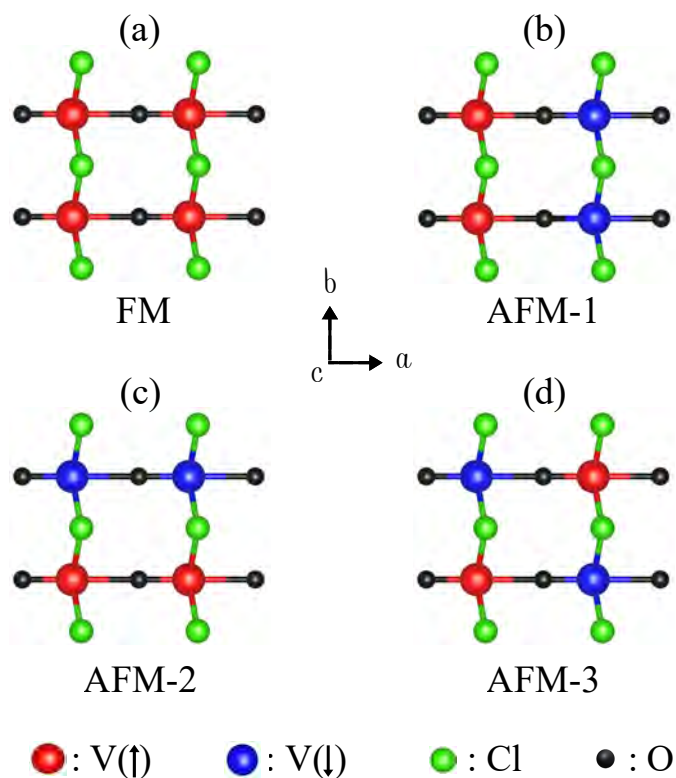
Existen materiales que, a pesar de mantener un orden magnético interno, organizan sus dipolos de tal manera que la magnetización neta resulta nula. Estos materiales se denominan antiferromagnéticos (AFM) (Panofsky y Phillips, 2012). En ellos, los momentos magnéticos de los átomos o iones vecinos se alinean en direcciones opuestas, produciendo una cancelación global. Al igual que en los ferromagnéticos (FM), los antiferromagnéticos poseen una temperatura crítica de transición, conocida como temperatura de Néel ( $T_N$ ), por debajo de la cual se mantiene el orden antiferromagnético. Cuando la temperatura supera  $T_N$ , el material pasa a un estado paramagnético (Néel, 1936).

El arreglo AFM más común es el denominado *ordenamiento de Néel*, en el cual los momentos magnéticos se orientan antiparalelamente, como fue descrito teóricamente por Néel (Néel, 1955). También existen configuraciones no colineales en las que, aunque los

momentos individuales no estén estrictamente opuestos, su suma vectorial se anula. Otro tipo importante es el *ordenamiento de Bloch*, propuesto en 1930, en el que los espines se disponen antiparalelamente en distintas subredes o planos cristalinos (Bloch, 1930). Estas configuraciones han resultado fundamentales en la comprensión de fenómenos como la magnetorresistencia, el acoplamiento de intercambio en multicapas y las propiedades magnéticas de óxidos de metales de transición.

**Figura 2.3**

*Tipos de arreglos magnéticos colineales.*



*Nota:* La Figura muestra arreglos (a) FM, (b) AFM-1, (c) AFM-2 y (d) AFM-3. En este trabajo se seleccionó el arreglo AFM-3 para todos los sistemas cristalinos estudiados. Figura de creación propia en VESTA.

La Figura 2.3 ilustra los diferentes tipos de ordenamientos magnéticos y antiferromagnéticos en un sistema bidimensional (específicamente en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ ). En esta representación, las esferas rojas y azules representan al ion  $\text{V}$  con espín *up/down*

respectivamente, los cuales son ordenados de manera paralela (FM) y antiparelala (AFM-1, AFM-2, AFM-3) en la dirección  $\hat{c}$ . Esta configuración alternada de espines en la red cristalina constituye la característica esencial del comportamiento ferromagnético y antiferromagnético en sistemas 2D.

En la actualidad, el interés en los materiales AFM ha crecido significativamente por su aplicación en espintrónica. A diferencia de los ferromagnéticos, los antiferromagnéticos no generan campos magnéticos externos apreciables, lo que los hace ideales para dispositivos de alta densidad de integración. Además, permiten manipular corrientes de espín ultrarrápidas y fenómenos de transporte avanzados, como se detalla en la revisión de Baltz y otros. (2018) sobre espintrónica antiferromagnética (Baltz y cols., 2018).

### **2.1.5. Distorsiones estructurales y octaédricas en sistemas 2D**

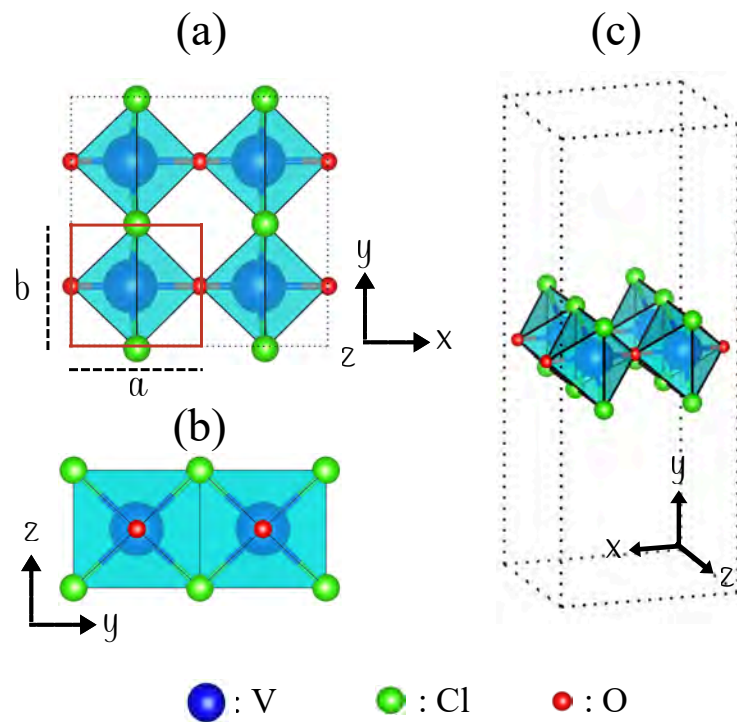
La distorsión estructural es un fenómeno crucial en materiales bidimensionales (2D), ya que impacta directamente en sus propiedades físicas. De manera general, una distorsión implica el desplazamiento de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio ideales, lo que provoca la ruptura de ciertas simetrías cristalográficas. Dicho desplazamiento puede originarse por diversos factores, como la presencia de iones sustituyentes, la baja dimensionalidad, fuerzas internas de la red o la minimización de la energía libre del sistema (Gao, Xia, Gao, y Liu, 2019).

En la estructura cristalina de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , se ha demostrado que el catión de vanadio se desplaza fuera del centro de su entorno octaédrico de coordinación  $\text{VO}_2\text{Cl}_4$ , fenómeno asociado al efecto Jahn–Teller (Streltsov y Khomskii, 2020). Este desplazamiento rompe la simetría centroinversa de la red y genera una polarización eléctrica espontánea, convirtiendo al sistema en un ferroeléctrico intrínseco, sin necesidad de campos externos o tensiones mecánicas (Ai y cols., 2019).

En la Figura 2.4 se ilustran los octaedros que se forman en la estructura cristalina de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  dentro de una supercelda  $2 \times 2$ . En (a) se observa la formación de octaedros  $\text{VO}_2\text{X}_4$  en el plano  $xy$ , el recuadro en color rojo, indica la celda primitiva  $1 \times 1$  con parámetros de red  $a$  y  $b$ , en (b) su proyección en el plano  $yz$ , y en (c) la vista tridimensional de la celda, donde se incluye un vacío a lo largo del eje  $z$  para garantizar la bidimensionalidad del sistema y evitar interacciones espurias entre monocapas.

**Figura 2.4**

*Formaciones octaédricas en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ .*



*Nota:* Formaciones octaédricas en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ : (a) vista desde  $z$ , (b) desde  $x$ ,  $y$  (c) en el sistema  $xyz$ . Figura de elaboración propia en VESTA.

Este tipo de distorsiones estructurales son análogas a las presentes en ferroeléctricos perovskitas tradicionales, aunque en materiales 2D se ven intensificadas debido a la baja dimensionalidad: pequeñas perturbaciones provocan cambios significativos en las propiedades físicas (Zhou, Dong, Shan, Ji, y Zhang, 2022). Cabe señalar que la distorsión no es exclusiva de las perovskitas, sino que también se observa en dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), oxihaluros y otros compuestos bidimensionales.

## 2.2. Oxihaluros bidimensionales de vanadio

El estudio de las monocapas de  $\text{VOX}_2$  con  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ , ha cobrado gran relevancia en la última década debido a sus propiedades electrónicas y magnéticas únicas. Desde inicios de los años 2000, la investigación en estos compuestos se ha incrementado significativamente, pues presentan una combinación poco común de ferroelectricidad y magnetismo, lo que los convierte en materiales multiferroicos. Esta coexistencia los hace atractivos para aplicaciones en dispositivos electrónicos avanzados como memorias no volátiles, sensores magnetoeléctricos y transistores de efecto de campo (FETs) (Behera y cols., 2021).

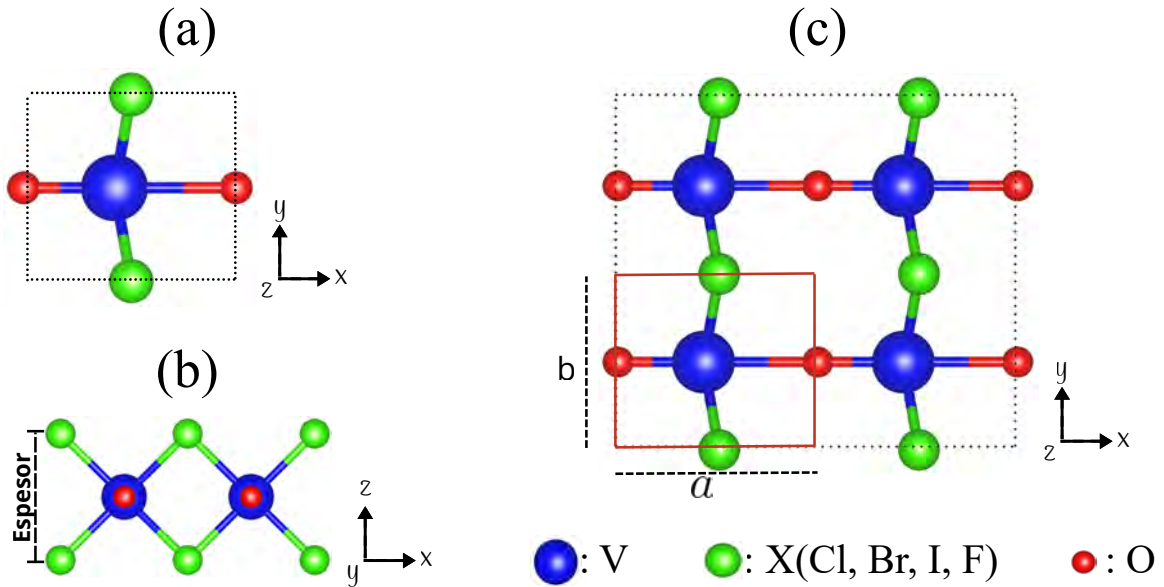
El interés en los oxihaluros bidimensionales de vanadio proviene, en gran medida, de su capacidad para violar la denominada regla del  $d^0$ , que establece que la ferroelectricidad no debería ocurrir en materiales con orbitales  $d$  parcialmente ocupados. En las monocapas de  $\text{VOX}_2$ , tanto la ferroelectricidad como el magnetismo surgen del mismo catión  $\text{V}^{4+}$ , lo que desafía esta regla. El mecanismo subyacente se debe a que el orbital  $d_{xy}$  ocupado se encuentra en un plano perpendicular a la polarización ferroeléctrica, permitiendo la coexistencia de ambas propiedades sin interferencia significativa (Tan y cols., 2019).

Estructuralmente, la monocapa de  $\text{VOX}_2$  cristaliza en una fase ortorrómbica con simetría  $\text{Pmm2}$ . A temperaturas cercanas al cero absoluto, esta fase sufre distorsiones que rompen la simetría de inversión, generando polarización ferroeléctrica intrínseca. Por ejemplo, en  $\text{VOI}_2$ , las longitudes de enlace  $\text{V-O}$  se diferencian ( $2.14 \text{ \AA}$  y  $1.67 \text{ \AA}$ ) y el ángulo  $\text{O-V-I}$  se desvía de  $90^\circ$ , lo que origina polarizaciones de hasta  $230 \text{ pC/m}$ . De manera similar, en  $\text{VOCl}_2$  se han reportado longitudes de ( $2.18 \text{ \AA}$  y  $1.62 \text{ \AA}$ ) lo cual origina polarizaciones de hasta  $312 \text{ pC/m}$ . Estas magnitudes son comparables a las de ferroeléctricos convencionales como  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{BiFeO}_3$ . Además, debido al reducido espesor de las monocapas ( $3.8 \text{ \AA}$  en  $\text{VOI}_2$  y  $3.3 \text{ \AA}$  en  $\text{VOCl}_2$ ), las polarizaciones equivalentes en volumen alcanzan  $61 \mu\text{C/cm}^2$  y  $91 \mu\text{C/cm}^2$ , respectivamente (Tan y cols., 2019; You y cols., 2020).

Cabe señalar que, aunque la fase de referencia de las monocapas  $\text{VOX}_2$  puede describirse mediante simetrías centroinversas (como  $\text{Pmmm}$ ), los cálculos de primeros principios muestran que estas configuraciones resultan inestables a bajas temperaturas. La relajación estructural conduce a una ruptura de simetría que estabiliza una fase polar con grupo espacial  $\text{Pmm2}$ , responsable de la ferroelectricidad intrínseca reportada en  $\text{VOCl}_2$  y  $\text{VOI}_2$  (Ai y cols., 2019; Tan y cols., 2019).

**Figura 2.5**

*Esquema de la estructura cristalina de la monocapa de  $VOX_2$ .*



*Nota:* Figura (a) celda primitiva  $1 \times 1$  con grupo espacial  $Pmm2$  visto desde  $z$ , (b) supercelda  $2 \times 2$  visto desde  $y$ , y (c) supercelda  $2 \times 2$  visto desde  $z$ . Figura de elaboración propia en VESTA.

Las propiedades magnéticas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio son igualmente notables. En  $VOI_2$  se observa ferromagnetismo, mientras que en  $VOCl_2$  y  $VOBr_2$  predominan estados antiferromagnéticos. Esta diferencia se atribuye a la competencia entre el intercambio directo entre cationes de vanadio y el superintercambio mediado por los aniones halógeno. A medida que aumenta el radio del halógeno (de Cl a I), el intercambio directo se debilita, favoreciendo así el acoplamiento ferromagnético en  $VOI_2$ . Este comportamiento, combinado con la ferroelectricidad intrínseca, hace que  $VOI_2$  sea un candidato multifuncional prometedor (Tan y cols., 2019).

En cuanto a aplicaciones tecnológicas, las monocapas de  $VOX_2$  tienen un gran potencial en el desarrollo de dispositivos multifuncionales. Su capacidad de exhibir simultáneamente ferroelectricidad y magnetismo en una sola fase las convierte en candidatas idóneas para memorias no volátiles y sensores magnetoeléctricos. La posibilidad de manipular sus propiedades a nivel atómico las hace especialmente atractivas para dispositivos flexibles



y miniaturizados (Behera y cols., 2021; You y cols., 2020). De hecho, se ha predicho que  $\text{VOF}_2$  presenta una polarización ferroeléctrica de 332 pC/m, la más alta entre los oxihaluros bidimensionales de vanadio. Esta polarización puede invertirse ajustando la posición del ion de vanadio, lo que indica un alto grado de control sobre sus propiedades ferroeléctricas, esencial para memorias ferroeléctricas conmutables (You y cols., 2020).

En síntesis, los oxihaluros bidimensionales de vanadio representan un avance significativo en la búsqueda de materiales multiferróicos que combinen grandes polarizaciones y un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico. La violación de la regla del  $d^0$  en estos compuestos no solo desafía los paradigmas tradicionales de la ciencia de materiales, sino que también abre nuevas oportunidades para aplicaciones en electrónica avanzada (Tan y cols., 2019; Behera y cols., 2021; You y cols., 2020).

Finalmente, la elección de trabajar con monocapas de oxihaluros de vanadio en lugar de grafeno se justifica por las limitaciones intrínsecas de este último. Aunque el grafeno ha sido esencial en el desarrollo de la física de materiales bidimensionales, su ausencia de un gap de energía restringe su uso en dispositivos electrónicos que requieren una clara conmutación entre estados de encendido y apagado (On/Off) (Lee y cols., 2013). En contraste, los oxihaluros bidimensionales de vanadio poseen una banda prohibida ajustable, superando esta limitación y ofreciendo un camino hacia la miniaturización de dispositivos, contribuyendo al avance de la ley de Moore (Theis y Wong, 2017).

### **2.2.1. Aplicaciones**

Los materiales bidimensionales, en particular las monocapas de oxihaluros de vanadio  $\text{VOX}_2$ , han despertado un creciente interés debido a la coexistencia de propiedades ferroeléctricas y magnéticas predichas teóricamente, lo que los posiciona como candidatos prometedores para aplicaciones en espintrónica y dispositivos multifuncionales de bajo consumo energético (Tan y cols., 2019; You y cols., 2020; Behera y cols., 2021).

Esta combinación de ordenamientos ferroicos en una sola fase abre la posibilidad de desarrollar memorias no volátiles, sensores magnetoeléctricos y dispositivos electrónicos flexibles. Entre estos compuestos, las monocapas de  $\text{VOCl}_2$  y  $\text{VOI}_2$  han sido identificadas mediante cálculos de primeros principios como materiales que podrían exhibir simultáneamente ferroelectricidad y ferromagnetismo intrínsecos, una característica poco común en sistemas bidimensionales (Ai y cols., 2019; Tan y cols., 2019). Esta coexistencia sugiere un alto

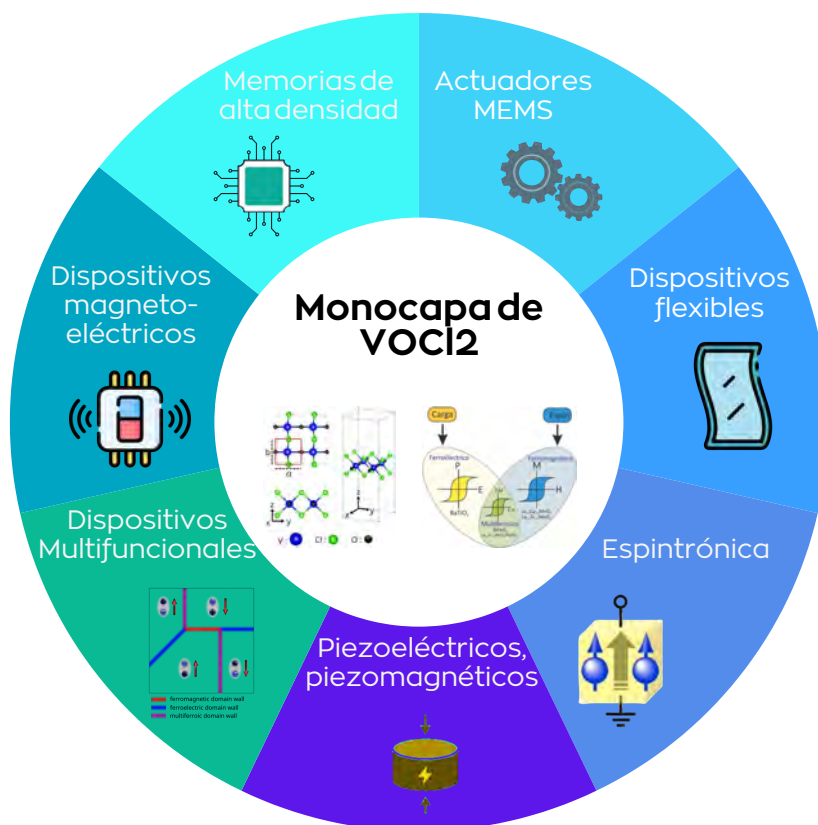
potencial para memorias de nueva generación y sensores acoplados a campos eléctricos y magnéticos, aunque dichas aplicaciones permanecen, hasta la fecha, en el ámbito teórico.

Asimismo, otras monocapas como  $\text{VOF}_2$  presentan una elevada polarización ferroeléctrica conmutable bajo campo eléctrico, lo que las hace atractivas para memorias ferroeléctricas y dispositivos nanoelectrónicos (You y cols., 2020; Behera y cols., 2021). De forma complementaria, la naturaleza bidimensional de los  $\text{VOX}_2$  favorece su integración en electrónica flexible, transductores piezoeléctricos y sistemas optoelectrónicos, donde la respuesta a estímulos eléctricos, magnéticos u ópticos puede aprovecharse para el diseño de dispositivos multifuncionales.

Finalmente, estudios en materiales magnéticos 2D relacionados han demostrado que el control del espín sin corrientes de carga permite reducir significativamente las pérdidas energéticas, lo que refuerza el interés en estos sistemas para tecnologías de información y comunicación de ultra bajo consumo (Afanasiev y cols., s.f.).

**Figura 2.6**

*Potenciales aplicaciones de las monocapas de oxihaluros de vanadio ( $\text{VOX}_2$ ).*



*Nota:* La Figura muestra potenciales aplicaciones de las monocapas de oxihaluros de vanadio ( $\text{VOX}_2$ ). Figura de elaboración propia.

**Tabla 2.1:** *Potenciales aplicaciones de las monocapas de oxihaluros de vanadio (VOX<sub>2</sub>).*

<b>Aplicación</b>	<b>Descripción / Ejemplo</b>	<b>Referencia</b>
Memorias no volátiles (FeRAM, RRAM)	VOF <sub>2</sub> con alta polarización ferroeléctrica (332 pC/m), conmutación estable bajo campo eléctrico	(You y cols., 2020; Behera y cols., 2021)
Sensores magnetoeléctricos	Detección de campos magnéticos a través de señales eléctricas; aplicaciones en seguridad, monitoreo ambiental y biomedicina	(Tan y cols., 2019)
Transductores y actuadores (MEMS)	Conversión de señales eléctricas en mecánicas y viceversa; aprovechando piezoelectricidad intrínseca	(Behera y cols., 2021)
Electrónica flexible	Pantallas plegables, ropa inteligente, dispositivos portátiles gracias a la baja dimensionalidad y flexibilidad mecánica	(You y cols., 2020)
Optoelectrónica	Sensores de luz, moduladores ópticos y detectores de imagen de alta precisión por respuesta a estímulos eléctricos y magnéticos	(Behera y cols., 2021; You y cols., 2020)
Espintrónica	VOCl <sub>2</sub> : material 2D predicho teóricamente con coexistencia de ferroelectricidad y ferromagnetismo; potencial en lógica espintrónica y memoria controlada por luz	(Tan y cols., 2019; Afanasiev y cols., s.f.)
Dispositivos híbridos fotoactivos	Combinación de moléculas fotoactivas y materiales magnéticos para convertir señales ópticas en magnéticas (TIC ultradelgadas)	(Afanasiev y cols., s.f.)

### 2.3. Hamiltoniano de un sistema cristalino

El estudio de nuevos materiales es de vital importancia para la sociedad actual, ya que influye en el progreso científico, tecnológico, social y económico. En las últimas décadas, la investigación teórica y experimental de nuevos materiales ha logrado avances significativos, en gran parte impulsados por el desarrollo de la teoría DFT. Esta teoría permite abordar el complejo problema cuántico de muchos cuerpos, simplificándolo a un problema de una sola partícula en movimiento dentro de un campo efectivo, utilizando la densidad electrónica en lugar de múltiples funciones de onda. Los sistemas considerados en este trabajo son sistemas de muchos cuerpos, compuestos por un gran número de electrones y núcleos, cuyos movimientos están acoplados a través de la interacción coulombiana. Para representar teóricamente estos sistemas, es necesario resolver un complicado problema de mecánica cuántica que involucra las interacciones de numerosas partículas, aproximadamente del orden del número de Avogadro. Aunque los recursos computacionales actuales no permiten resolver directamente un sistema de esta magnitud, existen métodos, como los de primeros principios, que permiten describir estos sistemas de manera efectiva sin depender de parámetros empíricos.

En la mecánica cuántica, los materiales cristalinos se modelan como sistemas de muchas partículas, compuestos por electrones y núcleos atómicos que interactúan entre sí. Estas interacciones se describen mediante el operador Hamiltoniano no relativista 2.1, en el cual el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo término describe el efecto de los núcleos atómicos sobre los electrones, el tercer término modela la interacción electrón-electrón, el cuarto término corresponde a la energía cinética de los núcleos, y el último término representa la interacción núcleo-núcleo,

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}\end{aligned}\quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $m$  son las posiciones y masa de los electrones y  $\mathbf{R}_\alpha$ ,  $M_\alpha$  las posiciones y masas de los núcleos atómicos,  $Z_\alpha$  es el número atómico de los átomos.

En mecánica cuántica, para determinar las propiedades del material descrito por el Hamiltoniano (2.1), se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_n\Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (2.2)$$

Resolver la ecuación (2.2) es un desafío complicado, ya que en mecánica cuántica solo se obtienen soluciones analíticas en casos muy limitados. Por lo tanto, para analizar las propiedades de los materiales es necesario emplear aproximaciones, entre las cuales una de las más importantes es la aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927), que se describe a continuación.

## 2.4. Aproximación de Born-Oppenheimer

La solución analítica de la ecuación 2.2 es desconocida y complicado de resolverlo, salvo en sistemas monoelectrónicos, lo que hace necesario reducir la complejidad del problema. Para ello, se emplea la aproximación de Born-Oppenheimer (BO), que simplifica el problema al desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema en estudio. Esta aproximación se justifica por la diferencia de masas entre los electrones y los núcleos atómicos: las masas  $M_\alpha$  de los núcleos son considerablemente mayores que la masa  $m$  de los electrones. Como resultado, los movimientos electrónicos no afectan significativamente el comportamiento de los núcleos, mientras que una pequeña alteración en la posición de los núcleos tiene un impacto inmediato sobre los electrones. En la aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927), se considera que los electrones se mueven en un campo generado por núcleos atómicos fijos, permitiendo así desprejar la energía cinética de los núcleos en el Hamiltoniano total (2.1). Esto lleva a la separación del Hamiltoniano total en dos partes: una electrónica  $\hat{H}_{el}$  y otra nuclear  $\hat{H}_N$ .

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N \quad (2.3)$$

donde

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.5)$$

Al aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, podemos expresar la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  en (2.2) como el producto de una función de onda electrónica  $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  y una función de onda nuclear  $\phi(\mathbf{R}_\alpha)$ . Para determinar la función de onda electrónica, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger (2.6) en lugar de la ecuación original (2.2). Sin embargo, aunque la aproximación simplifica el problema cuántico, la ecuación (2.6) sigue siendo un desafío considerable debido a las interacciones entre muchas partículas, lo que dificulta encontrar una solución general. Aun así, este enfoque es crucial para estudiar el comportamiento de los electrones.

$$\hat{H}_{el} \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (2.6)$$

Una primera propuesta para abordar el problema electrónico fue planteada en 1928 por Douglas Hartree (Hartree, 1928), quien asumió que cada electrón se encuentra bajo la influencia de un campo efectivo y es tratado mediante una ecuación de Schrödinger independiente. Douglas Hartree fue un precursor de los métodos auto-consistentes, especialmente en el contexto de la teoría de muchos cuerpos y los métodos de campo auto-consistente. Aunque su método no es idéntico al método de Kohn-Sham en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), Hartree sentó las bases para estos enfoques posteriores, influyendo en el desarrollo de métodos más avanzados como el de Kohn-Sham y otros métodos auto-consistentes en la física y la química computacional.

En 1930, John Slater (Slater, 1930) y Vladimir Fock (Fock, 1930) observaron que el modelo de Hartree no consideraba el principio de antisimetría de la función de onda electrónica, por lo que reformularon el modelo original dando lugar al método de Hartree-Fock, que utiliza el determinante de Slater (Slater, 1929). En el presente trabajo, las soluciones para los niveles de energía y funciones de onda electrónicas, dadas por la ecuación 2.6, se obtienen utilizando la teoría DFT. Esta teoría transforma el problema de muchos electrones en uno equivalente, donde se describe una partícula moviéndose en el

campo efectivo de Kohn-Sham, con una densidad electrónica dependiente de tres variables espaciales.

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

A fines de la década de 1920, Llewellyn Thomas (Thomas, 1927) y Enrico Fermi (Fermi, 1927) propusieron de forma independiente un método para determinar el estado fundamental de un sistema de muchos electrones interactuantes bajo consideraciones estadísticas y semiclásicas. En su enfoque, los electrones son tratados como un gas de Fermi en el estado fundamental, sujetos a un potencial efectivo  $V_{ef}(\mathbf{r})$  que tiende a cero en el infinito. Este modelo de Thomas-Fermi simplificó el estudio de sistemas electrónicos complejos, proporcionando una base teórica para describir la distribución de electrones en un átomo o molécula sin necesidad de resolver explícitamente la ecuación de Schrödinger para cada electrón. A pesar de su utilidad, el modelo de Thomas-Fermi presentaba limitaciones, como la incapacidad de describir efectos de intercambio y correlación de manera precisa.

Sin embargo, la teoría moderna de la funcional de densidad fue formulada décadas después, en 1964, por Pierre Hohenberg y Walter Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964). En su revolucionario trabajo, demostraron que la energía total del sistema en el estado fundamental es una funcional única de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , y que esta densidad minimiza la funcional de energía total. Este resultado estableció un principio variacional que sentó las bases de la teoría DFT, y permitió el desarrollo de métodos más precisos para estudiar sistemas electrónicos. La contribución más importante a la DFT llegó en 1965, cuando Walter Kohn y Lu Jeu Sham (Kohn y Sham, 1965) formularon las ecuaciones de Kohn-Sham. Este enfoque combinó la teoría de Hohenberg y Kohn con una aproximación auto-consistente, permitiendo el cálculo de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del estado fundamental mediante un sistema de ecuaciones de un solo electrón que se resuelven iterativamente. Las ecuaciones de Kohn-Sham permiten incorporar los efectos de intercambio y correlación a través de un término adicional en el potencial efectivo, lo que hizo la DFT una herramienta poderosa y ampliamente utilizada en la física y química computacional.

Además, la popularidad de la DFT se ha incrementado en las últimas décadas gracias al desarrollo de aproximaciones más sofisticadas para el término de intercambio y correlación, como las aproximaciones de densidad local (LDA), aproximación de gradiente generalizado (GGA) y las aproximaciones híbridas, que combinan DFT con métodos de Hartree-Fock



(Perdew, Burke, y Wang, 1996; Becke, 1993). Estos avances han ampliado significativamente el rango de aplicaciones de la DFT, permitiendo el estudio de una gran variedad de sistemas, desde moléculas pequeñas hasta materiales sólidos complejos, con una precisión notable.

### 2.5.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Hohenberg y Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964) demostraron que, para un sistema de electrones interactuantes bajo la influencia de un potencial externo  $V(\mathbf{r})$  generado por los núcleos atómicos, la energía total en el estado fundamental puede expresarse de manera unívoca como una funcional de la densidad de carga electrónica  $n(\mathbf{r})$ . Este enfoque resulta en una simplificación significativa, ya que en lugar de trabajar con las complejas funciones de onda que dependen de múltiples variables, la teoría DFT permite describir el sistema utilizando la densidad electrónica, que solo depende de tres variables espaciales. Esta densidad electrónica es más fácil de evaluar, lo que permite modelar sistemas cuánticos más complejos de manera más eficiente. Los dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn constituyen la base de la DFT, y su enunciado es crucial para comprender cómo la densidad electrónica puede determinar las propiedades del sistema.

Los teoremas de Hohenberg-Kohn son aplicables a cualquier sistema de electrones que se mueven bajo la influencia de un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  el cual es originado por los núcleos atómicos. El primer teorema, conocido como la "Prueba de la Existencia", establece que el potencial externo  $V(\mathbf{r})$  que sienten los electrones es una funcional única de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del estado fundamental. Este teorema se demuestra por contradicción, asumiendo inicialmente que podrían existir dos potenciales externos distintos que correspondan a la misma densidad electrónica. Sin embargo, esta suposición lleva a una contradicción, ya que la naturaleza del operador Hamiltoniano implica que no pueden existir dos energías mínimas para la misma densidad electrónica. En consecuencia, se concluye que el Hamiltoniano, la energía cinética, la energía potencial y otros observables del sistema pueden expresarse como funcionales de la densidad de carga electrónica.

**Teorema 1.** *El potencial externo  $V(\mathbf{r})$  sentido por los electrones es una funcional única de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del estado fundamental.*

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn se enfoca en el principio variacional y establece que la energía total del estado fundamental  $E_0[n]$  es única para la densidad  $n(\mathbf{r})$  exacta, lo que significa que la densidad electrónica que minimiza la energía es la verdadera

densidad electrónica del sistema. Este teorema es fundamental, ya que implica que se puede encontrar la densidad electrónica del estado fundamental al minimizar una funcional de energía, siempre que se conozca la forma exacta de dicha funcional. Aunque en la práctica no se conoce esta forma exacta, el principio variacional proporciona una herramienta poderosa para encontrar soluciones aproximadas mediante el uso de formas aproximadas del funcional.

**Teorema 2.** *La energía total del estado fundamental  $E_0[n]$  es única para la densidad  $n(\mathbf{r})$  exacta.*

$$E_0[n(\mathbf{r})] \leq E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]. \quad (2.7)$$

Es decir, la forma funcional de la energía total en el estado fundamental, se obtiene a partir del principio variacional aplicado a la energía total en términos de la densidad electrónica, de forma que la densidad electrónica del estado fundamental produce el mínimo global de la funcional de energía.

### 2.5.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que las bases para la teoría DFT se centran en los teoremas de Hohenberg y Kohn, por si solos no describen una manera de encontrar la densidad electrónica adecuada, en ese entender un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, en 1965, Kohn y Sham (Kohn y Sham, 1965) desarrollaron las ecuaciones que llevan su nombre y propusieron un método auto-consistente para calcular la densidad electrónica que minimiza la funcional de energía total. En esta sección, presentamos la formulación convencional de este método, que comienza con la expresión de la funcional de energía total como:

$$E[n(\mathbf{r})] = V[n(\mathbf{r})] + F[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

el término  $V(\mathbf{r})$  representa el potencial externo que los núcleos atómicos aplican sobre los electrones, mientras que  $F[n(\mathbf{r})]$  es una funcional que incluye los componentes de la energía cinética de los electrones, así como las interacciones electrón-electrón tanto clásicas como cuánticas, la cual es expresada de la siguiente manera:

$$F[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (2.9)$$

donde  $G[n(\mathbf{r})]$  es una funcional universal desconocida de la densidad electrónica. Por esta razón, Kohn y Sham sugirieron aproximar  $G[n(\mathbf{r})]$  como la combinación de la funcional de la energía cinética  $T_s[n(\mathbf{r})]$  para un sistema de electrones no interactuantes, junto con una funcional  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , que corresponde a la energía de intercambio y correlación (*xc* del inglés, *exchange and correlation*), la cual incorpora las correcciones no clásicas en el modelo de partículas independientes,

$$G[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

de modo que la funcional de energía total queda expresada de la siguiente forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.11)$$

Teniendo en cuenta las funcionales del potencial externo  $V[n(\mathbf{r})]$  y el potencial de Hartree  $U_H[n(\mathbf{r})]$ , que describe las interacciones entre electrón-electrón, reescribimos la ecuación (2.22) de la siguiente manera:

$$E[n(\mathbf{r})] = V[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.12)$$

Para calcular la energía total en el estado fundamental utilizando la ecuación (2.22) o (2.8), es necesario: *i*) un método que permita encontrar la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , que minimice la energía total  $E[n(\mathbf{r})]$ , *ii*) calcular la energía cinética  $T_s[n(\mathbf{r})]$ , la cual, en términos de las funciones de onda, está dada por la ecuación (2.13), y *iii*) contar con una buena aproximación para la energía de intercambio y correlación.

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*[n(\mathbf{r})] \nabla^2 \psi_i[n(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.13)$$

Los problemas *i)* y *ii)* se resuelven de manera auto-consistente mediante el tratamiento de las ecuaciones de Kohn-Sham, las cuales se obtienen al aplicar el principio variacional para minimizar la funcional de energía total (2.12) con respecto a la densidad  $n(\mathbf{r})$ , imponiendo la condición  $\int n(\mathbf{r}) d^3r = N$ :

$$\delta \{E[n(\mathbf{r})] - \varepsilon N\} = 0, \quad (2.14)$$

donde  $\varepsilon$  es el multiplicador de Lagrange introducido debido a la relación entre la energía total y el número de partículas  $N$ .

Reemplazando  $E[n(\mathbf{r})]$  dado por (2.12) en la ecuación (2.14) tenemos,

$$\int \left\{ V(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon \right\} n(\mathbf{r}) d^3r = 0, \quad (2.15)$$

Quedando la ecuación de Euler-Lagrange, para un número fijo de electrones, en la forma:

$$\varepsilon = V_{eff} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n}, \quad (2.16)$$

donde el potencial efectivo  $V_{eff}$  se define como:

$$V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (2.17)$$

Considerando la funcional de energía (2.22) denotamos (2.17) como,

$$V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (2.18)$$

$$= V(\mathbf{r}) + V_H + V_{xc}. \quad (2.19)$$

siendo  $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$  el potencial de intercambio y correlación.

Dado que los funcionales  $T_s[n]$  y  $E_{xc}[n]$  no se conocen, no es posible resolver la ecuación (2.15), que es la idea principal de Kohn y Sham, para un sistema de partículas que interactúan como un sistema independiente de partículas en el potencial efectivo  $V_{eff}$  se ve afectado. De tal forma, la ecuación de Euler-Lagrange (2.16) se transforma en una ecuación de Schrödinger para una sola partícula independiente en el campo efectivo  $V_{eff}$ ,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

con

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.21)$$

donde,  $\psi_i(\mathbf{r})$  y  $\varepsilon_i$  son las funciones características y valores propios de la energía del sistema de partículas que no interactúan dentro del potencial efectivo  $V_{eff}$ . Las ecuaciones (2.20) y (2.21) forman las ecuaciones de Kohn y Sham, que deben resolverse de manera auto-consistente. Proceso que inicia a partir de una densidad electrónica inicial, se determina el potencial efectivo (2.18), se determina las nuevas funciones de onda e niveles de energía dadas por (2.20), se evalúa la convergencia de  $n(\mathbf{r})$ , y se repite el proceso hasta encontrar la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del estado fundamental.

### 2.5.3. Aproximación para el espín electrónico

En las secciones anteriores, discutimos la forma usual de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que utiliza la densidad de carga  $n(\mathbf{r})$  como variable fundamental a temperatura cero. En esta sección, sin embargo, presentamos la reformulación de la DFT propuesta por Barth y Hedin (von Barth y Hedin, 1972; Richter, 2001). En esta reformulación, se describe la energía total del estado fundamental de un sistema considerando la polarización de espín en una sola dirección de magnetización, como una funcional de las densidades de carga  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  y  $n^\downarrow(\mathbf{r})$  de electrones con espín hacia arriba y hacia abajo, respectivamente, en la forma siguiente:

$$E[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]. \quad (2.22)$$

con

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

$$m(\mathbf{r}) = m^\uparrow(\mathbf{r}) - m^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

La forma usual de expresar la funcional universal  $G[n, m]$  en términos de la energía cinética de los electrones no interactuantes y la energía de intercambio y correlación es:

$$G[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]. \quad (2.25)$$

resultando en la ecuación de Kohn y Sham en la forma:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

#### 2.5.4. Funcional de intercambio y correlación

Una de las consideraciones clave al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (2.20) es conocer la funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}$ , estas funcionales provienen de teorías diferentes al DFT, como son los sistemas de muchas partículas cuerpos. Así tenemos la aproximación de densidad local (LDA, del inglés *Local Density Approximation*), la aproximación de densidad local de spín (LSDA, del inglés *Local Spín Density Approximation*), la aproximación de gradiente generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*), entre otras aproximaciones.

## Aproximación de densidad local (LDA)

Propuesta por Kohn y Sham (Kohn y Sham, 1965), asumiendo que la densidad de carga  $n(\mathbf{r})$  varia suavemente, de forma que la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  es aproximada con la energía de un sistema homogéneo de electrones dada en la forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

siendo  $\epsilon_{xc}$  la energía de intercambio y correlación por electrón del gas de electrones homogéneo con densidad  $n(\mathbf{r})$ . De forma, general en la aproximación LDA se separa la energía  $\epsilon_{xc}$  por electrón como la suma de dos partes, denominadas como energía de correlación ( $\epsilon_c$ ) y energía de intercambio ( $\epsilon_x$ ),

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_c[n] + \epsilon_x[n]. \quad (2.28)$$

La energía de intercambio  $\epsilon_x[n]$  para un gas de electrones es determinada usando funciones de ondas planas en la energía de intercambio de Hartree-Fock (Kohn y Sham, 1965)

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{k,k'} \int \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_{k'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{k'}^*(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

resultando:

$$\epsilon_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.30)$$

## Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Kohn y Sham además de proponer la aproximación LDA, propusieron para un gas de electrones una expansión de la energía de intercambio  $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})$ , donde  $n_0(\mathbf{r})$  es una densidad constante y  $\delta n(\mathbf{r})$  un pequeño cambio en la densidad. Pero los resultados, no fueron apropiados debido a que esta expansión no cumple la suma de los términos de intercambio y correlación. Sin embargo actualmente encontramos aproximaciones mejores que la LDA, conocidas como Aproximaciones de gradiente Generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*), que constituyen un tipo de funcionales semi-locales

de la forma:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

donde  $\epsilon_{xc}$  es una función de la densidad  $n(\mathbf{r})$  y su gradiente  $\nabla n(\mathbf{r})$  que expresa los efectos locales de no homogeneidad (Perdew y Yue, 1986; Perdew, Burke, y Wang, 1996). En la literatura existen varias propuestas para  $E_{xc}^{GGA}$ , siendo la aproximación de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) (Perdew, Burke, y Ernzerhof, 1996) de las más importantes.

## 2.6. Potencial de Hubbard ( $U$ )

La teoría de la funcional de densidad es una teoría eficiente para el estudio de las propiedades mecánicas y electrónicas, otorga resultados consistentes con los resultados experimentales para muchos materiales. La precisión de estos resultados se debe al término aditivo que corrige la energía total del sistema, llamado como energía de intercambio y correlación, haciendo que los cálculos dentro de la teoría del DFT sean precisos. Encontrar una expresión adecuada de la dependencia con la densidad electrónica de la energía de intercambio y correlación es una tarea complicada, dificultad por el cual las propiedades de materiales que tienen en su composición electrones fuertemente correlacionados (sistemas que contienen metales de transición con orbitales  $d$  parcialmente llenos, y/o tierras raras con orbitales  $f$  parcialmente llenos), donde no se puede desestimar la interacción electrón-electrón como en un gas de electrones libres. En dichos casos el comportamiento de los electrones  $d$  y  $f$  no es descritos adecuadamente por la teoría del DFT, debido a que en muchos de estos casos las predicciones dentro del DFT resultan en comportamientos de materiales conductores, cuando las medidas experimentales muestran el comportamiento de un material aislante (problema conocido como aislantes de Mott) (Anisimov, Zaanen, y Andersen, 1991). Una explicación a esta incoherencia en los sistemas correlacionados es que la funcional de energía de intercambio y correlación tiende a sobre-deslocalizar a los electrones de la banda de valencia y sobre-localizar los estados fundamentales asociados a los electrones  $d$  y  $f$  (Cococcioni y de Gironcoli, 2005). Para salvar este problema, y obtener resultados consistentes con los experimentos, es necesario utilizar en el modelamiento computacional bases mas grandes para las funciones de onda o usar funcionales que incluyan en su formulación soluciones precisas de las ecuaciones de Hartree-Fock, aún así para algunos semiconductores con electrones fuertemente correlacionados (aislantes de Mott) estas soluciones pueden fallar en estimar el gap de energía (Himmetoglu, Floris, de Gironcoli, y Cococcioni, 2014). Una propuesta alternativa que resulta confiable y con menos



costo computacional es el método del DFT+U, que utiliza la corrección  $U$  que describe la interacción Coulombiana entre electrones en determinados orbitales (Cococcioni y de Gironcoli, 2005). En el método DFT+U debido a la facilidad de implementación en los códigos computacionales el método LDA+U (Aproximación de densidad local + Hubbard) es el utilizado ampliamente. Uno de los modelos más simple que incluyen la llamada “repulsión no local” originada por la repulsión de Coulomb entre los electrones en los mismos orbitales atómicos, y puede, por tanto, explicar la transición entre el comportamiento conductor y aislante de los sistemas con electrones fuertemente correlacionados (Hubbard, 1963). La forma simple del hamiltoniano asociado al modelo de Hubbard en segunda cuantización es,

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c. \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2.32)$$

donde  $\langle i, j \rangle$  indica la suma sobre los primeros vecinos,  $c_{i,\sigma}^\dagger$ ,  $c_{j,\sigma}$  y  $n_{i,\sigma}$  son los operadores de creación, aniquilación y número de electrones en el sitio  $i$  y spin  $\sigma$  respectivamente, la magnitud  $t$  es el parámetro de Hopping que describe la probabilidad de que electrones de valencia puedan saltar de un sitio a otro, por otra parte el termino  $U$  de repulsión de Coulomb es considerada para los electrones fuertemente correlacionados (en los orbitales  $d$  y  $f$ ) en el mismo átomo (Cococcioni y de Gironcoli, 2005).

Anisimov y sus colaboradores (Anisimov y cols., 1991; Anisimov, Solovyev, Korotin, Czyżyk, y Sawatzky, 1993a, 1993b) con el fin de explicar la interacción de Coulomb en los aislantes de Mott, que no son adecuadamente descritas dentro de la teoría LDA, corrigen el funcional de energía adicionando una interacción no local  $E_{Hub}$  semejante al modelo de Hubbard,

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[n_m^{I\sigma}] - E_{DC}[n^{I\sigma}] \quad (2.33)$$

donde  $n(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica y  $n^{I\sigma}$  son las ocupaciones de los orbitales atómicos del átomo  $I$  que experimenta el termino de Hubbard. El último termino en (2.33) es sustraído para evitar el doble conteo de las interacciones contenidas en  $E_{Hub}$  y en  $E_{LDA}$ ,  $n^{I\sigma} = \sum_m n_m^{I\sigma}$  es la ocupación total proyectada por spin en el átomo  $I$ . La definición original (2.33) no es invariante con la rotación del conjunto base de orbitales atómicos usados para definir las ocupaciones  $n_m^{I\sigma}$ . Por lo tanto, una formulación rotacionalmente invariante fue introducida (Liechtenstein, Anisimov, y Zaanen, 1995; Anisimov, Aryasetiawan, y Liechtenstein, 1997), donde la dependencia orbital de  $E_{Hub}$  es prestada de la teoría de Hartree-Fock. El termino  $E_{DC}[n^{I\sigma}]$  de doble conteo es,

$$E_{DC}[n^{I\sigma}] = \sum_I \frac{U}{2} n^I (n^I - 1) - \sum_I \frac{J}{2} \left[ n^{I\uparrow} (n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow} (n^{I\downarrow} - 1) \right]. \quad (2.34)$$

donde los términos  $U$  y  $J$  son evaluados en términos de las integrales radiales  $F^k$  de Slater (Anisimov y cols., 1993a).

$$\begin{aligned} E_U [n_{mm'}^{I\sigma}] &= E_{Hub} [n_{mm'}^{I\sigma}] - E_{DC} [n^{I\sigma}] \\ &= \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} \text{Tr} [n^{I\sigma} (1 - n^{I\sigma})]. \end{aligned} \quad (2.35)$$

## 2.7. Teoría moderna de la polarización eléctrica

La definición habitual de la polarización eléctrica como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen se considera bien definida en el ámbito macroscópico del electromagnetismo. Sin embargo, en el entorno de la Física del Estado Sólido, que tiene en cuenta la estructura cristalina y la composición atómica del material, el dipolo eléctrico asociado a una celda unitaria carece de una definición clara debido a su dependencia de la forma y tamaño de la celda. Las mediciones experimentales de la polarización eléctrica se derivan con respecto a diversas variables, como el campo eléctrico para determinar la permitividad eléctrica, la temperatura para la piroelectricidad, la deformación para la piezoelectricidad o las variaciones entre dos estados para la ferroelectricidad (Resta, 1992). Este estudio establece una relación entre la polarización eléctrica en materiales cristalinos aislantes y las fases geométricas de Berry, según la propuesta de King-Smith y Vanderbilt (King-Smith y Vanderbilt, 1993), la cual ha sido exitosamente aplicada en distintos códigos de cálculo de primeros principios para analizar la estructura electrónica. Al considerar tanto la contribución de los iones como la distribución electrónica, definimos la polarización eléctrica de un elemento finito de material como el dipolo eléctrico por unidad de volumen (Resta, 1994). Dado que en los materiales ferroeléctricos se mide únicamente  $\Delta \mathbf{P}$ , entre dos estados diferentes del cristal (Lines y Glass, 1977), nuestro interés radica en desarrollar una formulación para  $\Delta \mathbf{P}$  en términos de las funciones de onda electrónicas del estado fundamental del cristal. Este enfoque se basa en la propuesta inicial de Resta (Resta, 1992), que fue posteriormente extendida por King-Smith y Vanderbilt (King-Smith y Vanderbilt, 1993) para establecer la relación entre  $\Delta \mathbf{P}$  y las fases geométricas cuánticas de Berry. En este sentido, siguiendo la metodología propuesta por Resta (Resta, 1992), asumimos que el estado

del cristal está caracterizado por el parámetro  $\lambda$  y definimos formalmente la polarización macroscópica como:

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{1}{V} \int \mathbf{r} n_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.36)$$

donde,  $V$  representa el volumen de la muestra y  $n_\lambda$  denota la densidad total de carga eléctrica debido tanto a los electrones como a los iones presentes. La ecuación (2.36) se puede definir apropiadamente para una muestra de tamaño finito, sin embargo su precisión se ve afectada cerca del borde de la muestra, y no es tan clara en el límite termodinámico, donde  $n_\lambda$  se convierte en una función periódica en todo el espacio. Dentro del contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, la diferencia  $\Delta\mathbf{P}$  entre dos estados distintos del sólido, considerando la aproximación adiabática a una temperatura de 0 K, puede desglosarse en una contribución iónica  $\Delta\mathbf{P}_{ion}$  y una electrónica  $\Delta\mathbf{P}_{el}$ .

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\mathbf{P}_{ion} + \Delta\mathbf{P}_{el}. \quad (2.37)$$

Con el propósito o interés de evaluar la contribución electrónica  $\Delta\mathbf{P}_{el}$ , aprovechamos el hecho de que la teoría del DFT facilita información sobre la densidad de carga electrónica de los sólidos  $n(\mathbf{r})$  en función de las funciones de onda de Kohn-Sham.

$$n_{el}(\mathbf{r}) = -e \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.38)$$

donde  $\varphi_i$  son autofunciones  $\lambda$ -dependientes del hamiltoniano de Kohn-Sham  $H_{KS} = T + V_{KS}$ , y  $f_i$  son los factores de ocupación, entonces

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int \mathbf{r} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int \mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (2.40)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (2.41)$$

La derivada de la polarización  $\mathbf{P}_{el}(\lambda)$  respecto de  $\lambda$  es

$$\mathbf{P}'_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i (\langle \phi'_i | \mathbf{r} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi'_i \rangle) \quad (2.42)$$

donde las derivadas de los orbitales se desarrollan con respecto a  $\lambda$ . Dado que los orbitales de Kohn-Sham en un cristal periódico tienen la forma de Bloch, los elementos de matriz del operador dipolar  $\mathbf{r}$  están débilmente definidos o precisados y aparentemente no son la mejor manera de evaluar la ecuación (2.42) o la ecuación (2.41). Para abordar esta dificultad, Resta (1992) propone comenzar con un sistema finito, para el cual la ecuación (2.42) esté bien definida, y realizar una transformación de calibre hacia una forma equivalente que no sea sensible a los límites; esto es posible utilizando la teoría de perturbaciones.

### 2.7.1. Teoría DFPT para la polarización eléctrica

La teoría del funcional de densidad perturbada (DFPT), introducida por Baroni y otros como una teoría de respuesta lineal, desempeña un papel fundamental en la determinación de varias propiedades cristalinas, como las propiedades dieléctricas, la dinámica de redes, la carga efectiva de Born, los acoplamientos en la interacción electrón-fonón, entre otras (Baroni, Giannozzi, y Testa, 1987). En esta sección, nos enfocamos o centramos en la aplicación de la teoría DFPT para reformular las derivadas de la polarización macroscópica (2.42) con el fin de realizar cálculos eficientes de la polarización eléctrica en materiales cristalinos aislantes. Una revisión detallada sobre el DFPT se puede encontrar en (Gonze y Vigneron, 1989; Gonze, Allan, y Teter, 1992; Gonze, 1995, 1997; Baroni, de Gironcoli, Dal Corso, y Giannozzi, 2001).

Dado que en un material cristalino los núcleos atómicos tienen una distribución periódica, resolver la contribución nuclear a la polarización macroscópica es sencillo dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Por otro lado, nuestro desafío radica en resolver la contribución electrónica. Para empezar, supongamos un sistema aislante grande pero finito, con orbitales discretos de partículas individuales  $|\psi_i\rangle$  que se anulan fuera de la muestra. Luego, a partir de la ecuación (2.38), la densidad electrónica se define como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.43)$$

donde la suma se realiza sobre los estados ocupados  $|\psi_i\rangle$  de la banda de valencia, y el factor  $f_i = 2$  puede considerarse en caso de degeneración del espín, siendo la contribución electrónica a la polarización eléctrica dada por la ecuación (2.41). Si ahora aplicamos una perturbación, asociada a un parámetro  $\lambda$  pequeño, de manera que las cantidades físicas como la energía, la función de onda, la densidad electrónica y otros observables pueden definirse en términos de potencias de  $\lambda$  como:

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.44)$$

donde los coeficientes de la expansión de  $X(\lambda)$  en términos de  $\lambda$  son

$$X^{(i)} = \frac{1}{i!} \frac{d^i X}{d\lambda^i} \Big|_{\lambda=0} \quad (2.45)$$

Entonces, para determinar la perturbación en primera orden de  $|\psi_i\rangle$ , expandimos el hamiltoniano,  $|\psi_i\rangle$  y  $\varepsilon_i$  según la forma (2.44) y los sustituimos en la ecuación de Kohn-Sham (2.20), obteniendo la ecuación de Sternheimer (Sternheimer, 1954) en primera orden.

$$\left( H^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} \right) |\psi_i^{(1)}\rangle = - \left( H^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)} \right) |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.46)$$

siendo  $H^{(1)}$  la perturbación de primer orden del hamiltoniano de Kohn-Sham, dado por

$$H^{(1)} = V_{ext}^{(1)} + e^2 \int \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.47)$$

Multiplicando la ecuación (2.46) por  $\langle \psi_i^{(0)} |$  y usando la condición de ortogonalidad  $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle = 0$  tenemos que

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (2.48)$$

Con la finalidad de determinar la variación en primer orden  $|\psi_i^{(1)}\rangle$  de la función de onda  $|\psi_i\rangle$  consideramos

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} C_{ij}^{(1)} |\psi_j^{(0)}\rangle, \quad (2.49)$$

reemplazando (2.49) en la ecuación (2.46) y multiplicando por  $\langle \psi_j^{(0)} |$  tenemos que

$$C_{ij}^{(1)} = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}}. \quad (2.50)$$

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)}|}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}} H^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.51)$$

siendo la suma todos los estados ocupados y desocupados.

Reemplazando  $|\psi_i\rangle$  expandido hasta el primer orden en la ecuación (2.41), tenemos que la variación en primer orden de la polarización eléctrica, queda

$$P^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{r} | \psi_i^{(1)} \rangle + c.c., \quad (2.52)$$

donde  $c.c.$  representa el complejo conjugado, y la suma es evaluada unicamente sobre los estados ocupados (“estados de valencia”), siendo  $f_i = 0$  para los estados excitados.

Para un sistema finito, evaluar la ecuación (2.52) es sencillo, dado que los estados perturbados  $|\psi_i^{(1)}\rangle$  pueden ser obtenidos de la ecuación (2.51). Ahora siguiente trabajo es aplicar el limite termodinámico y llevar el tamaño de la muestra para el infinito. En ese contexto y objetivo, hacemos que los estados  $|\psi_i\rangle$  ocupados o no, sean estados de Bloch  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ . Por otro lado, no es permisible mantener el operador de posición  $\mathbf{r}$  en la ecuación (2.52), porque los elementos de matriz de  $\mathbf{r}$  entre las funciones de Bloch son débilmente definidos. Por tanto, antes de aplicar el limite termodinámico, usamos el hecho que para una partícula  $[\mathbf{r}, V(\mathbf{r})] = 0$ , entonces  $i\mathbf{v} = [\mathbf{r}, H]$ , con ello la expansión en primer orden de la ecuación  $i\mathbf{v}|\psi_i\rangle = [\mathbf{r}, H]|\psi_i\rangle$ , con  $|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = r_\alpha |\psi_i^{(0)}\rangle$  produce una ecuación de Sternheimer equivalente a la ecuación (2.46), escrito o definido como

$$\left( \epsilon_i^{(0)} - H \right) Q_i |\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = Q_i (i v_\alpha) |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.53)$$

donde  $Q_i = 1 - |\psi_i^{(0)}\rangle \langle \psi_i^{(0)}|$ .

Con la finalidad de determinar  $|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle$  de la ecuación (2.53), seguimos el mismo procedimiento seguido para obtener (2.51), quedando

$$|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_i^{(0)}\rangle \langle \psi_i^{(0)}|}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}} (iv_\alpha) |\psi_i^{(0)}\rangle. \quad (2.54)$$

Luego, usando (2.54) la ecuación (2.52) se puede escribir en la forma

$$P_\alpha^{(1)} = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_{\alpha,i} | \psi_i^{(1)} \rangle + c.c., \quad (2.55)$$

Una propuesta similar fue hecha por primera vez en la década de 1950 por Sternheimer con el fin de evaluar las polarizabilidades atómicas (Sternheimer, 1954). Es necesario enfatizar aquí que la substitución de  $\mathbf{r}$  por  $\mathbf{v}$  esencialmente produce un cambio de una formulación inicialmente basada en la carga a otra basada en la corriente. Donde las ecuaciones (2.51) y (2.55) son de igual modo válidas para sistemas finitos. Para un sistema infinito, en el limite termodinámico es necesario considerar la velocidad en lugar de la posición, siendo entonces la ecuación (2.55) formulada en términos de la corriente, crucial e vital de importancia para el desarrollo de la teoría moderna de la polarización eléctrica.

Para hacer la transición de la ecuación (2.55) para un material cristalino, con condiciones de contorno periódicas, dejamos que el índice  $i$  sea identificado por índice de banda  $n$  y el vector de onda de Bloch  $\mathbf{k}$ , descartaremos o excepcionaremos también la notación (0) de las cantidades no perturbadas, de modo que,  $|\psi_i^{(0)}\rangle \rightarrow |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ . Entonces la ecuación (2.55) es escrito y definido como

$$P^{(1)} = -\frac{ie}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(1)} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}} d\mathbf{k} + c.c., \quad (2.56)$$

donde el conteo de  $n$  es sobre los estados de la banda de valencia ocupadas del aislante y la integral es sobre la primera zona de Brillouin (BZ). En combinación con la ecuación (2.55) o (2.53), esto proporciona la solución para el problema de calcular la respuesta lineal de primer orden de la polarización a una perturbación que preserva la periodicidad del cristal.

### 2.7.2. Polarización y fase de Berry

En esta sección, mostramos los conceptos principales seguidos por King-Smith y Vanderbilt (Vanderbilt y King-Smith, 1993) para establecer y definir la teoría moderna de la polarización en términos de las fases Berry de las funciones de onda de Kohn-Sham. Considerando que nuestro sistema está sujeto o sometido a una pequeña perturbación en función de un parámetro  $\lambda$ , de modo que el Hamiltoniano cristalino  $H_\lambda$  varía suavemente con  $\lambda$  y tiene autovectores de Bloch que satisfacen la ecuación  $H_\lambda |\psi_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle = E_{\lambda,n\mathbf{k}} |\psi_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle$  (los subíndices  $\lambda$  a menudo se omiten en las funciones de onda para mayor claridad). Por otro lado, asumimos la aproximación adiabática para que el parámetro  $\lambda$  varíe lentamente o gradualmente con el tiempo, por lo que con la notación  $\partial_\lambda = d/d\lambda$ , la ecuación (2.56) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\partial_\lambda \mathbf{P} = \frac{ie}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.57)$$

Como la densidad de corriente media espacial adiabática es  $\mathbf{j} = d\mathbf{P}/dt = (\partial_\lambda \mathbf{P})\dot{\lambda}$ , podemos definir la corriente en aproximación lineal de  $\dot{\lambda}$  en la forma

$$\mathbf{j} = \frac{ie\dot{\lambda}}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.58)$$

Podemos decir que la variación de la polarización durante algún intervalo de tiempo es

$$\Delta \mathbf{P} = \int \mathbf{j}(t) dt \quad (2.59)$$

donde  $\mathbf{j}(t)$  representa la corriente dada por la ecuación (2.58). Esta formulación es especialmente intuitiva, ya que está expresada en términos de la densidad de corriente que fluye a través del cristal a medida que el sistema atraviesa algún camino adiabático. Sin embargo, dado que  $\mathbf{j} = (\partial_\lambda \mathbf{P})\dot{\lambda}$ , la ecuación (2.59) se puede escribir como:

$$\Delta \mathbf{P} = \int (\partial_\lambda \mathbf{P}) d\lambda \quad (2.60)$$



donde  $\partial_\lambda \mathbf{P}$  es dado por la ecuación (2.57).

De manera general, para eliminar la energía del denominador de la ecuación (2.57), recurrimos a la teoría de perturbación  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  ordinaria, introduciendo la ecuación de Schrödinger efectiva  $H_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ , donde  $u_{n\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  y

$$H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2m_e}(\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}Ve^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.61)$$

(El último término produce  $V$  si el potencial conmuta con  $\mathbf{r}$ , pero este no es el caso al tratar con pseudopotenciales modernos). Según la teoría de perturbaciones, el cambio de primer orden de  $|\nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}\rangle$  es simplemente

$$|\nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{(\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}})|u_{m\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} \quad (2.62)$$

Utilizando la definición  $\mathbf{v} = -i[\mathbf{r}, H]/\hbar$  del operador de velocidad, y la condición  $\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}} = -i[\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}]$  (que se deduce inmediatamente de  $H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ), el primer elemento de matriz en el numerador de la ecuación (2.57) se convierte

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle = -i^{-1} \langle u_{n\mathbf{k}} | [\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}] | u_{m\mathbf{k}} \rangle =^{-1} \langle u_{n\mathbf{k}} | (\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}}) | u_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (2.63)$$

Entonces la ecuación (2.57) se transforma en

$$\partial_\lambda \mathbf{P} = \frac{ie}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle u_{n\mathbf{k}} | (\nabla_{\mathbf{k}}H_{\mathbf{k}}) | u_{m\mathbf{k}} \rangle \langle u_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda u_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (2.64)$$

usando la ecuación (2.62) expresamos como,

$$\partial_\lambda \mathbf{P} = \frac{ie}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle \nabla_{\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}} | \partial_\lambda u_{n\mathbf{k}} \rangle + c.c., \quad (2.65)$$

Como se esperaba, la suma sobre estados no ocupados fue eliminada de la fórmula, mostrando que la tasa de variación de la polarización con  $\lambda$  es apenas una propiedad de las bandas ocupadas. Esta expresión puede ser integrada con relación a  $\lambda$  para obtener la

principal contribución de King-Smith y Vanderbilt, de la forma

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{-ie}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{\lambda,n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{\lambda,n\mathbf{k}} \rangle \quad (2.66)$$

como puede ser verificado tomando la derivada  $\lambda$  de ambos lados de la ecuación (2.66) y comparando con la ecuación (2.65). El resultado es independiente del camino particular de  $\lambda(t)$  en el tiempo, y depende unicamente del valor final de  $\lambda$ , siempre que el cambio sea lento en el sentido adiabático. Siendo  $\mathbf{P}(\lambda)$  la polarización en función del estado  $\lambda$ , ahora como  $\nabla_{\mathbf{k}}(\langle u_{\lambda,n\mathbf{k}} | u_{\lambda,n\mathbf{k}} \rangle) = 0$ , el integrando de la ecuación (2.66) es puramente imaginario, entonces olvidando  $\lambda$  la polarización puede ser definida alternativamente como

$$\mathbf{P} = -\frac{e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (2.67)$$

La ecuación (2.67) es el resultado central o clave de la teoría moderna de la polarización. Dice que el aporte o contribución electrónica a la polarización de un material cristalino aislante puede ser expresada o definida como una integral en la primera zona de Brillouin del operador  $i\nabla_{\mathbf{k}}$ , que ejerce el papel del operador  $\mathbf{r}$  en un sentido heurístico. Por otro lado,  $i\nabla_{\mathbf{k}}$  no es un operador normal, sino que implica tomar la derivada del vector de estado  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  en relación con el vector de onda. Particularmente la cantidad  $i\nabla_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  depende de la elección de las fases relativas de las funciones de Bloch en diferentes  $\mathbf{k}$ ; esta sensibilidad no es esperada para cualquier operador de la mecánica cuántica.

Para ser más precisos o exactos, a la contribución electrónica (2.67) para la polarización; se debe adicionar el aporte o contribución nuclear (o iónica)

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{1}{\Omega} \sum_s Z_s \mathbf{r}_s \quad (2.68)$$

donde la suma es sobre los átomos  $s$  con carga nuclear  $Z_s e$  localizado en la posición  $\mathbf{r}_s$  en la celda unitaria de volumen  $\Omega$ .

## 2.8. Antecedentes de la investigación

El objetivo del artículo titulado “Intrinsic multiferroicity in two-dimensional  $\text{VOCl}_2$  monolayers” de Ai y colaboradores es investigar las propiedades multiferroicas intrínsecas de monocapas de  $\text{VOCl}_2$  mediante simulaciones basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT). El trabajo busca determinar si este material puede exhibir ferroelectricidad y magnetismo en su fase bidimensional, lo que lo convertiría en un candidato prometedor para aplicaciones en dispositivos de memoria a escala nanométrica. Referente a la conclusión, el estudio revela que las monocapas de  $\text{VOCl}_2$  pueden manifestar tanto ferroelectricidad como antiferromagnetismo de manera simultánea, con una polarización eléctrica intrínseca de aproximadamente 300 pC/m. Además, el material muestra una temperatura de Néel de 177 K, indicando una interacción interesante entre las propiedades magnéticas y eléctricas. Este hallazgo sugiere que es posible modular las propiedades ferroeléctricas utilizando un campo magnético, lo que lo convierte en un material adecuado para futuras aplicaciones en almacenamiento de datos (Ai y cols., 2019).

El objetivo del artículo titulado “Prediction of two-dimensional ferromagnetic ferroelectric  $\text{VOF}_2$  monolayer” de Hai-Peng You y colaboradores es predecir y analizar las propiedades de la monocapa de  $\text{VOF}_2$ , que combina ferroelectricidad y ferromagnetismo. Los investigadores buscan demostrar que este material podría ser altamente beneficioso para futuros dispositivos electrónicos, especialmente en aplicaciones como la memoria no volátil, debido a su acoplamiento magnetoeléctrico. El estudio predice que la monocapa de  $\text{VOF}_2$  tiene una impresionante polarización ferroeléctrica en el plano y un estado fundamental ferromagnético robusto, lo cual es inusual y muy deseado en materiales multiferroicos. En conclusión, los autores sugieren que el  $\text{VOF}_2$  es un candidato prometedor para materiales multiferroicos de alto rendimiento, proporcionando una base para la exploración futura de materiales bidimensionales con fuertes propiedades magnetoeléctricas (You y cols., 2020).

El objetivo del artículo “Two-dimensional ferromagnetic-ferroelectric multiferroics in violation of the  $d^0$  rule” de Tan y otros es investigar materiales multiferroicos bidimensionales que violan la regla del  $d^0$ , la cual tradicionalmente sugiere que la ferroelectricidad ocurre en materiales con capas  $d$  vacías. Los autores buscan entender cómo es posible que estos materiales presenten tanto ferromagnetismo como ferroelectricidad, desafiando dicha regla. Esta combinación es rara y valiosa para aplicaciones en tecnología avanzada, como en la creación de dispositivos de almacenamiento de datos no volátiles. En la conclusión, el estudio muestra que los materiales bidimensionales ferromagnéticos y ferroeléctricos pueden coexistir de manera estable, incluso violando la regla del  $d^0$ , debido

a mecanismos alternativos de polarización y magnetismo. Esto abre una nueva vía para el diseño de materiales multiferroicos que podrían ser útiles en la electrónica moderna, proporcionando soluciones para dispositivos más eficientes y funcionales(Tan y cols., 2019).

El artículo de Behera, Sutar y Pradhan ofrece una revisión exhaustiva sobre los avances recientes en materiales ferroeléctricos y multiferroicos bidimensionales (2D), sus desafíos y oportunidades. El objetivo principal del trabajo es discutir los desarrollos clave en la síntesis y caracterización de estos materiales, resaltar sus aplicaciones tecnológicas potenciales y analizar los retos que aún persisten en su implementación. En particular, se enfoca en cómo las propiedades ferroeléctricas y multiferroicas a escala 2D podrían revolucionar áreas como la electrónica, la optoelectrónica y el almacenamiento de datos. En cuanto a las conclusiones, el artículo destaca que, aunque ha habido importantes avances en la comprensión de estos materiales, aún existen varios desafíos técnicos, especialmente relacionados con la estabilidad de las fases ferromagnéticas y ferroeléctricas a temperaturas más altas y la integración de estos materiales en dispositivos funcionales. Los autores enfatizan la necesidad de más investigación para superar estas barreras y aprovechar completamente el potencial de los materiales 2D en aplicaciones tecnológicas(Behera y cols., 2021).

El artículo “Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices” de Cheng Gong y Xiang Zhang aborda los avances en el estudio de materiales magnéticos bidimensionales (2D), con énfasis en las aplicaciones tecnológicas emergentes. El objetivo principal es revisar el progreso reciente en la investigación de los cristales magnéticos de van der Waals en 2D, que ofrecen plataformas ideales para estudiar el magnetismo bidimensional. Estos materiales abren oportunidades para dispositivos magnetoópticos y magnetoeléctricos ultradelgados, flexibles y con nuevas funcionalidades. El trabajo explora cómo la integración de estos imanes con otros materiales electrónicos y fotónicos permite descubrir propiedades novedosas que podrían impulsar el desarrollo de dispositivos avanzados en áreas como la espintrónica, los sensores y la computación. En cuanto a las conclusiones, el artículo destaca que la comprensión y manipulación del magnetismo en estos materiales 2D es clave para diseñar nuevas aplicaciones, especialmente en dispositivos de memoria y transistores de campo magnético. El trabajo también sugiere que el futuro de los dispositivos heteroestructurados se beneficiará enormemente de la combinación de estos materiales con otras tecnologías emergentes(Gong y Zhang, 2019).

El objetivo del artículo “Intrinsic two-dimensional multiferroicity in CrNCl<sub>2</sub> monolayer” es estudiar, mediante cálculos de primeros principios, el comportamiento multiferroico intrínseco en la monocapa de CrNCl<sub>2</sub>. Los autores investigan las propiedades ferroeléctricas y magnéticas de este material para determinar su potencial en aplicaciones como memorias

a nanoescala y espintrónica, dada su capacidad de exhibir ferroelectricidad y magnetismo en una sola fase. En cuanto a las conclusiones, los resultados indican que la monocapa de  $\text{CrNCl}_2$  presenta un estado antiferromagnético con una temperatura de Néel de aproximadamente 88 K y una polarización espontánea en el plano de 200 pC/m. Además, los momentos magnéticos provienen del orbital d del catión de cromo, el cual no suprime la aparición de la ferroelectricidad. Estos hallazgos refuerzan el potencial del  $\text{CrNCl}_2$  y materiales similares (como  $\text{CrNBr}_2$  y  $\text{CrNI}_2$ ) como multiferroicos intrínsecos, ampliando las posibilidades de aplicación en dispositivos a nanoescala (Shen y cols., 2021).

## Capítulo 3

# HIPÓTESIS Y VARIABLES

### 3.1. Hipótesis

#### 3.1.1. Hipótesis General

La presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución dentro de estructura cristalina de los oxihaluros bidimensionales de vanadio, modifican las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de acuerdo a la concentración de las impurezas. Resultados que se confirman con la variación de los parámetros estructurales, los cambios en la estructura de bandas, la densidad de estados, la polarización eléctrica y la magnetización descritas dentro de la teoría de la funcional de densidad para el material modificado.

#### 3.1.2. Hipótesis Específica

- a). Los parámetros de la estructura cristalina de los oxihaluros bidimensionales de vanadio tras ser dopados con iones de tierras raras a diferentes concentraciones experimentan variaciones significativas, debido a que los radios iónicos de los elementos de tierras raras son mayores que el radio iónico del átomo de vanadio. En consecuencia, los parámetros estructurales del sistema modificado aumentan en relación a la concentración de los modificadores.

- b). Las características de la estructura de bandas y la densidad de estados de los oxihaluros de vanadio bidimensionales, tanto en su estado puro como en el modificado con iones de tierras raras, se ven afectadas por el dopaje. El análisis basado en la teoría de la funcional de densidad revela que el dopaje altera la posición de los niveles de energía respecto al nivel de Fermi, la estructura de bandas, el gap de energía y la densidad de estados, lo que influye en las propiedades electrónicas de los materiales.
- c). La presencia de iones de tierras raras a distintas concentraciones tiene un impacto significativo en las propiedades magnéticas de los oxihaluros de vanadio bidimensionales. El dopaje con estos iones puede mejorar o modificar las propiedades magnéticas la cual es revelada por la orientación de los espines electrónicos, usando como unidad de medida la magnetización total del sistema.

## **3.2. Identificación de variables e indicadores**

Para analizar el efecto de las tierras raras en las propiedades electrónicas de oxihaluros bidimensionales de vanadio, se identificaron las siguientes variables: el tipo y concentración de tierras raras (Variables independientes) y las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas (Variables dependientes) las cuales tienen como indicadores relevantes como las bandas de energía, gap de energía, la polarización eléctrica, las distorsiones octaédricas y la magnetización del sistema. La identificación de estas variables se realizó mediante una revisión bibliográfica y consultas con expertos en el área, asegurando así la validez y relevancia de las mismas en el contexto de la investigación. Además, se empleará la teoría DFT como metodología principal para evaluar estas propiedades, permitiendo una comprensión detallada de los cambios inducidos por el dopaje.

### **3.2.1. Variables independientes**

- Tipos de tierras raras.
- Concentración de tierras raras.

### 3.2.2. Variables dependientes

- Propiedades estructurales.
- Propiedades electrónicas.
- Propiedades magnéticas.

### 3.3. Operacionalización de variables

Variable	Dimensión	Indicadores
<b>Tipo de Tierra Rara</b>	Naturaleza del dopante	Tipo de tierra rara (Nd, Sm, Eu)
	Concentración de dopaje	Nº átomos dopantes y dopados
<b>Propiedades estructurales</b>	Parámetros de red	Variaciones en los parámetros
	Distorsión estructural	Desplazamientos atómicos y cambio de $\alpha^\circ$ ( $\angle(a,b)$ ) tras el dopaje
	Simetría cristalina	Cambios de simetría espacial
<b>Propiedades electrónicas</b>	Bandas de energía	Gap de energía y el nivel de Fermi
	Densidad de estados	Distribución de LDOS, PDOS y DOS
	Polarización espontánea	Distorsiones estructurales y octaédricas
<b>Propiedades magnéticas</b>	Magnetización	Magnetización absoluta y total
	Orden magnético	Tipo de orden magnético (FM, AFM)



## Capítulo 4

# METODOLOGÍA

### 4.1. Ámbito de estudio

Este trabajo es de naturaleza teórico–computacional y, por tanto, independiente de una localización geográfica del material. Los cálculos se realizaron en el laboratorio de computación científica de la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba (UNIQ) y en equipos personales con Linux (Ubuntu 22.04 LTS). Para fines de reproducibilidad, las especificaciones de hardware y del entorno de ejecución (núcleos, memoria, GPU y versiones de software) se documentan en los Anexos (véase *Instalación y uso de Quantum ESPRESSO*).

### 4.2. Tipo y nivel de investigación

#### 4.2.1. Tipo de investigación

La investigación es básica (Bunge y Sacristán, 2002), orientada a generar conocimiento sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de monocapas 2D ( $\text{VOCl}_2$  puro y dopado) mediante simulaciones *ab initio* (DFT+U). Se fundamenta en modelos de primeros principios y no persigue una aplicación tecnológica inmediata.

### 4.2.2. Nivel de investigación

El nivel es explicativo y correlacional (Sampieri, Collado, y Lucio, 2014): se analiza cómo el tipo y la concentración de dopante (Nd, Sm, Eu) explican las variaciones en parámetros estructurales ( $a$ ,  $b$ ,  $\angle(a, b)$ , área), electrónicas ( $E_g$ ,  $P_s$ ) y magnéticas ( $M_t$ ,  $M_{abs}$ ). Se emplea un enfoque deductivo-computacional para establecer relaciones causa–efecto entre dopaje, distorsión estructural y respuesta ferroica/magnética.

## 4.3. Unidad de análisis

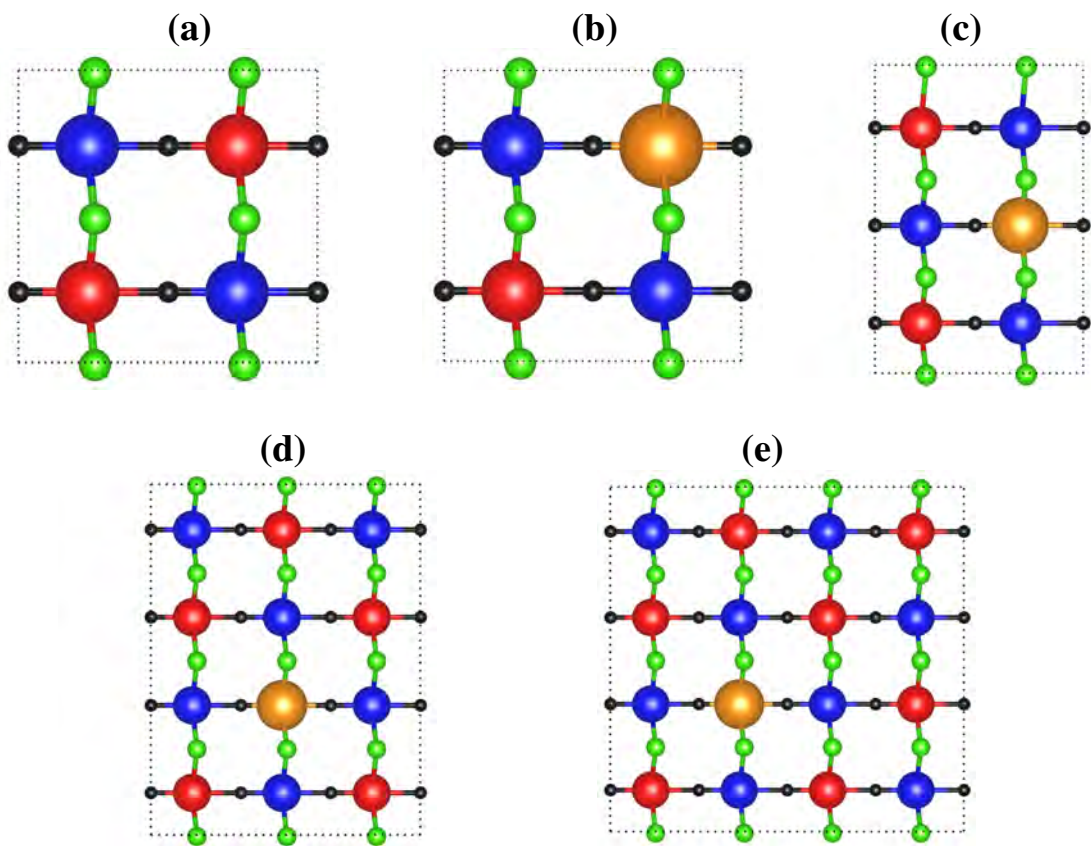
La unidad de análisis son los oxihaluros bidimensionales de vanadio, en particular, la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  en fase antiferromagnética AFM-3, de acuerdo con lo reportado en la literatura científica (Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021) el ordenamiento alternado de espines de vanadio (paralelo y antiparalelo) garantiza el orden magnético, se estudio en su estado tanto pura como dopada por sustitución de  $\text{V}^{4+}$  con tierras raras (X: Nd, Sm, Eu) a diferentes concentraciones  $x = \{0.250, 0.166, 0.083, 0.062\}$ . Las superceldas empleadas se muestran en la Fig. 4.1:  $2 \times 2$  ( $x = 0.250$ ),  $2 \times 3$  ( $x = 0.166$ ),  $3 \times 4$  ( $x = 0.083$ ) y  $4 \times 4$  ( $x = 0.062$ ). En todos los casos se mantuvo el orden AFM-3, con espines alternados en los sitios de V. *Superceldas construidas a partir de la celda unitaria primitiva ( $1 \times 1$ ) (ver figura 2.5(a))*

- La figura 4.1(a) muestra el modelo del sistema puro en una supercelda  $2 \times 2$ , compuesto por 16 átomos: 4 átomos de vanadio (V), 4 átomos de oxígeno (O) y 8 átomos de cloro (Cl).
- La figura 4.1(b) representa el sistema dopado con una concentración de  $x = 0.25$  en una supercelda  $2 \times 2$ , también con 16 átomos, donde uno de los átomos de vanadio ha sido sustituido por un ion dopante, resultando en 3 átomos de V, 1 átomo modificador, 4 átomos de O y 8 átomos de Cl.
- La figura 4.1(c) corresponde a una concentración de  $x = 0.166$  en una supercelda  $2 \times 3$ , con un total de 24 átomos (5 V, 1 dopante, 6 O y 12 Cl).
- La figura 4.1(d) muestra el sistema con una concentración de  $x = 0.083$  en una supercelda  $3 \times 4$ , compuesto por 48 átomos (11 V, 1 dopante, 12 O y 24 Cl).

- Finalmente, la figura 4.1(e) representa el caso con menor concentración de dopaje,  $x = 0.062$  en una supercelda  $4 \times 4$ , con un total de 64 átomos (15 V, 1 dopante, 16 O y 32 Cl).

**Figura 4.1**

*Celdas unitarias iniciales de los sistemas estudiados.*



*Nota:* Distribución atómica inicial dentro de las superceldas, donde esferas verdes: Cl, negras: O, azules: V(*up*), rojas: V(*down*) y anaranjadas: dopantes(*up*), (a) Supercelda  $2 \times 2$  (puro), (b) Supercelda  $2 \times 2$  ( $x = 0.250$ ), (c) Supercelda  $2 \times 3$  ( $x = 0.166$ ), (d) Supercelda  $3 \times 4$  ( $x = 0.083$ ), (e) Supercelda  $4 \times 4$  ( $x = 0.062$ ). Donde la  $x = \frac{Natms(X)}{Natms(V)}$ . Figuras graficadas en Vesta.

## 4.4. Método computacional

Con el propósito de evaluar el efecto de tierras raras sobre las propiedades electrónicas de oxihaluros bidimensionales de vanadio ( $\text{VOX}_2$ ), en particular en la monocapa  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3, tanto en su estado puro como dopado, se emplearon métodos de primeros principios. Este enfoque nos permite analizar el comportamiento del material desde su composición atómica. En este sentido, partimos de los principios de la Mecánica Cuántica, donde el problema fundamental es resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos cuerpos interactuantes, a fin de obtener las funciones de onda y niveles de energía. Sin embargo, dada la complejidad de este problema, que no admite una solución general, recurrimos a aproximaciones. La primera y más relevante es la aproximación de Born-Oppenheimer, que permite desacoplar el movimiento de los núcleos del de los electrones. Para abordar el problema electrónico, utilizamos la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), implementada en el paquete computacional Quantum ESPRESSO (Giannozzi y cols., 2017), el cual emplea diversos tipos de pseudopotenciales. En este trabajo, se utilizaron pseudopotenciales tipo PAW (Vanderbilt, 1990).

Dado que nuestro objetivo es estudiar el efecto de las tierras raras sobre la estructura cristalina de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3, las cuales se incorporan como impurezas por sustitución de átomos de vanadio, generando perturbaciones locales en la densidad de carga electrónica, empleamos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en su formulación PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew, Burke, y Ernzerhof, 1996; Perdew, Burke, y Wang, 1996), que además considera la polarización del espín (Barth y Hedin, 1972). Como es sabido, los cálculos basados únicamente en DFT no describen correctamente la física de electrones fuertemente correlacionados en los orbitales  $d$  y  $f$ . Por esta razón, se introdujo un potencial de Hubbard sobre los electrones  $d$  del vanadio y los electrones  $f$  de las tierras raras dopantes, incorporándolo en el funcional de energía total (Anisimov y cols., 1993a; Liechtenstein y cols., 1995; Cococcioni y de Gironcoli, 2005). En particular, se utilizó un valor de  $U = 1.0$  eV para el vanadio en todos los casos (Ai y cols., 2019), y para los elementos dopantes se consideraron los siguientes valores: neodimio ( $U = 4.6$  eV), samario ( $U = 6.4$  eV) y europio ( $U = 6.9$  eV) (Quispe, 2020; Aslla-Quispe, Cruz-Yupanqui, Miwa, y Guerra, 2023).

Para asegurar que los cálculos se realicen en el estado fundamental, en todos los casos se optimizó primero la estructura cristalina relajando el sistema hasta alcanzar la condición de mínima energía, usando el método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

(BFGS) (Broyden, 1970; Fletcher, 1970). Esta etapa permitió determinar tanto las posiciones atómicas que minimizan la energía como la forma y tamaño de la celda unitaria tras la inclusión del dopante. Una vez obtenida la estructura optimizada, se llevó a cabo el cálculo auto-consistente para determinar las funciones de onda y los niveles de energía de Kohn-Sham. Con estos resultados, se evaluaron diversas propiedades del material, tales como la densidad de estados, la estructura de bandas, la polarización eléctrica espontánea, entre otros parámetros físicos relevantes.

Para los cálculos auto-consistentes, se utilizaron los siguientes parámetros: un valor de corte de energía para las funciones de onda de  $ecutwfc = 50 \text{ Ry}$ , un corte de energía de  $ecutrho = 580 \text{ Ry}$  para la energía cinética (Ai y cols., 2019), y una malla de puntos Monkhorst-Pack de  $12 \times 12 \times 1$  (Monkhorst y Pack, 1976). La polarización eléctrica se calculó según la teoría moderna de la polarización (King-Smith y Vanderbilt, 1993), implementada en el software utilizado. En cuanto a los electrones considerados en la banda de valencia por cada átomo en la celda unitaria primitiva de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3, estos son: 13 electrones para el vanadio ( $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ ), 6 para el oxígeno ( $2s^2 2p^4$ ), y 7 para el cloro ( $3s^2 3p^5$ ) conformando dicha banda con 33 electrones en total. Para los sistemas dopados, se quito los electrones correspondientes a un átomo de vanadio y se añadieron los siguientes: el Nd con 24 electrones ( $4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^3 5d^1 6s^2$ ), el Sm con 26 ( $4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^5 5d^1 6s^2$ ), y el Eu con 27 ( $4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^6 5d^1 6s^2$ ). Así, la banda de valencia referente a la supercelda  $2 \times 2$  (puro) está compuesta por 132 electrones. Para los compuestos dopados, monocapas de  $\text{V}_{1-x}\text{X}_x\text{OCl}_2$  (con  $X$  : Nd, Sm o Eu trivalentes), y las concentraciones  $x = 0.250, 0.166, 0.083$  y  $0.062$ , se tienen las siguientes cantidades de electrones en la banda de valencia: 145, 211, 409 y 541 electrones respectivamente. Cantidades estimadas a partir de los pseudopotenciales usados. Por otro lado las funciones de onda obtenidas a través del cálculo autoconsistente se emplearon para calcular la DOS/LDOS/PDOS, estructura de bandas donde se consideró un número de estados 1.3 veces del total de electrones en la banda de valencia, con el fin de describir adecuadamente los estados desocupados cercanos al nivel de Fermi. Así, se usaron: 190 estados para el sistema puro y  $x = 0.250$ , 250 para  $x = 0.166$ , 500 para  $x = 0.083$ , y 700 para  $x = 0.062$ . Todas las superceldas se relajaron considerando el orden magnético AFM-3.

**Flujo de cálculo con Quantum ESPRESSO:** (i) proceso *vc-relax* para optimizar simultáneamente celda y posiciones atómicas usando la aproximación (BFGS) hasta mínima energía; (ii) *relax* para refinar posiciones atómicas en una celda fija; (iii) cálculo autoconsistente (*scf*) para el estado fundamental y funciones de onda; (iv) cálculo no-autoconsistente (*nscf*) sobre puntos alta simetría, para estructura de bandas y DOS/PDOS/LDOS; (v) posprocesamiento con *bands.x*, *projwfc.x* y *pp.x*. La

polarización  $P_s$  se obtuvo mediante la teoría moderna de la polarización.

## **4.5. Población de estudio, tamaño y selección de la muestra**

La población de estudio en este trabajo comprende las monocapas de  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 puro y dopadas con tierras raras. La muestra se definió por su relevancia física, viabilidad computacional y potenciales aplicaciones:  $\text{VOCl}_2$  puro y 12 sistemas dopados (Nd, Sm, Eu) a  $x = 0.250, 0.166, 0.083$  y  $0.062$  (total: 13 sistemas). La elección Nd/Sm/Eu permite explorar sistemáticamente el efecto del radio iónico y de orbitales  $4f$  parcialmente ocupados.

## **4.6. Técnicas de recolección de información**

La recolección de datos se centraron en extraer información física fundamental al simular computacionalmente con *Quantum Espresso* usando DFT: como energías totales, parámetros de red optimizados, magnetización, estructura de bandas de energía, DOS/PDOS/LDOS, densidades de carga y polarizaciones.

## **4.7. Técnicas de análisis e interpretación**

El análisis fue cuantitativo y comparativo, la información física fundamental se procesó mediante un análisis cuantitativo y estas comparadas con respecto a los parámetros físicos del sistema puro como: parámetros de red, el gap de energía, polarización espontánea, magnetización, densidad de carga.

## 4.8. Validación de hipótesis

Cambios en las propiedades físicas: estructurales, electrónicas y magnéticas respecto al sistema puro, (p.ej., refuerzo/reducción del  $E_g$  según dopante y concentración, refuerzo/reducción de  $P_s$  según dopante y concentración, transiciones magnéticas según dopante y concentración) y que guardan coherencia con reportes previos.

## 4.9. Flujo de trabajo reproducible

El pipeline (conjunto de procesos o etapas) seguido fue:

1. **vc-relax** (`pw.x`): optimización simultánea de celda y posiciones.
2. **relax** (`pw.x`): refinamiento de posiciones atómicas en celda fija.
3. **SCF** (`pw.x`): estado fundamental, funciones de onda y densidad.
4. **NSCF** (`pw.x`): mallas/recorridos para bandas y DOS.
5. **Bandas** (`bands.x`): extracción de dispersión  $E(\mathbf{k})$ .
6. **DOS/PDOS/LDOS** (`projwfc.x`): proyección por orbital/átomo.
7. **Densidad de carga** (`pp.x`): mapas en planos (001).
8. **Polarización** (fase de Berry): `lberry=.true.` en geometrías aislantes.

Los gráficos estructurales y de carga se generaron con VESTA/XCrySDen/Python. Los detalles operativos (comandos, ejemplos `.in/.out`) se trasladan a Anexos para mantener limpio el capítulo.

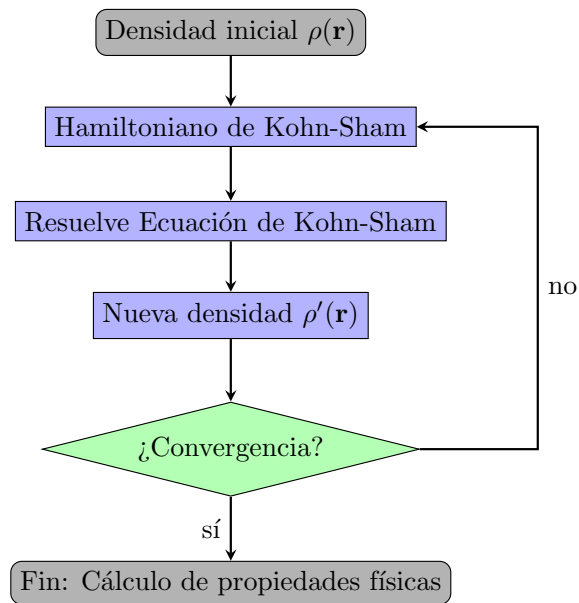
## 4.10. Diagrama del ciclo autoconsistente

La solución de las ecuaciones de Kohn–Sham se realizó mediante un ciclo SCF iterativo: Densidad inicial  $\rightarrow$  Hamiltoniano de Kohn-Sham (o efectivo)  $\rightarrow$  Funciones de onda  $\rightarrow$

Nueva densidad  $\rightarrow$  Prueba de convergencia. El diagrama del flujo SCF se presenta en la Fig. 4.2.

#### Figura 4.2

*Diagrama del ciclo autoconsistente.*



*Nota:* El esquema resume el proceso iterativo del cálculo *scf* para resolver la ecuación de Kohn-Sham, proceso empleado en todos los sistemas cristalinos estudiados.



## Capítulo 5

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Monocapa de $\text{VOCl}_2$ con AFM-3

#### 5.1.1. Parámetros estructurales

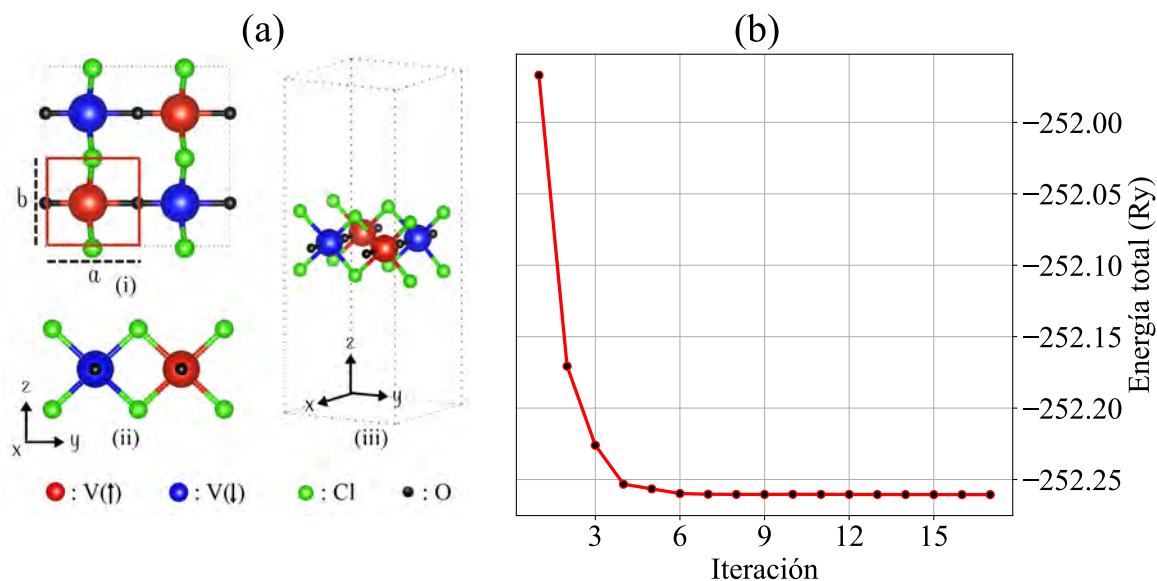
##### Optimización de la Estructura Cristalina

Con el objetivo de reproducir la estructura cristalina de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  en una celda /primitiva  $1 \times 1$  (véase la Figura 5.1(a), recuadro rojo) en su estado fundamental y con simetría ortorrómbica  $Pmm2$ , se consideraron resultados teóricos y experimentales previamente reportados en la literatura (Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021; Qian y cols., 2023; Hillebrecht y cols., 1997). Estos estudios proporcionan información relevante sobre la distribución atómica, los parámetros de red y la configuración estructural del sistema. A partir de dicha información, se construyó la configuración estructural inicial, la cual se muestra en la Figura 5.1(a). Partiendo de esta configuración inicial, se realizó la optimización estructural de las posiciones atómicas dentro de una celda unitaria fundamental con volumen variable, empleando el paquete *Quantum ESPRESSO*. Para este propósito, se utilizó el archivo de entrada `vc-relax.in` (ej. en anexos) junto con el ejecutable `pw.x`. Dado que el sistema corresponde a una monocapa bidimensional, la dimensión de la celda en la dirección  $z$  se fijó en 30 Å, valor suficiente para evitar interacciones espurias entre imágenes

periódicas. En consecuencia, la optimización estructural se llevó a cabo principalmente sobre el área del plano  $xy$ . Este criterio fue aplicado de manera consistente en todas las monocapas analizadas en el presente trabajo. Una vez alcanzada la convergencia estructural, los parámetros de red optimizados, los ángulos cristalográficos y las posiciones atómicas finales se obtuvieron del archivo de salida `vc-relax.out` (ej. en anexos). Posteriormente, con el objetivo de refinar aún más las posiciones atómicas, se efectuó un cálculo adicional de relajación manteniendo fijo el volumen de la celda unitaria, utilizando el archivo de entrada `relax.in` (ej. en anexos) y generando como salida el archivo `relax.out` (ej. en anexos).

**Figura 5.1**

*Estructura de una supercelda  $2 \times 2$  de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3 y optimización de la celda primitiva  $1 \times 1$  de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ .*



*Nota:* La Figura (a) muestra la estructura cristalina inicial de una supercelda  $2 \times 2$  de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3 mencionado en la Sección 4.1 y (b) optimización de la celda primitiva  $1 \times 1$  (recuadro rojo).

En este último, se reportan exclusivamente las posiciones atómicas optimizadas, garantizando que el sistema haya alcanzado una configuración correspondiente al mínimo de energía total. En ambos procesos de optimización se empleó el método de aproximación de BFGS (Broyden, 1970; Fletcher, 1970), un algoritmo cuasi-Newton que permite la

determinación iterativa de las fuerzas de Hellmann–Feynman hasta converger hacia la configuración cristalina de energía mínima. Para todos los sistemas cristalinos estudiados las optimizaciones estructurales siguieron este mismo procedimiento.

La Figura 5.1 presenta dos gráficos principales. La Figura 5.1(a) incluye tres subfiguras: (i) muestra la supercelda  $2 \times 2$  con AFM-3 visto desde  $z$ , recuadro rojo indica la celda primitiva  $1 \times 1$  con parámetros de red  $a$  y  $b$ ; (ii) representa a la supercelda  $2 \times 2$  visto desde  $x$ ; y (iii) muestra la supercelda  $2 \times 2$  en el sistema  $xyz$ . Por otro lado, la Figura 5.1(b) ilustra la variación de la energía total del sistema en función del número de iteraciones durante el proceso de optimización. El primer punto en la gráfica corresponde a la energía mínima de la configuración inicial. A partir de esta energía, se calcularon las fuerzas de Hellmann-Feynman para ajustar las posiciones atómicas, obteniéndose una nueva energía mínima, representada por el segundo punto. Este proceso se repite iterativamente hasta encontrar la configuración de la estructura cristalina correspondiente al estado fundamental, representada por el decimoséptimo punto en la gráfica.

### Ajuste de los parámetro de red

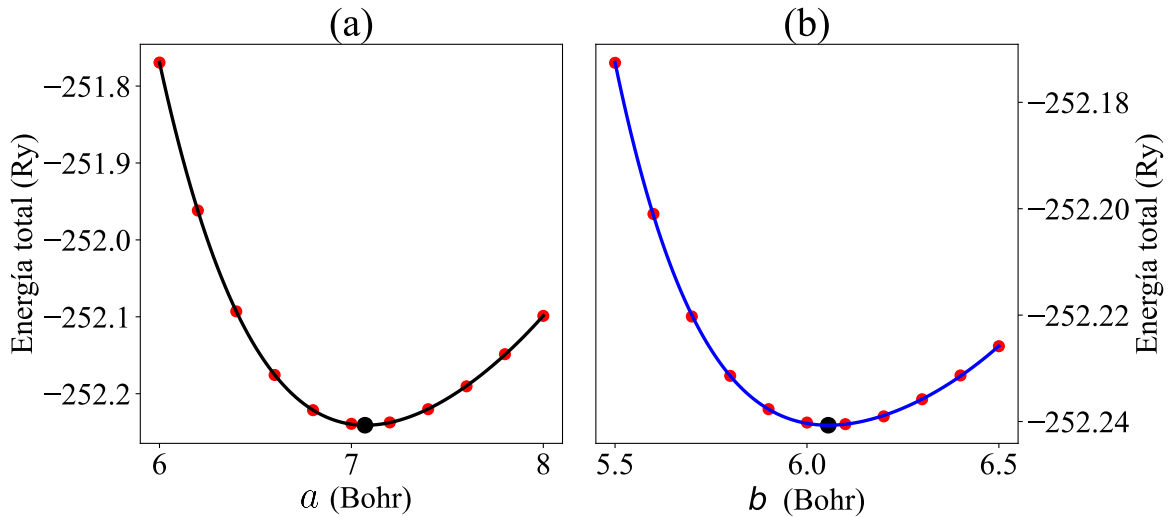
Con el objetivo de asegurar que la estructura cristalina de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  en una celda primitiva  $1 \times 1$  corresponda a su estado fundamental, se emplearon como punto de partida las posiciones atómicas previamente optimizadas, obtenidas del archivo `relax.out`. A partir de esta configuración estructural, se procedió a la optimización de los parámetros de red de la celda primitiva mediante un mapeo sistemático de la energía total del sistema. El procedimiento consistió en variar de manera independiente cada parámetro de red alrededor de los valores reportados en la literatura (Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021; Hillebrecht y cols., 1997). En particular, el parámetro  $a$  se varió dentro de un intervalo de  $\pm 0.2$  Bohr manteniendo fijo el parámetro  $b$ , y de forma análoga, el parámetro  $b$  se varió en el mismo intervalo manteniendo fijo el parámetro  $a$ . Para cada valor considerado, se realizaron cálculos auto-consistentes resolviendo las ecuaciones de Kohn–Sham, para tal propósito se usó el archivo de entrada `scf.in` (ej. en anexos), obteniéndose la energía total mínima correspondiente, valor impresa en el archivo de salida `scf.out` (ej. en anexos). Una vez recolectado un conjunto suficiente de puntos de energía para el mapeo, se analizó la dependencia de la energía total con respecto a los parámetros  $a$  y  $b$ , con el fin de identificar los valores óptimos que minimizan la energía del sistema. Las curvas resultantes, presentadas en la Figura 5.2, fueron ajustadas mediante la ecuación de estado de Birch–Murnaghan (Murnaghan, 1944; Birch, 1947), lo que permitió determinar de

manera precisa los parámetros de red de equilibrio.

La Figura 5.2 presenta dos gráficos correspondientes a la optimización independiente de los parámetros  $a$  y  $b$ . En las Figuras 5.2(a) y 5.2(b), los puntos rojos representan las energías mínimas obtenidas a partir de los cálculos auto-consistentes para cada valor del parámetro de red considerado. En particular, la Figura 5.2(a) muestra el ajuste correspondiente (línea negra), cuyo mínimo (punto negro) indica una energía total  $E_{\text{tot}} = -252.24095$  Ry para un parámetro de red óptimo  $a = 7.0739$  Bohr. De manera análoga, la Figura 5.2(b) presenta su curva de ajuste (línea azul), cuyo mínimo corresponde a una energía total  $E_{\text{tot}} = -252.24070$  Ry para  $b = 6.0562$  Bohr.

**Figura 5.2**

*Ajuste de los parámetros de red de la celda primitiva ( $1 \times 1$ ) de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ .*



*Nota:* Las Figuras (a) y (b) muestran la optimización de los parámetros de red, donde (a) la energía total en función " $a$ ", y (b) en función " $b$ ". Elaboración propia usando Python3.

Los valores obtenidos para los parámetros de red en este estudio muestran una excelente concordancia con los resultados teóricos (Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021) y experimentales (Hillebrecht y cols., 1997), tal como se resume en la Tabla 5.1. En particular, se observan variaciones porcentuales del 2.42 % y 4.81 % para los parámetros  $a$  y  $b$ , respectivamente, en comparación con los valores teóricos, y del 2.27 % para  $a$  y 5.17 % para  $b$  respecto a los valores experimentales, lo cual confirma la consistencia y validez del

procedimiento de optimización empleado.

**Tabla 5.1**

*Parámetros estructurales de la celda primitiva ( $1 \times 1$ ) de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ .*

Valor	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$
<b>Calculado</b>	3.743	3.205
Teórico (Ai y cols., 2019)	3.791	3.367
Teórico (Mahajan y Bhowmick, 2021)	3.815	3.459
Experimental (Hillebrecht y cols., 1997)	3.836	3.380

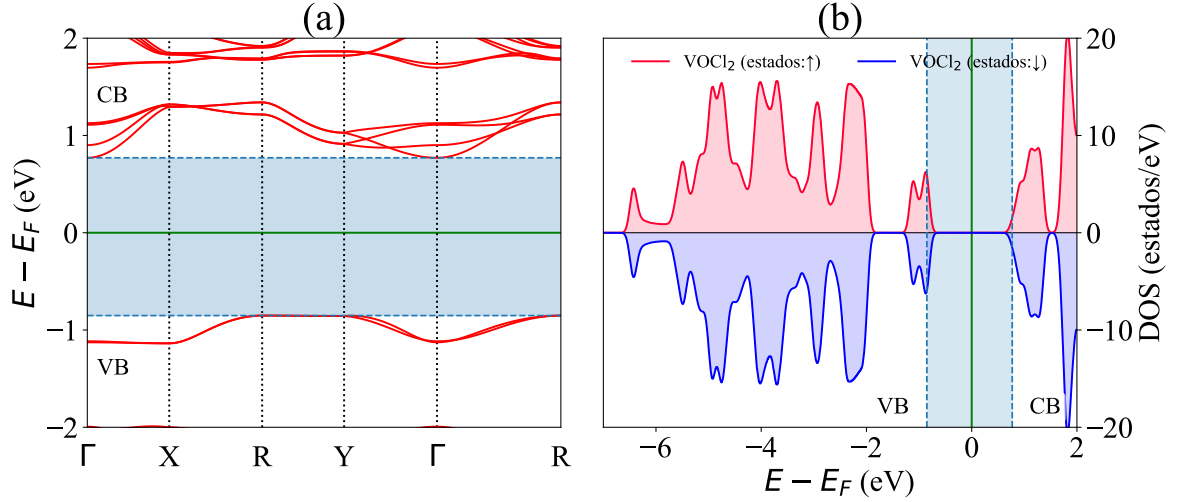
*Nota:* La tabla muestra los parámetros estructurales de una celda primitiva  $1 \times 1$  de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , dichos valores son comparables con resultados encontrados en la literatura.

### 5.1.2. Estructura de bandas y DOS

Determinada las posiciones atómicas optimizadas (archivo `relax.out`) y los parámetros de red de la celda primitiva  $1 \times 1$  (Tabla 5.1), se construyó una supercelda  $2 \times 2$  (Ver Figura 5.1(a)). Esta ampliación permitió considerar configuraciones magnéticas del tipo AFM-3, aparte que Ai y otros (2019), sitúan a AFM-3 como el estado magnético más estable en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  (Ai y cols., 2019). Posteriormente, se llevó a cabo una optimización completa de los parámetros de red y de las posiciones atómicas en la supercelda y se resolvieron las ecuaciones de Kohn–Sham. Para este propósito, se utilizó el parámetro `ibrav=8` en el archivo de entrada `scf.in`, junto con los parámetros de red optimizados de la supercelda  $2 \times 2$ , con valores de  $a = 7.617 \text{ \AA}$  y  $b = 6.717 \text{ \AA}$ . A partir de las funciones de onda y los niveles de energía, se calcularon diversas propiedades electrónicas mediante cálculos de post-procesamiento, incluyendo la estructura de bandas electrónicas utilizando el archivo de entrada `BANDS.in` (ej. en anexos), la densidad de estados total (DOS), la densidad de estados localizada (LDOS) mediante `PROJWFC.in`, y la densidad de carga a partir de `RHO.in`.

**Figura 5.3**

*Estructura de bandas electrónicas y DOS de una supercelda  $2 \times 2$  de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3 (puro).*



*Nota:* Figura (a) estructura de bandas y (b) DOS. Graficadas en Python3 (ver anexos: Python: BANDS-DOS), gráficos coherentes con la literatura publicada.

En la Figura 5.3(a) se muestra la estructura de bandas electrónicas calculadas en los puntos de alta simetría  $\Gamma - X - R - Y - \Gamma$  para la monocapa  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 en una supercelda  $2 \times 2$ . La energía se referenció respecto al nivel de Fermi  $E_F$  (línea verde), que resulta  $E - E_F$ , la región sombreada representa a la banda prohibida, la región inferior a la banda prohibida representa a la banda de valencia (VB, del inglés: *Valence Band*) y la superior a la banda de conducción (CB, del inglés: *Conduction Band*). El máximo de la banda de valencia (VBM, del inglés: *Valence Band Maximum*) se encuentra en el punto R con energía  $E_{\text{VBM}} = E - E_F = -0.8517$  eV. El mínimo de la banda de conducción (CBM, del inglés: *Conduction Band Minimum*) en  $\Gamma$  con energía  $E_{\text{CBM}} = 0.7704$  eV. La diferencia entre ambos niveles define un gap indirecto de

$$E_g = |E_{\text{CBM}} - E_{\text{VBM}}| = 1.6221 \text{ eV},$$

confirmando el carácter semiconductor de la monocapa  $\text{VOCl}_2$  AFM-3 en su estado fundamental Tabla 5.2.

La Figura 5.3(b) muestra la DOS total. El eje horizontal representa  $E - E_F$ , en el cual

las energías están referenciadas al nivel de Fermi ( $E_F$ ); las energías negativas corresponden a estados ocupados de la VB y las positivas a estados desocupados de la CB; en este estudio los LDOS y DOS se evaluó en el intervalo de energía  $E - E_F = [-7, 2]$  eV. El eje vertical indica la densidad de estados por eV; donde la parte superior corresponde al canal de estados con espín *up* (línea roja) y la inferior al espín *down* (azul). Esta convención se mantiene de forma consistente en todos los gráficos de LDOS y DOS presentados en este trabajo. En ambos canales se observa una distribución simétrica de estados lo confirma la naturaleza AFM del sistema, consistente con una magnetización total nula ( $0.00 \mu_B/\text{cell}$ ) y una magnetización absoluta de  $5.06 \mu_B/\text{cell}$ , valores impresos en scf.out.

**Tabla 5.2**

*gap de energía, momento magnético del  $V^{4+}$ , magnetización absoluta y total de una supercelda  $2 \times 2$  de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 (puro). En una supercelda  $2 \times 2$ .*

Método	$E_g$ (eV)	$\mu_V$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_{abs}$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_T$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )
<b>Calculado</b>	1.6221	1.07	5.06	0.000
Teórico (Ai y cols., 2019)	1.3000	1.06	—	—

*Nota:* El trabajo de Ai y otros (2019). No reporta como valor numérico el carácter antiferromagnético de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ .

Los valores numéricos de la Tabla 5.2 muestra que el gap electrónico ( $E_g$ ), el momento magnético ( $\mu$ ) del  $V^{4+}$ , la magnetización absoluta ( $M_{abs}$ ) y total ( $M_T$ ) calculadas son consistentes con los reportados en la literatura (Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021), confirmando la validez del modelo AFM-3 para la monocapa  $\text{VOCl}_2$  en una supercelda de  $2 \times 2$ .

### 5.1.3. LDOS

Con el objetivo de analizar la contribución de cada especie atómica en la formación de los estados electrónicos de la monocapa  $\text{VOCl}_2$  en la configuración AFM-3, se estudiaron

las funciones de onda de Kohn–Sham obtenidas tras la solución autoconsistente en una supercelda  $2 \times 2$ . Para ello, se utilizó el módulo de posprocesamiento `projwfc.x`, mediante el archivo de entrada `PROJWFC.in` (véase anexos), el cual proyecta las funciones de onda sobre orbitales atómicos localizados ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc.) y permite obtener las densidades de estados locales y parciales (LDOS y PDOS). En todos los gráficos presentados, la banda de valencia (VB) se define en el intervalo  $E - E_F = [-7, 0]$  eV y la banda de conducción (CB) en  $E - E_F = [0, 2]$  eV.

La Figura 5.4(a) muestra los LDOS del vanadio descompuestos en orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$ . En ambas regiones, VB y CB, se observa una clara dominancia de los orbitales  $d$ . En la VB, los picos más intensos de carácter  $V-3d$  se localizan próximos al nivel de Fermi, en el intervalo  $E - E_F = [-1.4, -0.8]$  eV, alcanzando intensidades máximas del orden de  $\sim 5$  estados/eV, mientras que a energías  $E - E_F = [-5.6, -4.5]$  eV se identifica una débil hibridación  $4s/3d$ . En la CB, se observan estados  $V-3d$  bien definidos y prácticamente no hibridados en el intervalo  $E - E_F = [0.7, 1.4]$  eV.

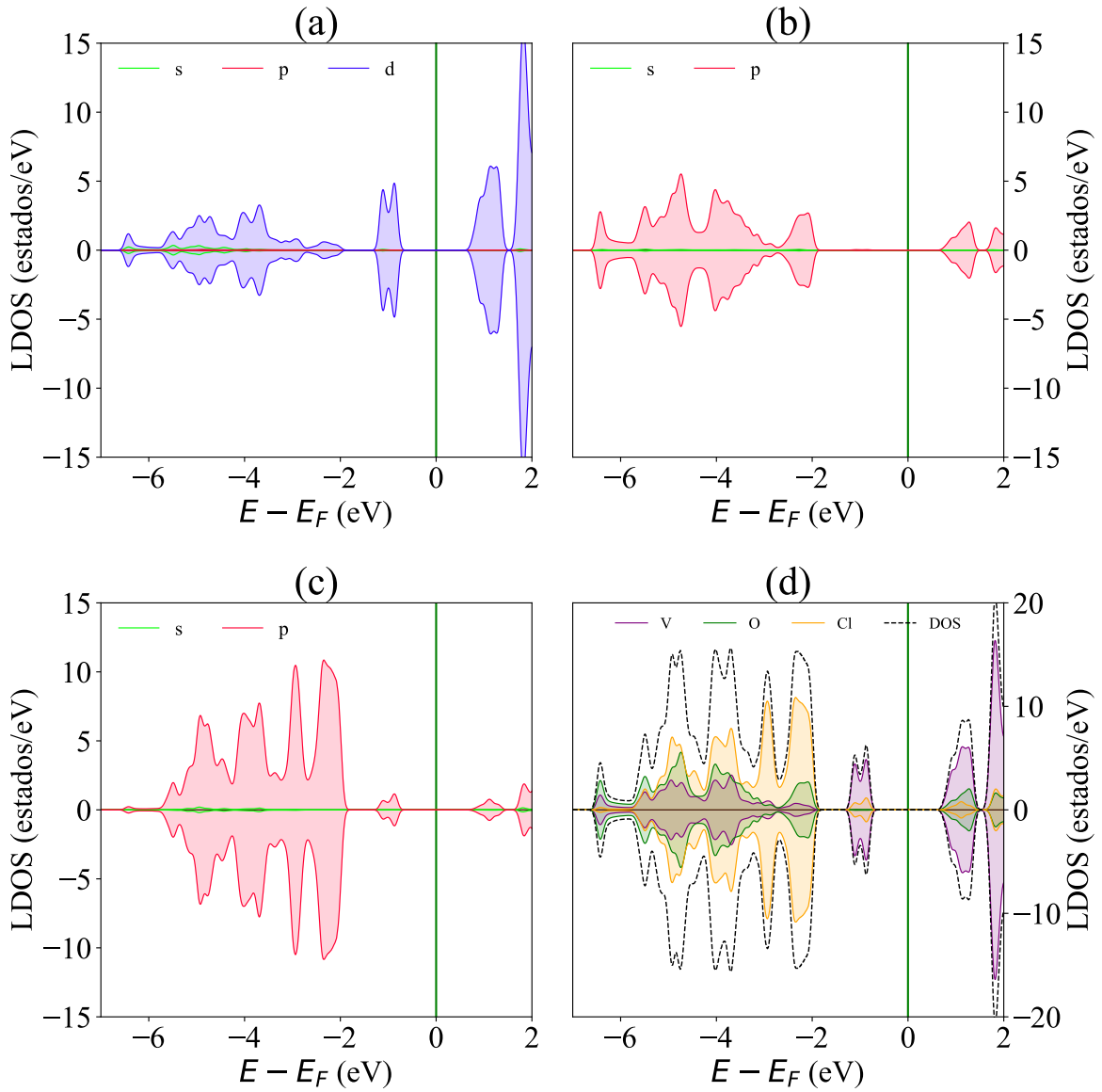
La Figura 5.4(b) presenta los LDOS del oxígeno, dominados por orbitales  $O-2p$  tanto en la VB como en la CB. En la VB se observan estados  $p$  bien localizados en el intervalo  $E - E_F = [-6.5, -2.0]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 6$  estados/eV, mientras que en la CB se identifican contribuciones  $O-2p$  en el intervalo  $E - E_F = [0.7, 1.4]$  eV, con intensidades máximas del orden de  $\sim 3$  estados/eV.

La Figura 5.4(c) muestra los LDOS del cloro, donde predominan los orbitales  $Cl-3p$ . En la VB se distinguen dos regiones principales: una próxima al nivel de Fermi en  $E - E_F = [-1.4, -0.8]$  eV y otra a energías  $E - E_F = [-5.8, -2.0]$  eV, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 2$  y  $\sim 12$  estados/eV, respectivamente. En este último intervalo de energía se aprecia una débil hibridación con estados  $3s/3p$ . En la CB, se identifican estados  $Cl-3p$  sin hibridación alguna en el intervalo  $E - E_F = [0.7, 1.4]$  eV, con intensidades máximas cercanas a  $\sim 2$  estados/eV.



**Figura 5.4**

*DOS y LDOS de la monocapa  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 (puro). En una supercelda  $2 \times 2$ .*



*Nota:* Las figuras muestran, (a) LDOS para los orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  del V; (b) LDOS para  $s$ ,  $p$  del O; (c) LDOS para  $s$ ,  $p$  del Cl; y (d) DOS y LDOS total de cada elemento. Figuras graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS-DOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

Finalmente, la Figura 5.4(d) presenta la DOS total (línea negra punteada) y los LDOS por

especie atómica. Si bien los ligandos O y Cl contribuyen de manera significativa a la región profunda de la VB, el borde superior de la VB está dominado por estados de carácter  $d$  del vanadio, con hibridación moderada con estados  $3p$  del cloro. De forma análoga, el borde inferior de la CB presenta un claro predominio de estados  $3d$  del V, con hibridaciones con estados  $2p$  del oxígeno y  $3p$  del cloro. En conjunto, estos resultados indican que, aunque la VB profunda posee un carácter mayoritariamente ligando- $p$ , el comportamiento electrónico cercano al nivel de Fermi —tanto en el borde superior de la VB como en el borde inferior de la CB— está gobernado por los estados  $3d$  del vanadio. Este carácter mixto iónico-covalente, asociado a una hibridación  $2p-3p/3d$  moderada, asimismo el comportamiento simétrico en la distribución de estados observada en las gráficas de los DOS y LDOS, garantiza que el sistema tiene un comportamiento AFM, es consistente con reportes previos para la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  (Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021).

#### 5.1.4. Polarización eléctrica y densidad de carga

La polarización eléctrica espontánea ( $P_s$ ) es una magnitud fundamental para confirmar el carácter ferroeléctrico de un sistema. Un material ferroeléctrico debe exhibir un comportamiento dieléctrico, evidenciado por la existencia de un gap de energía finita, así como una  $P_s$  reversible mediante un campo eléctrico externo. En este trabajo, la  $P_s$  se calculó mediante la teoría moderna de la polarización, siguiendo el formalismo de King-Smith y Vanderbilt basado en la fase de Berry, utilizando funciones de onda de Kohn-Sham obtenidas de cálculos auto-consistentes descritos en la Sección 2.7. Garantizada la existencia del gap de energía se evaluó las componentes de la  $P_s$  a lo largo de las direcciones de los vectores base de la red cristalina, procedimiento implementado en cálculos no-autoconsistentes `nscf` con la opción `lberrry=.true.` (ver anexos: `LBERRY.in`). El análisis se aplicó tanto al sistema puro como a los dopados, permitiendo evaluar el efecto del dopaje sobre la  $P_s$  y confirmar la persistencia de la ferroelectricidad bajo distintas configuraciones estructurales.

La Tabla 5.3 presenta el valor calculado de  $P_s$  de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 en una supercelda  $2 \times 2$ .

**Tabla 5.3**

*Polarización espontánea de la monocapa  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 (puro). En una supercelda  $2 \times 2$ .*

Valor	$P_s$ (pC/m)	$\hat{\mu}_p$
<b>Calculado</b>	308.775	(−1.000, −0.000)
Teórico (Ai y cols., 2019)	312.000	—

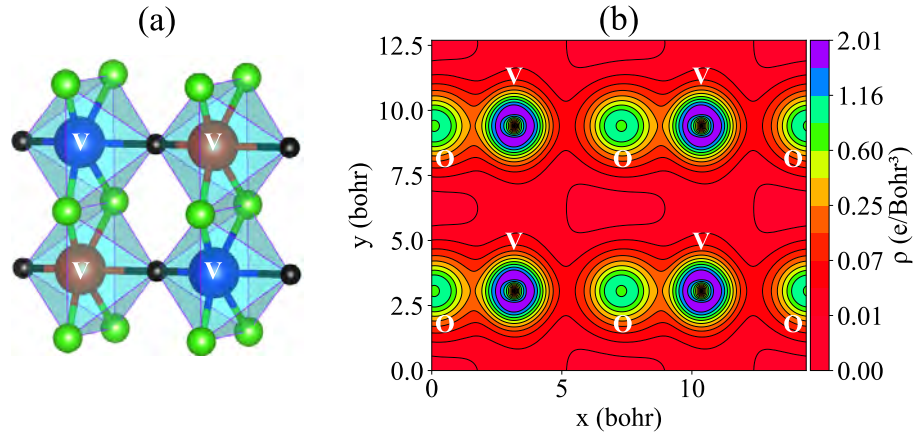
*Nota:* Ai y otros (2019), no reportan numéricamente el vector unitario de la  $P_s$ , sino que mencionan que toma la dirección del parámetro  $a$ .

La  $P_s$  se orienta en la dirección  $\hat{\mu}_p = (-1.000, -0.000)$ , coincidente con el eje de mayor distorsión estructural y octaédrica, alcanzando una magnitud de 308.775 pC/m. El valor de  $P_s$  obtenido es consistente con lo reportado en la literatura (Ai y cols., 2019). La orientación de  $\hat{\mu}_p$  esencialmente a lo largo de  $-\hat{x}$  concuerda con el grupo polar Pmm2 y con el desplazamiento fuera del centro del ion  $\text{V}^{4+}$  (Ver Figura 5.5), que rompe la inversión y genera un dipolo en el plano.

Para comprender el origen microscópico, resolvimos las ecuaciones de Kohn–Sham y calculamos densidades de carga proyectadas con `pp.x` (`RHO.in`). Este análisis revela la distribución espacial de electrones en la celda unitaria y evidencia distorsiones estructurales inducidas por la interacción atómica que rompen la simetría de inversión, condición necesaria para la  $P_s$ . Estos procedimientos se aplicaron al sistema puro y se extenderán a los dopados en un ítem posterior. La regla  $d^0$  establece que la ferroelectricidad clásica suele aparecer en cationes con capa  $d$  vacía, como  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{BaTiO}_3$ . En contraste en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , el  $\text{V}^{4+}$  es  $d^1$ , lo cual viola esta regla, la ferroelectricidad surge por un desplazamiento pseudo Jahn–Teller (Ver Figura 5.5) inducido por hibridación V–O/Cl (Ver Figura 5.4), lo que permite coexistir polarización y magnetismo en una sola fase (Tan y cols., 2019; Ai y cols., 2019). La estructura de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3 está caracterizada por octaedros  $\text{VOCl}_4\text{O}_2$ , donde cada ion  $\text{V}^{4+}$  se coordina con dos átomos  $\text{O}^{2-}$  y cuatro  $\text{Cl}^-$ , formando una red bidimensional de octaedros que comparten aristas y vértices (Ver Figura 5.5). La ligera distorsión y el desplazamiento del ion  $\text{V}^{4+}$  fuera del centro octaédrico, atribuible al efecto pseudo Jahn–Teller (Streltsov y Khomskii, 2020; Ai y cols., 2019), induce un dipolo neto en el plano, responsable de la ferroelectricidad intrínseca en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3 (Ver Tabla 5.3).

**Figura 5.5**

*Distorsiones octaédricas y densidad de carga en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con AFM-3 en (puro). En una supercelda  $2 \times 2$ .*



*Nota:* (a) Distorsiones octaédricas; (b) Densidad de carga proyectada sobre el plano cristalino (001). Figuras generadas con Python3 (ver anexos: Python: CARGA).

La Figura 5.5(a) muestra la disposición atómica de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con arreglo AFM-3 en una supercelda  $2 \times 2$ , donde cada octaedro  $\text{VOCl}_4\text{O}_2$  con volumen  $\sim 14.245 \text{ \AA}^3$ . El ion vanadio se desplaza hacia la dirección  $-\hat{x}$  debido al efecto pseudo Jahn–Teller, evidenciado en la desigualdad de las longitudes de enlace  $\text{V}-\text{O}$  ( $1.628 \text{ \AA}$  y  $2.180 \text{ \AA}$ ) y el ángulo  $\text{O}-\text{V}-\text{Cl} \sim 97.226^\circ$ , desviación respecto a los  $90^\circ$  ideales. Estas características confirman la fase Pmm2 en nuestro sistema, conforme a (Tan y cols., 2019; You y cols., 2020; Ai y cols., 2019), y explican el origen de la polarización eléctrica, coherente con el vector unitario Tabla 5.3. La Figura 5.5(b) muestra la densidad de carga electrónica proyectada sobre el plano (001), con acumulación significativa de carga en torno a los átomos de O y V, reflejando enlaces  $\text{V}-\text{O}$  covalentes y polarizados, junto a una distribución asimétrica en los enlaces  $\text{V}-\text{Cl}$ , de carácter covalente parcial. Esta asimetría en la distribución de carga indica un desplazamiento neto relativo entre centros positivos y negativos dentro de la celda unitaria, originado principalmente por la distorsión estructural y el desplazamiento del ion  $\text{V}^{4+}$ . Esta coexistencia de antiferromagnético y ferroelectricidad abre posibilidades para diseñar dispositivos avanzados (Ver Figura 2.6).

## Monocapa de $\text{VOCl}_2$ con AFM-3 modificado

### 5.2. Monocapas de $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3

#### 5.2.1. Parámetros estructurales

Como se mencionó en la Sección 5.1.1, la optimización estructural se realizó mediante un procedimiento uniforme. En este y en todos los casos, la sustitución del ion  $\text{V}^{4+}$  con espín *up* —el átomo considerado en todas las sustituciones para distintas concentraciones— por un dopante X (Nd, Sm o Eu) se efectuó en la posición atómica  $(5.483\hat{x}, 4.976\hat{y})$  Å dentro de la celda unitaria, correspondiente al sitio del ion reemplazado, manteniendo la configuración AFM-3 del sistema. El ajuste de los parámetros de red siguió el mismo esquema descrito en la Sección 5.1.1. Los resultados se resumen en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4**

*Parámetros estructurales de las monocapas de  $\text{V}_{0.750}\text{X}_{0.250}\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 2$ .*

X	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$\alpha$ (°)	Área (Å <sup>2</sup> )
Nd	7.415	7.829	89.858	58.056
Sm	7.373	7.758	89.824	57.202
Eu	7.364	7.733	89.823	56.953

La Tabla 5.4 resume los parámetros de red para la concentración de dopaje  $x = 0.250$ . Frente al sistema puro, el parámetro  $a$  se reduce en un 0.94 % y  $b$  se expande un 22.14 % en el sistema dopado con Nd, incrementando el área de la supercelda en un 20.99 %. Para Sm,  $a$  decrece un 1.51 % y  $b$  crece un 21.03 %, con un aumento del área del 19.21 %. En el caso de Eu,  $a$  se reduce un 1.63 % y  $b$  crece un 20.64 %, resultando en un incremento del área del 18.69 %. Respecto al ángulo  $\alpha$ , cuyo valor es 90° en el sistema puro con simetría

rectangular, en los tres casos analizados se observa una desviación del 0.19 %, lo que conduce a una simetría oblicua.

### 5.2.2. Estructura de bandas y DOS

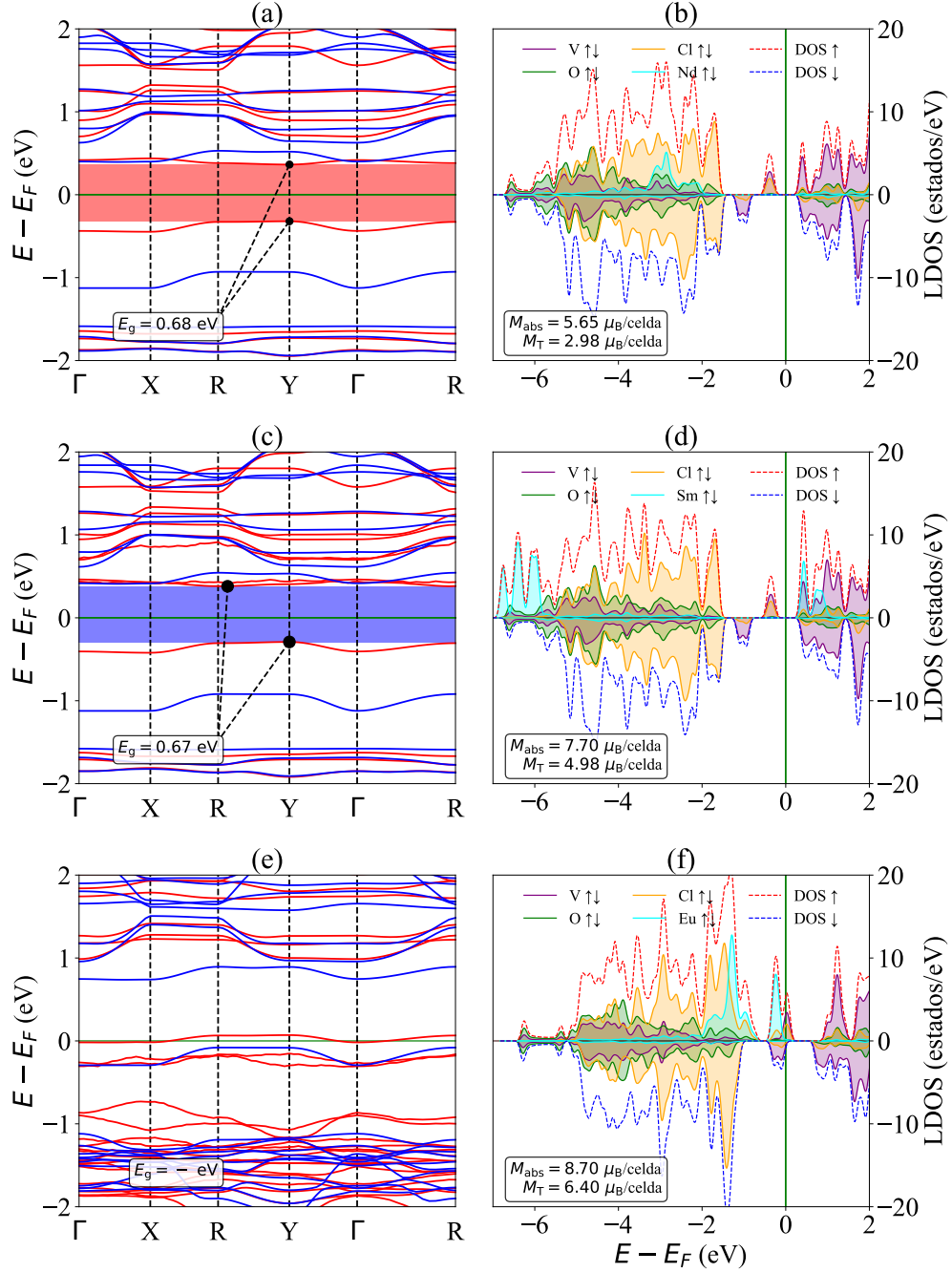
Una vez determinados los parámetros de red para la concentración  $x = 0.250$  (Ver Tabla 5.4), se procedió al cálculo de la estructura de bandas electrónicas y de la densidad de estados. La Figura 5.6 presenta los resultados correspondientes a los sistemas modificados con iones de tierras raras a dicha concentración. Cada par de subfiguras compara la estructura de bandas y la DOS para un dopante específico: Nd en (a, b), Sm en (c, d) y Eu en (e, f). Los estados con espín *up* y *down* se representan en rojo y azul, respectivamente.

Las Figuras 5.6(a), (c) y (e) muestran las estructuras de bandas de los compuestos  $V_{0.750}Nd_{0.250}OCl_2$ ,  $V_{0.750}Sm_{0.250}OCl_2$  y  $V_{0.750}Eu_{0.250}OCl_2$ , respectivamente. En el compuesto modificado con Nd se observa un gap directo con el VBM y el CBM ubicados en el punto de alta simetría Y, con un valor de 0.68 eV, lo que representa una reducción del 58.02 % respecto al sistema puro. Para el compuesto modificado con Sm, el gap es indirecto, con el VBM en Y y el CBM entre los puntos R y Y, alcanzando un valor de 0.67 eV (58.64 % menor que el del sistema puro). En contraste, el compuesto  $V_{0.750}Eu_{0.250}OCl_2$  presenta estados que cruzan el nivel de Fermi, evidenciando un carácter semimetálico, asociado exclusivamente a los estados de espín *up*.

Las Figuras 5.6(b), (d) y (f) muestran los LDOS y la DOS total de los sistemas modificados. En los compuestos con Nd y Sm, la VB cercana al nivel de Fermi está dominada por estados de V con espín *up* con hibridación con estados del cloro con espín *up*, mientras que a energías  $E - E_F = [-6.0, -1.5]$  eV se observa una hibridación de estados de los ligandos O y Cl, con pequeñas contribuciones de los estados de V y los dopantes correspondientes. En ambos casos, la CB próxima a  $E_F$  está gobernada principalmente por estados de V con pequeños aportes de los ligandos, el aporte de Nd en su correspondiente LDOS es mínima, en cambio Sm con espín *up* aporta considerablemente para energías  $E - E_F = [0.4, 1.0]$  eV. La asimetría en la distribución de la DOS entre ambos canales de espín da lugar a magnetizaciones netas distintas de cero, con valores de  $M_{abs} = 5.65 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 2.98 \mu_B/\text{celda}$  para Nd, y  $M_{abs} = 7.70 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 4.98 \mu_B/\text{celda}$  para Sm.

**Figura 5.6**

*Estructura de bandas y DOS de la monocapa de  $V_{0.750}X_{0.250}OCl_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 2$ .*



*Nota:* Estructura de bandas y DOS de una supercelda  $2 \times 2$  de la monocapa de  $V_{0.750}X_{0.250}OCl_2$  con  $X$ : Nd, Sm, Eu. Las figuras (a),(c) y (e) corresponden a estructuras de bandas; (b),(d) y (f) a DOS. Fueron graficadas usando Python3 (ver anexos: Python: BANDS-DOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

En el caso del compuesto  $V_{0.750}Eu_{0.250}OCl_2$ , los LDOS revelan que los estados que cruzan el nivel de Fermi corresponden a orbitales de V y Cl, ambos con espín  $up$ . Los estados de Eu aportan hasta muy cerca del nivel de Fermi. A pesar de su carácter semimetálico evidenciado por un gap cero y formación de estados sobre  $E_F$ , el sistema conserva un orden magnético robusto, con valores de  $M_{abs} = 8.70 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 6.40 \mu_B/\text{celda}$ . En conjunto, estos resultados indican que, a la concentración  $x = 0.250$ , la magnetización total distinta de cero en los compuestos  $V_{0.750}X_{0.250}OCl_2$  ( $X = Nd, Sm, Eu$ ) se origina en la alineación preferencial de espín  $up$  de los electrones introducidos por los dopantes, lo que induce una transición desde un orden antiferromagnético hacia un estado ferrimagnético.

Los datos calculados, como el del gap de energía, los momentos magnéticos de los átomos dopantes, la magnetización absoluta y total se resumen en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5**

*Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de  $V_{0.750}X_{0.250}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 2$ .*

<b>X</b>	$E_g$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_{abs}$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_T$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )
<b>Nd</b>	0.6840	2.97	5.65	2.98
<b>Sm</b>	0.6709	5.01	7.70	4.98
<b>Eu</b>	—	6.72	8.70	6.40

*Nota:* El compuesto  $V_{0.750}Eu_{0.250}OCl_2$  muestra un caracter semimetalico, garantizado por el gap nulo calculado.

### 5.2.3. LDOS

#### Monocapa de $V_{0.750}Nd_{0.250}OCl_2$

La Figura 5.7 muestra los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.750}Nd_{0.250}OCl_2$ , donde las subfiguras (a)–(d) corresponden a V, O, Cl y Nd, respectivamente. Los LDOS del vanadio (Ver Figura 5.7(a)) evidencian una clara dominancia de los orbitales V-3d tanto en la VB como en la CB. En la VB, próximos a  $E_F$ , en el intervalo  $E - E_F =$



$[-0.5, -0.3]$  eV, se identifican estados V-3*d* con espín *up*, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 3$  estados/eV, mientras que a energías profundas, en  $E - E_F = [-5.8, -4.0]$  eV, se observa una hibridación entre orbitales V-4*s*/3*d* para ambos espines. En la CB, se identifican estados V-3*d* bien definidos para ambos espines en el intervalo  $E - E_F = [0.4, 2.0]$  eV.

Los LDOS del oxígeno (Ver Figura 5.7(b)) están dominados por orbitales O-2*p* tanto en la VB como en la CB. En la VB se observan estados bien localizados en  $E - E_F = [-6.7, -1.5]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 6$  estados/eV para ambos espines, mientras que en la CB se identifican contribuciones O-2*p* próximas a  $E_F$  en  $E - E_F = [0.4, 2.0]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 2$  estados/eV.

Los LDOS del cloro (Ver Figura 5.7(c)) muestran una contribución predominante de orbitales Cl-3*p* en ambas bandas. En la VB, próximos a  $E_F$  en  $E - E_F = [-0.5, -0.3]$  eV, se observan estados Cl-3*p* con espín *up* que alcanzan intensidades de hasta  $\sim 3$  estados/eV, mientras que a energías profundas, en  $E - E_F = [-5.8, -2.0]$  eV, se identifican estados Cl-3*p* para ambos espines con intensidades de hasta  $\sim 10$  estados/eV. En la CB, se observan estados Cl-3*p* para ambos espines en  $E - E_F = [0.4, 2.0]$  eV, con intensidades máximas de  $\sim 2$  estados/eV.

Los LDOS del Nd (Figura 5.7(d)) están dominados por orbitales Nd-4*f*. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-6.0, -2.0]$  eV, se observa una hibridación Nd-4*d*/4*f*, donde los estados Nd-4*f* con espín *up* alcanzan intensidades de hasta  $\sim 5$  estados/eV. En la CB, en  $E - E_F = [0.4, 2.0]$  eV, se identifican únicamente estados Nd-4*d* para ambos espines, con intensidades reducidas. En conjunto, las asimetrías observadas entre los canales de espín *up* y *down*, dominadas por la orientación preferencial de los electrones Nd-4*f*, inducen un carácter ferrimagnético en el sistema.

### **Monocapa de $V_{0.750}Sm_{0.250}OCl_2$**

La Figura 5.8 presenta los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.750}Sm_{0.250}OCl_2$ . Los LDOS del V, O y Cl (Ver Figuras 5.8(a)–(c)) exhiben características cualitativamente similares a las observadas en el sistema modificado con Nd, tanto en la distribución energética como en la dominancia orbital.

Los LDOS del Sm (Figura 5.8(d)) están dominados por orbitales Sm-4*f* en ambas bandas. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-7.0, -2.0]$  eV, se identifica una hibridación Sm-4*d*/4*f*, donde los estados Sm-4*f* con espín *up* alcanzan intensidades

de hasta  $\sim 9$  estados/eV. En la CB, en  $E - E_F = [0.4, 2.0]$  eV, se observan nuevamente hibridaciones  $\text{Sm}-4d/4f$ , con estados  $\text{Sm}-4f$  con espín  $up$  que alcanzan intensidades de hasta  $\sim 7$  estados/eV. Estas asimetrías en la distribución de estados entre ambos canales de espín conducen a un comportamiento ferrimagnético del sistema.

### **Monocapa de $\text{V}_{0.750}\text{Eu}_{0.250}\text{OCl}_2$**

La Figura 5.9 muestra los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $\text{V}_{0.750}\text{Eu}_{0.250}\text{OCl}_2$ . Los LDOS del vanadio (Ver Figura 5.9(a)) evidencian la formación de estados  $\text{V}-3d$  con espín  $up$  que cruzan el nivel de Fermi, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 4$  estados/eV, así como una hibridación  $\text{V}-4s/3d$  para ambos espines en  $E - E_F = [-5.0, -3.5]$  eV.

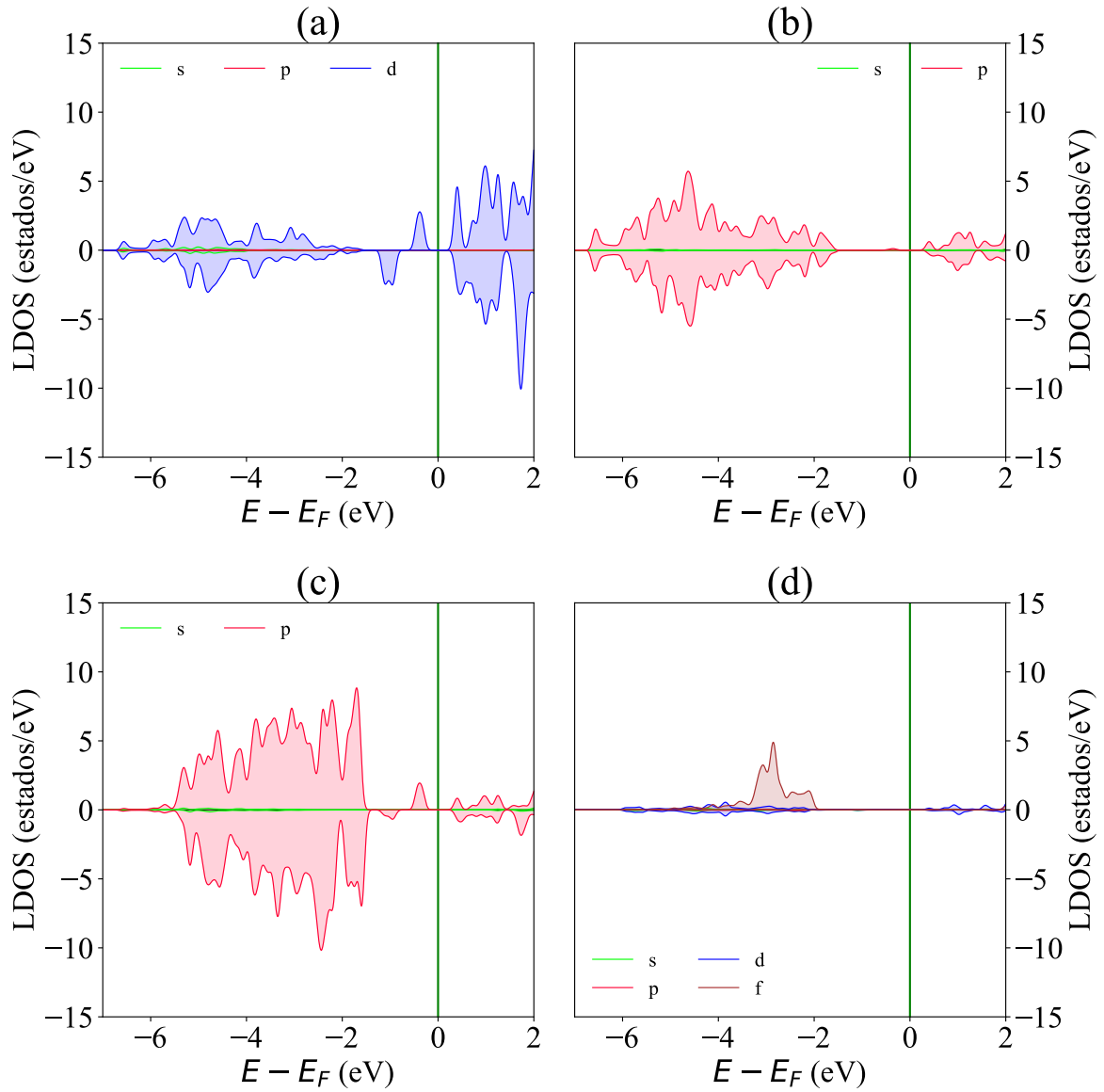
Los LDOS del oxígeno (Ver Figura 5.9(b)) están dominados por orbitales  $\text{O}-2p$ , con estados presentes para ambos espines en los intervalos  $E - E_F = [-5.5, -0.7]$  eV y  $E - E_F = [0.5, 2.0]$  eV, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 5$  estados/eV y  $\sim 2$  estados/eV, respectivamente.

Los LDOS del cloro (Ver Figura 5.9(c)) muestran una dominancia de orbitales  $\text{Cl}-3p$ , con estados  $\text{Cl}-3p$  con espín  $up$  que cruzan el nivel de Fermi y alcanzan intensidades de hasta  $\sim 2$  estados/eV, así como una hibridación  $\text{Cl}-3s/3p$  para ambos espines en  $E - E_F = [-5.0, -2.8]$  eV.

Finalmente, los LDOS del Eu (Ver Figura 5.9(d)) están dominados por orbitales  $\text{Eu}-4f$ . Se identifican estados  $\text{Eu}-4f$  con espín  $up$  en el intervalo  $E - E_F = [-5.0, E_F]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 13$  estados/eV, así como estados  $\text{Eu}-4d$  de menor intensidad en  $E - E_F = [-5.0, -1.4]$  eV, donde se observa la hibridación entre ambos orbitales. En conjunto, la marcada asimetría entre los canales de espín, dominada por la contribución de los electrones  $\text{Eu}-4f$ , conduce al carácter ferrimagnético del sistema.

**Figura 5.7**

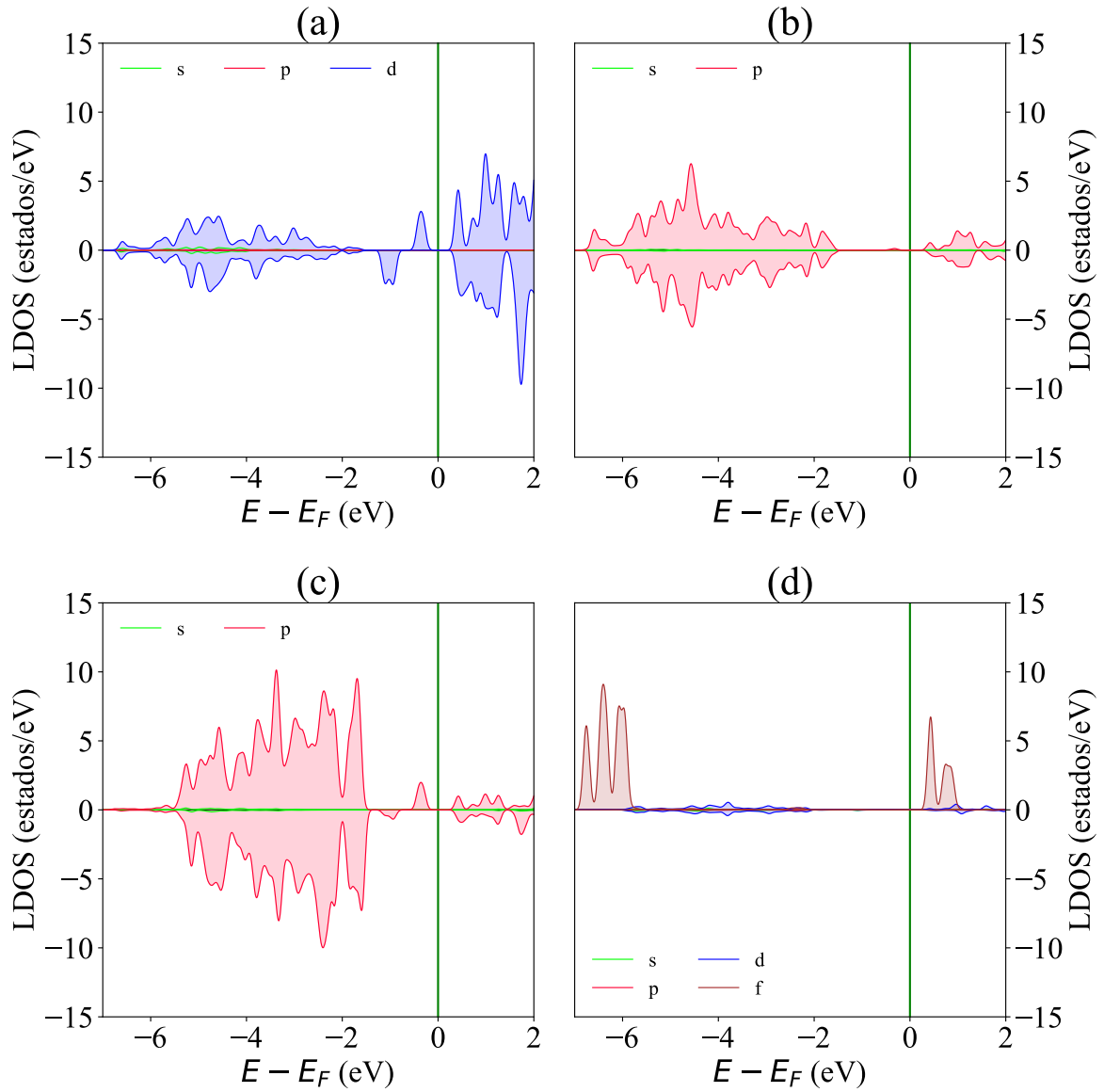
LDOS de la monocapa de  $V_{0.750}Nd_{0.250}OCl_2$ . En una supercelda  $2 \times 2$ .



*Nota:* LDOS de la monocapa  $V_{0.750}Nd_{0.250}OCl_2$ . Las subfiguras (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS de los átomos V, O, Cl y Nd respectivamente, graficadas en Python3 (ver anexos: Python: DOS) desde las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

**Figura 5.8**

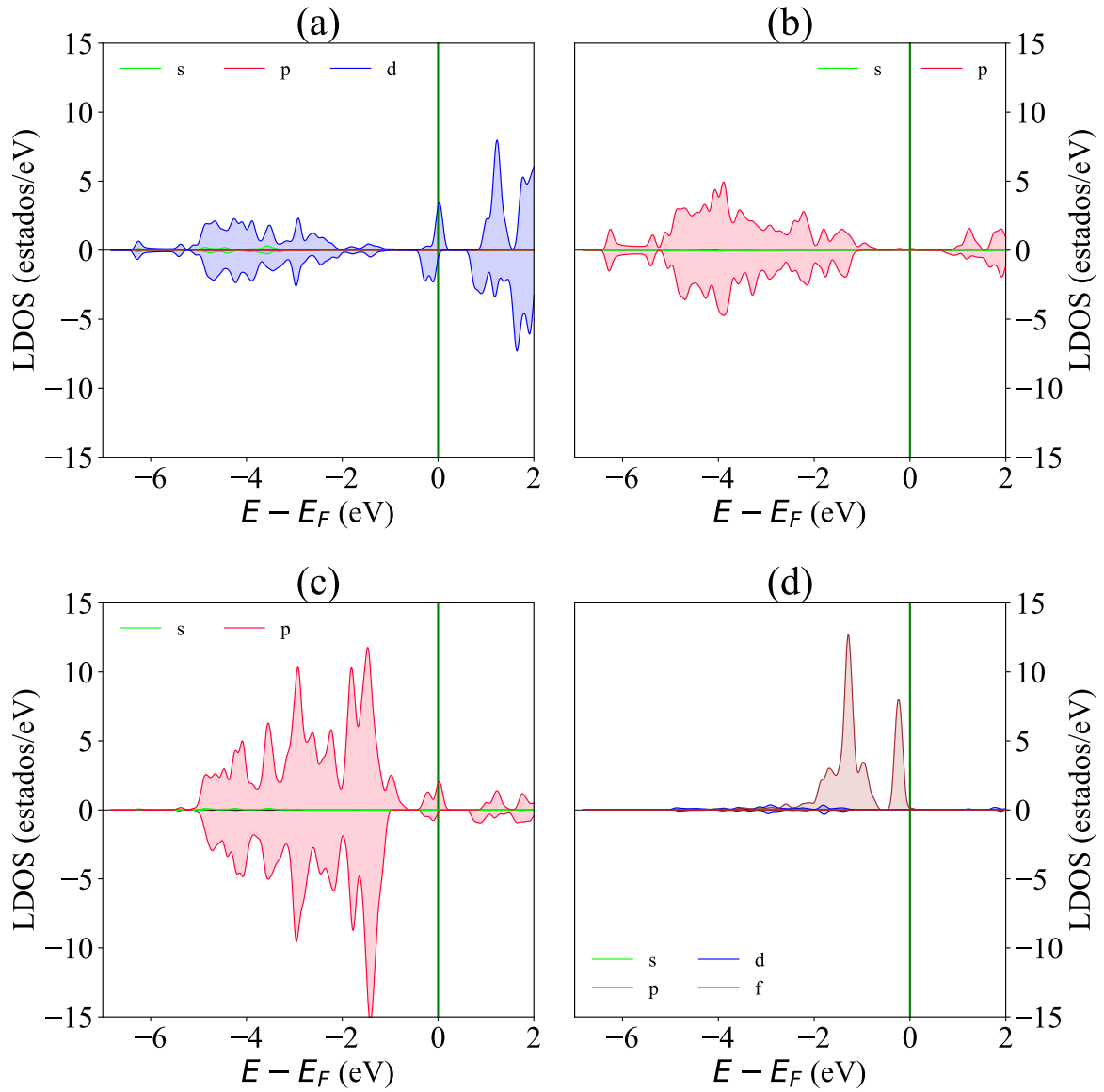
LDOS de la monocapa de  $V_{0.750}Sm_{0.250}OCl_2$ . En una supercelda  $2 \times 2$ .



*Nota:* LDOS de la monocapa  $V_{0.750}Sm_{0.250}OCl_2$ . Las subfiguras (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS de los átomos V, O, Cl y Sm respectivamente, graficadas en Python3 (ver anexos: Python: D0S) desde las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

**Figura 5.9**

LDOS de la monocapa de  $V_{0.750}Eu_{0.250}OCl_2$ . En una supercelda  $2 \times 2$ .



*Nota:* LDOS de la monocapa  $V_{0.750}Eu_{0.250}OCl_2$ . Las subfiguras (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS de los átomos V, O, Cl y Eu respectivamente, graficadas en Python3 (ver anexos: Python: DOS) desde las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

### 5.2.4. Polarización eléctrica y densidad de carga

Tras verificar la propiedad dieléctrica de los compuestos dopados con Nd y Sm —excepto Eu, que presenta carácter conductor según la Tabla 5.5, se calculó la polarización eléctrica espontánea  $P_s$  para esta concentración, cuyos valores se resume en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6**

*Polarización espontánea de las monocapas de  $V_{0.750}X_{0.250}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 2$ .*

<b>X</b>	$P_s$ (pC/m)	$\hat{\mu}_p$
<b>Nd</b>	411.328	(−0.967, 0.253)
<b>Sm</b>	415.373	(0.990, −0.136)
<b>Eu</b>	—	—

*Nota:*  $\hat{\mu}_p$  indica las direcciones de la  $P_s$  en el plano. Para Eu, el carácter semimetálico impide la evaluación Berry (no ferroeléctrico).

El dopaje con Nd refuerza la  $P_s$  en 33.21 % respecto al sistema puro, sus vectores unitarios muestran que se conserva el carácter dominante a lo largo de  $-\hat{x}$ , con una nueva componente en  $+\hat{y}$ . De manera similar en Sm, la  $P_s$  incrementa en 34.52 %, y la orientación se invierte hacia  $\hat{x}$  respecto al sistema puro, con una componente en  $-\hat{y}$ .

La Figura 5.10 muestra las distorsiones octaédricas (subfiguras (a), (c) y (e)) y la densidad de carga proyectada en el plano cristalino (001) (subfiguras (b), (d) y (f)) para las monocapas  $V_{0.750}X_{0.250}OCl_2$  con X = Nd, Sm y Eu. En las imágenes de distorsión estructural se observa que el átomo de vanadio, ubicado inicialmente en  $(1.674\hat{x}, 4.976\hat{y})$  Å en el sistema puro, experimenta desplazamientos apreciables tras la modificación. En promedio, los desplazamientos del V alcanzan  $(0.292\hat{x}, -0.453\hat{y})$  Å. Estos resultados concuerdan con las distorsiones visualizadas en la Figura 5.10 y reflejan el impacto estructural inducido por la sustitución con tierras raras.

Estas distorsiones se encuentran estrechamente relacionadas con las diferencias entre

los radios iónicos del V y de los dopantes. En particular, los volúmenes de los octaedros  $\text{XO}_2\text{Cl}_4$  que alojan a los dopantes son significativamente mayores que los del entorno del V: el octaedro  $\text{NdO}_2\text{Cl}_4$  presenta un volumen 162.11 % mayor, el de  $\text{SmO}_2\text{Cl}_4$  un 156.06 % mayor y el de  $\text{EuO}_2\text{Cl}_4$  un 153.58 % mayor. La reubicación de los átomos vecinos de O y Cl contribuye adicionalmente a estas distorsiones y resulta clave para la generación y reorientación de la polarización eléctrica.

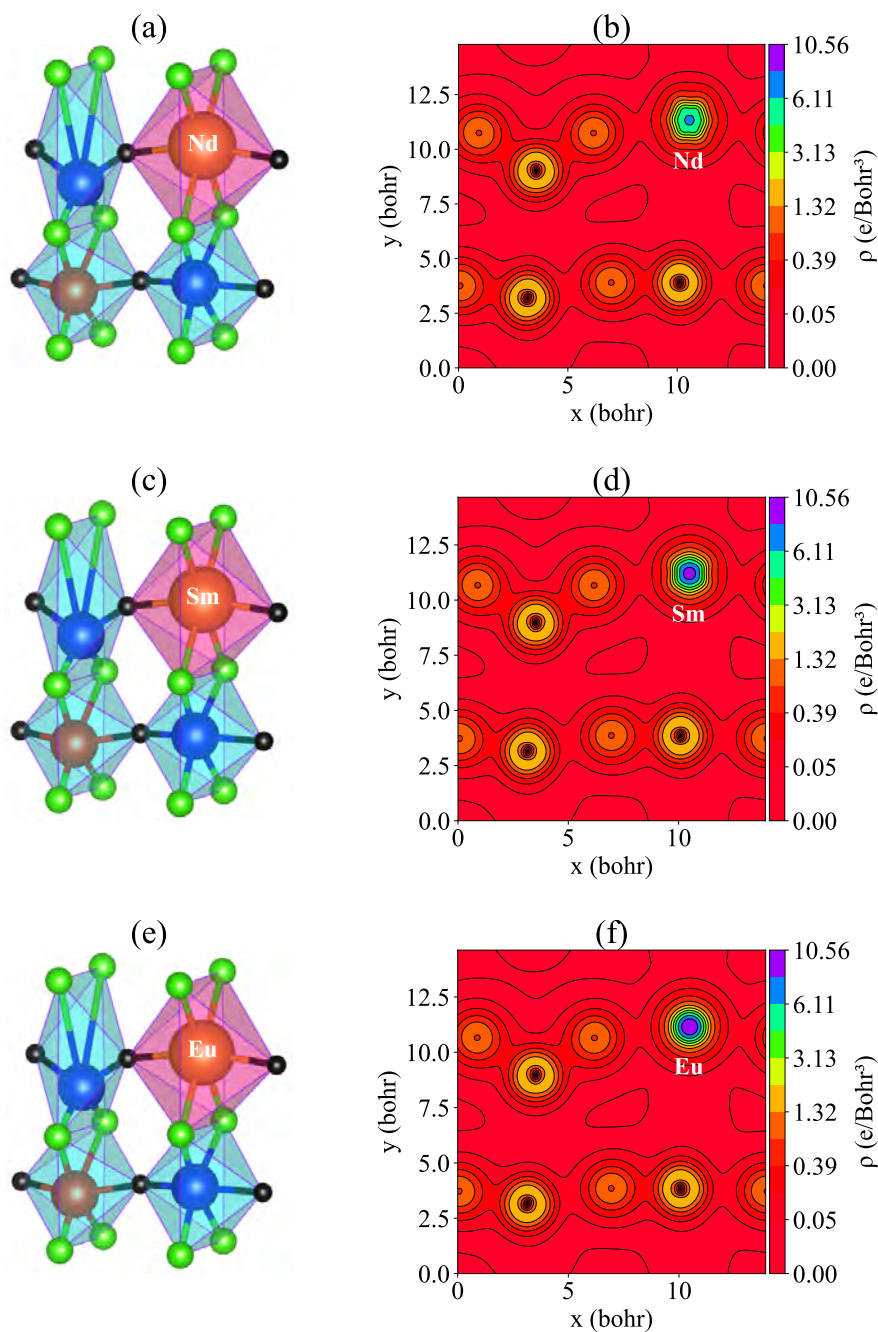
Las subfiguras (b), (d) y (f) muestran los mapas de densidad de carga, donde se aprecia que los iones dopantes se desplazan preferentemente en la dirección  $+\hat{y}$ , con un desplazamiento promedio de  $(0.367\hat{x}, 0.666\hat{y})$  Å en los tres sistemas. Estos desplazamientos, combinados con los del entorno atómico, rompen la simetría espacial e inducen un momento dipolar eléctrico neto, lo que explica la amplificación de la polarización espontánea en los sistemas modificados con Nd y Sm (Ver Tabla 5.6).

En contraste, aunque en el sistema modificado con Eu también se observa ruptura de simetría y la formación de dipolos locales, su carácter semimetálico impide la evaluación de la polarización mediante el formalismo de la fase de Berry, por lo que no presenta ferroelectricidad macroscópica (Ver Tabla 5.5). Si bien los átomos de V se desplazan dentro de sus octaedros debido a un efecto pseudo Jahn–Teller, este mecanismo es despreciable en los octaedros que contienen tierras raras, donde el dopante permanece cercano al centro de coordinación (Varignon, Grisolia, Preziosi, Ghosez, y Bibes, 2017).

Finalmente, los mapas de densidad de carga revelan una mayor acumulación electrónica alrededor de los dopantes y del V, en comparación con O y Cl, en concordancia con sus configuraciones electrónicas y diferencias de electronegatividad. Las tierras raras (Nd, Sm y Eu) poseen orbitales 4*f* parcialmente ocupados y altamente localizados, mientras que O y Cl, con electronegatividades mayores ( $\chi_{\text{O}} = 3.44$ ,  $\chi_{\text{Cl}} = 3.16$ ), favorecen enlaces V–O y V–Cl fuertemente polarizados. El vanadio ( $\chi_{\text{V}} \approx 1.63$ ) retiene una fracción significativa de densidad electrónica próxima al núcleo, consolidando el carácter polar de estos enlaces y sustentando el comportamiento ferroeléctrico observado en los sistemas con Nd y Sm.

**Figura 5.10**

*Distorsiones octaédricas y densidad de carga de las monocapas de  $V_{0.750}X_{0.250}OCl_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 2$ .*



*Nota:* En (a), (c) y (e) las distorsiones octaédricas; y en (b), (d) y (f) la densidad de carga proyectada sobre el plano cristalino (001). Los gráficos fueron generados con Python3 (ver anexos: Python: CARGA) a partir de soluciones de la ecuación de Kohn–Sham.



### 5.3. Monocapas de $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3

#### 5.3.1. Parámetros estructurales

Los parámetros estructurales calculados para una concentración de dopaje de  $x = 0.166$  se resumen en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7**

*Parámetros estructurales de las monocapas de  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 3$*

<b>X</b>	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$\alpha$	Área ( $\text{\AA}^2$ )
<b>Nd</b>	7.554	11.157	$90.177^\circ$	84.284
<b>Sm</b>	7.515	11.098	$90.069^\circ$	83.413
<b>Eu</b>	7.505	11.083	$90.179^\circ$	83.190

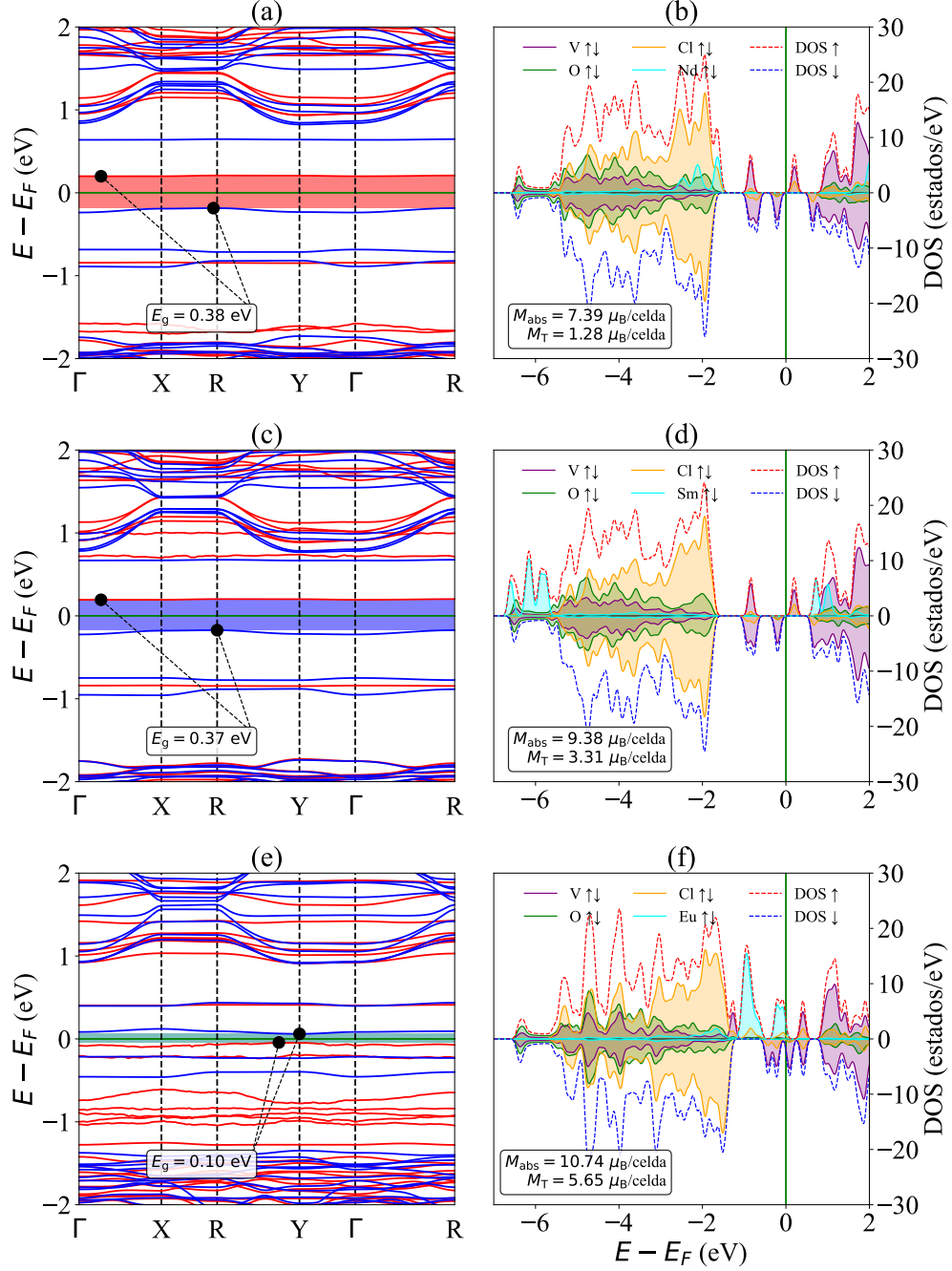
En la Tabla 5.7 se resumen los parámetros de red para la concentración de dopaje de  $x = 0.166$ . En comparación con el sistema puro, el parámetro  $a$  incrementa un 0.91 % y el parámetro  $b$  aumenta un 16.04 % en el sistema dopado con Nd, lo que genera un incremento del área de la supercelda del 17.10 %. Para el dopaje con Sm,  $a$  se incrementa un 0.39 % y  $b$  aumenta un 15.42 %, incrementando el área en 15.89 %. En el caso de Eu,  $a$  crece un 0.25 % y  $b$  incrementa un 15.27 %, resultando en un aumento del área del 15.58 %. Respecto al ángulo  $\alpha$ , se observa una desviación del 0.16 %, lo que conduce a una simetría oblicua.

#### 5.3.2. Estructura de bandas y DOS

Las Figuras 5.11(a), (c) y (e) muestran las estructuras de bandas electrónicas de los compuestos  $V_{0.834}Nd_{0.166}OCl_2$ ,  $V_{0.834}Sm_{0.166}OCl_2$  y  $V_{0.834}Eu_{0.166}OCl_2$ , respectivamente.

**Figura 5.11**

*Estructura de bandas y DOS de la monocapa de  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 3$ .*



*Nota:* Estructura de bandas y DOS de una supercelda  $2 \times 3$  de la monocapa de  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$  con X: Nd, Sm, Eu. Las figuras mostradas (a),(c) y (e) Estructura de bandas. (b),(d) y (f) DOS, fueron graficadas usando python3 (ver anexos: Python: BANDS-DOS) a partir de soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

En el sistema modificado con Nd se observa un gap indirecto, con el VBM ubicado muy próximo R y el CBM entre los puntos  $\Gamma$  y X, alcanzando un valor de 0.38 eV, lo que representa una reducción del 76.54 % respecto al sistema puro. De manera similar, el compuesto modificado con Sm presenta un gap indirecto, con el VBM en R y el CBM entre los puntos  $\Gamma$  y X, con un valor de 0.37 eV (77.16 % menor que el del sistema puro). En el caso del compuesto modificado con Eu, el gap también es indirecto, con el VBM entre R y Y y el CBM en Y, alcanzando un valor de 0.10 eV, lo que corresponde a una reducción del 93.82 % respecto al sistema puro.

Las Figuras 5.11(b), (d) y (f) presentan los LDOS y la DOS total de los sistemas modificados. En los compuestos con Nd y Sm, la banda de valencia cercana al nivel de Fermi está dominada por estados de V con espín *down*, mientras que en el sistema modificado con Eu dicha región está dominada por estados de Eu con espín *up*. En los tres compuestos, a energías más profundas predominan las contribuciones de los ligandos O y Cl. Para los sistemas con Nd y Sm, la banda de conducción próxima a  $E_F$  está gobernada principalmente por estados de V con espín *up*, mientras que en el compuesto con Eu los estados cercanos a  $E_F$  están dominados por estados de V con espín *down*. La asimetría observada en la distribución de la DOS entre ambos canales de espín da lugar a magnetizaciones netas distintas de cero, con valores de  $M_{\text{abs}} = 7.39 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 1.28 \mu_B/\text{celda}$  para Nd;  $M_{\text{abs}} = 9.38 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 3.31 \mu_B/\text{celda}$  para Sm; y  $M_{\text{abs}} = 10.74 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 5.65 \mu_B/\text{celda}$  para Eu. En conjunto, estos resultados indican que, a la concentración  $x = 0.166$ , la magnetización total distinta de cero en los compuestos  $\text{V}_{0.834}\text{X}_{0.166}\text{OCl}_2$  ( $\text{X} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) se origina por la alineación preferencial de los momentos de espín introducidos por los dopantes, lo que induce una transición desde un orden antiferromagnético hacia un estado ferrimagnético.

La Tabla 5.8 resume los datos calculados del gap de energía, los momentos magnéticos de los átomos dopantes, la magnetización absoluta y total.

Los datos mostrados en la Tabla 5.8 indican que el dopaje con Nd provoca una reducción del 76.28 % en el gap de energía con respecto al sistema puro, de igual manera para Sm presenta una reducción de gap de 77.39 % conservando su comportamiento como semiconductor. Por otro lado, el dopaje con Eu produce una disminución aún más drástica del gap, alcanzando un 93.58 % de reducción, lo que sugiere una tendencia hacia un comportamiento casi metálico. En cuanto a las propiedades magnéticas los momentos magnéticos de los átomos dopantes son superiores a los del ion  $\text{V}^{4+}$  sustituido (Ver Tabla 5.2) originando la transición magnética a un estado ferrimagnético.

**Tabla 5.8**

*Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 3$ .*

<b>X</b>	$E_g$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_{abs}$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_T$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )
<b>Nd</b>	0.3847	3.00	7.39	1.28
<b>Sm</b>	0.3666	5.00	9.38	3.31
<b>Eu</b>	0.1040	6.77	10.74	5.65

### 5.3.3. LDOS

#### Monocapa de $V_{0.834}Nd_{0.166}OCl_2$

La Figura 5.12 muestra los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.834}Nd_{0.166}OCl_2$ , donde las subfiguras (a)–(d) corresponden a V, O, Cl y Nd, respectivamente. Los LDOS del vanadio (Ver Figura 5.12(a)) evidencian una clara dominancia de los orbitales V–3*d* tanto en la VB como en la CB. En la VB, próximos a  $E_F$ , en el intervalo  $E - E_F = [-0.3, -0.2]$  eV, se identifican estados V–3*d* con espín *down*, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 5$  estados/eV, mientras que a energías profundas, en  $E - E_F = [-5.5, -4.0]$  eV, se observa una hibridación entre orbitales V–4*s*/3*d* para ambos espines. En la CB, próximos a  $E_F$ , se identifican estados V–3*d* con espín *up* para una energía  $E - E_F = 0.2$  eV con intensidades de hasta  $\sim 4$  estados/eV.

Los LDOS del oxígeno (Ver Figura 5.12(b)) están dominados por orbitales O–2*p* tanto en la VB como en la CB. En la VB se observan estados O–2*p* bien localizados en  $E - E_F = [-6.5, -1.8]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 7$  estados/eV para ambos espines, también hay una minúscula contribución de estados O–2*p* con espín *down* en  $E - E_F = -0.2$  eV. En la CB se identifican contribuciones O–2*p* próximas a  $E_F$  en  $E - E_F = [0.8, 2.0]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 2$  estados/eV.

Los LDOS del cloro (Ver Figura 5.12(c)) muestran una contribución predominante de orbitales Cl–3*p* en ambas bandas. En la VB, próximos a  $E_F$  en  $E - E_F = [-0.3, -0.2]$  eV, se observan estados Cl–3*p* con espín *down* que alcanzan intensidades mínimas, mientras que a

energías profundas, en  $E - E_F = [-5.8, -1.8]$  eV, se identifican hibridación entre orbitales Cl-3s/3p para ambos espines, con estados Cl-3p de hasta  $\sim 20$  estados/eV. En la CB, se observan estados Cl-3p para ambos espines en  $E - E_F = [0.4, 2.0]$  eV, con intensidades máximas de  $\sim 2$  estados/eV.

Los LDOS del Nd (Figura 5.12(d)) están dominados por orbitales Nd-4f. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-5.5, -1.6]$  eV, se observa una hibridación Nd-4d/4f, donde los estados Nd-4f con espín *up* alcanzan intensidades de hasta  $\sim 7$  estados/eV. En la CB, en  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV, se identifican hibridación de orbitales Nd-4d/4f para ambos espines. En conjunto, las asimetrías observadas entre los canales de espín *up* y *down*, dominadas por la orientación preferencial de los electrones Nd-4f, inducen un carácter ferrimagnético en el sistema.

#### **Monocapa de $V_{0.834}Sm_{0.166}OCl_2$**

La Figura 5.13 presenta los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.834}Sm_{0.166}OCl_2$ . Los LDOS del V, O y Cl (Ver Figuras 5.8(a)–(c)) exhiben características cualitativamente similares a las observadas en el sistema modificado con Nd, tanto en la distribución energética como en la dominancia orbital.

Los LDOS del Sm (Figura 5.13(d)) están dominados por orbitales Sm-4f en ambas bandas. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-6.8, -5.5]$  eV, se identifica estados Sm-4f con espín *up* con intensidades de hasta  $\sim 11$  estados/eV y en  $E - E_F = [-5.5, -2.0]$  eV, se identifica estados Sm-4d para ambos espines con intensidades mínimas. De igual manera en la CB, en  $E - E_F = [0.5, 1.1]$  eV, se identifica estados Sm-4f con espín *up* con intensidades de hasta  $\sim 7$  estados/eV y en  $E - E_F = [1.1, 2.0]$  eV, se identifica estados Sm-4d para ambos espines con intensidades mínimas. Las asimetrías observadas en la distribución de estados entre ambos canales de espín conducen a un comportamiento ferrimagnético del sistema.

#### **Monocapa de $V_{0.834}Eu_{0.166}OCl_2$**

Los LDOS del vanadio (Ver Figura 5.14(a)). En la VB, próximos a  $E_F$ , en el intervalo  $E - E_F = [-0.1, -0.5]$  eV, se identifican estados V-3d con espín *down*, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 5$  estados/eV, mientras que a energías profundas, en  $E - E_F = [-5.8, -4.0]$  eV, se observa una hibridación entre orbitales V-4s/3d para ambos espines. En la CB, muy

próximos a  $E_F$ , se identifican estados V-3d con espín *down* para una energía  $E - E_F = 0.05$  eV con intensidades de hasta  $\sim 6$  estados/eV.

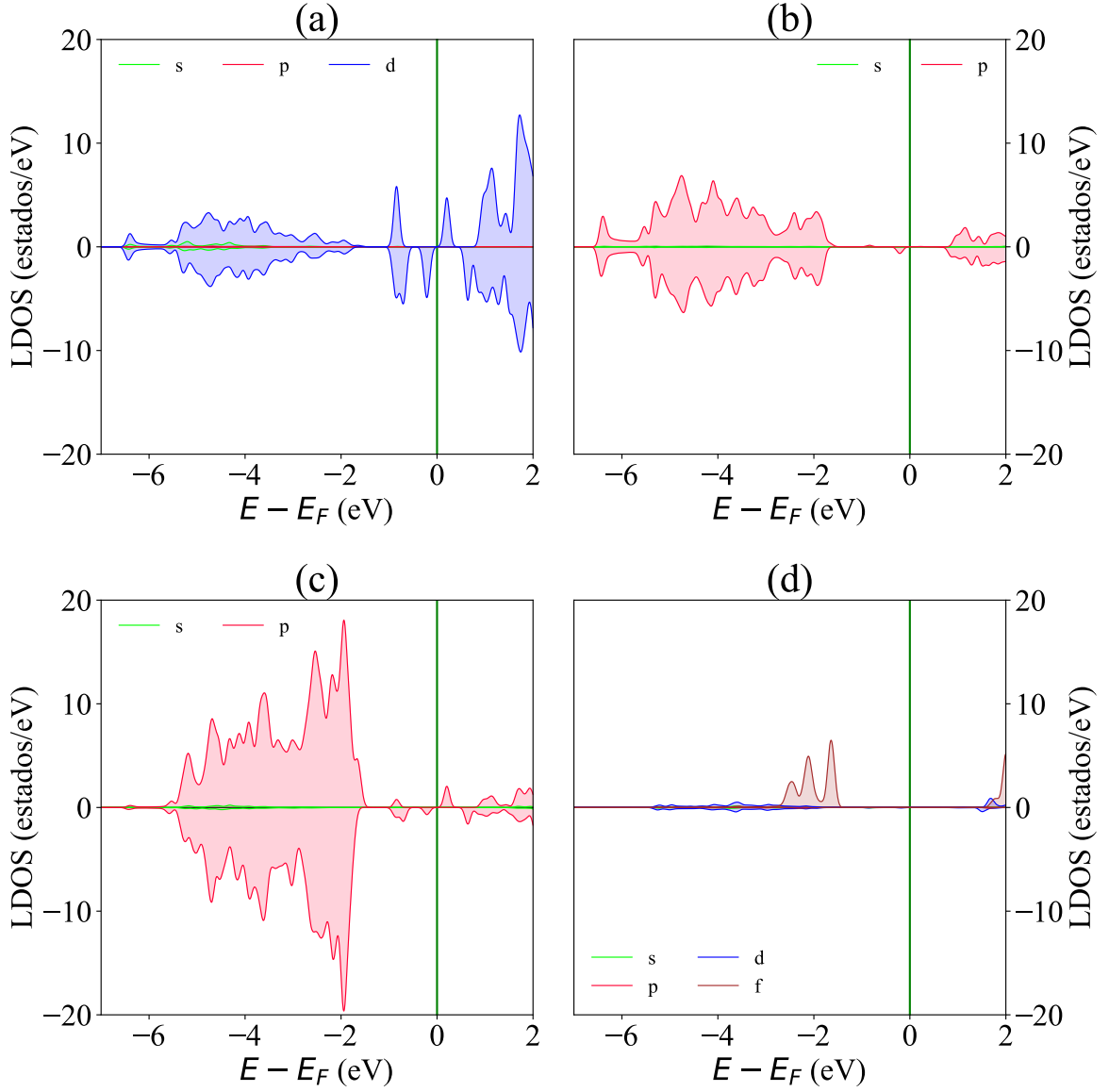
En los LDOS del oxígeno (Ver Figura 5.14(b)). En la VB muy cercano a  $E_F$  se observan estados O-2p minúsculos con espín *up*, mientras que a energías profundas  $E - E_F = [-6.5, -1.8]$  eV, los estados O-2p están bien localizados con intensidades de hasta  $\sim 8$  estados/eV para ambos espines. En la CB, muy próximos a  $E_F$ , se identifican estados O-2p con espín *down* para una energía  $E - E_F = 0.05$  eV con intensidades minúsculas, también se observan estados O-2p para ambos espines en  $E - E_F = [0.8, 2.0]$  eV de hasta  $\sim 3$  estados/eV.

Los LDOS del cloro (Ver Figura 5.14(c)). En la VB inmediata a  $E_F$  en  $E - E_F = -0.05$  eV se observa estados Cl-3p con espín *up* con intensidades de hasta  $\sim 1$  estados/eV, posteriores a esta formación los estados Cl-3p para ambos espines alcanzan intensidades de hasta  $\sim 16$  estados/eV. De la misma manera en la CB, inmediata a  $E_F$  en  $E - E_F = 0.05$  eV se observa estados Cl-3p con espín *down* con intensidades mínimas, posteriores a esta formación, los estados Cl-3p para ambos espines alcanzan intensidades de hasta  $\sim 2$  estados/eV.

Los LDOS del Eu (Ver Figura 5.14(d)) están dominados por orbitales Eu-4f. En la VB, inmediata a  $E_F$  en  $E - E_F = [-2.0, -0.05]$  eV se observa estados Eu-4f con espín *up* que alcanzan intensidades de hasta  $\sim 16$  estados/eV y en  $E - E_F = [-5.0, -1.5]$  eV estados Eu-4d para ambos espines con intensidades mínimas, hibridación de Eu-4d/4f en  $E - E_F = [-2.0, -1.5]$  eV. En la CB, en  $E - E_F = -1.5$  eV solo se identifican estados Eu-4d con intensidades minúsculas. En conjunto, las asimetrías observadas entre los canales de espín *up* y *down*, dominadas por la orientación preferencial de los electrones Eu-4f, inducen un carácter ferrimagnético en el sistema.

**Figura 5.12**

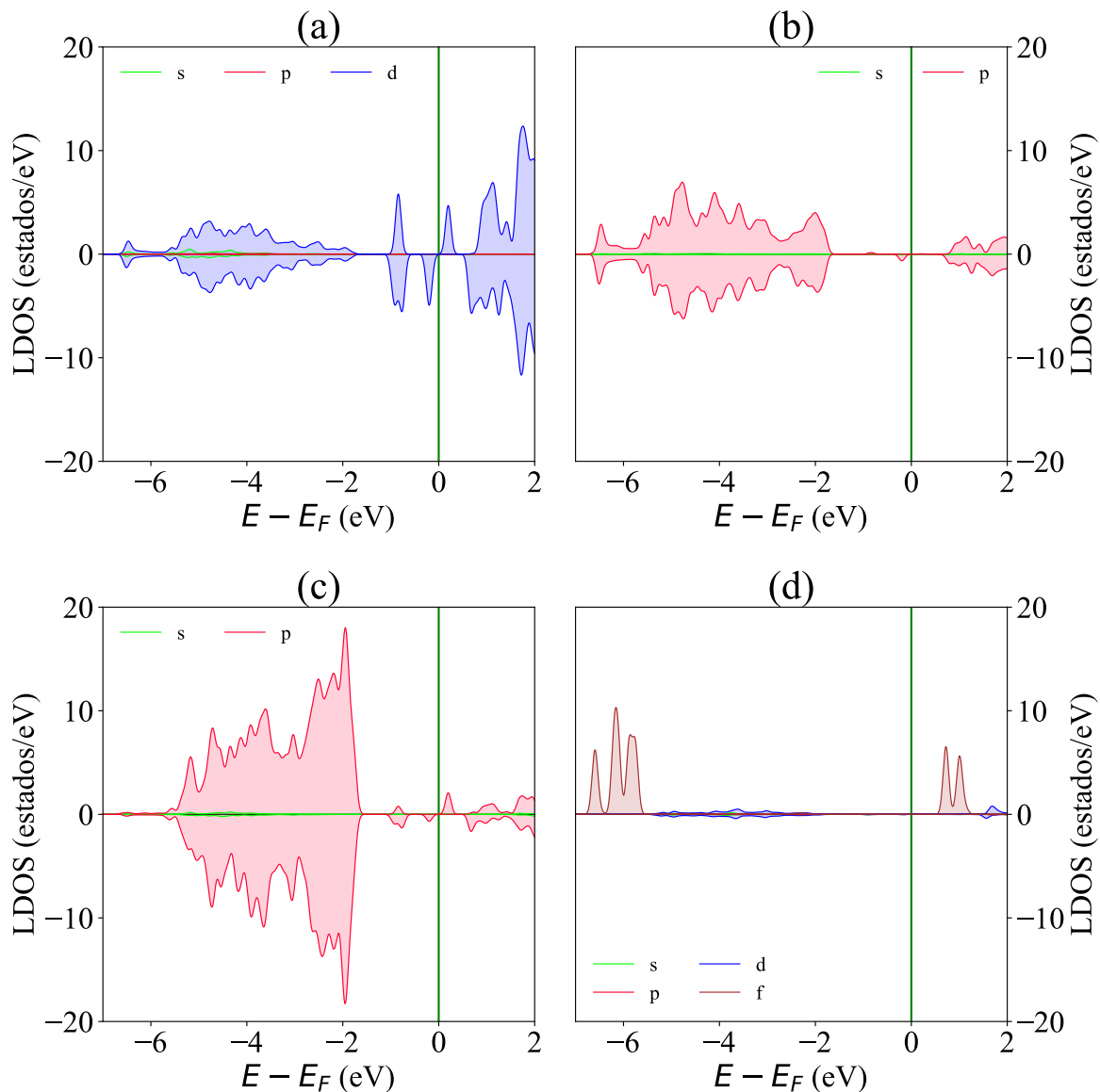
LDOS de la monocapa de  $V_{0.834}Nd_{0.166}OCl_2$ . En una supercelda  $2 \times 3$ .



*Nota:* Las figuras muestran los LDOS de una supercelda  $2 \times 3$  de la monocapa de  $V_{0.834}Nd_{0.166}OCl_2$  donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Nd respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

**Figura 5.13**

*LDOS de la monocapa de  $V_{0.834}Sm_{0.166}OCl_2$ . En una supercelda  $2 \times 3$ .*

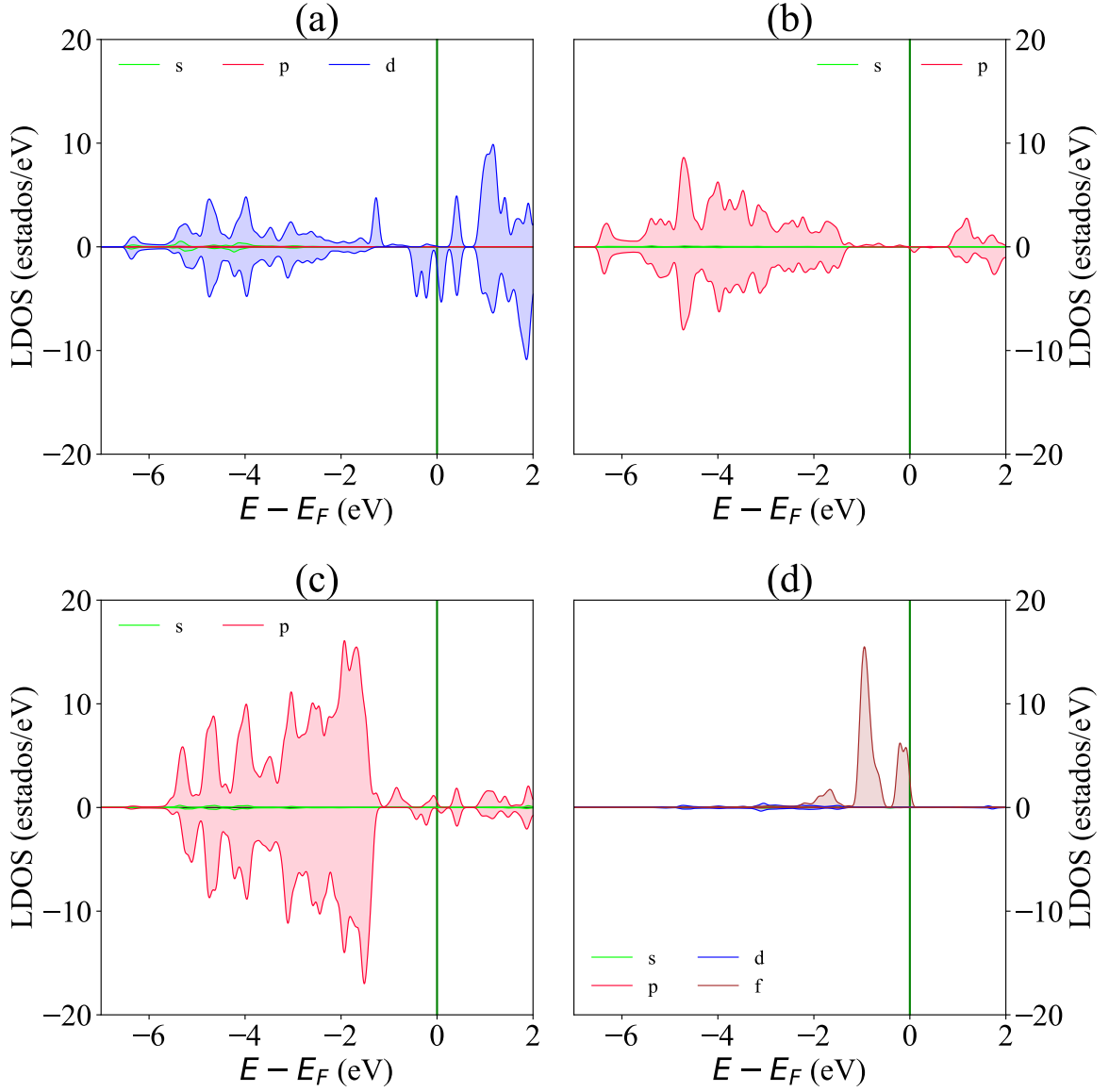


*Nota:* Las figuras muestran los LDOS de una supercelda  $2 \times 3$  de la monocapa de  $V_{0.834}Sm_{0.166}OCl_2$  donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Sm respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.



**Figura 5.14**

*LDOS de la monocapa de  $V_{0.834}Eu_{0.166}OCl_2$ . En una supercelda  $2 \times 3$ .*



*Nota:* Las figuras muestran los LDOS de una supercelda  $2 \times 3$  de la monocapa de  $V_{0.834}Eu_{0.166}OCl_2$  donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Eu respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

### 5.3.4. Polarización eléctrica y densidad de carga

Verificada la propiedad dieléctrica en los compuestos de la monocapas  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$  con X: Nd, Sm, Eu, como corroboran los valores en la Tabla 5.8, se calculó la polarización eléctrica espontánea, cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9**

*Polarización espontánea de las monocapas de  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 3$ .*

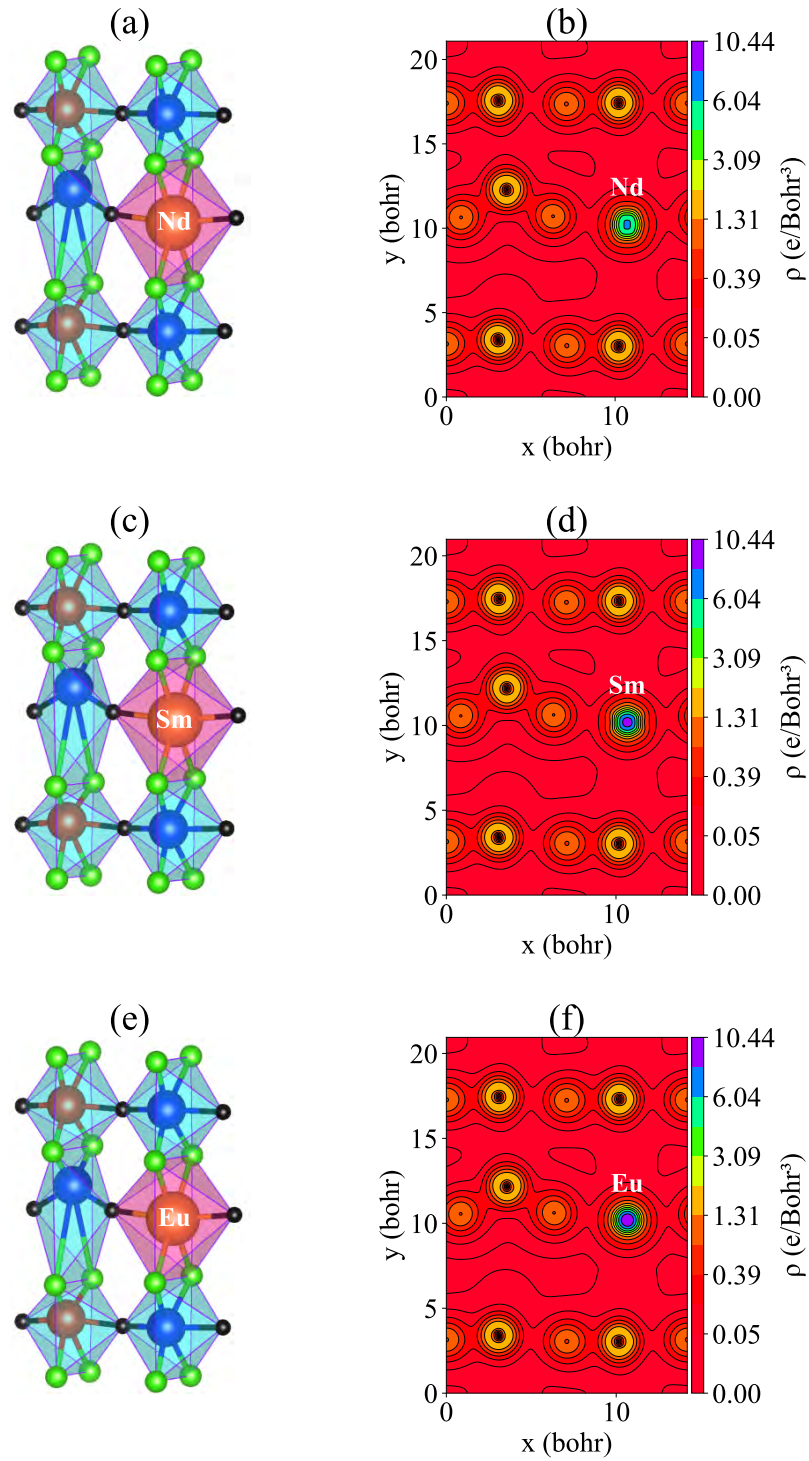
<b>X</b>	$P_s$ (pC/m)	$\hat{\mu}_p$
<b>Nd</b>	296.366	(−0.985, −0.171)
<b>Sm</b>	333.912	(0.970, 0.241)
<b>Eu</b>	341.650	(0.981, −0.190)

Como se muestra en la Tabla 5.9, el dopaje con Nd reduce ligeramente la  $P_s$  en un 3.99 % respecto al sistema puro, indicando una ferroelectricidad levemente atenuada. En contraste, el dopaje con Sm incrementa la polarización en un 8.14%, reforzando moderadamente la ferroelectricidad, mientras que el dopaje con Eu produce un aumento del 10.64 %, fortaleciendo de manera más notable la  $P_s$  del sistema. Además de los cambios en magnitud, se observa una reorientación del vector de polarización respecto al sistema puro. En el caso de Nd, la  $P_s$  se mantiene mayoritariamente dirigida hacia  $-\hat{x}$ , incorporando una pequeña componente en  $-\hat{y}$ . Para Sm, el vector invierte su orientación en el eje  $x$  y se dirige hacia  $+\hat{x}$  con una componente secundaria en  $+\hat{y}$ . Finalmente, para Eu, la polarización también se orienta hacia  $+\hat{x}$ , aunque con una ligera contribución en  $-\hat{y}$ .

La Figura 5.15 muestra las distorsiones octaédricas (subfiguras (a), (c) y (e)) y la densidad de carga proyectada en el plano cristalino (001) (subfiguras (b), (d) y (f)) para las monocapas  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$  con X = Nd, Sm y Eu. En las imágenes de distorsión estructural se observa que el átomo de vanadio, inicialmente ubicado en  $(1.674\hat{x}, 4.976\hat{y})$  Å en el sistema puro, experimenta desplazamientos promedio de  $(0.236\hat{x}, 0.879\hat{y})$  Å tras la modificación.

**Figura 5.15**

*Distorsiones octaédricas y densidad de carga de las monocapas de  $V_{0.834}X_{0.166}OCl_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $2 \times 3$ .*



*Nota:* En (a), (c) y (e) las distorsiones octaédricas; y en (b), (d) y (f) la densidad de carga proyectada sobre el plano cristalino (001). Los gráficos fueron generados con Python3 (ver anexos: Python: CARGA) a partir de soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

Las subfiguras (b), (d) y (f) presentan los mapas de densidad de carga, donde se aprecia que los iones dopantes se desplazan preferentemente en la dirección  $+\hat{y}$ , con un desplazamiento promedio de  $(0.168\hat{x}, 0.419\hat{y})$  Å en los tres sistemas. Estos desplazamientos, en conjunto con los del entorno atómico, rompen la simetría espacial e inducen un momento dipolar eléctrico neto, lo que explica la magnitud y la reorientación de la polarización espontánea en los sistemas modificados (Ver Tabla 5.9) y garantiza que, a esta concentración, los sistemas dopados conservan la ferroelectricidad característica del compuesto puro. Asimismo, los mapas de densidad de carga revelan una mayor acumulación electrónica alrededor de los dopantes y del V en comparación con los átomos de O y Cl, en concordancia con lo discutido en la Sección 5.2.4.

## 5.4. Monocapas de $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3

### 5.4.1. Parámetros estructurales

Los parámetros estructurales obtenidos para una concentración de dopaje de  $x = 0.083$  se resumen en la Tabla 5.10.

**Tabla 5.10**

*Parámetros estructurales de las monocapas de  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $3 \times 4$ .*

X	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$\alpha$	Área ( $\text{Å}^2$ )
Nd	11.606	13.801	$89.999^\circ$	160.194
Sm	11.548	13.762	$89.999^\circ$	158.937
Eu	11.534	13.756	$89.999^\circ$	158.664

*Nota:* Parámetros estructurales de una supercelda  $3 \times 4$  de las monocapas de  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ , con X = Nd, Sm, Eu.

En la Tabla 5.10 se presentan los parámetros de red para una concentración de dopaje de  $x = 0.083$ . Respecto al sistema puro, el parámetro  $a$  aumenta un 3.36 % y  $b$  un 7.65 % en el sistema dopado con Nd, lo que genera un incremento del área de la supercelda un 11.29 %. Para Sm,  $a$  crece un 2.84 % y  $b$  un 7.35 %, incrementando el área en 10.41 %. En el caso de Eu,  $a$  aumenta un 2.72 % y  $b$  un 7.30 %, resultando en un aumento del área del 10.22 %. Respecto al ángulo  $\alpha$ , se observa una desviación prácticamente despreciable, lo que conduce que los sistemas dopados a esta concentración mantienen la simetría rectangular, característico del sistema puro.

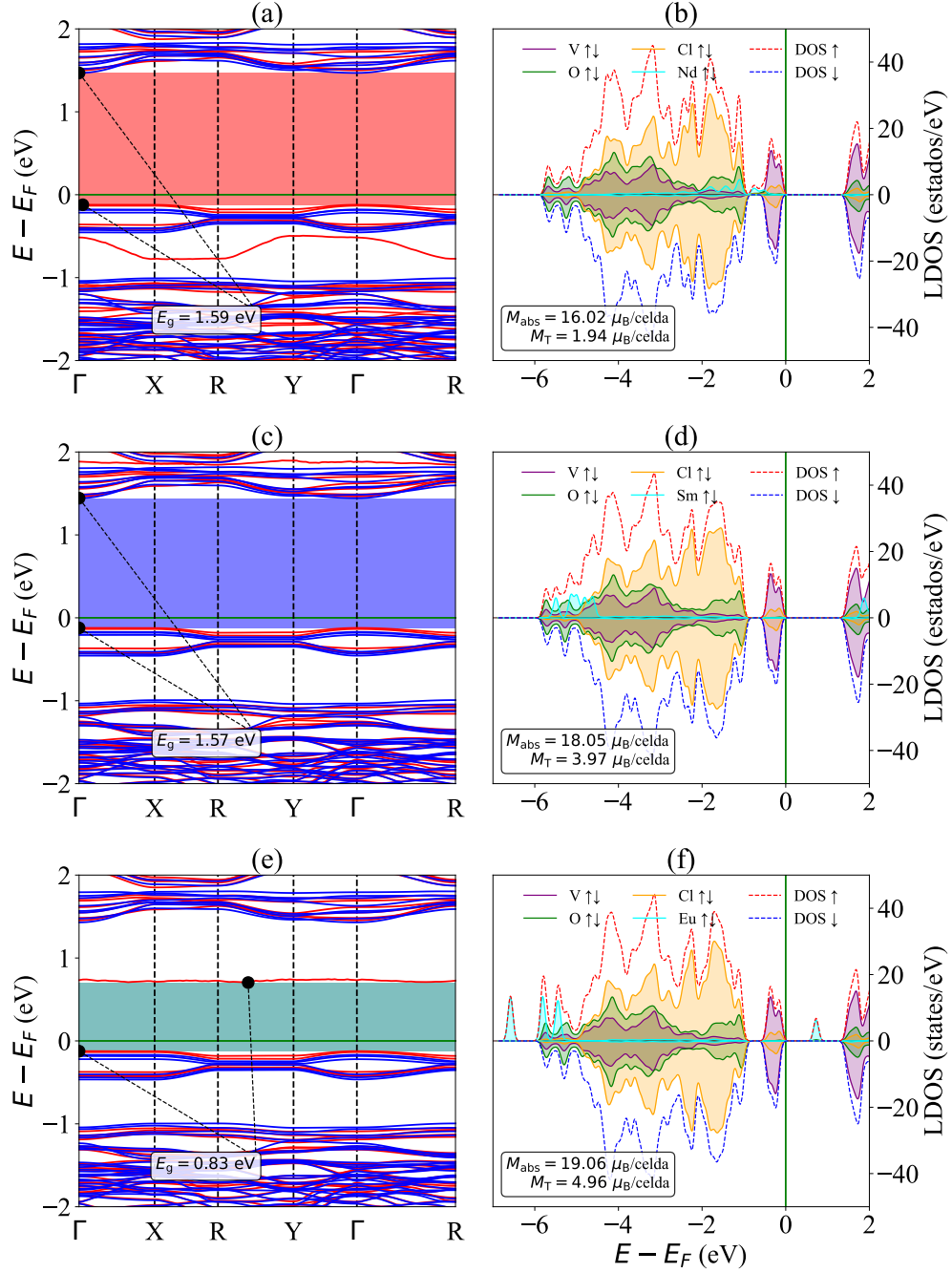
#### 5.4.2. Estructura de bandas y DOS

Las Figuras 5.16(a), (c) y (e) muestran las estructuras de bandas electrónicas de los compuestos  $V_{0.917}Nd_{0.083}OCl_2$ ,  $V_{0.917}Sm_{0.083}OCl_2$  y  $V_{0.917}Eu_{0.083}OCl_2$ , respectivamente. En el sistema modificado con Nd se observa un gap de carácter directo, con el VBM y el CBM localizados en el punto de alta simetría  $\Gamma$ , alcanzando un valor de 1.59 eV, lo que representa una reducción del 1.85 % respecto al sistema puro. De manera similar, el compuesto modificado con Sm presenta también un gap directo en  $\Gamma$ , con un valor de 1.57 eV (3.08 % menor que el del sistema puro). En contraste, el sistema modificado con Eu exhibe un gap indirecto, con el VBM en  $\Gamma$  y el CBM entre los puntos R y Y, alcanzando un valor de 0.83 eV, lo que corresponde a una reducción del 48.76 % respecto al sistema puro.

Las Figuras 5.16(b), (d) y (f) presentan los LDOS y la DOS total de los sistemas modificados. En los compuestos con Nd, Sm y Eu, la banda de valencia cercana al nivel de Fermi está dominada por estados de V, mientras que a energías más profundas predominan las contribuciones de los ligandos O y Cl, con aportes reducidos de los dopantes. Para los sistemas modificados con Nd y Sm, la banda de conducción próxima a  $E_F$  está gobernada principalmente por estados de V, mientras que en el compuesto con Eu los estados cercanos a  $E_F$  corresponden mayoritariamente a orbitales de Eu con espín *up*, los cuales son responsables de la marcada reducción del gap energético en este sistema.

**Figura 5.16**

*Estructura de bandas y DOS de la monocapa de  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $3 \times 4$ .*



*Nota:* Estructura de bandas y DOS de una supercelda  $3 \times 4$  de la monocapa de  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$  con  $X$ : Nd, Sm, Eu. Las figuras mostradas (a),(c) y (e) Estructura de bandas. (b),(d) y (f) DOS, fueron graficadas usando python3 (ver anexos: Python: BANDS-DOS) a partir de soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

La ligera asimetría observada en la distribución de la DOS entre ambos canales de espín da lugar a magnetizaciones netas distintas de cero, con valores de  $M_{\text{abs}} = 16.02 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 1.94 \mu_B/\text{celda}$  para Nd;  $M_{\text{abs}} = 18.05 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 3.97 \mu_B/\text{celda}$  para Sm; y  $M_{\text{abs}} = 19.06 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 4.96 \mu_B/\text{celda}$  para Eu. En conjunto, estos resultados indican que, a la concentración  $x = 0.083$ , la magnetización total distinta de cero en los compuestos  $V_{0.917}X_{0.083}\text{OCl}_2$  ( $X = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) se origina en la alineación preferencial de los momentos de espín introducidos por los dopantes, lo que induce una transición desde un orden antiferromagnético hacia un estado ferrimagnético.

Los datos calculados del gap de energía ( $E_g$ ), los momentos magnéticos ( $\mu$ ) de los átomos dopantes, la magnetización absoluta ( $M_{\text{abs}}$ ) y total ( $M_T$ ) para cada dopaje se resumen en la Tabla 5.11.

**Tabla 5.11**

*Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de  $V_{0.917}X_{0.083}\text{OCl}_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $3 \times 4$ .*

<b>X</b>	$E_g$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_{\text{abs}}$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_T$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )
<b>Nd</b>	1.5899	2.96	16.02	1.94
<b>Sm</b>	1.5653	5.00	18.05	3.97
<b>Eu</b>	0.8276	6.01	19.06	4.96

Los datos mostrados en la Tabla 5.11 revelan que el dopaje con Nd provoca una reducción mínima del 1.98 % en el gap de energía en comparación con el sistema puro, lo que indica que el sistema dopado conserva un comportamiento semiconductor prácticamente equivalente al del sistema original, para el Sm se muestra una reducción de 3.50 %. En contraste, el dopaje con Eu genera una reducción más notable del gap, alcanzando un 48.97 %, aunque sin comprometer la naturaleza semiconductora del sistema. En cuanto a las propiedades magnéticas los momentos magnéticos de los átomos dopantes son superiores a los del ion  $V^{4+}$  sustituido (ver Tabla 5.2) originando la transición magnética a un estado ferrimagnético.

### 5.4.3. LDOS

#### Monocapa de $V_{0.917}Nd_{0.083}OCl_2$

La Figura 5.17 muestra los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.917}Nd_{0.083}OCl_2$ , donde las subfiguras (a)–(d) corresponden a V, O, Cl y Nd, respectivamente. Los LDOS del vanadio (Ver Figura 5.17(a)) evidencian una clara dominancia de los orbitales V-3*d* tanto en la VB como en la CB. En la VB, próximos a  $E_F$ , en el intervalo  $E - E_F = [-0.4, -0.1]$  eV, se identifican estados V-3*d* con espín *up* y *down*, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 13$  y  $\sim 16$  estados/eV, respectivamente. A energías profundas, en  $E - E_F = [-5.9, -3.5]$  eV, se observa una hibridación entre orbitales V-4*s*/3*d* para ambos espines. En la CB, se identifican estados V-3*d* con espín *up* y *down* en el intervalo  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV con intensidades de hasta  $\sim 14$  y  $\sim 17$  estados/eV, respectivamente. Los LDOS del oxígeno (Ver Figura 5.17(b)) están dominados por orbitales O-2*p* ambas bandas. En la VB se observan pequeñas contribuciones de estados O-2*p* con espín *up* en el intervalo  $E - E_F = [-1.0, -0.1]$  eV, mientras que en  $E - E_F = [-5.8, -1.0]$  eV las intensidades alcanzan hasta  $\sim 13$  estados/eV para ambos espines. En la CB se identifican contribuciones O-2*p* desde  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 5$  estados/eV para ambos espines.

Los LDOS del cloro (Ver Figura 5.17(c)) muestran una contribución predominante de orbitales Cl-3*p* en ambas bandas. En la VB, próximos a  $E_F$  en  $E - E_F = [-1.0, -0.1]$  eV, se observan estados Cl-3*p* con espín *up* y *down* con intensidades de hasta  $\sim 3$  y  $\sim 4$  estados/eV, respectivamente. Mientras que en  $E - E_F = [-4.5, -2.5]$  eV se observa hibridación de orbitales Cl-3*s*/3*p* para ambos espines. En la CB se identifican contribuciones Cl-3*p* desde  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 2$  estados/eV para ambos espines. Los LDOS del Nd (Ver Figura 5.17(d)) están dominados por orbitales Nd-4*f*. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-2.4, -0.4]$  eV se observa estados Nd-4*f* con espín *up* alcanzan intensidades de hasta  $\sim 5$  estados/eV y en  $E - E_F = [-4.4, -1.4]$  eV se observa estados Nd-4*d* para ambos espines con intensidades mínimas, la hibridación de Nd-4*d*/4*f* para ambos espines ocurre para energías  $E - E_F = [-2.4, -1.4]$  eV, mencionar también en  $E - E_F = [-1.0, -0.4]$  eV solo se observan estados Nd-4*d* con espín *up* sin hibridación alguna. En la CB, se manifiesta solo estados Nd-4*d* con espín *down* con intensidades mínimas desde  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV. En conjunto, las asimetrías observadas entre los canales de espín *up* y *down*, dominadas por la orientación preferencial de los electrones Nd-4*f*, inducen un carácter ferrimagnético en el sistema.



### Monocapa de $V_{0.917}Sm_{0.083}OCl_2$

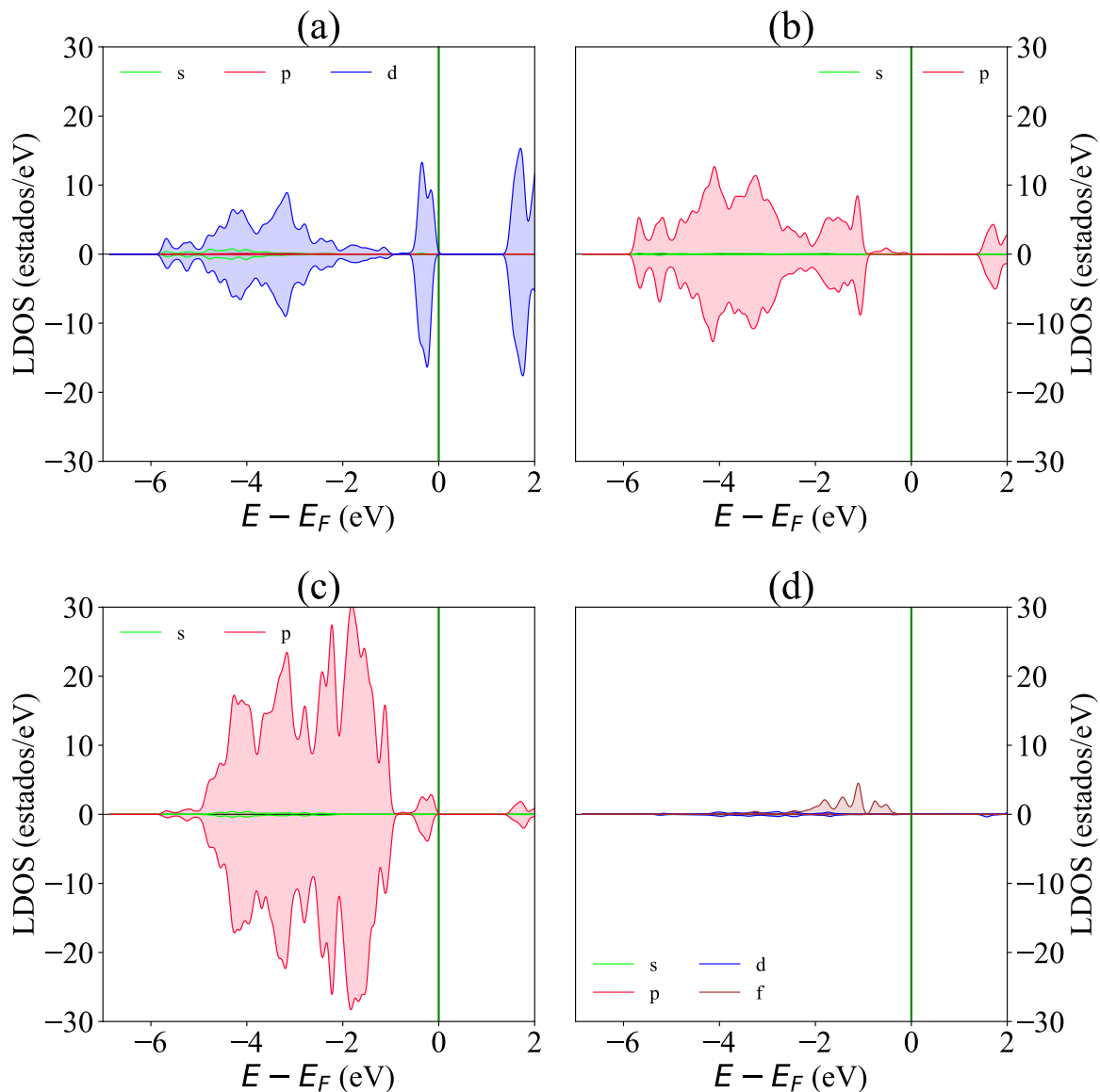
La Figura 5.18 presenta los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.917}Sm_{0.083}OCl_2$ . Los LDOS del V, O y Cl (Ver Figuras 5.8(a)–(c)) exhiben características cualitativamente similares a las observadas en el sistema modificado con Nd, tanto en la distribución energética como en la dominancia orbital. Los LDOS del Sm (Ver Figura 5.18(d)) están dominados por orbitales Sm-4*f* en ambas bandas. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-5.8, -4.5]$  eV, se identifica estados Sm-4*f* con espín *up* con intensidades de hasta  $\sim 8$  estados/eV y en  $E - E_F = [-4.5, -1.5]$  eV, se identifica estados Sm-4*d* para ambos espines con intensidades mínimas. En cambio en la CB, para la energía  $E - E_F = [1.5]$  eV, se identifica estados Sm-4*d* con espín *down* con intensidad mínima y en el intervalo  $E - E_F = [1.6, 2.0]$  eV, se identifica estados Sm-4*f* con espín *up* con intensidades de hasta  $\sim 6$  estados/eV. Las asimetrías observadas en la distribución de estados entre ambos canales de espín conducen a un comportamiento ferrimagnético del sistema.

### Monocapa de $V_{0.917}Eu_{0.083}OCl_2$

La Figura 5.19 presenta los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.917}Eu_{0.083}OCl_2$ . Los LDOS del V, O y Cl (Ver Figuras 5.9(a)–(c)) exhiben características cualitativamente similares a las observadas en el sistema modificado con Nd y Sm, tanto en la distribución energética como en la dominancia orbital. Los LDOS del Eu (Ver Figura 5.19(d)) están dominados por orbitales Eu-4*f* en ambas bandas. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-6.8, -5.5]$  eV, se identifica tres picos de estados Eu-4*f* con espín *up* con intensidades similares de hasta  $\sim 14$  estados/eV y en  $E - E_F = [-4.5, -1.5]$  eV, se identifica estados Eu-4*d* para ambos espines con intensidades mínimas. En cambio en la CB, para un único punto de energía  $E - E_F = 0.7$  eV, se identifica estados Eu-4*f* con espín *up* con intensidad de  $\sim 7$  estados/eV, también en el punto de de energía de energía  $E - E_F = 1.5$  eV, se identifica estados Eu-4*d* con espín *down* con intensidad mínima. Las asimetrías observadas en la distribución de estados entre ambos canales de espín conducen a un comportamiento ferrimagnético del sistema.

**Figura 5.17**

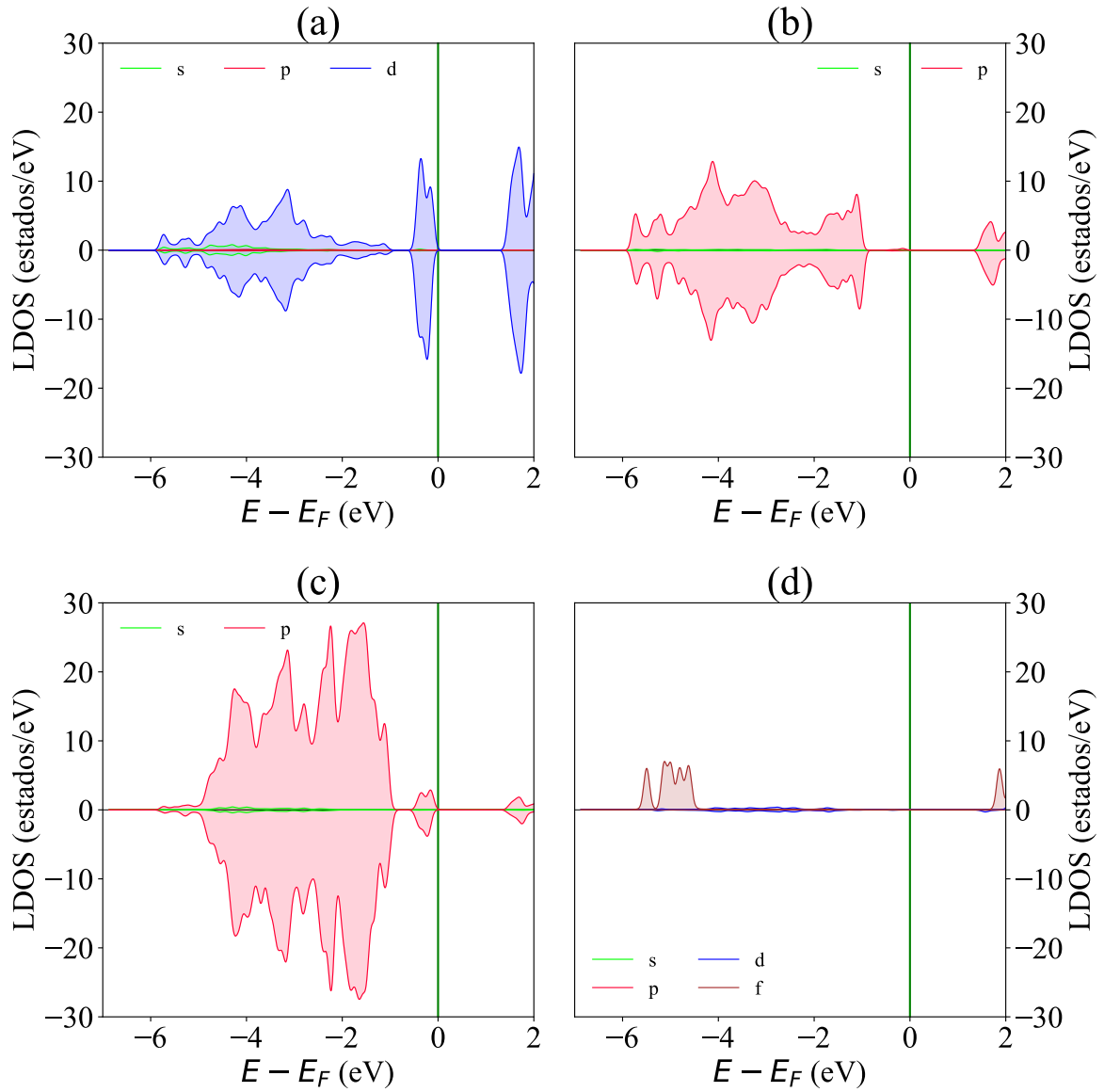
LDOS de la monocapa de  $V_{0.917}Nd_{0.083}OCl_2$ . En una supercelda  $3 \times 4$ .



*Nota:* Las Figuras muestran los LDOS de una supercelda  $3 \times 4$  de la monocapa de  $V_{0.917}Nd_{0.083}OCl_2$  donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Nd respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

**Figura 5.18**

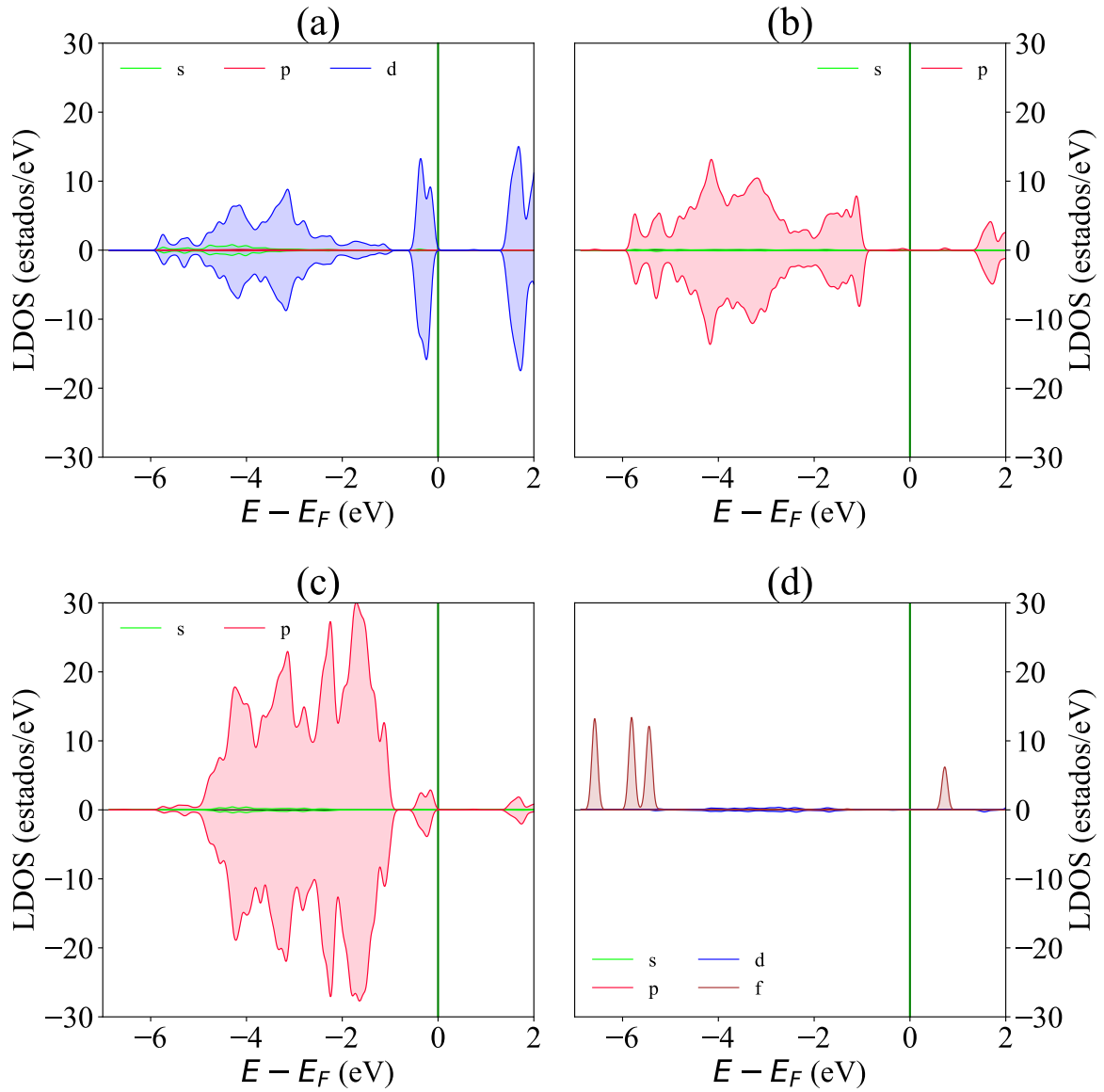
LDOS de la monocapa de  $V_{0.917}Sm_{0.083}OCl_2$ . En una supercelda  $3 \times 4$ .



*Nota:* Las Figuras muestran los LDOS de una supercelda  $3 \times 4$  de la Monocapa de  $V_{0.917}Sm_{0.083}OCl_2$  donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Sm respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

**Figura 5.19**

*LDOS de la monocapa de  $V_{0.917}Eu_{0.083}OCl_2$ . En una supercelda  $3 \times 4$ .*



*Nota:* Las Figuras muestran los LDOS de una supercelda  $3 \times 4$  de la monocapa de  $V_{0.917}Eu_{0.083}OCl_2$  donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Eu respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

#### 5.4.4. Polarización eléctrica y densidad de carga

Verificada la propiedad dieléctrica en los compuestos  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$  con X: Nd, Sm, Eu, como confirman los valores de la Tabla 5.11, se procedió al cálculo de la polarización eléctrica espontánea cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.12.

**Tabla 5.12**

*Polarización espontánea de las monocapas de  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $3 \times 4$ .*

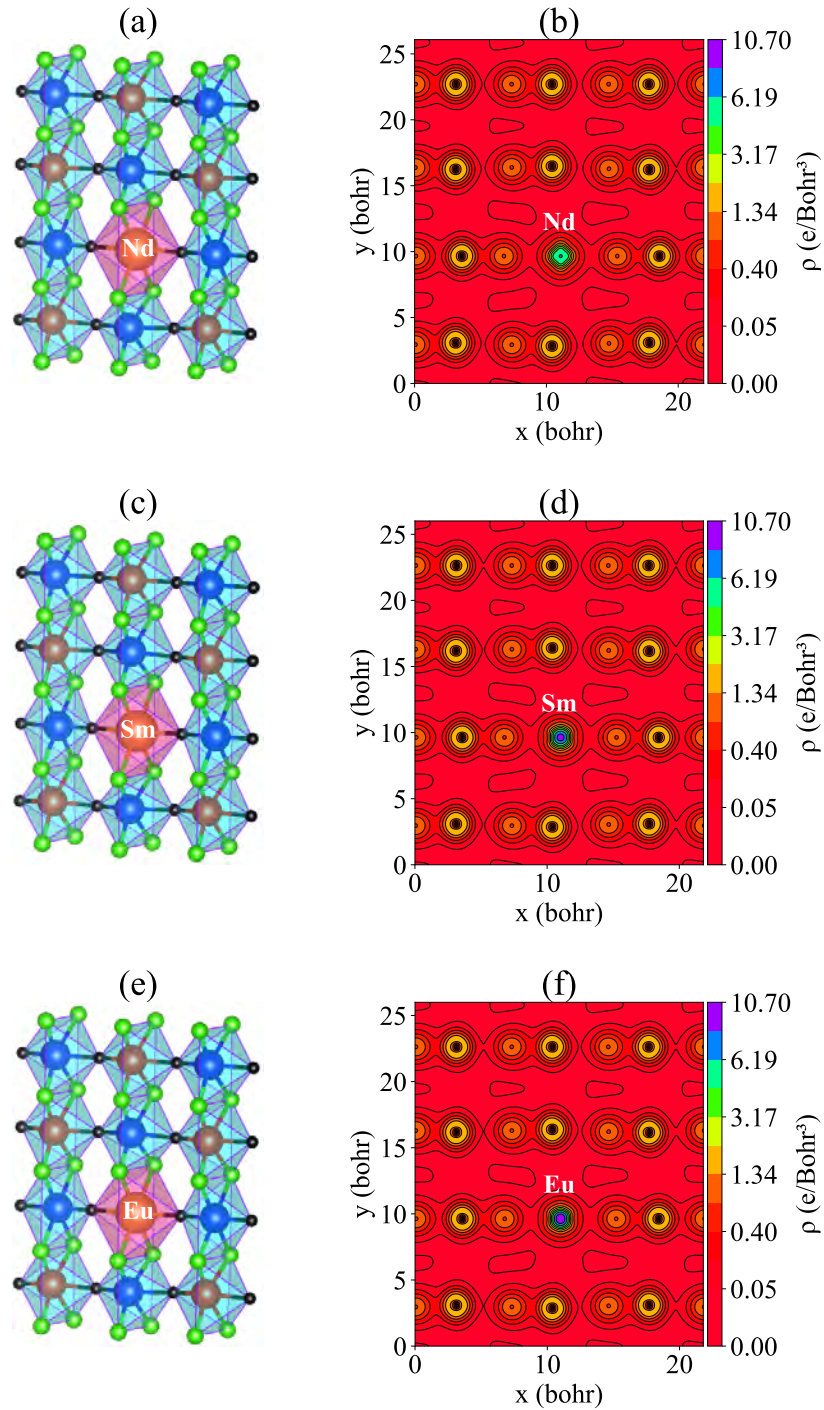
<b>X</b>	$P_s$ (pC/m)	$\hat{\mu}_p$
<b>Nd</b>	275.720	(0.999, -0.003)
<b>Sm</b>	290.892	(0.980, 0.195)
<b>Eu</b>	262.809	(0.995, 0.092)

Como se muestra en la Tabla 5.12, el dopaje con Nd reduce la  $P_s$  en un 10.70 % respecto al sistema puro, acompañado de una reorientación casi completa del vector de polarización hacia  $+\hat{x}$ . De manera similar, el dopaje con Sm produce una disminución del 5.79 %, con una reorientación predominante hacia  $+\hat{x}$  y la aparición de una pequeña componente en  $+\hat{y}$ . En el caso del dopaje con Eu, la reducción de la  $P_s$  alcanza el 14.90 %; sin embargo, la orientación del vector también es casi completamente hacia  $+\hat{x}$ , incorporando igualmente una leve componente en  $+\hat{y}$ . En conjunto, estos resultados indican que, aunque la magnitud de  $P_s$  disminuye con la incorporación de tierras raras a esta concentración, la ferroelectricidad robusta del sistema se mantiene, junto con una reorientación preferencial hacia  $+\hat{x}$  y el surgimiento de una componente en  $+\hat{y}$ .

La Figura 5.15 muestra las distorsiones octaédricas (subfiguras (a), (c) y (e)) y la densidad de carga proyectada en el plano cristalino (001) (subfiguras (b), (d) y (f)) para las monocapas  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$  con X = Nd, Sm y Eu. En las imágenes de distorsión estructural y densidad de carga se observa que los átomos de V, en general mantienen su posición desplazado fuera de su centro octaédrico, en línea con el efecto Jahn-Teller, en cambio los átomos dopantes se mantienen casi en el centro de su entorno octaédrico, que muestran visualmente un mayor volumen en comparación con los del V, consistente con la diferencia de sus radios iónicos.

**Figura 5.20**

*Distorsiones octaédricas y densidad de carga de las monocapas de  $V_{0.917}X_{0.083}OCl_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu.*



*Nota:* En (a), (c) y (e) se muestran las distorsiones octaédricas; en (b), (d) y (f) la densidad de carga proyectada sobre el plano cristalino (001). Los gráficos fueron generados con Python3 (ver anexos: Python: CARGA) a partir de soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

Las subfiguras (b), (d) y (f) presentan los mapas de densidad de carga, donde se aprecia que los iones dopantes se desplazan prácticamente solo en la dirección  $+\hat{x}$ , con un desplazamiento promedio de  $(0.356\hat{x}, 0.125\hat{y})$  Å en los tres sistemas. Estos desplazamientos, en conjunto con los del entorno atómico, rompen la simetría espacial e inducen un momento dipolar eléctrico neto, lo que explica la magnitud y la reorientación de la polarización espontánea en los sistemas modificados (Ver Tabla 5.12) y garantiza que, a esta concentración, los sistemas dopados conservan la ferroelectricidad característica del compuesto puro. Asimismo, los mapas de densidad de carga revelan una mayor acumulación electrónica alrededor de los dopantes y del V en comparación con los átomos de O y Cl, en concordancia con lo discutido en la Sección 5.2.4.

## 5.5. Monocapas de $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ ; (X: Nd, Sm, Eu) con AFM-3

### 5.5.1. Parámetros estructurales

Los parámetros estructurales calculados para una concentración de dopaje de  $x = 0.062$  se resumen en la Tabla 5.13.

**Tabla 5.13**

*Parámetros estructurales de las monocapas de  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $4 \times 4$ .*

X	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$\alpha$	Área ( $\text{Å}^2$ )
Nd	15.340	13.713	90.000°	210.371
Sm	15.301	13.683	89.999°	209.388
Eu	15.278	13.668	90.000°	208.840

En la Tabla 5.13 se resumen los parámetros de red para una concentración de dopaje

de  $x = 0.062$ . En comparación con el sistema puro, el parámetro  $a$  aumenta un 2.46 % y el parámetro  $b$  incrementa un 6.97 % en el sistema dopado con Nd, lo que resulta en un aumento del área de la supercelda un 9.60 %. Para el dopaje con Sm,  $a$  crece un 2.20 % y  $b$  un 6.73 %, elevando el área en 9.09 %. En el caso de Eu,  $a$  incrementa un 2.04 % mientras que  $b$  aumenta un 6.62 %, implicando un crecimiento del área del 8.80 %. Respecto al ángulo  $\alpha$ , se observa una desviación prácticamente despreciable para Sm, en cambio para Nd y Eu no hubo cambios en el ángulo, lo que conduce que los sistemas dopados a esta concentración mantienen la simetría rectangular, característico del sistema puro.

### 5.5.2. Estructura de bandas y DOS

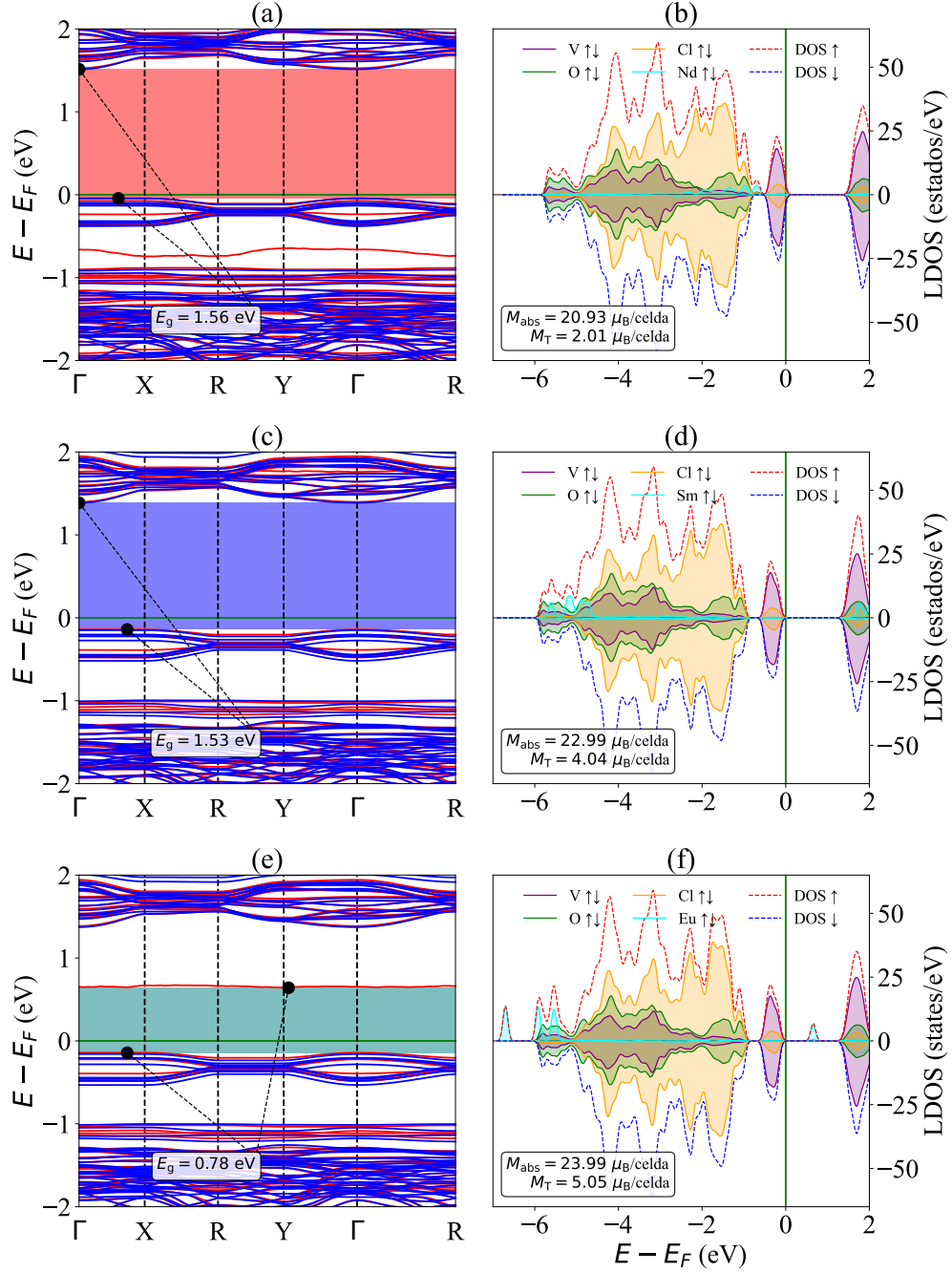
Las Figuras 5.21(a), (c) y (e) muestran las estructuras de bandas electrónicas de los compuestos  $V_{0.938}Nd_{0.062}OCl_2$ ,  $V_{0.938}Sm_{0.062}OCl_2$  y  $V_{0.938}Eu_{0.062}OCl_2$ , respectivamente. En el sistema modificado con Nd se observa un gap de carácter indirecto, con el VBM ubicado entre los puntos  $\Gamma$  y X y el CBM en el punto de alta simetría  $\Gamma$ , alcanzando un valor de 1.56 eV, lo que representa una reducción del 3.70 % respecto al sistema puro. De manera similar, el compuesto modificado con Sm presenta también un gap indirecto, con el VBM entre  $\Gamma$  y X y el CBM en  $\Gamma$ , con un valor de 1.53 eV (5.55 % menor que el del sistema puro). En contraste, el sistema modificado con Eu exhibe un gap indirecto, con el VBM entre  $\Gamma$  y X y el CBM en un punto muy cercano a Y, alcanzando un valor de 0.78 eV, lo que corresponde a una reducción del 51.85 % respecto al sistema puro.

Las Figuras 5.21(b), (d) y (f) presentan los LDOS y la DOS total de los sistemas modificados. En los compuestos con Nd, Sm y Eu, la banda de valencia cercana al nivel de Fermi está dominada por estados de V, mientras que a energías más profundas predominan las contribuciones de los ligandos O y Cl, con aportes reducidos de los estados de los dopantes. Para los sistemas modificados con Nd y Sm, la banda de conducción próxima a  $E_F$  está gobernada principalmente por estados de V, mientras que en el compuesto con Eu los estados cercanos a  $E_F$  corresponden mayoritariamente a orbitales de Eu con espín  $up$ , responsables de la marcada reducción del gap energético en este sistema.



**Figura 5.21**

*Estructura de bandas y DOS de la monocapa de  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $4 \times 4$ .*



*Nota:* Estructura de bandas y DOS de una supercelda  $4 \times 4$  de la monocapa de  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$  con X: Nd, Sm, Eu. Las figuras mostradas (a),(c) y (e) Estructura de bandas. (b),(d) y (f) DOS, fueron graficadas usando python3 (ver anexos: Python: BANDS-DOS) a partir de soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

La ligera asimetría observada en la distribución de la DOS entre ambos canales de espín da lugar a magnetizaciones netas distintas de cero, con valores de  $M_{\text{abs}} = 20.93 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 2.01 \mu_B/\text{celda}$  para Nd;  $M_{\text{abs}} = 22.99 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 4.04 \mu_B/\text{celda}$  para Sm; y  $M_{\text{abs}} = 23.99 \mu_B/\text{celda}$  y  $M_T = 5.05 \mu_B/\text{celda}$  para Eu. En conjunto, estos resultados indican que, a la concentración  $x = 0.062$ , la magnetización total distinta de cero en los compuestos  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$  ( $X = \text{Nd, Sm, Eu}$ ) se origina en la alineación preferencial de los momentos de espín introducidos por los dopantes, lo que induce una transición desde un orden antiferromagnético hacia un estado ferrimagnético.

Los datos calculados del gap de energía ( $E_g$ ), los momentos magnéticos ( $\mu$ ) de los átomos dopantes, la magnetización absoluta ( $M_{\text{abs}}$ ) y total ( $M_T$ ) para cada dopaje se resumen en la Tabla 5.14.

**Tabla 5.14**

*Gap, momento magnético, magnetización absoluta y total de las monocapas de  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $4 \times 4$ .*

<b>X</b>	$E_g$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_{\text{abs}}$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_T$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )
<b>Nd</b>	1.5572	2.97	20.93	2.01
<b>Sm</b>	1.5279	4.99	22.99	4.04
<b>Eu</b>	0.7837	6.00	23.99	5.05

Los datos mostrados en la Tabla 5.14 revelan que el dopaje con Nd provoca una reducción del 4.00% en el gap de energía en comparación con el sistema puro, lo que indica que el sistema dopado conserva un comportamiento semiconductor prácticamente equivalente al del sistema original, de igual manera para Sm muestra una reducción del 5.80%. En contraste, el dopaje con Eu genera una reducción más notable del gap, alcanzando un 51.68%, aunque sin comprometer la naturaleza semiconductora del sistema. En cuanto a las propiedades magnéticas los momentos magnéticos de los átomos dopantes son superiores a los del ion  $V^{4+}$  sustituido (ver Tabla 5.2) originando la transición magnética a un estado ferrimagnético.

### 5.5.3. LDOS

#### Monocapa de $V_{0.938}Nd_{0.062}OCl_2$

La Figura 5.22 muestra los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.938}Nd_{0.062}OCl_2$ , donde las subfiguras (a)–(d) corresponden a V, O, Cl y Nd, respectivamente. Los LDOS del V (Ver Figura 5.22(a)) evidencian una clara dominancia de los orbitales V-3*d* tanto en la VB como en la CB. En la VB, próximos a  $E_F$ , en el intervalo  $E - E_F = [-0.4, -0.05]$  eV, se identifican estados V-3*d* para ambos espines, alcanzando intensidades de hasta  $\sim 20$  estados/eV. A energías profundas, en  $E - E_F = [-5.8, -3.5]$  eV, se observa una hibridación entre orbitales V-4*s*/3*d* para ambos espines. En la CB, se identifican estados V-3*d* para ambos espines en el intervalo  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV con intensidades comparables de hasta  $\sim 17$  estados/eV.

Los LDOS del O (Ver Figura 5.22(b)) están dominados por orbitales O-2*p* ambas bandas. En la VB se observan pequeñas contribuciones de estados O-2*p* para ambos espines en el intervalo  $E - E_F = [-0.4, -0.05]$  eV, mientras que en  $E - E_F = [-5.8, -0.9]$  eV las intensidades alcanzan hasta  $\sim 18$  estados/eV para ambos espines. En la CB se identifican contribuciones O-2*p* desde  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 8$  estados/eV para ambos espines. Los LDOS del cloro (Ver Figura 5.22(c)) muestran una contribución predominante de orbitales Cl-3*p* en ambas bandas. En la VB, próximos a  $E_F$  en  $E - E_F = [-0.4, -0.05]$  eV, se observan estados Cl-3*p* con espín *up* y *down* con intensidades de hasta  $\sim 5$  y  $\sim 6$  estados/eV, respectivamente. Mientras que en  $E - E_F = [-4.5, -2.5]$  eV se observa hibridación de orbitales Cl-3*s*/3*p* para ambos espines. En la CB se identifican contribuciones Cl-3*p* desde  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV, con intensidades de hasta  $\sim 4$  estados/eV para ambos espines.

Los LDOS del Nd (Ver Figura 5.22(d)) están dominados por orbitales Nd-4*f*. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-2.1, -0.6]$  eV se observa estados Nd-4*f* con espín *up* alcanzan intensidades de hasta  $\sim 5$  estados/eV y en  $E - E_F = [-4.8, -0.6]$  eV se observa estados Nd-4*d* para ambos espines con intensidades minúsculas, también mencionar que en dicha banda en un intervalo pequeño de energía  $E - E_F = [-0.8, -0.6]$  eV ubicado  $E_F$ , se observa hibridación de estados *up* de Nd-4*f*/O-2*p*/Cl-3*p*. En la CB, se manifiesta solo estados Nd-4*d* con espín *down* con intensidades mínimas en  $E - E_F = [1.5, 2.0]$  eV. En conjunto, las asimetrías observadas entre los canales de espín *up* y *down*, dominadas por la orientación preferencial de los electrones Nd-4*f*, inducen un carácter ferrimagnético en el sistema.

### Monocapa de $V_{0.938}Sm_{0.062}OCl_2$

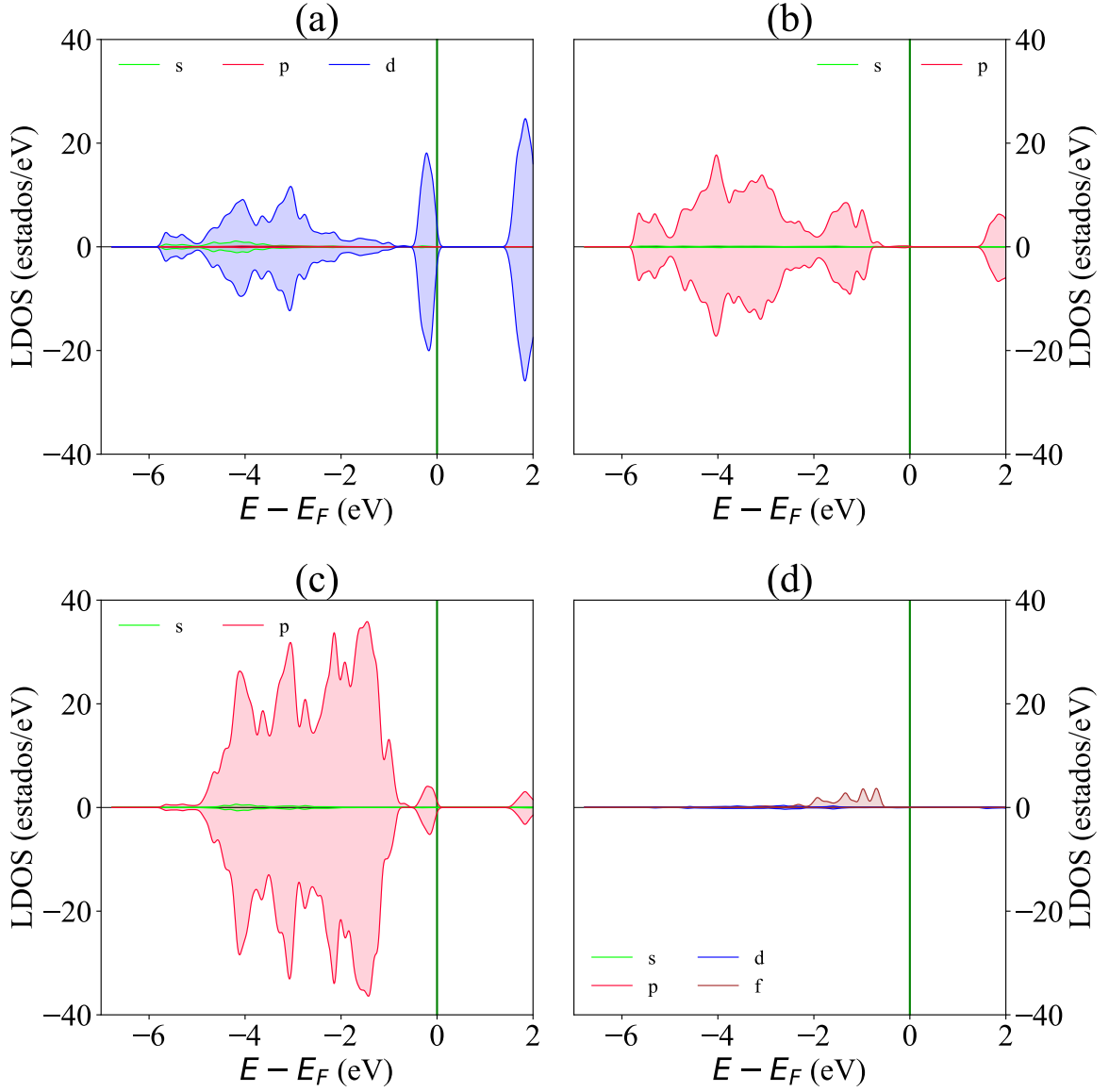
La Figura 5.23 presenta los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.938}Sm_{0.062}OCl_2$ . Los LDOS del V, O y Cl (Ver Figuras 5.8(a)–(c)) exhiben características cualitativamente similares a las observadas en el sistema modificado con Nd, tanto en la distribución energética como en la dominancia orbital, con una ligera diferencia, la formación de estados inmediata a  $E_F$  en la VB y CB inician desde energías  $E - E_F = -0.15$  y  $1.4$  eV, respectivamente. Los LDOS del Sm (Ver Figura 5.23(d)) están dominados por orbitales Sm-4*f* en ambas bandas. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-5.8, -4.8]$  eV, se identifica estados Sm-4*f* con espín *up* con intensidades de hasta  $\sim 8$  estados/eV y en  $E - E_F = [-4.8, -1.5]$  eV, se identifica estados Sm-4*d* para ambos espines con intensidades mínimas. En cambio en la CB, en  $E - E_F = [1.4, 2.0]$  eV, se identifica estados Sm-4*f* con espín *up* con intensidades de hasta  $\sim 7$  estados/eV, con aportes mínimos de estados Sm-4*d* con *down*. Las asimetrías observadas en la distribución de estados entre ambos canales de espín conducen a un comportamiento ferrimagnético del sistema.

### Monocapa de $V_{0.938}Eu_{0.062}OCl_2$

La Figura 5.24 presenta los LDOS proyectados por especie y orbital para la monocapa  $V_{0.938}Eu_{0.062}OCl_2$ . Los LDOS del V, O y Cl (Ver Figuras 5.9(a)–(c)) exhiben características cualitativamente similares a las observadas en el sistema modificado con Sm, con una ligera diferencia, la formación de estados inmediata a  $E_F$  en la VB y CB inician desde energías  $E - E_F = -0.15$  y  $0.65$  eV, respectivamente. Los LDOS del Eu (Ver Figura 5.24(d)) están dominados por orbitales Eu-4*f* en ambas bandas. En la VB, en el intervalo  $E - E_F = [-6.9, -5.5]$  eV, se identifica tres picos de estados Eu-4*f* con espín *up* con intensidades similares de hasta  $\sim 14$  estados/eV y en  $E - E_F = [-4.8, -1.5]$  eV, se identifica estados Eu-4*d* para ambos espines con intensidades mínimas. En cambio en la CB, para un único punto de energía  $E - E_F = 0.65$  eV, se identifica hibridación de estados *up* de Eu-4*f*/O-2*p*/Cl-3*p*, con Eu-4*f* de intensidad de hasta  $\sim 7$  estados/eV, los estados Eu-4*d* con espín *down* contribuyen despreciablemente en  $E - E_F = [1.4, 2.0]$  eV. Las asimetrías observadas en la distribución de estados entre ambos canales de espín conducen a un comportamiento ferrimagnético del sistema.

**Figura 5.22**

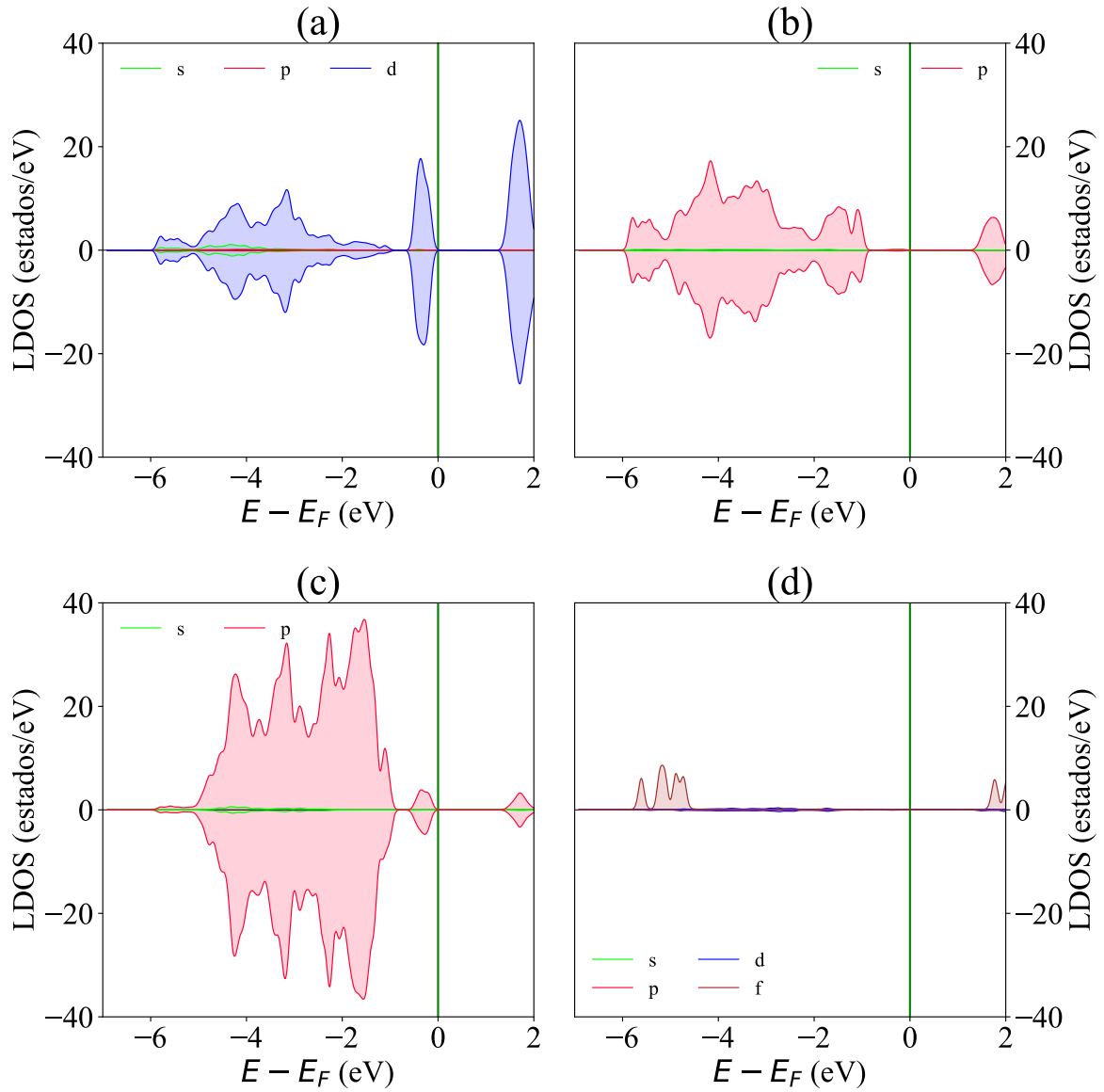
LDOS de la monocapa de  $V_{0.938}Nd_{0.062}OCl_2$ . En una supercelda  $4 \times 4$ .



*Nota:* Las figuras muestran los LDOS de una supercelda  $4 \times 4$  de la monocapa de  $V_{0.938}Nd_{0.062}OCl_2$ , donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Nd respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

**Figura 5.23**

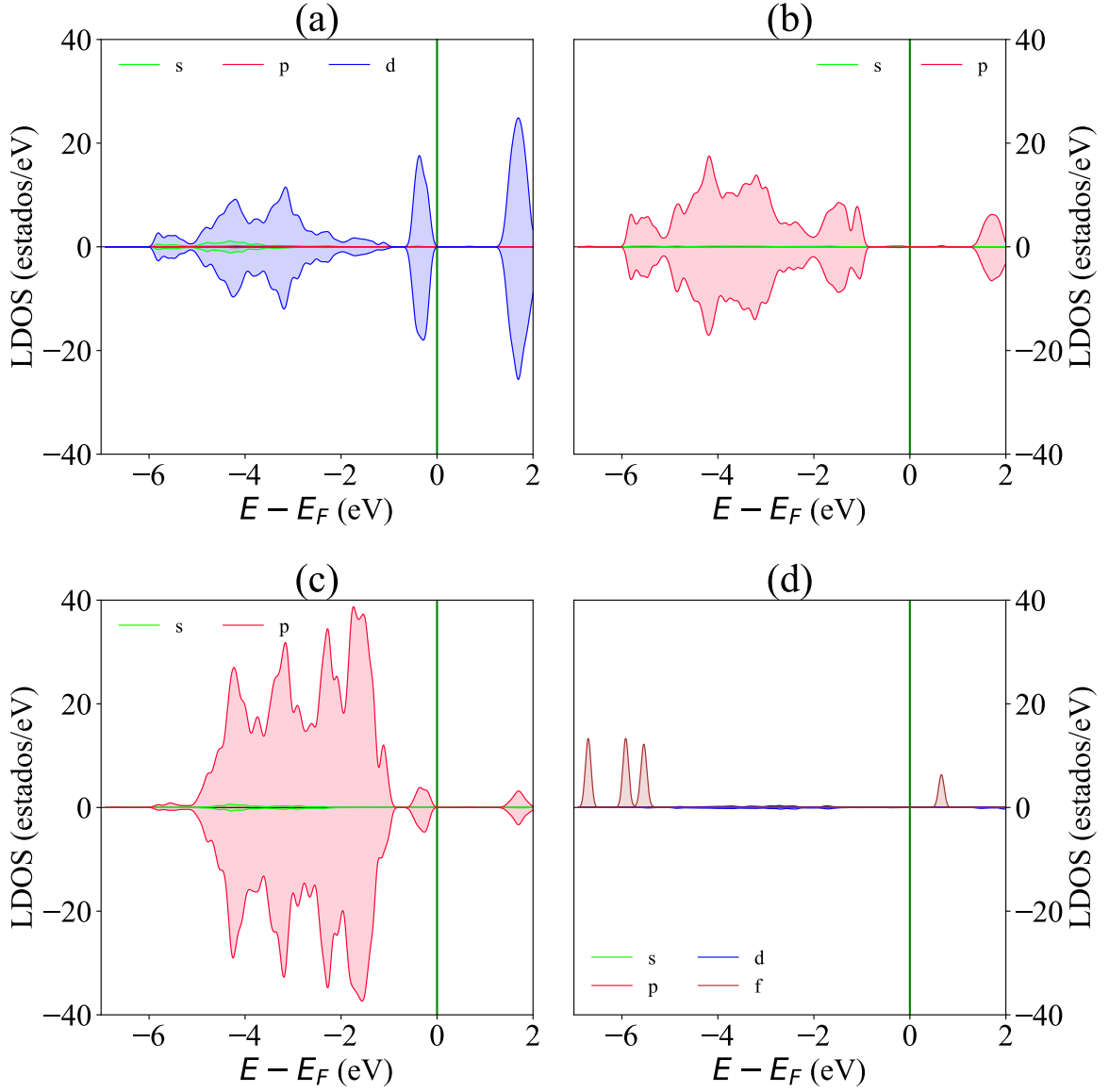
*LDOS de la monocapa de  $V_{0.938}Sm_{0.062}OCl_2$ . En una supercelda  $4 \times 4$ .*



*Nota:* Las figuras muestran los LDOS de una supercelda  $4 \times 4$  de la monocapa de  $V_{0.938}Sm_{0.062}OCl_2$ , donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Sm respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

**Figura 5.24**

*LDOS de la monocapa de  $V_{0.938}Eu_{0.062}OCl_2$ . En una supercelda  $4 \times 4$ .*



*Nota:* Las figuras muestran los LDOS de una supercelda  $4 \times 4$  de la monocapa de  $V_{0.938}Eu_{0.062}OCl_2$ , donde (a), (b), (c) y (d) muestran los LDOS del V, O, Cl y Eu respectivamente las cuales fueron graficadas en Python3 (ver anexos: Python: LDOS) a partir de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham.

#### 5.5.4. Polarización eléctrica y densidad de carga

Verificada la propiedad dieléctrica en los compuestos de la monocapa  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , con X: Nd, Sm, Eu, como confirma la Tabla 5.14, se procedió al cálculo de la polarización eléctrica espontánea cuyos valores se presentan en la Tabla 5.15.

**Tabla 5.15**

*Polarización espontánea de las monocapas de  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ , X: Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $4 \times 4$ .*

<b>X</b>	$P_s$ (pC/m)	$\hat{\mu}_p$
<b>Nd</b>	273.416	(0.992, -0.120)
<b>Sm</b>	268.026	(0.985, 0.170)
<b>Eu</b>	243.419	(-0.981, -0.191)

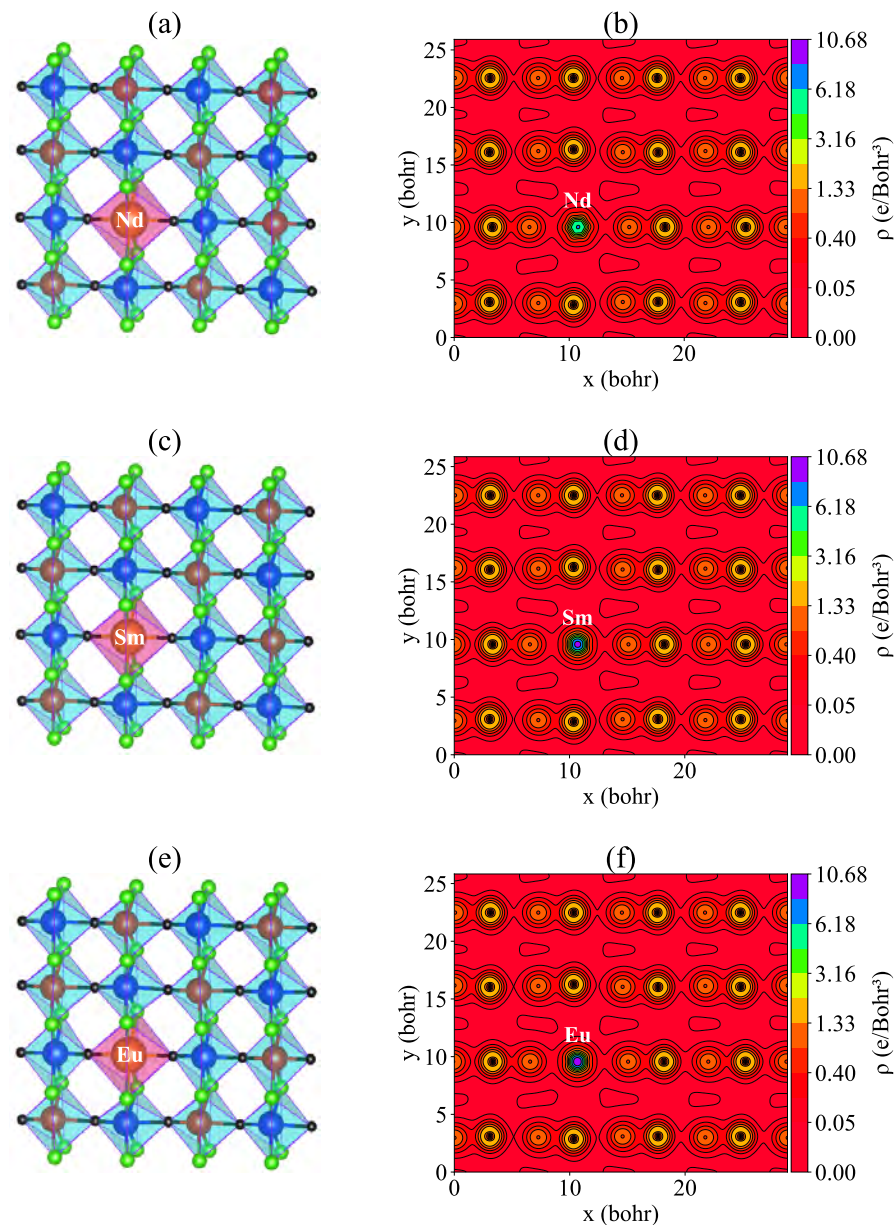
Como se muestra en la Tabla 5.15, el dopaje con Nd reduce la  $P_s$  en un 11.44 % respecto al sistema puro, acompañado de una reorientación casi completa del vector de polarización hacia  $+\hat{x}$  acompañado de una pequeña componente hacia  $-\hat{y}$ . De manera similar, el dopaje con Sm produce una disminución del 13.19 %, con una reorientación predominante hacia  $+\hat{x}$  y la aparición de una pequeña componente en  $+\hat{y}$ . En el caso del dopaje con Eu, la reducción de la polarización alcanza el 21.16 %; sin embargo, la orientación del vector se mantiene hacia  $-\hat{x}$ , incorporando igualmente una leve componente en  $-\hat{y}$ . En conjunto, estos resultados indican que, aunque la magnitud de  $P_s$  disminuye con la incorporación de tierras raras a esta concentración, la ferroelectricidad robusta del sistema se mantiene, junto con una reorientación y en adición el surgimiento de una componente ortogonal a este.

La Figura 5.25 muestra las distorsiones octaédricas (subfiguras (a), (c) y (e)) y la densidad de carga proyectada en el plano cristalino (001) (subfiguras (b), (d) y (f)) para las monocapas  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$  con X = Nd, Sm y Eu. En las imágenes de distorsión estructural y densidad de carga se observa que los átomos de V, en general mantienen su posición desplazado fuera de su centro octaédrico, en cambio los átomos dopantes se ubican casi en el centro de su octaedro correspondiente que tienen mayor volumen en comparación con los del V, consistente con la diferencia de sus radios iónicos.



**Figura 5.25**

*Distorsiones octaédricas y densidad de carga en las monocapas de  $V_{0.938}X_{0.062}OCl_2$ ,  $X$ : Nd, Sm, Eu. En una supercelda  $4 \times 4$ .*



*Nota:* En (a),(c) y (e) son las distorsiones octaédricas, y (b),(d) y (f) la densidad de carga en el plano cristalino (001). Las gráficas fueron generadas con Python3 (ver anexos: Python : CARGA) a partir de la ecuación de Kohn-Sham.

Las subfiguras (b), (d) y (f) presentan los mapas de densidad de carga, donde se aprecia

que los iones dopantes se desplazan solo en la dirección  $+\hat{x}$ , con un desplazamiento promedio de  $(0.184\hat{x}, 0.093\hat{y})$  Å en los tres sistemas. Estos desplazamientos, en conjunto con los del entorno atómico, rompen la simetría espacial e inducen un momento dipolar eléctrico neto, lo que explica la magnitud y la reorientación de la polarización espontánea en los sistemas modificados (Ver Tabla 5.15) y garantiza que, a esta concentración, los sistemas dopados conservan la ferroelectricidad característica del compuesto puro. Asimismo, los mapas de densidad de carga revelan una mayor acumulación electrónica alrededor de los dopantes y del V en comparación con los átomos de O y Cl, en concordancia con lo discutido en la Sección 5.2.4.

## 5.6. Análisis comparativo de propiedades físicas de las monocapas de $V_{1-x}X_xOCl_2$ , $X = Nd, Sm, Eu$

En esta sección se presenta un análisis comparativo de las propiedades físicas de las monocapas estudiadas.

### 5.6.1. Respecto a las propiedades estructurales

Con el fin de realizar el análisis comparativo, la Tabla 5.16 resume los principales parámetros estructurales de los compuestos  $V_{1-x}X_xOCl_2$  con  $X: Nd, Sm, Eu$ ; para distintas concentraciones. En el parámetro de red  $a$  se observa una variación dependiente de la concentración: para  $x = 0.250$  se registra una disminución promedio de  $-1.36\%$  respecto al sistema puro, mientras que para  $x = 0.166, 0.083$  y  $0.062$  se obtienen incrementos de  $+0.52\%$ ,  $+2.97\%$  y  $+2.23\%$ , respectivamente. En contraste, el parámetro  $b$  muestra un incremento pronunciado a alta concentración ( $+21.27\%$  para  $x = 0.250$ ), el cual decrece progresivamente al reducir la concentración hasta valores de  $+15.58\%$  ( $x = 0.166$ ),  $+7.43\%$  ( $x = 0.083$ ) y  $+6.77\%$  ( $x = 0.062$ ), siempre respecto al sistema puro.

Estas variaciones estructurales se traducen en una expansión del área de la celda unitaria, cuyo incremento sigue la concentración de dopaje:  $19.63\%$  ( $x = 0.250$ ),  $16.19\%$  ( $x = 0.166$ ),  $10.64\%$  ( $x = 0.083$ ) y  $9.16\%$  ( $x = 0.062$ ). En consecuencia, el área de la celda unitaria presenta una tendencia creciente con la concentración de dopaje, como se ilustra en la Figura 5.26.

**Tabla 5.16**

*Parámetros estructurales de las monocapas de  $\text{VOCl}_2$  dopados con tierras raras en distintas concentraciones.*

Celda	$x$	X	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$\alpha$ (°)	Área (Å <sup>2</sup> )
$2 \times 2$	0.250	Puro	7.486	6.410	90.000	47.985
		Nd	7.415	7.829	89.858	58.056
		Sm	7.373	7.758	89.824	57.202
		Eu	7.364	7.733	89.823	56.953
$2 \times 3$	0.166	Puro	7.486	9.615	90.000	71.977
		Nd	7.554	11.157	90.177	84.284
		Sm	7.515	11.098	90.069	83.413
		Eu	7.505	11.083	90.179	83.190
$3 \times 4$	0.083	Puro	11.229	12.820	90.000	143.955
		Nd	11.606	13.801	89.999	160.194
		Sm	11.548	13.762	89.999	158.937
		Eu	11.534	13.756	89.999	158.664
$4 \times 4$	0.062	Puro	14.972	12.820	90.000	191.941
		Nd	15.340	13.713	90.000	210.371
		Sm	15.301	13.683	89.999	209.388
		Eu	15.278	13.668	90.000	208.840

*Nota:* La Tabla mostrada es un extracto de las Tablas 5.4, 5.7, 5.10 y 5.13, las cuales se encuentran en el capítulo 5.

Desde el punto de vista de la simetría cristalina, a altas concentraciones ( $x = 0.250$  y  $x = 0.166$ ) se observan desviaciones promedio del ángulo  $\alpha$  respecto a los  $90^\circ$  del sistema puro, del orden de  $0.19\%$  y  $0.16\%$ , respectivamente, suficientes para inducir una transición de una celda rectangular a una oblicua. En cambio, para concentraciones menores ( $x = 0.083$  y  $x = 0.062$ ) las desviaciones angulares son prácticamente despreciables, preservándose la

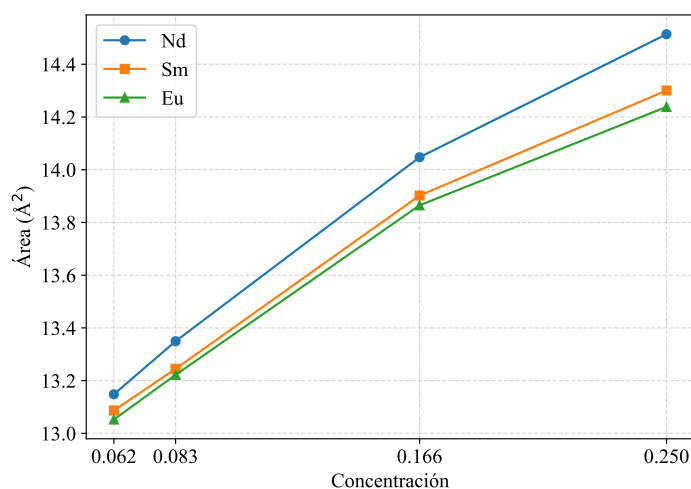
simetría rectangular del compuesto puro.

Los cambios estructurales observados se atribuyen principalmente a la diferencia entre los radios iónicos de los dopantes y el ion dopado. En particular, los radios iónicos de  $\text{Nd}^{3+}$  (0.995 Å),  $\text{Sm}^{3+}$  (0.964 Å) y  $\text{Eu}^{3+}$  (0.950 Å) superan ampliamente al del  $\text{V}^{4+}$  (0.590 Å), siendo mayores en un 68.64 %, 63.38 % y 61.01 %, respectivamente. Esta diferencia explica la expansión de los parámetros de red y el aumento del volumen de los octaedros  $\text{XO}_2\text{Cl}_4$ .

Para visualizar de forma compacta estas tendencias, la Figura 5.26 muestra la evolución del área de la celda unitaria normalizada a una celda  $1 \times 1$  en función de la concentración de dopaje. Finalmente, estas modificaciones estructurales abren perspectivas para aplicaciones en sensores y dispositivos flexibles (Behera y cols., 2021; Mahajan y Bhowmick, 2021; Gong y Zhang, 2019; Xu, 1991); no obstante, la validación funcional de dichas aplicaciones excede el alcance del presente trabajo.

**Figura 5.26**

*Tendencias estructurales en las monocapas de  $\text{V}_{1-x}\text{X}_x\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu.*



*Nota:* En la gráfica las áreas de las celdas están normalizados a una celda  $1 \times 1$ . Las gráficas fueron generadas con Python3.

### 5.6.2. Respecto a las propiedades electrónicas

Con el fin de realizar el análisis comparativo, la Tabla 5.17 resume las principales propiedades electrónicas de las monocapas  $V_{1-x}X_x\text{OCl}_2$  ( $X = \text{Nd, Sm y Eu}$ ) para distintas concentraciones de dopaje. El análisis de la estructura de bandas y de la densidad de estados confirma que la incorporación de tierras raras modifica de manera significativa las propiedades electrónicas de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , principalmente debido a la influencia de los orbitales  $4f$  de los dopantes, que introducen estados adicionales y alteran tanto la magnitud como, en algunos casos, la naturaleza del gap de energía.

Para los sistemas dopados con Nd y Sm, a altas concentraciones ( $x = 0.250$  y  $0.166$ ) el gap de energía se reduce drásticamente, con disminuciones promedio del 58.23 % y 76.84 %, respectivamente. En contraste, a bajas concentraciones ( $x = 0.083$  y  $0.062$ ) el gap se aproxima al del sistema puro, con reducciones inferiores al 5 %. En el caso del Eu, el comportamiento es distinto: a  $x = 0.250$  el sistema presenta un carácter semimetálico (gap nulo), mientras que al disminuir la concentración el gap tiende a recuperarse, con reducciones del 93.58 %, 48.97 % y 51.68 % para  $x = 0.166, 0.083$  y  $0.062$ , respectivamente. En conjunto, estos resultados indican una tendencia decreciente del gap de energía con el aumento de la concentración de dopaje.

La ferroelectricidad en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , tanto pura como dopada, se asocia al desplazamiento fuera de centro del ion V dentro de los octaedros  $\text{VO}_2\text{Cl}_4$ , inducido por un mecanismo pseudo-Jahn-Teller. No obstante, la magnitud de la polarización espontánea depende también del tipo y de la concentración del dopante. A  $x = 0.250$ , los sistemas dopados con Nd y Sm muestran un refuerzo promedio de la polarización del 33.87 % respecto al sistema puro (el caso de Eu no se evalúa debido a su carácter semimetálico). A  $x = 0.166$ , la polarización disminuye ligeramente en Nd (4.01 %), mientras que se mantiene reforzada en Sm (8.14 %) y Eu (10.64 %). En cambio, para  $x = 0.083$  y  $0.062$  se observa una reducción general de la polarización del 10.46 % y 15.27 %, respectivamente.

En consecuencia, a mayores concentraciones de dopaje ( $x = 0.250$  y  $0.166$ ), donde se observa una mayor distorsión estructural (Tabla 5.16), se obtiene una polarización espontánea más elevada, mientras que a menores concentraciones la reducción de la distorsión conlleva una disminución de  $P_s$ . Esta relación revela una tendencia aproximadamente directa entre la concentración de dopaje y la polarización espontánea, como se muestra en la Figura 5.27. Cabe destacar que, aunque los iones dopantes tienden a ocupar el centro de sus octaedros, no generando un dipolo propio, su presencia modula la

polarización e introduce una componente adicional perpendicular (eje y), que en promedio representa alrededor del 17 % de la componente dominante. En conclusión alcanzada un gap de energía distinta a cero y una polarización espontánea comparable al puro en los todos compuestos, excepto en el compuesto  $V_{0.750}Eu_{0.250}OCl_2$ , los compuestos estudiados gozan una ferroeléctricas intrínseca.

**Tabla 5.17**

*Propiedades electrónicas de las monocapas de  $VOCl_2$  dopados con tierras raras en distintas concentraciones.*

<b>Celda</b>	$x$	<b>X</b>	$E_g$ (eV)	$ P_s $ (pC/m)	<b>Prop. Ferroica</b>
$1 \times 1$	0.000	Puro	1.6221	308.775	Ferroeléctrico
$2 \times 2$	0.250	Nd	0.6840	411.328	Ferroeléctrico
		Sm	0.6709	415.373	Ferroeléctrico
		Eu	—	—	—
$2 \times 3$	0.166	Nd	0.3847	296.366	Ferroeléctrico
		Sm	0.3666	333.912	Ferroeléctrico
		Eu	0.1040	341.650	Ferroeléctrico
$3 \times 4$	0.083	Nd	1.5899	275.720	Ferroeléctrico
		Sm	1.5653	290.892	Ferroeléctrico
		Eu	0.8276	262.809	Ferroeléctrico
$4 \times 4$	0.062	Nd	1.5572	273.416	Ferroeléctrico
		Sm	1.5279	268.026	Ferroeléctrico
		Eu	0.7837	243.419	Ferroeléctrico

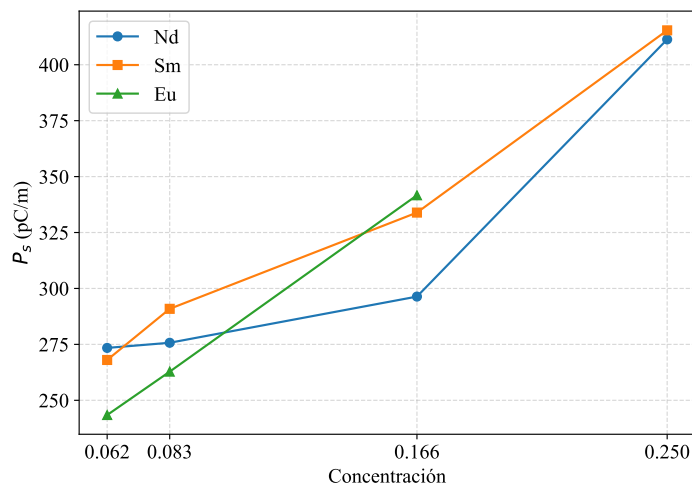
*Nota:* La Tabla también muestra las propiedades ferroicas de los compuestos estudiados, dicha tabla es un extracto de las Tablas 5.5, 5.8, 5.11, 5.14, 5.6, 5.9, 5.12 y 5.15, las cuales se encuentran en el capítulo 5.

Finalmente, estas modificaciones electrónicas y ferroeléctricas, caracterizadas por la

conservación —y en algunos casos el refuerzo— de la polarización espontánea en las monocapas  $V_{1-x}X_x\text{OCl}_2$ , respaldan su potencial en aplicaciones de memorias ferroeléctricas no volátiles (Behera y cols., 2021; Gong y Zhang, 2019; Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021), aunque la validación funcional de dichas aplicaciones excede el alcance del presente trabajo.

**Figura 5.27**

*Tendencias Ferroeléctricas en las monocapas de  $V_{1-x}X_x\text{OCl}_2$ , X: Nd, Sm, Eu.*



*Nota:* Polarización espontánea no calculada en la monocapa de  $V_{0.750}\text{Eu}_{0.250}\text{OCl}_2$  debido a su carácter semimetálico. Las gráficas fueron generadas con Python3 a partir de los datos de la Tabla 5.17.

### 5.6.3. Respecto a la propiedades magnéticas

Con el fin de realizar el análisis comparativo, la Tabla 5.18 resume las principales propiedades magnéticas de las monocapas  $V_{1-x}X_x\text{OCl}_2$  ( $X = \text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Eu}$ ) para distintas concentraciones de dopaje. El análisis de la densidad de estados confirma que la incorporación de tierras raras modifica de manera significativa las propiedades magnéticas de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , principalmente debido a la contribución de los orbitales  $4f$  de los dopantes, los cuales introducen estados adicionales con espín  $up$  y rompen la compensación magnética característica del estado antiferromagnético del sistema puro.

El dopaje con iones  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  y  $\text{Eu}$  induce una ruptura de la simetría de espín en la

monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con orden AFM-3, dando lugar a una transición desde un estado antiferromagnético en el sistema puro hacia un estado ferrimagnético en los sistemas modificados. Esta transición se evidencia por la aparición de una magnetización total distinta de cero ( $M_T \neq 0$ ), junto con valores elevados de la magnetización absoluta, lo que confirma la estabilización de un orden ferrimagnético. El análisis conjunto de la DOS y LDOS revela una marcada asimetría entre los canales de espín *up* y *down*, dominada por la alineación preferencial de los electrones  $4f$  de los dopantes.

Los momentos magnéticos locales de los dopantes reflejan sus configuraciones electrónicas características:  $\text{Nd}^{3+}$  aporta aproximadamente  $3 \mu_B$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  alrededor de  $5 \mu_B$  y  $\text{Eu}^{3+}$  cerca de  $6.4 \mu_B$ , contribuyendo de manera creciente a la magnetización total y a la robustez del orden ferrimagnético. En el sistema puro, los átomos de vanadio presentan un momento magnético del orden de  $1.27 \mu_B$ , consistente con el estado de oxidación  $\text{V}^{4+}$  y con la presencia de un electrón no apareado en los orbitales  $d$ , lo que sustenta el orden antiferromagnético estable.

Este comportamiento magnético está estrechamente relacionado con la distorsión estructural y electrónica inducida por el dopaje. La modificación del entorno local del vanadio, asociada a un mecanismo pseudo-Jahn-Teller, junto con la interacción entre los orbitales  $d$  del V y los orbitales  $f$  de los dopantes, favorece la ruptura de la simetría magnética y permite modular la magnetización y el orden magnético global del sistema.

Finalmente, la transición de un estado antiferromagnético a un orden ferrimagnético en las monocapas  $\text{V}_{1-x}\text{X}_x\text{OCl}_2$  respalda su potencial en aplicaciones espintrónicas, tales como válvulas y filtros de espín (Behera y cols., 2021; Gong y Zhang, 2019; Ai y cols., 2019; Mahajan y Bhowmick, 2021), aunque la validación funcional de dichas aplicaciones excede el alcance del presente trabajo.



**Tabla 5.18**

*Propiedades magnéticas de las monocapas de  $\text{VOCl}_2$  dopados con tierras raras en distintas concentraciones.*

<b>Celda</b>	$x$	<b>X</b>	$M_{abs}$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	$M_t$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )	<b>Prop. Ferroica</b>
$1 \times 1$	0.000	Puro	5.06	0.00	Antiferromagnético
$2 \times 2$	0.250	Nd	5.65	2.98	Ferrimagnético
		Sm	7.70	4.98	Ferrimagnético
		Eu	8.70	6.40	Ferrimagnético
$2 \times 3$	0.166	Nd	7.39	1.28	Ferrimagnético
		Sm	9.38	3.31	Ferrimagnético
		Eu	10.74	5.65	Ferrimagnético
$3 \times 4$	0.083	Nd	16.02	1.94	Ferrimagnético
		Sm	18.05	3.97	Ferrimagnético
		Eu	19.06	4.96	Ferrimagnético
$4 \times 4$	0.062	Nd	20.93	2.01	Ferrimagnético
		Sm	22.99	4.04	Ferrimagnético
		Eu	23.99	5.05	Ferrimagnético

*Nota:* Adicionalmente esta Tabla muestra las propiedades ferroicas de los compuestos estudiados, dicha tabla es un extracto de las Tablas 5.5, 5.8, 5.11 y 5.14, las cuales se encuentran en el capítulo 5.

# CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio sistemático de las propiedades estructurales, electrónicas, ferroeléctricas y magnéticas de las monocapas bidimensionales  $V_{1-x}X_x\text{OCl}_2$  ( $X = \text{Nd}, \text{Sm}$  y  $\text{Eu}$ ) mediante cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Los resultados demuestran que la modificación con tierras raras permite una modulación efectiva y controlada de las propiedades físicas de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  en función del tipo y la concentración del dopante, induciendo transiciones estructurales, cambios en el gap de energía, reorientaciones de la polarización espontánea y una transición magnética desde un estado antiferromagnético hacia un orden ferrimagnético. Esta multifuncionalidad posiciona a los oxihaluros bidimensionales de vanadio modificados como materiales 2D prometedores para aplicaciones avanzadas en dispositivos ferroeléctricos, magnéticos y espintrónicos.

## Conclusiones específicas

**(a) Propiedades estructurales.** El dopaje con Nd, Sm y Eu induce una expansión anisotrópica de la celda unitaria de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , dominada por incrementos significativos en el parámetro de red  $b$  y, en menor medida, en  $a$ , lo que conlleva a un aumento del área de la celda unitaria proporcional a la concentración de dopaje. A altas concentraciones ( $x = 0.250$  y  $0.166$ ), las desviaciones del ángulo  $\alpha$  respecto a  $90^\circ$  son suficientes para inducir una transición desde una simetría rectangular a una oblicua, mientras que a bajas concentraciones ( $x = 0.083$  y  $0.062$ ) se preserva la simetría del sistema puro. Estos cambios estructurales se atribuyen principalmente a la diferencia entre los radios iónicos de los dopantes trivalentes y el ion  $\text{V}^{4+}$ , así como al incremento del volumen de los octaedros  $\text{XO}_2\text{Cl}_4$ . *Aplicaciones:* la capacidad de controlar la expansión y la simetría cristalina mediante ingeniería estructural abre oportunidades en sensores mecánicos,

dispositivos flexibles y heteroestructuras 2D.

**(b) Propiedades electrónicas y ferroeléctricas.** La incorporación de tierras raras modifica de manera sustancial la estructura electrónica de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ , principalmente por la introducción de estados asociados a los orbitales  $4f$  de los dopantes. Para Nd y Sm, a altas concentraciones el gap de energía se reduce drásticamente, mientras que a bajas concentraciones se aproxima al valor del sistema puro. En el caso de Eu, el sistema exhibe un carácter semimetálico a  $x = 0.250$ , recuperando parcialmente el gap al disminuir la concentración. La ferroelectricidad se conserva en la mayoría de los sistemas estudiados y está asociada al desplazamiento fuera del centro del ion V inducido por un mecanismo pseudo-Jahn-Teller. La magnitud y la orientación de la polarización espontánea dependen tanto de la concentración como del tipo de dopante, observándose un refuerzo de  $P_s$  a concentraciones intermedias y una reducción progresiva a bajas concentraciones, junto con la aparición de una componente transversal del vector de polarización. *Aplicaciones:* estos resultados respaldan el uso de las monocapas de  $\text{V}_{1-x}\text{X}_x\text{OCl}_2$  en memorias ferroeléctricas no volátiles y dispositivos multifuncionales controlados eléctricamente.

**(c) Propiedades magnéticas y ferromagnéticas.** El dopaje con Nd, Sm y Eu rompe la compensación de espín característica del estado antiferromagnético de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  en su estado puro, induciendo una transición hacia un orden ferrimagnético en todas las concentraciones estudiadas. Esta transición se manifiesta en una magnetización total distinta de cero y en valores elevados de magnetización absoluta, dominados por la alineación preferencial de los electrones  $4f$  de los dopantes. Los momentos magnéticos locales de las tierras raras contribuyen de manera creciente a la magnetización total, mientras que los momentos del  $\text{V}^{4+}$  mantienen su rol fundamental en el acoplamiento magnético. La interacción entre los orbitales  $d$  del vanadio y los orbitales  $f$  de los dopantes, junto con las distorsiones estructurales inducidas, permite modular el orden magnético global del sistema. *Aplicaciones:* la estabilización de un estado ferrimagnético en monocapas 2D posiciona a estos materiales como candidatos atractivos para dispositivos espintrónicos, tales como válvulas de espín, filtros de espín y elementos de lógica magnética de bajo consumo.

# RECOMENDACIONES

Con el propósito de ampliar y consolidar los hallazgos obtenidos en este estudio teórico computacional sobre el efecto de las tierras raras en las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio mediante DFT, se proponen las siguientes líneas de investigación para trabajos futuros:

- Estudiar la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  a otras concentraciones de dopantes.
- Evaluar propiedades ópticas de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  puro y modificado usando TDDFT.
- Investigar el material en estudio considerando otras configuraciones magnéticas.
- Estudiar el dopaje en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  con metales de transición en distintas concentraciones.
- Explorar las posibilidades de realizar trabajos experimentales en la monocapa de  $\text{VOCl}_2$ .
- Analizar propiedades de la monocapa de  $\text{VOCl}_2$  incluyendo condiciones como la temperatura y presión.

# BIBLIOGRAFIA

- Afanasiev, D., Hortensius, J. R., Matthiesen, M., Mañas-Valero, S., Šiškins, M., Lee, M., ... Caviglia, A. D. (s.f.). Controlling the anisotropy of a van der waals antiferromagnet with light. *Science Advances*.
- Ai, H., Song, X., Qi, S., Li, W., y Zhao, M. (2019). Intrinsic multiferroicity in two-dimensional  $\text{VOCl}_2$  monolayers. *Nanoscale*, 11(3), 1103–1110. doi: 10.1039/C8NR08270G
- Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., y Lichtenstein, A. I. (1997, jan). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(4), 767. doi: 10.1088/0953-8984/9/4/002
- Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., y Sawatzky, G. A. (1993a, Dec). Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48, 16929–16934. doi: 10.1103/PhysRevB.48.16929
- Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., y Sawatzky, G. A. (1993b, Dec). Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48, 16929–16934. doi: 10.1103/PhysRevB.48.16929
- Anisimov, V. I., Zaanen, J., y Andersen, O. K. (1991, Jul). Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Phys. Rev. B*, 44, 943–954. doi: 10.1103/PhysRevB.44.943
- Aslla-Quispe, A., Cruz-Yupanqui, G., Miwa, R., y Guerra, J. (2023). Ab initio study of samarium doped barium titanate. *Ferroelectrics*, 611(1), 13–24.

- Baltz, V., Manchon, A., Tsoi, M., Moriyama, T., Ono, T., y Tserkovnyak, Y. (2018). Antiferromagnetic spintronics. *Rev. Mod. Phys.*, 90(1), 015005. doi: 10.1103/RevModPhys.90.015005
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., y Giannozzi, P. (2001, Jul). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515–562. doi: 10.1103/RevModPhys.73.515
- Baroni, S., Giannozzi, P., y Testa, A. (1987, May). Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1861–1864. doi: 10.1103/PhysRevLett.58.1861
- Barth, U. V., y Hedin, L. (1972, jul). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629–1642. doi: 10.1088/0022-3719/5/13/012
- Becke, A. D. (1993, abril). Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652. doi: 10.1063/1.464913
- Behera, B., Sutar, B. C., y Pradhan, N. R. (2021). Recent progress on 2d ferroelectric and multiferroic materials, challenges, and opportunity. *Emergent Materials*, 4(4), 847–863. doi: 10.1007/s42247-021-00223-4
- Birch, F. (1947, Jun). Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71, 809–824. doi: 10.1103/PhysRev.71.809
- Bloch, F. (1930, 01 de Mar). Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 61(3), 206–219. doi: 10.1007/BF01339661
- Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A. C., ... Pellegrini, V. (2015). Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, 347(6217), 1246501.
- Born, M., y Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484. doi: 10.1002/andp.19273892002
- Broyden, C. G. (1970, 03). The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 6(1), 76–90. doi: 10.1093/imamat/6.1.76

- Bunge, M., y Sacristán, M. (2002). *La investigación científica: su estrategia y su filosofía*. México: Siglo XXI Editores.
- Buschow, K. H. J., y de Boer, F. R. (2003). *Physics of magnetism and magnetic materials*. New York: Kluwer Academic Publishers.
- Catalan, G., y Scott, J. F. (2009). Physics of multiferroics: A review of BiFeO<sub>3</sub>. *Adv. Mater.*, 21(24), 2463–2485. doi: 10.1002/adma.200802849
- Chang, K., Liu, J., Lin, H., Wang, N., Zhao, K., Zhang, A., ... others (2016). Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick snte. *Science*, 353(6296), 274–278.
- Cococcioni, M., y de Gironcoli, S. (2005, Jan). Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, 71, 035105. doi: 10.1103/PhysRevB.71.035105
- Coey, J. M. (2010). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press.
- Coey, J. M. D. (1978, 03). Amorphous magnetic order. *Journal of Applied Physics*, 49(3), 1646-1652. doi: 10.1063/1.324880
- Cullity, B. D., y Graham, C. D. (2008). *Introduction to magnetic materials*. New Jersey: Wiley & Sons.
- Curie, J., y Curie, P. (1880). Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. *Bulletin de Minéralogie*, 3(4), 90–93. doi: 10.3406/bulmi.1880.1564
- Curie, P. (1894). Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 3(1), 393–415. doi: 10.1051/jphystap:018940030039300
- Dawber, M., Rabe, K. M., y Scott, J. F. (2005, Oct). Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 77, 1083–1130. doi: 10.1103/RevModPhys.77.1083
- Debye, P. (1926, 01 de Apr). Bemerkung zu einigen neuen versuchen über einen magneto-elektrischen richteffekt. *Zeitschrift fur Physik*, 36(4), 300–301. doi: 10.1007/BF01557844
- Dzyaloshinskii, I. (1960, march). On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *JETP*, 10(3), 628.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo.

*Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607.

- Fiebig, M. (2005, apr). Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8), R123–R152. doi: 10.1088/0022-3727/38/8/r01
- Fletcher, R. (1970, 01). A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal*, 13(3), 317-322. doi: 10.1093/comjnl/13.3.317
- Fock, V. (1930, 01 de Jan). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126–148. doi: 10.1007/BF01340294
- Gao, C., Xia, B., Gao, D., y Liu, Y. (2019). Structural distortion induced ferromagnetism in two-dimensional metal-free graphitic-c<sub>3</sub>n<sub>4</sub> nanosheets. *RSC Adv.*, 9, 21391-21395. doi: 10.1039/C9RA01795J
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunău, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., ... Baroni, S. (2017, 10). Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29. doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79
- Gong, C., y Zhang, X. (2019). Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices. *Science*, 363(6428), eaav4450.
- Gonze, X. (1995, Aug). Adiabatic density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 52, 1096–1114. doi: 10.1103/PhysRevA.52.1096
- Gonze, X. (1997, Apr). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55, 10337–10354. doi: 10.1103/PhysRevB.55.10337
- Gonze, X., Allan, D. C., y Teter, M. P. (1992, Jun). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in  $\alpha$ -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3603–3606. doi: 10.1103/PhysRevLett.68.3603
- Gonze, X., y Vigneron, J.-P. (1989, Jun). Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Phys. Rev. B*, 39, 13120–13128. doi: 10.1103/PhysRevB.39.13120
- Grel, L. F. d. (2017). *El acoplamiento de la electricidad y el magnetismo*. (Accessed: 28-August-2024)



- Griffiths, D. (2005). Introduction to electrodynamics, american association of physics teachers. *Phys. Teach*, 73, 574.
- Gubanov, V. A., Liechtenstein, A. I., y Postnikov, A. V. (1992). *Magnetism and the electronic structure of crystals*. New York: Springer-Verlag.
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110. doi: 10.1017/S0305004100011919
- Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6694-6709. doi: 10.1021/jp000114x
- Hillebrecht, H., Schmidt, P., Rotter, H., Thiele, G., Zönnchen, P., Bengel, H., ... Whangbo, M.-H. (1997). Structural and scanning microscopy studies of layered compounds  $MCl_3$  ( $M = Mo, Ru, Cr$ ) and  $MoCl_2$  ( $M = V, Nb, Mo, Ru, Os$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 246(1), 70-79. doi: 10.1016/S0925-8388(96)02465-6
- Himmetoglu, B., Floris, A., de Gironcoli, S., y Cococcioni, M. (2014). Hubbard-corrected dft energy functionals: The lda+u description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(1), 14-49. doi: <https://doi.org/10.1002/qua.24521>
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964, Nov). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136, B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
- Hubbard, J. (1963). Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365), 238-257. doi: 10.1098/rspa.1963.0204
- Hurd, C. M. (1982). Varieties of magnetic order in solids. *Contemporary Physics*, 23(5), 469-493. doi: 10.1080/00107518208237096
- Jaime, M., Saúl, A., Salamon, M., Zapf, V., Harrison, N., Durakiewicz, T., ... Gofryk, K. (2017, 12). Piezomagnetism and magnetoelastic memory in uranium dioxide. *Nature Communications*, 8. doi: 10.1038/s41467-017-00096-4
- Khomskii, D. (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2, 20.
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., y Tokura, Y. (2003, 01 de Nov). Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962), 55-58. doi: 10.1038/nature02018

- Kimura, T., Sekio, Y., Nakamura, H., Siegrist, T., y Ramirez, A. P. (2008). Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-*tc*. *Nature Materials*, 7(4), 291-294. doi: 10.1038/nmat2125
- King-Smith, R. D., y Vanderbilt, D. (1993, Jan). Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47, 1651–1654. doi: 10.1103/PhysRevB.47.1651
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965, Nov). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140, A1133-A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- Lee, G.-H., Yu, Y.-J., Cui, X., Petrone, N., Lee, C.-H., Choi, M. S., ... Hone, J. (2013, 08). Flexible and transparent MoS<sub>2</sub> field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures. *ACS nano*, 7, 7931–7936. doi: 10.1021/nn402954e
- Lendlein, A., y Trask, R. S. (2018, aug). Multifunctional materials: concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research. *Multifunctional Materials*, 1(1), 010201. doi: 10.1088/2399-7532/aada7b
- Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I., y Zaanen, J. (1995, Aug). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52, R5467–R5470. doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467
- Lines, M. E., y Glass, A. M. (1977). *Principles and applications of ferroelectricis and related materials*. Oxford: Clarendon Press.
- Liu, K., Ma, X., Xu, S., Li, Y., y Zhao, M. (2023). Tunable sliding ferroelectricity and magnetoelectric coupling in two-dimensional multiferroic mnse materials. *npj Computational Materials*, 9(1), 16. doi: 10.1038/s41524-023-00972-2
- Lu, C., Wu, M., Lin, L., y Liu, J.-M. (2019, 07). Single-phase multiferroics: new materials, phenomena, and physics. *National Science Review*, 6(4), 653-668. doi: 10.1093/nsr/nwz091
- Mahajan, A., y Bhowmick, S. (2021, Feb). Decoupled strain response of ferroic properties in a multiferroic VOCl<sub>2</sub> monolayer. *Phys. Rev. B*, 103, 075436. doi: 10.1103/PhysRevB.103.075436
- Monkhorst, H. J., y Pack, J. D. (1976, Jun). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188–5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- Moriya, T. (1960, Oct). Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism.

- Phys. Rev.*, 120, 91–98. doi: 10.1103/PhysRev.120.91
- Murnaghan, F. D. (1944, sep). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30(9), 244–247. doi: 10.1073/pnas.30.9.244
- Neaton, J. B., Ederer, C., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., y Rabe, K. M. (2005). First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 71(1), 014113. doi: 10.1103/PhysRevB.71.014113
- Néel, M. L. (1948). Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.*, 12(3), 137-198. doi: 10.1051/anphys/194812030137
- Newnham, R., y Cross, L. (1974a). Symmetry of secondary ferroics. i. *Materials Research Bulletin*, 9(7), 927-933. doi: 10.1016/0025-5408(74)90172-X
- Newnham, R., y Cross, L. (1974b). Symmetry of secondary ferroics. ii. *Materials Research Bulletin*, 9(8), 1021-1031. doi: 10.1016/0025-5408(74)90012-9
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669. doi: 10.1126/science.1102896
- Néel, L. (1936). Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de Physique*, 5(2), 232–278.
- Néel, L. (1955). Some theoretical aspects of antiferromagnetism. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 68(1), 1–17. doi: 10.1088/0370-1298/68/1/301
- O'Dell, T. H. (1962). The electrodynamics of magneto-electric media. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 7(82), 1653–1669. doi: 10.1080/14786436208213701
- O'Handley, R. C. (2007). Magnetostrictive materials and magnetic shape memory materials. En *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*. John Wiley & Sons, Ltd. doi: 10.1002/9780470022184.hmm425
- Panofsky, W. K., y Phillips, M. (2012). *Classical electricity and magnetism*. Courier Corporation.
- Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996, Oct). Generalized gradient approximation

- made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Perdew, J. P., Burke, K., y Wang, Y. (1996, Dec). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54, 16533–16539. doi: 10.1103/PhysRevB.54.16533
- Perdew, J. P., y Yue, W. (1986, Jun). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33, 8800–8802. doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800
- Pilgrim, S. (2001). Electrostrictive ceramics for sonar projectors. En K. J. Buschow y cols. (Eds.), *Encyclopedia of materials: Science and technology* (p. 2738-2743). Oxford: Elsevier. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00488-5
- Qian, Z., Ji, J., Qian, L., Mao, Y., Yao, S., Xu, J., y Wang, L. (2023). Interlayer coupling controlled electronic and magnetic properties of two-dimensional  $\text{VOCl}_2/\text{PtTe}_2$  van der waals heterostructure. *RSC Adv.*, 13, 35018-35025. doi: 10.1039/D3RA07237A
- Quispe, A. P. A. (2020). *Estudo teórico de sistemas ferroelétricos usando teoria do funcional de densidade (dft)* (Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia). doi: 10.14393/ufu.te.2020.294
- Resta, R. (1992). Theory of the electric polarization in crystals. *Ferroelectrics*, 136(1), 51-55. doi: 10.1080/00150199208016065
- Resta, R. (1994, Jul). Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.*, 66, 899–915. doi: 10.1103/RevModPhys.66.899
- Richter, M. (2001, 12). Chapter 2 density functional theory applied to 4f and 5f elements and metallic compounds. *Handbook of Magnetic Materials*, 13, 87-228. doi: 10.1016/S1567-2719(01)13006-4
- Sampieri, R. H., Collado, C. F., y Lucio, P. B. (2014). *Metodología de la investigación* (6.<sup>a</sup> ed.). México: McGraw-Hill.
- Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1), 317-338. doi: 10.1080/00150199408245120
- Shen, W., Pan, Y., Shen, S., Li, H., Nie, S., y Mei, J. (2021). Intrinsic two-dimensional multiferroicity in  $\text{CrnCl}_2$  monolayer. *Chinese Physics B*, 30(11), 117503.
- Slater, J. C. (1929, Nov). The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34, 1293–1322. doi:

10.1103/PhysRev.34.1293

Slater, J. C. (1930, Jan). Note on hartree's method. *Phys. Rev.*, 35, 210–211. doi:

10.1103/PhysRev.35.210.2

Spaldin, N., y Seshadri, R. (2021, 08). *History of ferroelectrics – a crystallography perspective*. doi: 10.48550/arXiv.2108.13776

Spaldin, N. A. (2011). *Magnetic materials fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press.

Spaldin, N. A., y Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733), 391–392. doi: 10.1126/science.1113357

Sternheimer, R. M. (1954, Nov). Electronic polarizabilities of ions from the hartree-fock wave functions. *Phys. Rev.*, 96, 951–968. doi: 10.1103/PhysRev.96.951

Streltsov, S. V., y Khomskii, D. I. (2020, Aug). Jahn-teller effect and spin-orbit coupling: Friends or foes? *Phys. Rev. X*, 10, 031043. doi: 10.1103/PhysRevX.10.031043

Tan, H., Li, M., Liu, H., Liu, Z., Li, Y., y Duan, W. (2019). Two-dimensional ferromagnetic-ferroelectric multiferroics in violation of the d 0 rule. *Physical review B*, 99(19), 195434.

Theis, T., y Wong, H.-S. P. (2017, 03). The end of moore's law: A new beginning for information technology. *Computing in Science & Engineering*, 19, 41–50. doi: 10.1109/MCSE.2017.29

Thomas, L. H. (1927).

*Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542–548.

Uchino, K. (2010). *Ferroelectric devices* (2.<sup>a</sup> ed.). New York: Taylor & Francis Group, LLC.

Udvardi, L., Khmelevskiy, S., Szunyogh, L., Mohn, P., y Weinberger, P. (2006, Mar). Helimagnetism and competition of exchange interactions in bulk giant magnetoresistance alloys based on Mn<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 73, 104446. doi: 10.1103/PhysRevB.73.104446

Vanderbilt, D. (1990, Apr). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41, 7892–7895. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892

Vanderbilt, D., y King-Smith, R. D. (1993, Aug). Electric polarization as a bulk quantity

- and its relation to surface charge. *Phys. Rev. B*, 48, 4442–4455. doi: 10.1103/PhysRevB.48.4442
- Varignon, J., Grisolia, M. N., Preziosi, D., Ghosez, P., y Bibes, M. (2017, Dec). Origin of the orbital and spin ordering in rare-earth titanates. *Phys. Rev. B*, 96, 235106. doi: 10.1103/PhysRevB.96.235106
- von Barth, U., y Hedin, L. (1972, jul). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629. doi: 10.1088/0022-3719/5/13/012
- Weiss, P. (1906). La variation du ferromagnétisme avec la température. *Compt. Rend.*, 143, 1136–1139.
- Wood, V. E., y Austin, A. (1974). Possible applications for magnetoelectric materials. *Int. J. Magn*, 5(4), 303–315.
- Xu, Y. (1991). *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: North-Holland.
- Yamazaki, T., Ishiyama, J., Noya, Y., Kurihara, M., y Yaguchi, H. (2015). Non-equilibrium behavior of the magnetization in the helimagnetic phases of the rare earth alloys  $R_{1-x}Y_x$  ( $R = \text{Gd, Tb, Dy}$ ). *Physics Procedia*, 75, 911–917. doi: 10.1016/j.phpro.2015.12.125
- You, H.-P., Ding, N., Chen, J., y Dong, S. (2020). Prediction of two-dimensional ferromagnetic ferroelectric vof2 monolayer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(41), 24109–24115.
- Zhou, Y., Dong, S., Shan, C., Ji, K., y Zhang, J. (2022, Feb). Two-dimensional ferroelectricity induced by octahedral rotation distortion in perovskite oxides. *Phys. Rev. B*, 105, 075408. doi: 10.1103/PhysRevB.105.075408

# ANEXOS

## A. Matriz de consistencia

Ver la última página de la tesis.

## B. Hardware y entorno computacional

El desarrollo de los cálculos de primeros principios se realizó en el laboratorio de computación científica de la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba (UNIQ) en computadoras workstation personales con sistema operativo Linux (Ubuntu 22.04 LTS). A continuación, se detallan las especificaciones principales del equipo empleado como referencia:

- **Marca / Modelo:** workstation Dell Precision 5860 Tower.
- **Procesador:** Intel Xeon w7-2495X, 24 núcleos físicos (48 núcleos), frecuencia base 2.2 GHz y turbo 4.8 GHz.
- **Memoria RAM:** 128 GB DDR5 ECC.
- **Almacenamiento:** SSD NVMe de 4 TB.
- **Sistema operativo:** Ubuntu 22.04 LTS (kernel 6.x).
- **Tarjeta gráfica:** NVIDIA RTX A5500, 24 GB GDDR6 (CUDA cores: 10240).

## C. Instalación: *Quantum ESPRESSO*

La instalación de *Quantum ESPRESSO* (versión 7.2) se realizó sobre Linux, previa instalación de las bibliotecas necesarias para la compilación: Fortran, LAPACK, FFTW3, MPI y Make. En distribuciones basadas en Debian o Ubuntu, estas dependencias se instalan con:

```
sudo apt update
sudo apt install gfortran make build-essential \
libblas-dev liblapack-dev libfftw3-dev libopenmpi-dev openmpi-bin
```

El paquete se descargó desde el repositorio oficial del proyecto *Quantum ESPRESSO* en GitHub:

```
wget https://github.com/QEF/q-e/archive/refs/tags/qe-7.2.tar.gz
tar -xvf qe-7.2.tar.gz
cd q-e-qe-7.2
```

La compilación se efectuó con soporte paralelo mediante:

```
./configure
make all -j$(nproc)
```

Los binarios generados se ubicaron en el directorio bin/, el cual se añadió a la variable de entorno PATH para su ejecución desde cualquier ubicación:

```
export PATH=$PATH:/home/usuario/q-e-qe-7.2/bin
```

Durante la compilación se verificó la correcta detección de los compiladores gfortran y mpif90, así como la vinculación con bibliotecas matemáticas externas (LAPACK, BLAS, FFTW3). La compilación paralela se validó mediante pruebas de ejemplo incluidas en el paquete (examples/pw\_examples/).



## D. Simulaciones: *Quantum ESPRESSO*

En este anexo se presentan los archivos de *Quantum ESPRESSO* de entrada desarrollados y las secciones más representativas de las salidas obtenidas, siguiendo el flujo completo de simulación empleado en este estudio. El proceso inicia con la relajación estructural, continúa con la obtención de las funciones de onda y finaliza con el cálculo de las propiedades físicas fundamentales.

Como ejemplo, se describe el procedimiento seguido para el cálculo de las propiedades físicas de la monocapa  $\text{Nd}_{0.750}\text{V}_{0.250}\text{OCl}_2$  con orden magnético AFM-3. A continuación se presenta la estructura del archivos de entrada `vc-relax.in` en el cual contiene los comandos y condiciones iniciales utilizados en la simulación.

Las simulaciones se ejecutaron en modo multiproceso utilizando el estándar MPI. Por ejemplo, el cálculo de relajación estructural se ejecutó mediante el comando:

```
mpirun -np 24 pw.x < vc-relax.in > vc-relax.out
```

donde:

- `-np 24`: número de procesos paralelos asignados;
- `pw.x`: ejecutable principal de *Quantum ESPRESSO*;
- `vc-relax.in`: archivo de entrada con parámetros físicos y numéricos;
- `vc-relax.out`: archivo de salida que almacena la evolución del cálculo.

El entorno de trabajo incluía herramientas adicionales como Python 3.12, Matplotlib, NumPy, XCrySDen, VESTA y gnuplot, empleadas para visualización, análisis y posprocesamiento de resultados.

```
&CONTROL # Se define el control general de la simulación
calculation = "vc-relax" # Tipo de cálculo
pseudo_dir = '/home/Pseudo/pbe', # Directorio del pseudopotencial
```

```

restart_mode = "from_scratch"      # Modo de reinicio
outdir       = "./out"             # Directorio para el archivo de salida
prefix       = "NdVOC12"          # Prefijo para nombrar archivo de salida
/
&SYSTEM # Parametros del sistema
ibrav        = 8                   # Tipo de celda
celldm(1)    = 13.685048000        # Parametros de red
celldm(2)    = 0.9766894936
celldm(3)    = 2.5995966764
nat          = 16                   # Cantidad de átomos
ntyp         = 5                     # N° de tipos de átomos
nspin        = 2                     # N° sentido de spín
ecutrho      = 580.0                # Energía de corte (la densidad)
ecutwfc      = 50.0                 # Energía de corte (función_onda)
occupations  = "smearing"          # Tipo de ocupaciones
smearing     = "gaussian"          # Tipo de propagación
degauss      = 0.2                  # Amplitud de la gaussiana
starting_magnetization(1) = 0.5      # M_init para cada tipo de átomo
starting_magnetization(2) = -0.5
starting_magnetization(3) = 0.5
starting_magnetization(4) = 0.0
starting_magnetization(5) = 0.0
/
&ELECTRONS # Parametros relacionados con electrones
conv_thr      = 1.0e-06             # Umbral_convergencia de scf
diagonalization = "david"           # Método de diagonalización
electron_maxstep = 200              # Número_máx_iterac en scf
mixing_beta   = 0.4                 # factor de mezcla para el csf
mixing_mode   = "local-TF"          # Modo de mezcla
startingpot   = "atomic"            # Punto de inicio (potencial)

```

```

startingwfc      = "atomic+random" # Punto de inicio (función_onda)
/
&IONS # Parámetros para el movimiento de iones
ion_dynamics  = 'bfgs',    # Tipo_dinámica para optimización iónica
ion_positions = 'default'  # Configuración_posiciones de los iones
/
&CELL # Parámetros para la relajación de la celda
cell_dynamics = 'bfgs',    # Método de relajación de la celda
/
ATOMIC_SPECIES # Nombre, masa atómica, pseudopotencial por especie
V1  50.9415  V.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.3.UPF
V2  50.9415  V.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.3.UPF
Nd  144.242  Nd.pbe-spdfn-rrkjus_psl.0.3.1.UPF
O   15.9994  O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
Cl  35.4530  Cl.pbe-n-rrkjus_psl.0.3.0.UPF

ATOMIC_POSITIONS {angstrom} # Posiciones atómicas supercelda 2x2
V1   1.67478255   1.70251801   9.43344675
V2   1.67202013   5.23997638   9.43344240
V2   5.29569944   1.70246298   9.43344403
Nd   5.29293930   5.24001337   9.43343970
O    0.01046972   1.70510932   9.43344967
O    0.00817608   5.24001456   9.43344821
O    3.63150335   1.70489828   9.43344991
O    3.62919595   5.24033162   9.43344748
Cl   1.85326815  -0.06599768   7.77890051
Cl   1.85329849   3.47167289   7.77748873
Cl   5.47494350  -0.06606869   7.77889411
Cl   5.47460859   3.47166467   7.77755119
Cl   1.85326917  -0.06599905  11.08799945

```

```

C1  1.85330000  3.47167482  11.08941100
C1  5.47494575 -0.06606933  11.08800088
C1  5.47461055  3.47166595  11.08934351

```

```

K_POINTS {automatic}  # Define la malla de puntos-k utilizada
    12 12 1  0 0 0      para muestrear la estructura recíproca

```

```

HUBBARD (ortho-atomic) # Correcciones de Hubbard por especie
U V1-3d 1              # Hubbar para orbitales d del V1
U V2-3d 1              # Hubbar para orbitales d del V2
U Nd-4f 4.6            # Hubbar para orbitales f del Nd

```

Finalizada la simulación *vc – relax.out* muestra las nuevas posiciones atómicas y los parámetros optimizados, como se muestra:

```

File ./out/NdVOCl2.bfgs deleted, as requested
Begin final coordinates
new unit-cell volume = 7375.61882 a.u.^3 ( 1092.95395 Ang^3 )
density = 0.97948 g/cm^3

```

```

CELL_PARAMETERS (alat= 13.68504800)
1.023921844  0.001226753  0.000000000
0.001371976  1.081153522  0.000000000
0.000000000  0.000000000  2.599596676

```

```

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
V1      1.6636052016      1.6924453894      9.4362376744
V2      1.8779609628      4.7821448406      9.4276327309
V2      5.3517046491      2.0610652297      9.4347831548

```

Nd	5.5868657505	5.9945084229	9.4370200472
O	0.0353481471	1.9880553483	9.4371626395
O	0.4903909371	5.6883251377	9.4215069919
O	3.6952168819	2.0655912489	9.4375716810
O	3.2698444181	5.6854180412	9.4231497059
Cl	1.8706925512	0.2802599775	7.7565277738
Cl	1.8733698130	3.5595974177	7.5919706886
Cl	5.5675727879	0.3452386664	7.7412789455
Cl	5.5998528419	3.7739300706	7.7404882017
Cl	1.8685072645	0.2813998495	11.1180670248
Cl	1.8738070337	3.5686495784	11.2709963588
Cl	5.5706199351	0.3442776144	11.1301194801
Cl	5.5985237285	3.7767478403	11.1306444312

End final coordinates

Seguidamente estos nuevos parámetros y coordenadas forman parte de la estructura del archivo de entrada *relax.in*, como se muestra:

(. . .) comandos de *vc – relax.in*

```
&CONTROL
calculation = "relax"
. . .
/
&SYSTEM # Parametros del sistema
ibrav      = 8
celldm(1) = 14.012429640 # Nuevos parametros de red de vc-relax.out
celldm(2) = 1.0558946669
celldm(3) = 2.5388605830
. . .
/
```

&ELECTRONS

. . .

/

&IONS

. . .

/

ATOMIC\_SPECIES

. . .

ATOMIC\_POSITIONS {angstrom} # Posiciones atómicas finales de vc-relax.out

V1	1.6636052016	1.6924453894	9.4362376744
V2	1.8779609628	4.7821448406	9.4276327309
V2	5.3517046491	2.0610652297	9.4347831548
Nd	5.5868657505	5.9945084229	9.4370200472
O	0.0353481471	1.9880553483	9.4371626395
O	0.4903909371	5.6883251377	9.4215069919
O	3.6952168819	2.0655912489	9.4375716810
O	3.2698444181	5.6854180412	9.4231497059
Cl	1.8706925512	0.2802599775	7.7565277738
Cl	1.8733698130	3.5595974177	7.5919706886
Cl	5.5675727879	0.3452386664	7.7412789455
Cl	5.5998528419	3.7739300706	7.7404882017
Cl	1.8685072645	0.2813998495	11.1180670248
Cl	1.8738070337	3.5686495784	11.2709963588
Cl	5.5706199351	0.3442776144	11.1301194801
Cl	5.5985237285	3.7767478403	11.1306444312

K\_POINTS {automatic}

. . .

HUBBARD (ortho-atomic)

. . .

Finalizada la simulación se obtiene *relax.out*, las cuales contiene las posiciones atómicas finales en la celda fija como se muestra.

Begin final coordinates

ATOMIC\_POSITIONS (angstrom)

V1	1.6636052016	1.6924453894	9.4362376744
V2	1.8779609628	4.7821448406	9.4276327309
V2	5.3517046491	2.0610652297	9.4347831548
Nd	5.5868657505	5.9945084229	9.4370200472
O	0.0353481471	1.9880553483	9.4371626395
O	0.4903909371	5.6883251377	9.4215069919
O	3.6952168819	2.0655912489	9.4375716810
O	3.2698444181	5.6854180412	9.4231497059
Cl	1.8706925512	0.2802599775	7.7565277738
Cl	1.8733698130	3.5595974177	7.5919706886
Cl	5.5675727879	0.3452386664	7.7412789455
Cl	5.5998528419	3.7739300706	7.7404882017
Cl	1.8685072645	0.2813998495	11.1180670248
Cl	1.8738070337	3.5686495784	11.2709963588
Cl	5.5706199351	0.3442776144	11.1301194801
Cl	5.5985237285	3.7767478403	11.1306444312

End final coordinates

Con las posiciones atómicas obtenidas de *relax.out* construimos el archivo de entrada *scf.in* para el cálculo auto-consistente, como se muestra:

((--)) parámetros de red de *relax.in* y (\*\*\*) posiciones atómicas finales de *relax.in*.

```
&CONTROL
calculation = "scf"
. . .
/
&SYSTEM
ibrav = 8
- - -      # Parametros de red de relax.in
. . .
/
&ELECTRONS
. . .
/
ATOMIC_SPECIES
. . .

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
* * *      # Posiciones atómicas finales de relax.out

K_POINTS automatic
. . .

HUBBARD (ortho-atomic)
. . .
```

En la siguiente sección se muestra parte del archivo de salida del *scf.out*, parte energética.



the Fermi energy is -2.4955 ev

```
!    total energy          = -2351.57811417 Ry
total all-electron energy = -32930.051271 Ry
estimated scf accuracy    < 0.00000073 Ry
smearing contrib. (-TS)   = -0.00182386 Ry
internal energy E=F+TS     = -2351.57629031 Ry
```

The total energy is  $F=E-TS$ . E is the sum of the following terms:

```
one-electron contribution = -5339.86830950 Ry
hartree contribution      = 2663.76164900 Ry
xc contribution           = -211.29665341 Ry
ewald contribution       = 1554.93553235 Ry
Hubbard energy           = 0.23993163 Ry
one-center paw contrib.   = -1019.34844037 Ry
-> PAW hartree energy AE = 94.32380428 Ry
-> PAW hartree energy PS = -93.65683401 Ry
-> PAW xc energy AE       = -89.08607600 Ry
-> PAW xc energy PS      = 18.57148587 Ry
-> total E_H with PAW    = 2664.42861927 Ry
-> total E_XC with PAW   = -281.81124354 Ry
```

```
total magnetization      = 2.98 Bohr mag/cell
absolute magnetization    = 5.65 Bohr mag/cell
```

convergence has been achieved in 40 iterations

Writing all to output data dir ./out/NdVOCl2.save/

Una vez finalizado el cálculo autoconsistente (SCF), se procede a realizar el cálculo

no-autoconsistente (NSCF). Este cálculo se utiliza para obtener información detallada de los estados electrónicos sobre una malla más densa de puntos  $K$ , considerando especialmente los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin. A continuación, se presenta el archivo de entrada *nscf.in*, cuya estructura es similar en gran parte al archivo de entrada *scf.in*.

```
&CONTROL
calculation = "nscf"
. . .
wf_collect = .true.
/
&SYSTEM
ibrav = 8
- - -
. . .
nbnd=190,
/
&ELECTRONS
. . .
/
ATOMIC_SPECIES
. . .

HUBBARD (ortho-atomic)
. . .

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
* * *

K_POINTS {crystal_b}
6
```

```

0.000 0.000 0.000 15 ! Gamma # Puntos de alta simetría
0.500 0.000 0.000 15 ! X
0.500 0.500 0.000 15 ! R
0.000 0.500 0.000 15 ! Y
0.000 0.000 0.000 15 ! Gamma
0.500 0.500 0.000 15 ! R

```

Nota: El trazado de la primera zona de Brillouin se desarrollo usando el graficador cristalográfico XCrySDen.

Una vez finalizada el calculo NSCF los datos son guardados en una carpeta *out*, de las cuales para extraer los datos de la estructura de bandas se desarrolla un posprocesamiento con el ejecutable *bands.x* el cual tiene la siguiente configuración:

```

&BANDS.in
prefix      = 'NdVOC12',
outdir      = './out',
lsym        = .true.
spin_component = 1          # Definir los estados, 1 = up y 2 = down
/

```

Para calcular PDOS, LDOS y DOS sobre los orbitales atómicos se usa el ejecutable *projwfc.x*, el cual tiene esta configuración *projwfc.in*:

```

&PROJWFC.in
prefix      = 'NdVOC12',
outdir      = './out' ,
filpdos     = 'NdVOC12' ,
kresolvedos = .false.
/

```

Para calcular la densidad de carga se usa el ejecutable *pp.x* y su entrada *rho<sub>xy</sub>.in*, para el cual se usó esta configuración:

```
&RHO.in
prefix      = 'NdVOCl2'
outdir      = './out'
plot_num    = 0
filplot     = 'rho_xy'
/
&PLOT
iflag              = 2
output_format     = 7
fileout           = 'rho_Ndxy.dat'
e1(1) = 1.0, e1(2) = 0.0,          e1(3) = 0.0
e2(1) = 0.0, e2(2) = 1.0558946669, e2(3) = 0.0
x0(1) = 0.0, x0(2) = 0.0,          x0(3) = 1.27257816213952824
nx = 400, ny = 400
/
```

Para calcular la polarización eléctrica se usó el ejecutable *pw.x* con la opción *lberry*, para lo cual nuestro archivo de entrada es:

```
&LBERRY.in
calculation = "nscf",
. . .
wf_collect = .true.,
lberry      = .true.,    # Activacion de lberry
gdir        = 1,         # Direccion de calculo x=1, y=2, z=3
nppstr      = 11,
/
```

```

&SYSTEM
ibrav = 8
- - -
. . .
tot_magnetization = 3, # Magnetización total del sistema
/

&ELECTRONS
. . .
/

ATOMIC_SPECIES
. . .

HUBBARD (ortho-atomic)
. . .

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
* * *

K_POINTS automatic
11 10 1 0 0 0

```

Esta secuencia resume la metodología desarrollada para calcular las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la monocapa de  $\text{Nd}_{0.750}\text{V}_{0.250}\text{OCl}_2$  dentro de Quantum Espresso.

En resumen el flujo de cálculo aplicado fue: `vc-relax` → `relax` → `scf` → `nscf` → `bands` → `projwfc` → `pp` → `lberry`. Cada simulación generó archivos de salida `.out` y

directorios `.save`, empleados para el posprocesamiento y análisis de las propiedades físicas (estructura de bandas, densidad de estados, polarización, etc.).

## E. Herramientas de visualización y análisis

El análisis y representación de los resultados se realizaron con las siguientes herramientas:

- **VESTA** y **XCrySDen**: visualización de estructuras cristalinas y densidades de carga.
- **Python 3.12** con librerías NumPy, Matplotlib, Pandas: procesamiento numérico, gráficos de bandas, DOS y polarización.
- **Gnuplot** y **Xmgrace**: graficación auxiliar de resultados espectrales.
- **LaTeX**: elaboración final de texto y figuras para la tesis.

*Nota:* Todos los archivos de entrada, scripts de postprocesamiento y gráficas generadas se almacenan en formato reproducible y están disponibles bajo solicitud al autor.

Aca presentamos los códigos python usados en cálculos numéricos y gráficos:

Python3 para graficar la estructura de bandas de la monocapa de  $\text{Nd}_{0.750}\text{V}_{0.250}\text{OCl}_2$ .

```
# --- Python: BANDS ---
# --- Librerías usadas para el gráfico ---
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# --- Configuración general ---
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
plt.rcParams.update({'font.size': 23})
```

```

# --- Parámetros comunes ---
dim1 = -2          # Dimension del grafico en Y
dim2 = -dim1
xx = 0.5774        # Linelas verticales - puntos de alta simetría
xm = 0.9107
xg = 1.5773
xz = 1.7819
xr = 2.3593
xmax = 3.3593
lpos = dim1 - 0.6  # Posición de etiquetas k-points

# --- Leer datos de bandas ---
e_fermi = -2.4955          # Nivel de Fermi del sistema
data_up = np.loadtxt('up.gnu')    # Lee datos con espín Up
data_down = np.loadtxt('down.gnu') # Lee datos con espín Down

# --- Función para graficar bandas con posibles discontinuidades ---
def plot_band_structure(ax, data, e_fermi, color='blue'):
    x = data[:, 0]
    y = data[:, 1] - e_fermi
    discontinuities = np.where(np.abs(np.diff(x)) > 0.5)[0]
    start = 0
    for idx in discontinuities:
        ax.plot(x[start:idx + 1], y[start:idx + 1], color=color, linewidth=1.5)
        start = idx + 1
    ax.plot(x[start:], y[start:], color=color, linewidth=1.5)

# --- Crear figura ---
fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 7))

```

```

# Configurar ejes
ax.set_xlim(0, xmax)
ax.set_ylim(dim1, dim2)
ax.axhline(y=0, color='green', linewidth=2) # Línea del nivel de Fermi

# --- Líneas verticales de los puntos de alta simetría ---
for x in [xx, xm, xg, xz, xr]:
    ax.axvline(x=x, color='black', linewidth=2, linestyle='dotted')

# --- Etiquetas de puntos de simetría ---
ax.set_xticks([])
ax.set_ylabel("$E - E_F$ (eV)")
ax.text(0, lpos, r'$\Gamma$', ha='center')
ax.text(xx, lpos, 'X', ha='center')
ax.text(xm, lpos, 'R', ha='center')
ax.text(xg, lpos, 'Y', ha='center')
ax.text(xz, lpos, r'$\Gamma$', ha='center')
ax.text(xr, lpos, 'R', ha='center'))
ax.text(xmax + 0.2, 0, r'$E_{\{F\}}$', ha='center', fontstyle='italic')

# --- Graficar bandas Up (rojo) y Down (azul) ---
plot_band_structure(ax, data_up, e_fermi, color='red')
plot_band_structure(ax, data_down, e_fermi, color='blue')

# --- Añadir título ---
ax.set_title("ESTRUCTURA DE BANDAS", fontsize=30)

# --- Guardar y mostrar ---
plt.tight_layout()

```



```
plt.savefig('Band_Puro.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.show()
```

Python3 para gráficar LDOS y DOS de la monocapa de  $\text{Nd}_{0.750}\text{V}_{0.250}\text{OCl}_2$ .

```
# --- Python: LDOS-DOS ---
# --- Librerías usadas para el gráfico ---
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

# --- Configuración general ---
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
plt.rcParams.update({'font.size': 23})

# --- Leer datos de archivos ---
datos1 = np.loadtxt("ldos(V1)2(s).dat")
datos2 = np.loadtxt("ldos(V1)3(p).dat")
datos3 = np.loadtxt("ldos(V1)4(d).dat")
datos4 = np.loadtxt("ldos(V2)2(s).dat")
datos5 = np.loadtxt("ldos(V2)3(p).dat")
datos6 = np.loadtxt("ldos(V2)4(d).dat")
datos7 = np.loadtxt("ldos(O)1(s).dat")
datos8 = np.loadtxt("ldos(O)2(p).dat")
datos9 = np.loadtxt("ldos(Cl)1(s).dat")
datos10 = np.loadtxt("ldos(Cl)2(p).dat")
datos11 = np.loadtxt("ldos(Nd)2(s).dat")
datos12 = np.loadtxt("ldos(Nd)3(p).dat")
datos13 = np.loadtxt("ldos(Nd)5(d).dat")
datos14 = np.loadtxt("ldos(Nd)6(f).dat")
```

```

datos15 = np.loadtxt("NdVOCl2.pdos_tot")

# --- Eje de energía ---
x = datos1[:, 0]

# --- Vanadio ---
y_V_up = datos1[:, 1] + datos2[:, 1] + datos3[:, 1]
        + datos4[:, 1] + datos5[:, 1] + datos6[:, 1]
y_V_down = datos1[:, 2] + datos2[:, 2] + datos3[:, 2]
        + datos4[:, 2] + datos5[:, 2] + datos6[:, 2]

# --- Oxígeno ---
y_O_up = datos7[:, 1] + datos8[:, 1]
y_O_down = datos7[:, 2] + datos8[:, 2]

# --- Cloro ---
y_Cl_up = datos9[:, 1] + datos10[:, 1]
y_Cl_down = datos9[:, 2] + datos10[:, 2]

# ---- Neodimio ---
y_Nd_up = datos11[:, 1] + datos12[:, 1] + datos13[:, 1] + datos14[:, 1]
y_Nd_down = datos11[:, 2] + datos12[:, 2] + datos13[:, 2] + datos14[:, 2]

# ---- DOS ---
y_DOS_up = datos15[:, 1]
y_DOS_down = datos15[:, 2]

# --- Crear figura con un solo eje ---
fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 8))

```

```

# --- Líneas de referencia ---
ax.axvline(x=0, color='#330000', linewidth=0.6)
ax.axhline(y=0, color='#330000', linewidth=0.6)

# --- Graficar cada LDOS de cada elemento del NdVOCl2 ---
ax.plot(x, y_V_up, color='#FF9900', label='V ↑')
ax.plot(x, -y_V_down, color='#FF9900', label='V ↓')
ax.plot(x, y_O_up, color='#0066CC', label='O ↑')
ax.plot(x, -y_O_down, color='#0066CC', label='O ↓')
ax.plot(x, y_Cl_up, color='#009933', label='Cl ↑')
ax.plot(x, -y_Cl_down, color='#009933', label='Cl ↓')
ax.plot(x, y_Nd_up, color='#CC00CC', label='Nd ↑')
ax.plot(x, -y_Nd_down, color='#CC00CC', label='Nd ↓')
ax.plot(x, y_DOS_up, color='black', label='DOS ↑')
ax.plot(x, -y_DOS_down, color='black', label='DOS ↓')

# --- Configuración de ejes y leyenda ---
ax.set_xlim([-8, 6])
ax.set_ylim([-15, 15])
ax.set_xlabel('E - EF (eV)')
ax.set_ylabel('LDOS (estados/eV)')
ax.set_title("DENSIDAD DE ESTADOS", fontsize=20)

# --- Guardar y mostrar ---
plt.tight_layout()
plt.savefig('LDOS-DOS-NdVOCl2.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.show()

```

Python3 para graficar la densidad de carga de la monocapa de Nd<sub>0.750</sub>V<sub>0.250</sub>OCl<sub>2</sub>.

```

# --- Python: CARGA ---
# --- Librerías usadas para este gráfico ---
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.ticker import FormatStrFormatter
from mpl_toolkits.axes_grid1 import make_axes_locatable
import numpy as np

# --- Configuración de fuente ---
plt.rcParams["font.family"] = "Times New Roman"
plt.rcParams.update({'font.size': 23})

# --- Leer datos ---
datos = np.loadtxt("rho_xy.dat")
x = datos[:, 0]
y = datos[:, 1]
z = datos[:, 2]

# --- Rango de densidad ---
z_min = 0.0
z_max = (np.max(z))**(1/3)
niveles = (np.linspace(z_min, z_max, 13))*3

# --- Crear figura ---
fig, ax = plt.subplots(figsize=(9, 7))
ax.set_aspect('equal')

# --- Gráfico de densidad ---
contf = ax.tricontourf(x, y, z, levels=niveles, cmap="gist_rainbow")
ax.tricontour(x, y, z, levels=niveles, linewidths=0.5, colors='k')
ax.set_xlabel('x (bohr)')

```

```

ax.set_ylabel('y (bohr)')

# --- Etiquetas de los átomos ---
ax.text(np.mean(x)*0.07, np.max(y)*0.1, "Nd")
ax.text(np.mean(x)*0.44, np.max(y)*0.35, "V")
ax.text(np.mean(x)*1.02, np.max(y)*0.6, "Cl")
ax.text(np.mean(x)*0.07, np.max(y)*0.6, "O")

# --- Barra de color ---
divider = make_axes_locatable(ax)
cax = divider.append_axes('right', size='5%', pad=0.05)
cbar = fig.colorbar(contf, cax=cax, orientation='vertical')
cbar.ax.yaxis.set_major_formatter(FormatStrFormatter('%.2f'))

# --- Título de la figura ---
ax.text(0.5, 1.01, 'DENSIDAD DE CARGA', transform=ax.transAxes)

# --- Guardar y mostrar ---
plt.savefig("Carga_NdVOCl2.pdf", format="pdf", bbox_inches='tight')
plt.show()

```

# EFFECTO DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE OXIHALUROS BIDIMENSIONALES DE VANADIO USANDO LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE DENSIDAD

Problema	Objetivos	Hipótesis	Metodología
<p><b>General:</b> ¿Cómo afecta la presencia de iones de tierras raras introducidos como impurezas por sustitución en la estructura cristalina de oxihaluros bidimensionales de vanadio en distintas concentraciones sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas descritas dentro de la teoría de la funcional de densidad?</p> <p><b>Específicos:</b></p> <p><b>a)</b> ¿Cuáles son las variaciones de las propiedades estructurales de los oxihaluros bidimensionales de vanadio debido a la presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución en diferentes concentraciones?</p> <p><b>b)</b> ¿Cuáles son los cambios que sufren las propiedades electrónicas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio como consecuencia de la presencia de iones de tierras raras introducidas como modificadores por sustitución en diferentes concentraciones?</p> <p><b>c)</b> ¿Cómo modifica la presencia de iones de tierras raras en diferentes concentraciones, a las propiedades magnéticas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio?</p>	<p><b>General:</b> Investigar los efectos que producen la presencia de iones de tierras raras introducidos como impurezas por sustitución en distintas concentraciones en la estructura cristalina de los oxihaluros bidimensionales de vanadio sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas descritas dentro de la teoría de la funcional de densidad.</p> <p><b>Específicos:</b></p> <p><b>a)</b> Determinar las variaciones de los parámetros estructurales de los oxihaluros bidimensionales de vanadio como consecuencia de la presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución en diferentes concentraciones.</p> <p><b>b)</b> Analizar las propiedades electrónicas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio usando los cambios en la estructura de bandas y la densidad de estados causado por la presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución en diferentes concentraciones.</p> <p><b>c)</b> Evaluar el impacto de la presencia de iones de tierras raras en distintas concentraciones sobre las propiedades magnéticas de los oxihaluros bidimensionales de vanadio.</p>	<p><b>General:</b> La presencia de iones de tierras raras como impurezas por sustitución dentro de estructura cristalina de los oxihaluros bidimensionales de vanadio, modifican las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de acuerdo a la concentración de las impurezas. Resultados que se confirman con la variación de los parámetros estructurales, los cambios en la estructura de bandas, la densidad de estados, la polarización eléctrica y la magnetización descritas dentro de la teoría de la funcional de densidad para el material modificado.</p> <p><b>Específicos:</b></p> <p><b>a)</b> Los parámetros de la estructura cristalina de los oxihaluros bidimensionales de vanadio tras ser dopados con iones de tierras raras a diferentes concentraciones experimentan variaciones significativas, debido a que los radios iónicos de los elementos de tierras raras son mayores que el radio iónico del átomo de vanadio. En consecuencia, los parámetros estructurales del sistema modificado aumentan en relación a la concentración de los modificadores.</p> <p><b>b)</b> Las características de la estructura de bandas y la densidad de estados de los oxihaluros de vanadio bidimensionales, tanto en su estado puro como en el modificado con iones de tierras raras, se ven afectadas por el dopaje. El análisis basado en la teoría de la funcional de densidad revela que el dopaje altera la posición de los niveles de energía respecto al nivel de Fermi, la estructura de bandas, el gap de energía y la densidad de estados, lo que influye en las propiedades electrónicas de los materiales.</p> <p><b>c)</b> La presencia de iones de tierras raras a distintas concentraciones tiene un impacto significativo en las propiedades magnéticas de los oxihaluros de vanadio bidimensionales. El dopaje con estos iones puede mejorar o modificar las propiedades magnéticas la cual es revelada por la orientación de los espines electrónicos, usando como unidad de medida la magnetización total del sistema.</p>	<p><b>Tipo y nivel de investigación:</b> Básica / explicativa</p> <p><b>Metodología computacional:</b> Utilizamos el software QUANTUM ESPRESSO para: Relajar el sistema considerando la configuración de AFM en el estado puro y dopado con distintas concentraciones utilizando el método BFGS. Determinar el potencial de Hubbard del vanadio y tierras raras. Resolver las Ec. Kohn-Sham de forma autoconsistente. Determinar estructura de bandas, DOS, LDOS, <math>P_s</math>, <math>M_s</math> y la densidad de carga. Construir los sistemas modificados y desarrollar los procesos de relajación, solución autoconsistente y evaluación de las propiedades electrónicas y magnéticas del material modificado.</p>