

# Capítulo 4

## Métodos

En el presente capítulo se explican los métodos tanto computacionales como experimentales utilizados en el presente trabajo, en la sección 4.1 se explica la manera en que se construyeron los modelos de los materiales utilizados en el presente trabajo, además de mencionar el software utilizado en el cálculo de propiedades, se muestran los parámetros necesarios para realizar las simulaciones y se muestra el camino en el espacio recíproco para el cálculo de bandas además de explicar la razón por la que se calcularon la densidad de electrones y de magnetización. En la sección 4.2 se explica el montaje experimental del sistema de espectroscopia de efecto Kerr magneto-óptico longitudinal en donde se explica la función de sus componentes y la forma en que son controladas por una computadora, y se muestra la forma en la que se realiza el análisis de los datos experimentales obtenidos con el fin de obtener el ángulo de rotación y elipticidad Kerr, por último se explican las muestras utilizadas en la calibración del sistema.

### 4.1. Métodos computacionales

Para poder implementar la teoría descrita en el capítulo 2 se utiliza el software libre Quantum-espresso [15, 16], el cual permite realizar cálculos de propiedades de materiales utilizando técnicas de primeros principios, para poder utilizar este programa, debido a lo que se menciona en el capítulo 2, es necesario realizar un modelo con la estructura atómica del material en cuestión, para este motivo es necesario crear una supercelda, cuya elaboración se explica en la subsección 4.1.1, los detalles computacionales se explican en la sección 4.1.2 .

### 4.1.1. Supercelda

Para realizar una supercelda se parte de la celda unitaria del cristal, la cual se puede obtener de bases de datos de cálculos de primeros principios [17], las superceldas son creadas utilizando el software VESTA [18], para visualizar las estructuras y las distribuciones de carga y magnetización se utiliza XcrySDe [19]. en el presente trabajo se quieren estudiar las propiedades magnéticas inducida por defectos y deformaciones en materiales  $VS_2$ [20],  $VSe_2$ [21],  $PtS_2$ [22] y  $PtSe_2$ [23], en primer lugar se crearon las superceldas de celdas unitarias, las cuales son utilizadas para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales sin vacancias, para elaborarlas simplemente se desplaza la celda unitaria dos Armstrong para colocar el metal de transición entre dos dicalcogenuros y posteriormente se la agrega una capa de vacío de quince Armstrong, en la figura 4.1 se muestra esta estructura.

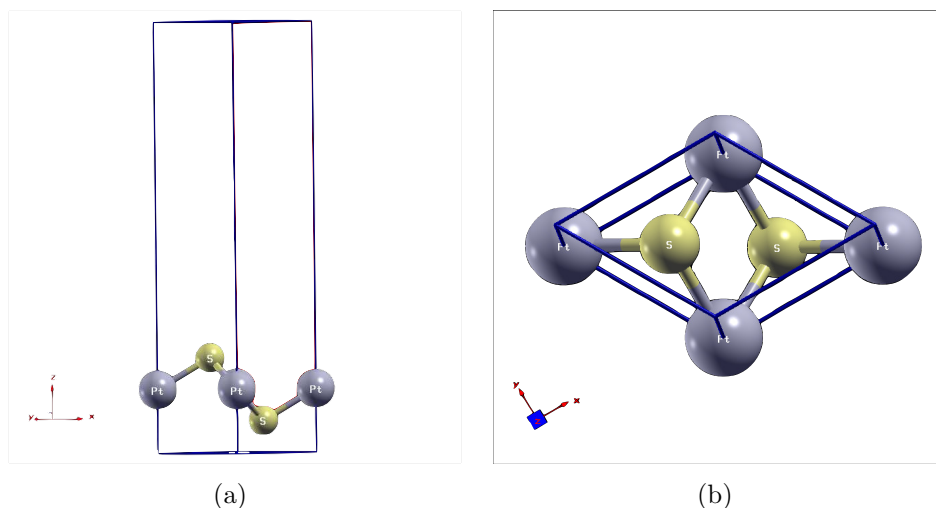
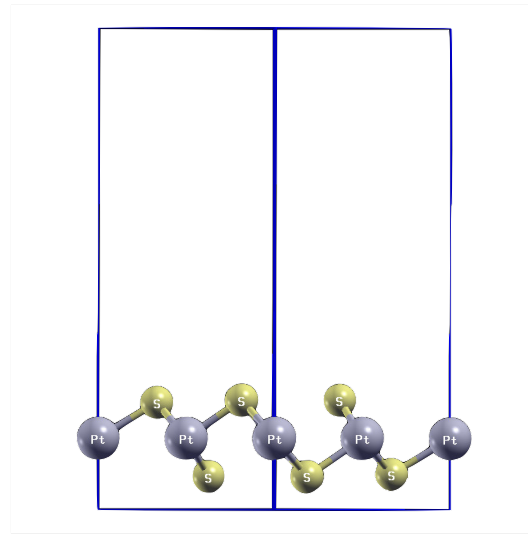
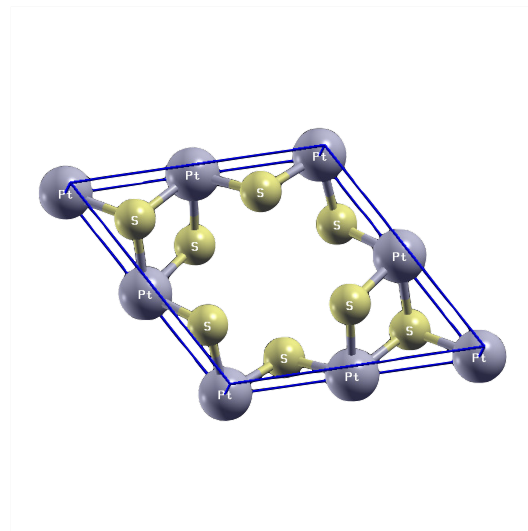


Figura 4.1: Visualización de la supercelda de  $PtS_2$  en el software XcrySDe [19] vista de canto (4.1(a)) y desde arriba (4.1(b)). Por motivos visuales se agregan tres átomos de Platino.

En la figura 4.1(a) se muestra de canto y en 4.1(b) desde arriba. Para estudiar la vacancias del metal de transición primeramente se crea una supercelda con cuatro celdas unitarias de tal forma que se tienen 12 átomos, cuatro metales de transición y ocho calcógenos y se le agrega una capa de vacío de quince Armstrong, con esta estructura también se realizan cálculos para comparar con las superceldas deformadas, cuando se desean estudiar el efecto de la vacancia se elimina un átomo del metal, en la figura 4.2, la cual ya muestra los átomos en las posiciones en las que la energía y fuerza son mínimas, es decir están optimizados (sec. 2.6).



(a)



(b)

Figura 4.2: Visualización de la supercelda de  $PtS_2$  con vacancia de Pt en el software XcrySDen vista de canto (4.2(a)) y desde arriba (4.2(b)). Por motivos visuales se agregan tres átomos de Platino.

#### 4.1.2. Detalles computacionales

Se utilizó el software de Quantum Espresso en dos computadoras que se encuentran equipadas con un procesador con 8 núcleos y 32 GB de memoria RAM, esto permite realizar cálculos de forma paralelizada aunque el tamaño de las celdas no pueden ser muy grandes, esta es la principal razón por la

cual se utilizan superceldas con 12 átomos. Debido a que es necesario optimizar geométricamente las superceldas descritas anteriormente, se tiene que considerar el acople spin-órbita que afecta principalmente a los átomos de metales de transición y debido a esto también tiene una gran influencia en las posiciones en equilibrio de todos los átomos en la supercelda, por lo tanto todos los cálculos que se refieran a alguna optimización se realizan considerando el acople spin-órbita.

De acuerdo a lo descrito en la sección 2.7 es necesario utilizar pseudopotenciales para poder realizar los cálculos, en este caso se utilizan los pseudopotenciales PAW (subsec. 2.7.3) y la aproximación PBE para el funcional de intercambio y correlación  $E_{XC}$ , para el desarrollo de este trabajo se utilizaron los pseudopotenciales proporcionados por Quantum Espresso para cálculos escalares y completamente relativistas.

Lo primero que se realiza es la optimización de la energía de corte y del número de puntos en la red de Monkhorst y Pack, la manera de realizar estas optimizaciones es realizando varios cálculos variando estos parámetros hasta que la energía total del sistema converja a un valor, en la tabla 4.1 se muestran los valores para la energía de corte y el mapeo en el espacio recíproco, se puede observar que estos parámetros son mayores para los compuestos con Vanadio, esto se debe a que se trata de materiales con el orbital  $3d$  en la banda de valencia, lo cual provoca que se necesiten mas ondas planas para poder describir las propiedades del material, así mismo se observa que también requieren utilizar mas puntos en el espacio recíproco, lo cual también es una consecuencia a lo dicho anteriormente.

Tabla 4.1: Muestra los valores para la energía de corte y el mapeo en el espacio recíproco (mapeo de Monkhorst y Pack) para las estructuras utilizadas en este trabajo.

Material	$E_{corte}$ (Ry)	mapeo de Monkhorst y Pack ( $k \times k \times 1$ )
$PtS_2$	60	$11 \times 11 \times 1$
$PtSe_2$	63	$11 \times 11 \times 1$
$VS_2$	80	$21 \times 21 \times 1$
$VSe_2$	84	$21 \times 21 \times 1$

Una vez que se han definido estas cantidades, es necesario realizar una optimización geométrica de la celda unitaria debido a que los datos que se utilizaron en la creación de la supercelda se tomaron de valores experimentales, entonces es necesario encontrar la posición de equilibrio desde el punto de vista de Quantum Espresso. Una vez que ya se ha logrado esto se crea

la supercelda con una vacancia (fig 4.2) y se realiza nuevamente una optimización pero en este caso se mantiene el volumen constante de tal forma que solo se desplazan los átomos a su posición de equilibrio.

Para estudiar el efecto de las deformaciones en estos materiales, tanto con vacancia como sin ella, en la magnetización se utiliza la siguiente ecuación

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (4.1)$$

en donde  $a$  es la magnitud del eje deformado y  $a_0$  es sin deformar, se utilizaron dos clases de deformaciones, una es el strain isotrópico en cual la deformación está en la dirección de los ejes cristalográficos  $a$  y  $b$  tal como se muestra en la figura 4.3(a), con el fin de estudiar que sucede si se cambia el ángulo de  $120^\circ$  entre los ejes  $a$  y  $b$  además de tratar de simular una deformación mas real se aplica el strain de tal forma que se aplique en de igual forma a los ejes  $a$  y  $b$  y en la dirección perpendicular a esta se aplica un strain de signo opuesto pero de igual magnitud de tal forma que se puede utilizar la analogía de cuando “se aplasta un tubo con pasta dental”, dicha deformación se muestra en la figura 4.3(b).

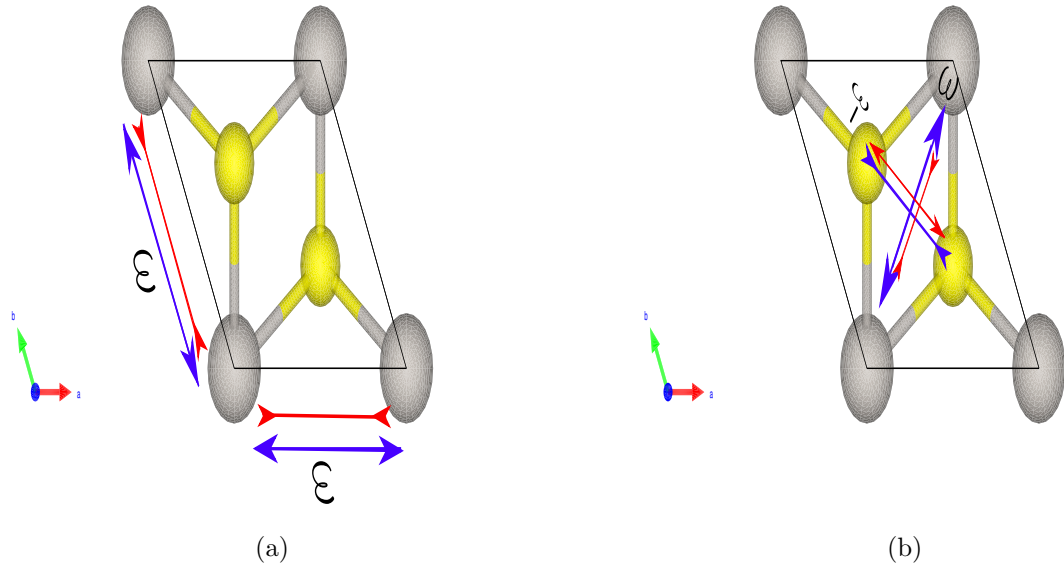


Figura 4.3: Deformaciones estudiadas en este trabajo. 4.3(a) Muestra la aplicación de un strain isotrópico en dirección de los ejes cristalinos y 4.3(b) un strain dirigido en una dirección distinta a los ejes cristalinos

Como se dijo en las sección 2.3.1 es necesario utilizar la evaluación no au-

toconsistente para poder calcular la densidad de estados y la estructura de bandas, para esta última es necesario indicarle al programa el camino a seguir en la zona de Brillouin, en la figura ;; se muestra esta indicando los puntos especiales y sus coordenadas en el espacio recíproco, el camino que se siguió para las estructuras de  $PtS_2$  y  $PtSe_2$  es  $K - \Gamma - M - K$  y para las de  $VS_2$  y  $VSe_2$  es  $\Gamma - M - K - \Gamma$ , es importante considerar que en el caso de que se aplique la deformación que se muestra en la figura 4.3(b) el punto  $M$  varía linealmente de  $(0.3518 \ 0.3518 \ 0)$  para  $\varepsilon = -0.05$  a  $(0.321 \ 0.321 \ 0)$  para  $\varepsilon = 0.04$ , los diagramas de bandas se calculan utilizando 30 puntos entre cada par de posiciones para tener una buena resolución en este mapeo, de igual forma cuando se desea calcular la densidad de estados se necesita utilizar una gran cantidad de puntos en el espacio recíproco, en este caso se utilizan  $50 \times 50 \times 1$  en la red de Monkhorst y pack, además que se utiliza un algoritmo de ajuste del tetraedro.

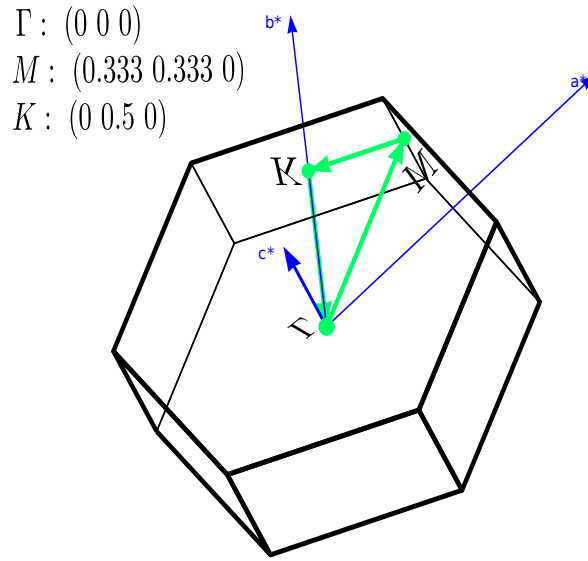


Figura 4.4: Mapeo en la primera zona de Brillouin indicando las coordenadas en el espacio recíproco. Visualizado en XcrySDen

Para poder generar las gráficas de la estructura de bandas y de la densidad de estados Quantum espresso cuenta con los programas llamados bands.x y dos.x, los cuales toman los valores calculados por una evaluación no auto consistente para poder generar las gráficas correspondientes. También es importante obtener la densidad de estados proyectada en los orbitales atómicos (pDOS) ya que de estos se puede observar cuales son los que contribuyen a

la magnetización, para calcular el pDOS se utiliza el programa llamado *projdos.x*, el cual también permite calcular la densidad de estados proyectada resuelta en el espacio recíproco, del cual se puede obtener cómo es la contribución de cierto orbital a la estructura de bandas así como cuales bandas cuentan con spines orientados positiva y negativamente (up, down).

También es de interés visualizar la diferencia de densidad de electrones en el sistema para poder estudiar los enlaces químicos entre los átomos, esta diferencia está dada por la resta entre la densidad de electrones (ec. 2.15) y la superposición de las densidades atómicas. Así mismo también es posible observar la densidad de la magnetización resuelto en el espacio utilizando la 2.17, estas dos visualizaciones se pueden realizar utilizando una herramienta de Quantum Espresso llamada “PostProc” (*pp.x*) y se puede observar en XcrySDen.

## 4.2. Métodos experimentales

### 4.2.1. Montaje experimental

En la figura 4.5 se muestra el montaje experimental utilizado para medir el efecto Kerr magneto-óptico en configuración longitudinal. El sistema está pensado para realizar mediciones variando el campo magnético, las cuales son útiles para caracterizar las propiedades magnéticas de los materiales es decir funcionaría como un magnetómetro, y se puede variar la longitud de onda el cual es de gran utilidad para caracterizar las propiedades electrónicas de las muestras y ver su comportamiento en la influencia de un campo magnético externo.

La fuente supercontinua es fabricada por YSL Photonics, tiene como principales características de que es posible controlar la frecuencia de repetición y la potencia del pulso, en el caso de este trabajo se utiliza una frecuencia de repetición de  $4\text{MHz}$  al 30% de la potencia total del pulso, el haz de esta fuente de luz sale colimado de una fibra óptica y se introduce en un monocromador Acton 500M, el cual cuenta con tres rejillas de 300, 600 y  $1200\text{ lineas/mm}$ . en este caso se utilizan la de 1200 para el rango visible y la de 600 para el infrarrojo cercano, este dispositivo se puede controlar por computadora mediante la comunicación serial, en la salida del monocromador se acopla el haz a una fibra óptica para introducirlo al sistema de medición, a la salida de la fibra se utiliza una lente para colimar el haz y posteriormente se coloca un polarizador wollaston que está orientado a  $0^\circ$  con respecto a la horizontal de tal forma que la polarización del haz de salida está polarizada linealmente, debido a que es necesario orientar la dirección

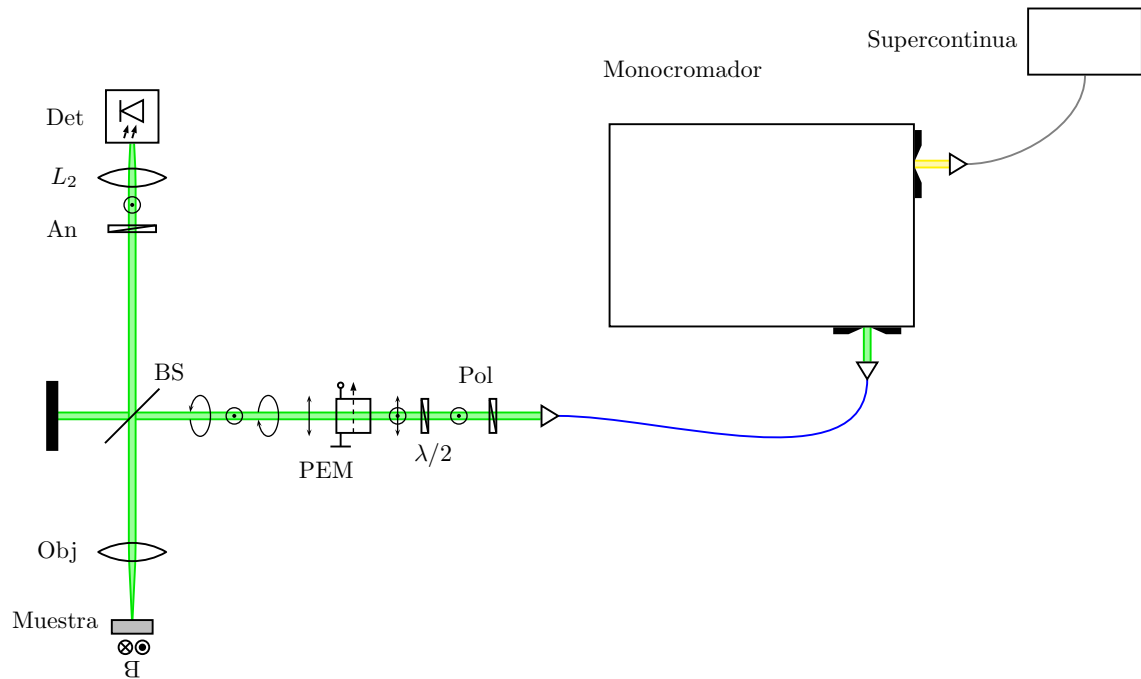


Figura 4.5: Montaje experimental para medir el efecto Kerr Magneto-óptico en configuración longitudinal

de polarización a  $45^\circ$  se utiliza un retardador de media onda montado en una montura rotatoria K10CR1/M de Thorlabs la cual puede ser controlada remotamente por medio del software Kinesis, posteriormente se utiliza un modulador fotoelástico (PEM), cuyo eje rápido está a  $90^\circ$  con respecto al eje horizontal, este dispositivo es el modelo PEM-90 de Hinds Instruments, al cual se le puede controlar el retardo que se le induce al haz, en este caso se le agrega un retardo de  $\lambda/4$ , la frecuencia de operación es de  $42\text{MHz}$ , también es posible controlarlo remotamente por medio de un puerto serial, una vez que el haz sale del PEM se estará modulando la polarización del haz cambiando de una lineal a circular, posteriormente se utiliza un Beamsplitter para dirigir el haz hacia la muestra, se utiliza un objetivo de  $50\times$  para enfocar la luz en la muestra, la cual está colocada entre un par de bobinas para inducir campo magnético en la muestra en las direcciones marcadas en el figura 4.5, el campo que generan estas bobinas, que se encuentra entre 0 y  $0.7\text{mT}$  en ambas direcciones, es controlado variando la intensidad de corriente que pasa en ellas, cuentan con un controlador manual el cual tiene



un control PID para tener un control mas fino de la corriente que circula en las bobinas, además de contar con un controlador de temperatura para evitar sobrecalentamientos, el haz reflejado pasa por un segundo polarizador orientado a  $90^\circ$  que funciona como analizador ya que convierte los cambios en polarización en un cambio de intensidad, por último se utiliza una lente para enfocar la luz en un detector avalancha de Silicio de modelo Thorlabs, la salida del detector se conecta a un amplificador Lock in (sr510 Stanford Research) el cual se encuentra sincronizado con la frecuencia de operación del PEM y a un multímetro Kitley 720, ambos dispositivos pueden comunicarse a una computadora por medio de un puerto GPIB.

Se utilizó el análisis de matrices de Jones (Ap. A) para obtener una expresión de la intensidad de la luz que llega al detector y posteriormente se obtienen un par de expresiones para las razones de la intensidad que detecta el lock in cuando se encuentra sincronizado con el primer y segundo armónico del retardo del modulador fotoelástico (ecs. A.15 y A.16):

$$I_1/I_0 = 4J_1(\Psi_0) \tan(\Psi) (\theta_k \sin(\Delta) - \eta_k \cos(\Delta)) \quad (4.2)$$

$$I_2/I_0 = -4J_2(\Psi_0) \tan(\Psi) (\theta_k \cos(\Delta) + \eta_k \sin(\Delta)), \quad (4.3)$$

en este caso  $I_0$  es detectado por el multímetro. Se utiliza un programa desarrollado en LabVIEW, el cual es utilizado para controlar el monocromador y el PEM así como adquirir información del amplificador lock in y del multímetro, una vez que se tienen estos valores se realiza la razón entre el valor del lock in y el del multímetro de tal forma que se obtienen las expresiones 4.2 y 4.3 dependiendo de que si el lock in está sincronizado a  $f$  o  $2f$ . Este programa le permite al usuario realizar mediciones variando la longitud de onda o medir el ciclo de histéresis variando el campo magnético externo aplicado a la muestra.

#### 4.2.2. Análisis de los datos experimentales

De acuerdo con las ecuaciones 4.2 y 4.3 observa que es necesario realizar un análisis mas detallado debido a que no es posible obtener los valores para la rotación ( $\theta_k$ ) y la elipticidad ( $\varepsilon_k$ ) Kerr de forma directa debido a que en estas expresiones aparecen mezcladas en ambas ecuaciones, es posible encontrar los valores para la rotación y la elipticidad si se tratan las expresiones 4.2 y 4.3 como un sistema de ecuaciones, para lo cual es necesario conocer los valores de  $\Psi(eV)$  y  $\Delta(eV)$  del beamsplitter, estos valores fueron posible conocerlos realizando una medición de elipsometría a  $45^\circ$  cuyos valores se observan en la figura 4.6, como se puede observar estos dos parámetros presentan grandes variaciones en todo el espectro por lo que fue necesario implementar una

rutina en python para poder obtener los valores de la elipticidad y el ángulo Kerr resolviendo el sistema de ecuaciones (4.2 y 4.3).

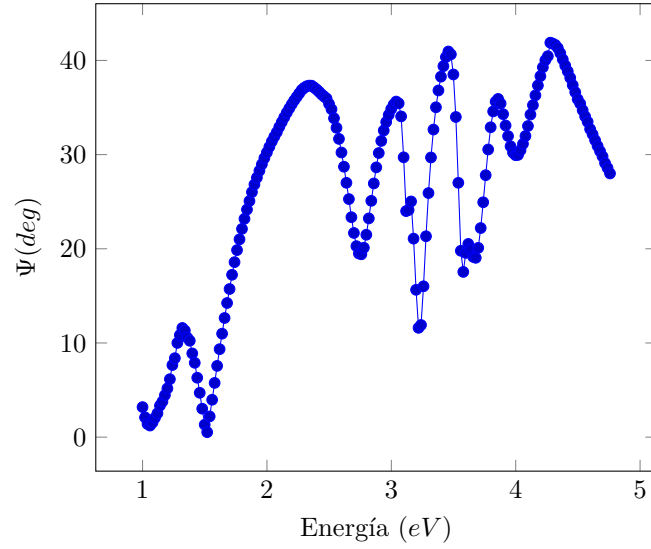
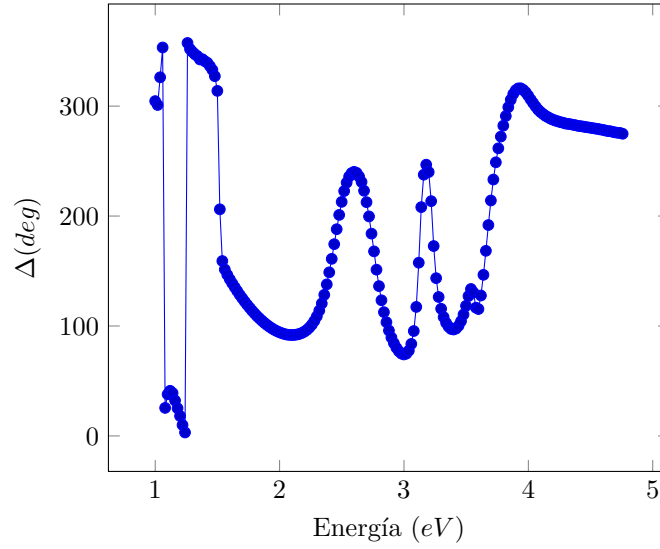
(a) valores de  $\Psi$ (b) valores de  $\Delta$ 

Figura 4.6: valores elipsométricos para  $\Psi$  y  $\Delta$  del beamsplitter en función de la energía del fotón

### **4.2.3. Muestras**