

Centros de color en diamante y nitruro de boro hexagonal: caracterización de la energía de la línea de fonón cero (ZPL) y del espectro de luminiscencia

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magíster en Ciencias con mención en Física
Facultad de Ciencias

por

César Andrés Jara Donoso

Enero, 2020

Directores de Tesis: **Dr. Francisco Muñoz Sáez**
Dr. Carlos Cárdenas

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

César Andrés Jara Donoso

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magíster, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 03-01-2020

Directores de Tesis

Dr. Francisco Muñoz

Dr. Carlos Cárdenas

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dra. Carla Hermann

Dr. Eduardo Menendez

*A mi mamá.
por su infinito apoyo y dedicación.*



BIOGRAFÍA

Nací en Santiago el 29 de Noviembre de 1991. Criado junto a mis padres y mis dos hermanos, desde pequeño me gustó la física. Es por esto que ingresé al programa de Licenciatura en Ciencias mención Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile el año 2011. Periodo en el cual aprendí a esforzarme día a día por comprender la Física y las Matemáticas. Graduado del programa de Licenciatura tomé la decisión de entrar al programa de Magíster en Ciencias mención Física en la misma facultad, con el objetivo de seguir formándome y especializarme en la investigación científica. En el programa de Magíster aprendí lo importante que es el trabajo constante y la motivación. Espero que mi trabajo y mi esfuerzo se vean reflejados en este trabajo, y de que este sea de utilidad para otras personas en la comunidad científica.

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis representa el término de un proceso en el cual han sido parte muchas personas. A estas personas quiero decirles que gracias a ustedes me he sentido profundamente acompañado y apoyado. Es por esto que quiero entregarle mi sincero agradecimiento a:

A mi madre, por su infinito apoyo y dedicación, por haberme criado y amado, por formar parte de mi día a día.

A mi padre, por haberme enseñado que siempre debemos hacer lo correcto, por haberme criado y amado, por formar parte de mi día a día.

A mi amada Jessica, que se ha convertido en mi compañera de vida, y a la cual amo profundamente.

A mis compañeros y amigos, que me han hecho sonreír constantemente. Especialmente a José Mella, Maricarmen Castro y Jaime Clark, los cuales han estado presentes desde el comienzo.

A mi tutor Francisco Muñoz, por su infinita paciencia y buena disposición. Por valorar mi trabajo y generar una gran motivación.

Mi permanencia en el plan de Magíster fue posible gracias al cargo de Profesor Auxiliar de Laboratorio del departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Agradecimientos al centro para el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología, CEDENNA, FB-0807. Agradecimientos al proyecto Conicyt PIA/Anillo ACT192023 Este trabajo ha sido parcialmente financiado también por el proyecto FONDECYT 1191353. Powered@NLHPC: Esta tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02).

Contents

1	Introducción a los centros de color en diamante y h-BN	1
2	Centros de color y energía de la ZPL	5
3	Simulaciones Ab-Initio	8
3.1	El problema de la estructura de la materia	8
3.1.1	Aproximación clásica del núcleo	10
3.2	Teoría del funcional de la densidad	10
3.2.1	Las ecuaciones de Kohn-Sham	10
3.3	Aproximaciones al intercambio y correlación en DFT	13
3.3.1	Aproximación de densidad local (LDA)	13
3.3.2	Aproximaciones de gradiente (GGA): PBE	14
3.4	meta-GGA: SCAN y MBJ	15
3.5	Funcionales Híbridos y HSE	16
4	Centros de color en diamante	18
4.1	NV^-	20
4.2	NV^0	29
4.3	SiV^-	35

5	Centros de color en h-BN	39
5.1	$V_N N_B$	40
6	Apéndice	51
6.1	V_B^-	51

RESUMEN

En esta tesis se han estudiado los centros de color NV^- , NV^0 y SiV^- en el diamante, y el centro de color $V_N N_B$ en el nitruro de boro hexagonal. Los cálculos han sido realizados en el marco de la teoría funcional de la densidad mediante el uso de diferentes funcionales de distinta naturaleza. Los funcionales utilizados fueron el funcional *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE), el denominado *strongly constrained and appropriately normed* (SCAN), el funcional modificado *Becke-Johnson* (MBJ) y el funcional *Heyd-Scuseria-Ernzerhof* (HSE). Se ha calculado la energía de la línea de fonón cero para todos los defectos. Además, se han calculado las funciones espectrales y espectros de luminiscencia para los centros de color NV^- y $V_N N_B$. Las energías de las líneas de fonón cero han sido comparadas con valores experimentales reportados en la literatura y con valores reportados en la literatura calculados en el marco de la teoría funcional de la densidad, en donde se ha encontrado que los funcionales meta-GGA SCAN y MBJ mejoran la energía de la línea de fonón cero sobre el funcional PBE, siendo estos significativamente menos costosos computacionalmente que el funcional HSE. Además, se ha reproducido correctamente el espectro de luminiscencia del centro de color NV^- , mientras que en el centro de color $V_N N_B$ no se ha logrado ajustar el espectro de luminiscencia a la curva experimental, lo que sugiere que el atribuir a este defecto el espectro de luminiscencia [1] es erróneo, probablemente debido a la falta de precisión del funcional HSE.

Capítulo 1

Introducción a los centros de color en diamante y h-BN

Materiales de amplia banda prohibida son transparentes, sin embargo, algunos defectos como vacancias o impurezas los hacen coloridos. Estos defectos, llamados centros de color, pueden darle al material la capacidad de emitir y absorber luz [2]. El diamante tiene un interés especial debido a que en él podemos encontrar un amplio número de centros de color contribuyendo a un amplio espectro con una gran variedad de propiedades diferentes. Algunos de estos defectos son la impureza de silicio negativamente cargada y acompañada de una vacancia (SiV^-) y la impureza de nitrógeno acompañada de una vacancia en su estado negativo (NV^-) y neutral (NV^0). El centro de color NV^- tiene gran potencial en metrología cuántica debido a que este centro de color permite la medición de campos magnéticos [3], campos eléctricos [4], presión [5] y temperatura [6]. La medición de campos magnéticos utilizando el centro de color NV^- es posible debido a que campos magnéticos externos generan cambios de energía en los subniveles de Zeeman, estos cambios es posible medirlos mediante el estudio del fotón emitido por el centro de color [3]. Esta característica permitiría adherir un pequeño diamante conteniendo un centro de color NV^- a la punta de un sensor. De forma análoga, la medición de campos eléctricos se realiza mediante el

uso del efecto Stark. La medición de campos eléctricos utilizando el centro de color NV^- es de gran importancia debido este puede ser llevado a cabo a temperatura ambiente, solucionando el problema de los métodos de baja temperatura. Además, utilizando el centro de color NV^- es posible medir el campo eléctrico de un solo electrón a una distancia de aproximadamente 150 nm [4]. Su capacidad de medir altas presiones ha sido de gran importancia en el estudio de superconductividad a altas presiones [5]. Además, la característica de ser un sensor de temperatura en la escala nanométrica convierte al centro de color NV^- en una poderosa herramienta con potenciales aplicaciones en sistemas biológicos. Por ejemplo, en la medición de gradientes de temperatura intracelular [6].

A pesar de las potenciales aplicaciones del centro de color NV^- y sus características que lo hacen único, existen situaciones en que mantener el estado de carga negativo podría ser una tarea complicada, como por ejemplo en biomarcadores, donde el tamaño del material se encuentra en la escala de los nanómetros. Considerando que el centro de color NV^0 posee una fuerte fotoluminiscencia en los 2.156 eV [7] y que este no necesita un electrón extra es que investigar las propiedades de este centro de color podría ser de gran importancia en su potencial uso en biomarcadores, en donde el uso de este centro de color permitiría conocer procesos intracelulares [8]. Los centros de color NV^- y NV^0 tienen la desventaja de poseer un fuerte acoplamiento electrón-fonón, impidiendo que su espectro de luminiscencia se encuentre concentrado en la ZPL. Esto presenta un problema en sus potenciales aplicaciones como fuente de fotones individuales [9]. Una solución a este problema podría ser el uso del centro de color SiV^- . Este centro de color tiene la ventaja de ser el centro de color más brillante reportado en el diamante [9], posee una emisión concentrada en un 80% en su ZPL y posee un tiempo de decaimiento muy corto (1-4 ns) [10].

Por otro lado, debido a la dificultad técnica de sintetizar y fabricar dispositivos basados en el diamante, se ha dirigido la atención en buscar otros materiales que presenten emisiones de fotones individuales. Esto ha despertado interés en el nitruro de boro hexagonal [1, 11–13], ya que se han observado emisiones de fotones individuales en este material en reportes recientes. Estos reportes han otorgado un amplio espectro de datos relacionados a los emisores en el rango visible [1, 11, 12, 14–20] y el UV [13, 21, 22]. Las emisiones de estos centros de color en el rango UV tienen aplicaciones en comunicación cuántica [13]. La comunicación cuántica usualmente se lleva a cabo enviando fotones a través de una fibra óptica. Sin embargo, emisiones en el rango UV permitirían una comunicación sin el uso de estas [13]. El origen de estas emisiones en el nitruro de boro hexagonal aún está bajo estudio, sin embargo, observaciones experimentales y cálculos en el marco de la teoría funcional de la densidad (DFT) (la cual es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger) han dirigido la atención a los centros de color como los causantes de estas emisiones [12, 23]. Aunque varios defectos han sido sugeridos como candidatos, aún se requieren más investigaciones experimentales para revelar el origen de estas emisiones [21, 24, 25]. Las similitudes entre los emisores ópticos en el h-BN y los centros de color conocidos en otros materiales, (como los centros de color NV^- , NV^0 y SiV^- en el diamante [26]) han dirigido tentativamente la atención de la comunidad a defectos de tipo sustitucional y vacancias. Estos defectos pueden ser creados mediante un bombardeo de iones de forma controlada [27] o durante el crecimiento del h-BN [12]. Por otro lado, en el marco experimental las continuas mejoras en los procesos de fabricación han permitido disminuir la densidad de defectos intrínsecos alojados en este material, permitiendo fabricar cristales de alta pureza. Esto ha permitido liberar el potencial en el desarrollo de dispositivos emisores de luz

en el lejano ultravioleta [28, 29] y ofrece nuevas oportunidades en la aplicación de materiales 2D en tecnologías cuánticas [30, 31]. Por lo que es importante estudiar los defectos alojados en el h-BN, con el objetivo de optimizar sus propiedades.

El objetivo de esta tesis es estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de centros de color en el diamante y en el nitruro de boro hexagonal. Para estudiar las propiedades ópticas de estos materiales se calculará la fotoluminiscencia mediante un tratamiento post-DFT en el cual se calcularán modos vibracionales. Además, se calculará una energía llamada línea de fonón cero (ZPL) de estos centros de color. Estos cálculos se llevarán a cabo mediante el uso del paquete *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP), utilizando el formalismo denominado *projector augmented-wave potentials* (PAW). Dentro de este marco, se utilizarán los funcionales de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE), el denominado *strongly constrained and appropriately normed* (SCAN), el denominado *modified Becke-Johnson* (MBJ) y *Heyd-Scuseria-Ernzerhof* (HSE). Nosotros proponemos que los funcionales meta-GGA SCAN y MBJ mejoran la energía de la ZPL sobre el funcional PBE, siendo estos significativamente menos costosos que el funcional HSE.

Capítulo 2

Centros de color y energía de la ZPL

Los centros de color en cristales aisladores tienen la capacidad de introducir niveles de energía dentro de la banda prohibida, lo cual facilita la promoción de electrones en transiciones ópticas. Además, ellos podrían acoplar fuertemente los estados electrónicos con modos vibracionales del material a través de la interacción electrón-fonón. Las transiciones ópticas pueden ocurrir entre las bandas fonónicas si las reglas de selección lo permiten, y podemos representarlas mediante flechas verticales debido al principio de Franck-Condon. La Figura 1 muestra la energía de dos estados electrónicos de un sistema vibrónico, en el cual es posible inducir transiciones ópticas mediante, por ejemplo, fotoluminiscencia. Cuando un fotón es absorbido, simultáneamente un electrón se sitúa en un estado electrónico excitado. Los electrones pierden energía llegando al mínimo de la banda excitada mediante un proceso no-radiativo, el cual consiste en disipar el exceso de energía mediante vibraciones de la red. Después de eso, el sistema regresa al estado fundamental por medio de una transición radiativa. Una vez el electrón se encuentra en la banda del estado fundamental, este relaja al mínimo de la banda mediante un proceso no-radiativo. La energía de la línea de fonón cero (ZPL) es la diferencia de energía entre

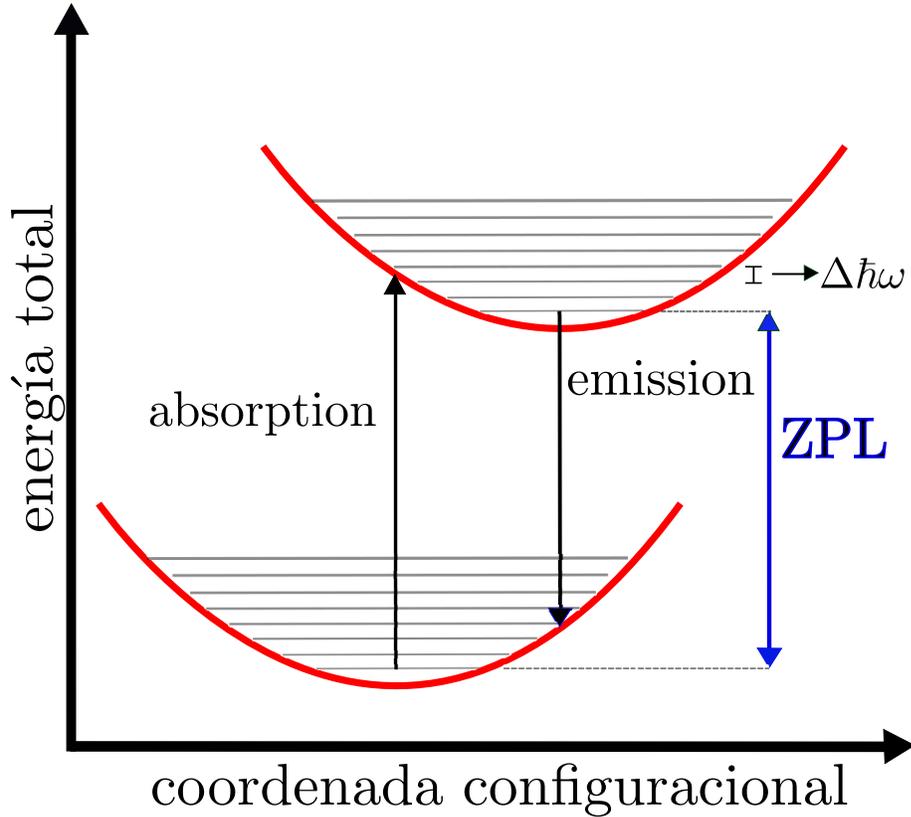


Fig. 1: Diagrama de configuración para dos estados electrónicos en un material. Las transiciones electrónicas y vibracionales están indicadas con flechas verticales, las cuales representan absorción y emisión de fotones.

el mínimo del estado fundamental y el mínimo del estado excitado. En ausencia de niveles fonónicos, este debería estar representado por una cúspide en los espectros de emisión y absorción. Sin embargo, debido a los niveles vibracionales, existen transiciones asociadas a niveles más altos de energía fonónica que contribuyen a abrir el espectro, las cuales llamaremos PSB. La energía de la línea de fonón cero y la PSB dependerán del defecto que nos encontremos estudiando.

El acoplamiento entre los estados electrónicos y los modos vibracionales es posible estudiarlo mediante el cálculo de la función espectral. Esta es una función que presenta cúspides pronunciadas en los modos vibracionales que se acoplan fuertemente a

los estados electrónicos del sistema. Esta función está directamente relacionada con la PSB de la curva de luminiscencia. Una de las formas de calcularla es siguiendo la teoría de *Alkauskas et al* [32], en donde la función espectral está dada por la expresión:

$$S(\hbar\omega) = \sum_k S_k \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_k), \quad (2.1)$$

donde k representa los modos fonónicos, ω_k la frecuencia del modo fonónico k y S_k está dado por:

$$S_k = \frac{\omega_k q_k^2}{2\hbar}, \quad (2.2)$$

donde q_k es una coordenada generalizada que está dada por:

$$q_k = \sum_{\alpha i} m_\alpha^{1/2} (R_{e,\alpha i} - R_{g,\alpha i}) \Delta r_{k,\alpha i}, \quad (2.3)$$

donde α toma valores de 1 a N, con N el número de átomos, $i = \{x, y, z\}$, m_α es la masa del átomo α , $R_{e,\alpha i}$ es la posición atómica de equilibrio en el estado excitado, $R_{g,\alpha i}$ es la posición atómica de equilibrio en el estado fundamental y $\Delta r_{k,\alpha i}$ es el vector normalizado que describe el desplazamiento del átomo α a lo largo de la dirección i en el modo fonónico k .

Una vez calculada la función espectral es posible calcular el espectro de luminiscencia en un formalismo post-DFT cuya descripción se escapa del objetivo de esta tesis, pero que puede ser encontrado en el formalismo de *Alkauskas et al.* [32]. Calcular espectro de luminiscencia es de suma importancia ya que nos permite comparar directamente con los experimentos, y de esta manera caracterizar centros de color.

Capítulo 3

Simulaciones Ab-Initio

La teoría del funcional de la densidad (DFT) ha sido ampliamente utilizada para cálculos de estructura electrónica en la comunidad de la física del estado sólido. Sin embargo, esta requiere una aproximación correcta al término de intercambio y correlación, concepto que se explicará en este capítulo. Como consecuencia de esto, el desarrollo de aproximaciones mejoradas al término de intercambio y correlación en funcionales ha sido un ingrediente crucial en el éxito de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [33, 34]. En este capítulo se expondrá acerca de qué es el DFT y se explicarán sus distintas aproximaciones al término de intercambio y correlación.

3.1 El problema de la estructura de la materia

La ecuación de Schrödinger, publicada en 1926, fue prontamente aplicada a átomos multielectrónicos, moléculas y sólidos. Sin ambigüedad podemos describir todos los sistemas como un conjunto de electrones y núcleos interactuando mediante fuerzas

de Coulomb. En este sistema el hamiltoniano se escribe de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \check{H} = & - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^M \sum_{J \neq I}^M \frac{Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|} \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_I}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i\|}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Donde $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I, I = 1, \dots, P\}$ son las coordenadas nucleares y $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, I = 1, \dots, N\}$ son las coordenadas electrónicas. Z_I y M_I son las cargas y masas del núcleo. En principio, todas las propiedades del sistema pueden ser obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger tiempo-independiente:

$$\check{H}\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (3.2)$$

donde ε_n son los autovalores de energía y $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ son las funciones de onda.

Sin embargo, en la práctica este método es muy difícil trabajar. Solo en unos pocos casos, como átomos hidrogenoides o la molécula H_2^+ , existe una solución analítica disponible. Soluciones numéricas exactas también están limitadas a unos pocos casos, como átomos y moléculas pequeñas. La principal dificultad es que al ser el sistema de muchos cuerpos, y al tener la fuerza de Coulomb una naturaleza de dos cuerpos, la ecuación de Schrödinger se vuelve no separable.

Este problema es posible abordarlo escribiendo la función de onda como un producto antisimetrizado llamado determinante de Slater, esto genera algún tipo de separabilidad en la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, esto implica que la probabilidad de encontrar un electrón en algún punto del espacio es independiente de donde estén los otros electrones, y sabemos que la probabilidad de encontrar un electrón en un punto del espacio depende necesariamente de la posición de los otros $Z-1$ electrones. Este fenómeno es conocido como correlación. La elección usual es recurrir a unas pocas y bien controladas aproximaciones para abordar el problema de la no-separabilidad.

3.1.1 Aproximación clásica del núcleo

Las masas nucleares son usualmente lo suficientemente grandes tal que sus funciones de onda individuales están bastante localizadas, esto nos permite proponer que, en la mayoría de los casos, el núcleo atómico puede ser tratado con una partícula clásica. En este caso, la ecuación de Schrödinger adiabáticamente tiempo-independiente de la función de onda nuclear está dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \Theta_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left(- \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} + \varepsilon_n \right) \Theta_m(\mathbf{R}, t), \quad (3.3)$$

donde:

$$\varepsilon_n(\mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) + \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \Phi_q | \nabla_I^2 | \Phi_q \rangle \quad (3.4)$$

El segundo término en la expresión anterior es una corrección diagonal a los niveles de energía electrostáticos debido a que la función de onda electrónica depende de las posiciones de los núcleos. Esta corrección puede ser calculada y resulta ser menor al 0.5% en los casos menos favorables [35], por lo que usualmente es despreciada. Cuando esta corrección es despreciada estaremos en la aproximación de Born-Oppenheimer.

3.2 Teoría del funcional de la densidad

3.2.1 Las ecuaciones de Kohn-Sham

Una buena estrategia es separar la energía electrostática clásica de las contribuciones de intercambio y correlación, debido a que esta estrategia divide la energía de interacción electrón-electrón en piezas de importancia decreciente del punto de vista energético. El término de Hartree es la contribución más grande y puede ser calculado de forma exacta, el segundo es el intercambio, el cual también es bien

conocido, aunque en la práctica es muchas veces aproximado. Es por esto que toda la ignorancia del problema es desplazada a la contribución más pequeña: la energía de correlación. Tratar con el término de correlación es la tarea más difícil, de hecho, este es un campo activo de investigación.

Otro problema importante es calcular la energía cinética, ya que no existe una expresión para esta en función de la densidad electrónica. Sabemos que en términos de la función de onda la energía cinética requiere calcular el laplaciano de la matriz densidad, y este término no está relacionado directamente con la densidad electrónica. Para escribir una expresión correcta para la energía cinética debemos notar que esta tiene naturaleza no-local, esto se puede ver rápidamente considerando una diferencia finita a primer orden del laplaciano de una función en una grilla de una dimensión:

$$(\nabla^2 f)_{x_i} = \frac{f(x_{i+1}) + f(x_{i-1}) - 2f(x_i)}{\Delta^2}, \quad (3.5)$$

donde $\{x_i\}$ son puntos de la grilla y Δ es la distancia entre ellos.

La teoría de Kohn-Sham (1965) comienza con la observación de que un sistema de electrones no-interactuantes es descrito exactamente por una función de onda antisimétrica construida usando determinantes de Slater de los orbitales electrónicos.

En este contexto, la energía cinética es:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{\infty} f_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (3.6)$$

La idea de Kohn y Sham fue que si uno puede encontrar un sistema de electrones no-interactuantes que producen la misma densidad electrónica de un sistema de electrones interactuantes, entonces la energía cinética del sistema de electrones no-interactuantes puede ser calculada utilizando la expresión (3.6). Sin embargo, hay un término de correlación en la energía cinética que debe ser incluido en la energía de

correlación. En este sistema de referencia de electrones no-interactuantes el hamiltoniano está dado por:

$$\check{\mathbf{H}}_R = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_R(\mathbf{r}_i) \right], \quad (3.7)$$

donde N es el número de electrones y v_R es el potencial que asegura que la densidad electrónica es la misma que en el sistema interactuante. En este caso, el teorema de Hohenberg-Kohn asegura que la energía en el estado fundamental es la misma que la energía del sistema interactuante.

En este hamiltoniano no existen interacciones electrón-electrón por lo que sus autoestados pueden ser escritos como determinantes de Slater.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_s!}} SD[\varphi_1(1), \dots, \varphi_N(N)], \quad (3.8)$$

donde $N_s = N/2$ es el número de orbitales doblemente ocupados, es decir, no hay dependencia de espín. Así, la densidad electrónica puede ser escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N_s} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.9)$$

donde los orbitales de Kohn-Sham son el resultado de una construcción matemática y, en principio, no tienen un significado trivial sino el de permitir construir la densidad electrónica. Los orbitales de Kohn-Sham satisfacen la ecuación de Kohn-Sham, sin embargo, no conocemos el potencial de referencia v_R . Lo que sabemos de v_R es que es un potencial que asegura que la densidad electrónica del sistema no-interactuante es la misma que la del sistema interactuante. Por lo tanto, es posible encontrar la densidad del sistema interactuante minimizando el funcional de Kohn-Sham respecto a la densidad, bajo la restricción de que la densidad integra el número de partículas. El principio variacional es el siguiente:

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(E_{KS} - \mu \int \rho(\mathbf{r} d\mathbf{r}) \right) = 0, \quad (3.10)$$

donde E_{KS} es la energía de Kohn-Sham y μ es el potencial químico.

Para extender el método a sistemas espín-polarizados es suficiente considerar la densidad electrónica total como la suma de dos densidades de espín independientes.

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (3.11)$$

3.3 Aproximaciones al intercambio y correlación en DFT

Wigner fue el primero en estudiar la energía de correlación utilizando un modelo de gas de electrones homogéneo. El término de intercambio es conocido en función de los orbitales de las partículas. Sin embargo este requiere el cálculo de integrales computacionalmente costosas, y no existen aproximaciones a la energía de correlación que nos sitúe al mismo nivel de precisión. Es por esto que si el intercambio es tratado de forma exacta, este no podrá compensar ningún error introducido en la aproximación al término de correlación. Y realmente la cantidad de importancia es la suma de los dos términos. Por lo que parece conveniente tratar ambos términos al mismo nivel de aproximación.

Es por esto que es de importancia buscar aproximaciones en donde ambos términos sean tratados de forma similar.

3.3.1 Aproximación de densidad local (LDA)

La aproximación de densidad local fue propuesta por Kohn y Sham en 1965. Esta consiste en considerar, de forma general, un sistema de electrones inhomogéneo como si fuera localmente homogéneo. De esta forma, la energía de intercambio y correlación puede ser escrita como el promedio de una densidad de energía:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.12)$$

donde:

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (3.13)$$

Mientras que $E_{XC}[\rho]$ debe ser un funcional de la densidad, no hay razón para que ϵ_{XC} lo sea. En la aproximación LDA es un funcional de la densidad debido a que este corresponde a un sistema homogéneo donde ρ es la misma en todas partes.

3.3.2 Aproximaciones de gradiente (GGA): PBE

Debido a la eficiencia computacional y la similitud con LDA, el método más explotado ha consistido en introducir una inhomogeneidad semi-local de la densidad, expandiendo $E_{XC}[\rho]$ como una serie que depende de la densidad y de sus gradientes. En este método, la energía de intercambio y correlación se puede escribir de la siguiente forma:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] F_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots] d\mathbf{r}, \quad (3.14)$$

donde la función F_{XC} es un factor que modifica la expresión LDA, acorde a cómo varía la densidad en la vecindad del punto considerado.

Las llamadas *aproximaciones de gradiente generalizado* (GGA), son expansiones a segundo orden de la expresión (3.14). Estas han sido llevadas a cabo mediante diferentes métodos. Uno de ellos es escribir una expresión teórica y luego ajustar sus coeficientes de manera que reproduzcan algunos límites exactos. La forma de realizar esto no es única y no es llevada a cabo explícitamente. Esto nos lleva a un conjunto de recetas diferentes, las cuales se diferencian en cuál comportamiento ha sido forzado. Naturalmente, no es posible forzar todos los comportamientos al mismo tiempo. En 1996, Perdew, Burke y Ernzerhof propusieron un funcional de intercambio y correlación que satisface muchas propiedades formales y límites, sacrificando solo

algunas propiedades que son menos importantes del punto de vista energético [35]. En este funcional el factor $F_X(\rho, \zeta, s)$ depende solo de la densidad electrónica ρ , densidad magnética ζ y del gradiente de densidad adimensional $s = |\nabla\rho(\mathbf{r})|/(2k_F\rho)$ en el término del intercambio local. Este está representado en la siguiente expresión:

$$F_X = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (3.15)$$

donde $\mu = 0.21951$ y $\kappa \leq 0.804$.

Este funcional retiene los comportamientos correctos de LDA y además agrega características de inhomogeneidad que son energéticamente las más importantes.

3.4 meta-GGA: SCAN y MBJ

El siguiente paso más allá de GGA es considerar una expansión de gradiente a cuarto orden en la energía de intercambio y correlación. Esta es la aproximación del gradiente meta-generalizada, que incorpora información adicional semi-local a través del laplaciano de la densidad. Algunos meta-GGAs, los cuales dependen de la densidad de energía cinética, ofrecen significantes avances sobre generaciones de funcionales previos. El potencial modificado Becke-Johnson (MBJ) [36] es una aproximación local a un potencial de intercambio atómico exacto más un término adicional. Este funcional, al igual que el funcional SCAN, mejora un poco el problema del cálculo de la banda prohibida de PBE. Varias comparaciones han mostrado que el funcional MBJ es la mejor aproximación semi-local para determinar la banda prohibida [37–40], alcanzando una precisión incluso mejor que un funcional híbrido [40]. Sin embargo, a pesar de sus virtudes, el potencial MBJ presenta inconvenientes. Por ejemplo, el funcional MBJ viola algunas condiciones exactas [41] que implican que este no pueda ser utilizado para calcular energías totales. Además, este potencial no está imple-

mentado para estudiar materiales bidimensionales, en donde la energía no converge en los procesos autoconsistentes.

En el año 2015 *Sun et al.* introdujeron el funcional *strongly constrained and appropriately normed* (SCAN) [42], un nuevo funcional meta-GGA no empírico [42]. Este funcional se encuentra implementado para materiales 2D y 3D. Además, está diseñado para describir con precisión sistemas particulares en los cuales la solución exacta es conocida. Como por ejemplo, el gas de electrones homogéneo.

3.5 Funcionales Híbridos y HSE

La observación de que las características de las aproximaciones LDA y GGA son opuestas a Hartree-Fock motivó el desarrollo de aproximaciones que las combinan. Esto se traduce a un término de intercambio y correlación que es una combinación de DFT y Hartree-Fock:

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_X^{DFT} + E_C^{DFT}. \quad (3.16)$$

Estos funcionales son llamados híbridos, los cuales incluyen un porcentaje Hartree-Fock. Estos funcionales han mejorado los resultados de los funcionales GGA [43]. Un ejemplo de esto es el funcional *Heyd-Scuseria-Ernzerhof* (HSE) [43]. Este funcional se desarrolló debido a que las interacciones de Coulomb de largo alcance no podían ser calculadas usando los métodos tradicionales para la interacción de intercambio Hartree-Fock. Esto generaba problemas en sistemas metálicos, en donde la convergencia de la energía de intercambio respecto a la distancia era muy lenta y extremadamente difícil de alcanzar [43].

En el desarrollo del funcional HSE se propuso aplicar un potencial de Coulomb apantallado para la interacción de intercambio, con el objetivo de apantallar solo la parte

de largo alcance del intercambio Hartree-Fock. La energía del intercambio está dada por:

$$E_x = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE}, \quad (3.17)$$

donde la constante $a = 1/4$ es determinada utilizando la teoría de perturbación. Para obtener la aproximación utilizada en el funcional HSE se dividen todos los términos en sus componentes de largo (LR) y corto (SR) alcance.

$$\begin{aligned} E_x = & aE_x^{HF,SR}(\omega) + aE_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) \\ & + E_x^{PBE,LR}(\omega) - aE_x^{PBE,LR} \end{aligned}$$

Donde ω es un parámetro ajustable. Las pruebas numéricas basadas en valores reales de ω indicaban que las contribuciones de intercambio de largo alcance de Hartree-Fock y de PBE eran pequeñas y tendían a cancelarse entre ellas. Por lo que si las despreciamos, obtenemos la siguiente expresión:

$$E_x c^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}. \quad (3.18)$$

Esta es la energía de intercambio y correlación utilizada en el funcional HSE. Con el desarrollo de los funcionales híbridos, el área de la química computacional encontró un método con un alto grado de precisión, requiriendo recursos computacionales ligeramente más altos que los métodos Hartree-Fock [44].

Capítulo 4

Centros de color en diamante

El diamante es un aislador eléctrico de amplia banda prohibida (5.5 eV) cuyos fuertes enlaces tipo sp^3 lo convierten en un material que posee extraordinaria dureza. Además, este material conduce el calor mejor que el cobre, puede soportar grandes campos eléctricos [45], es transparente y puede ser utilizado como semiconductor cuando es dopado. En la configuración de este material cada átomo posee cuatro electrones de valencia y cuatro primeros vecinos, de manera que cada electrón de valencia posee un orbital hibridizado tipo sp^3 que forma fuertes enlaces tipo σ con los átomos adyacentes [46]. La fabricación de diamante policristalino mediante deposición de vapor y sus propiedades únicas han abierto una variedad de aplicaciones como un material de recubrimiento de alto desempeño [47, 48]. Muchas otras aplicaciones son posibles cuando el diamante presenta defectos llamados centros de color. Los centros de color en el diamante usualmente son muy estables bajo condiciones ambiente, convirtiendo al diamante en un material ópticamente activo con una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, el centro de color NV^- en el diamante tiene gran potencial en metrología cuántica debido a que este centro de color permite la medición de campos magnéticos [3], campos eléctricos [4], presión [5] y temperatura [6]. La medición de campos magnéticos permitiría adherir un pequeño diamante conteniendo

un centro de color NV^- a la punta de un sensor, mientras que utilizando el centro de color NV^- es posible medir el campo eléctrico de un solo electrón a una distancia de aproximadamente 150 nm [4]. Su capacidad de medir altas presiones ha sido de gran importancia en el estudio de superconductividad [5]. Además, la característica de ser un sensor de temperatura en la escala nanométrica convierte al centro de color NV^- en una poderosa herramienta en el estudio de sistemas biológicos. Por ejemplo, en la medición de gradientes de temperatura intracelular [6].

A pesar de las potenciales aplicaciones del centro de color NV^- y sus características que lo hacen único, existen situaciones en que mantener el estado de carga negativo podría ser una tarea complicada. Por ejemplo en biomarcadores, donde el tamaño del material se encuentra en la escala de los nanómetros. El centro de color NV^0 posee una fuerte fotoluminiscencia en los 2.156 eV [7] y este no necesita un electrón extra. Por lo que investigar las propiedades de este centro de color podría ser de gran importancia en biomarcadores, en donde su uso permitiría conocer procesos intracelulares [8]. Los centros de color NV^- y NV^0 tienen la desventaja de poseer un fuerte acoplamiento electrón-fonón, impidiendo que su espectro de luminiscencia se encuentre concentrado en la ZPL. Esto presenta un problema en sus potenciales aplicaciones como fuente de fotones individuales [9]. Una solución a este problema podría ser el uso del centro de color SiV^- . Este centro de color tiene la ventaja de ser el centro de color más brillante reportado en el diamante [9], posee una emisión concentrada en un 80% en su ZPL y posee un tiempo de decaimiento muy corto (1-4 ns) [10]. Además, existen más de cien centros de color en el diamante, y una significativa fracción de ellos ha sido analizada en detalle, de modo que su estado de carga y espín son conocidos bajo condiciones ambiente [49]. Uno de los centros de color en el diamante es el NV^- , cuya impureza de nitrógeno posee radio atómico

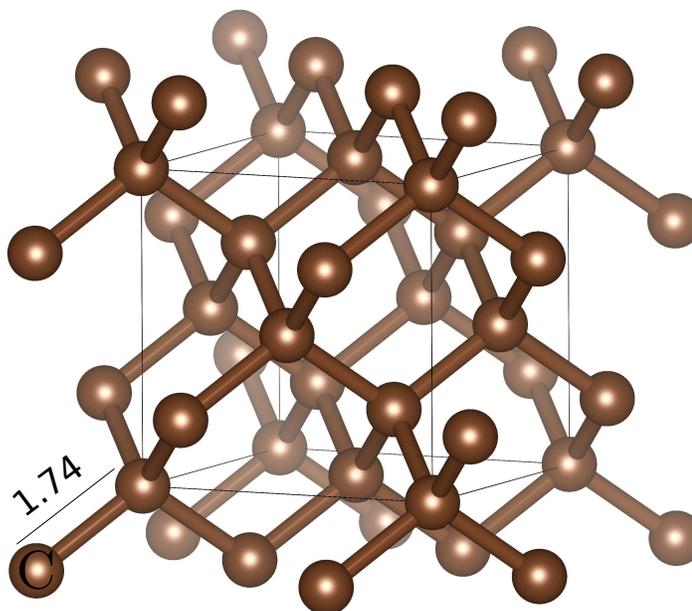


Fig. 2: Estructura del diamante. En esta estructura cada átomo de Carbono posee cuatro primeros vecinos, formando fuertes enlaces tipo σ con los átomos adyacentes

pequeño en comparación otras impurezas.

4.1 NV^-

El centro de color NV^- en el diamante está siendo explorado con el objetivo de utilizarlo como medidor de campos electromagnéticos locales [50–52]. Inicialmente se utilizaban moléculas aisladas [53] y puntos cuánticos [54]. Sin embargo estos emisores sufrían de intermitencia, mientras que el centro de color NV^- posee una fotoluminiscencia estable a temperatura ambiente.

La demostración de que el centro de color NV^- permite la detección de campos eléctricos [4] (lo cual requiere un control preciso del espín mediante el uso de campos eléctricos y magnéticos), ha situado al centro de color NV^- como un sensor de

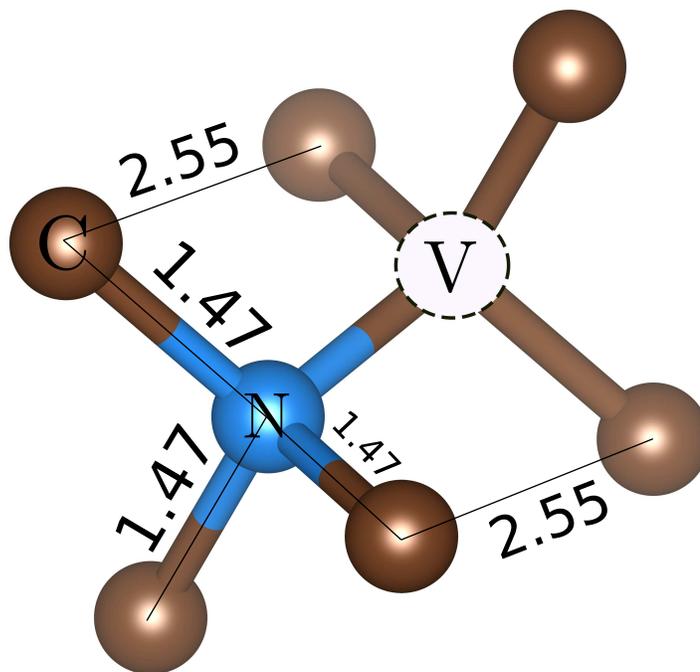


Fig. 3: Estructura del centro de color NV^- en el estado fundamental. Este defecto consiste en un átomo nitrógeno sustituyendo un átomo de carbono acompañado de una vacancia de carbono .

campos universal en la nanoescala. De hecho, se espera que el centro de color NV^- pueda ser usado para detectar el campo eléctrico de un solo electrón a una distancia de aproximadamente 150 nm [55]. Esto ha enfatizado la necesidad de conocer en más detalle la importancia del espín en el diamante.

El centro de color NV^- , cuyo estado de carga es -1, es un defecto puntual de simetría C_{3v} en el diamante que consiste en un átomo nitrógeno sustituyendo un átomo de carbono que se encuentra acompañado de una vacancia de carbono (Figura 3). La configuración electrónica de este defecto (Figura 4) consiste de un estado electrónico triplete 3A_2 como estado fundamental y de un estado electrónico triplete 3E como es-

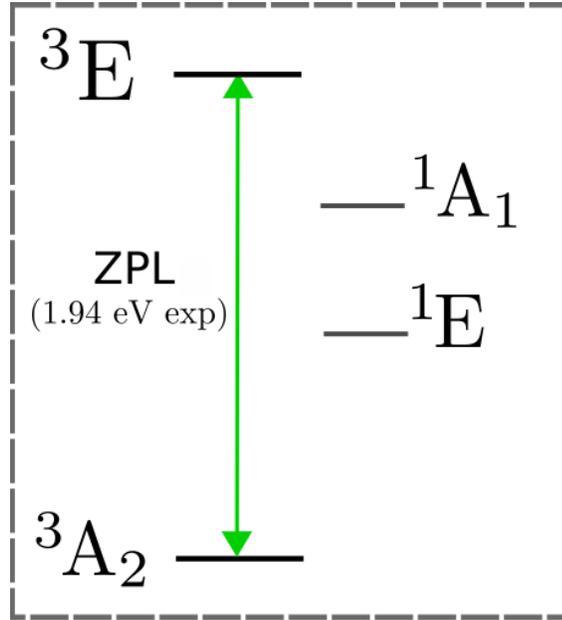


Fig. 4: Niveles de energía del centro de color NV^- . El esquema consiste en un estado fundamental 3A_2 tipo triplete, un estado excitado 3E tipo triplete, y donde estados, 1E y 1A_1 , que no participan en la línea de fonón cero.

tado excitado, junto con varios estados tipo singlete que no participan en la ZPL [56]. El espín total del sistema puede ser deducido utilizando las representaciones irreducibles del estado fundamental y del estado excitado. Como se puede ver en la Figura 8, en el estado 3A_2 espines-arriba pueblan el último nivel de energía. El estado excitado ocurre cuando un electrón de espín-abajo de un nivel energético menor adquiere la energía necesaria para saltar este último nivel de energía. Estos niveles de energía están dentro de la banda prohibida fundamental del diamante. Debido a que utilizaremos condiciones de borde periódicas, inicialmente se han realizado cálculos en superceldas de 64, 216 y 512 sitios. Este se ha realizado con el objetivo de evitar la autointeracción de defectos, producto de efectos de tamaño finito. Para esto estudiaremos la convergencia de la energía de la energía de la ZPL y la

función de onda . Los cálculos se han realizado utilizando Γ como único punto k en el espacio recíproco. Por otro lado, se ha utilizado una energía de corte de 400 eV en la expansión de ondas planas, y parámetros de red de $a_{PBE} = 3.570 \text{ \AA}$ [57] y $a_{SCAN} = 3.567 \text{ \AA}$. En todos los cálculos se ha utilizado polarización de espín. Las fuerzas en la supercelda se han relajado a un volumen constante hasta que fueran menores a 0.01 eV/\AA . El defecto es generado mediante la sustitución de un átomo de carbono por una impureza de nitrógeno junto a una vacancia de carbono cercana. En la Figura 5 es posible observar la convergencia de la energía de la ZPL respecto al tamaño de la supercelda para los funcionales PBE y SCAN, en donde se puede observar que las diferencias entre la energía de la ZPL de la celda de $4 \times 4 \times 4$ respecto la de $3 \times 3 \times 3$ son del orden de la centésima de electronvoltio en ambos casos. Por otro lado, la Figura 6 muestra la contribución de los átomos a una de las funciones de onda del defecto (localizada en torno a este) en función de la distancia que ellos tienen a la impureza de nitrógeno. En esta figura es posible ver que a una distancia de 8 \AA la contribución es casi nula, por lo que basta con usar una supercelda con una arista mayor o igual a 8 \AA para evitar la formación de estados deslocalizados (ondas de Blöch). La supercelda de $3 \times 3 \times 3$ (216 sitios) tiene una arista de 10.71 \AA , por lo es lo suficientemente grande. Una vez se ha escogido la supercelda de 216 sitios, se han utilizado todos los funcionales mencionados en la introducción, en donde el parámetro de red utilizado para HSE ha sido de $a_{HSE} = 3.545 \text{ \AA}$ [57].

Luego de relajar las fuerzas en la supercelda, los cálculos con la prescripción de PBE para el intercambio y correlación muestran que en el estado fundamental el átomo de nitrógeno tiene tres átomos de carbono como primeros vecinos a una distancia de 1.47 \AA (Figura 3), mientras que en el estado excitado esta distancia incrementa ligeramente (Figura 7) . El cálculo de la energía de la ZPL proporcionada por PBE

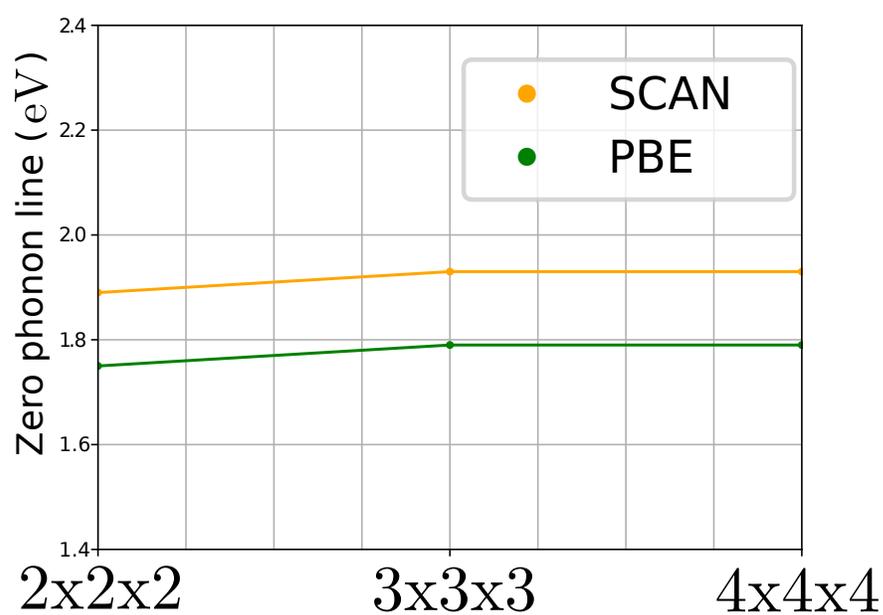


Fig. 5: Con el objetivo de evitar la autointeracción de defectos, (producto de efectos de tamaño finito), se ha estudiado la convergencia de la energía de la línea de fonón cero (ZPL) del defecto NV^- en función del tamaño de la celda unidad utilizada.

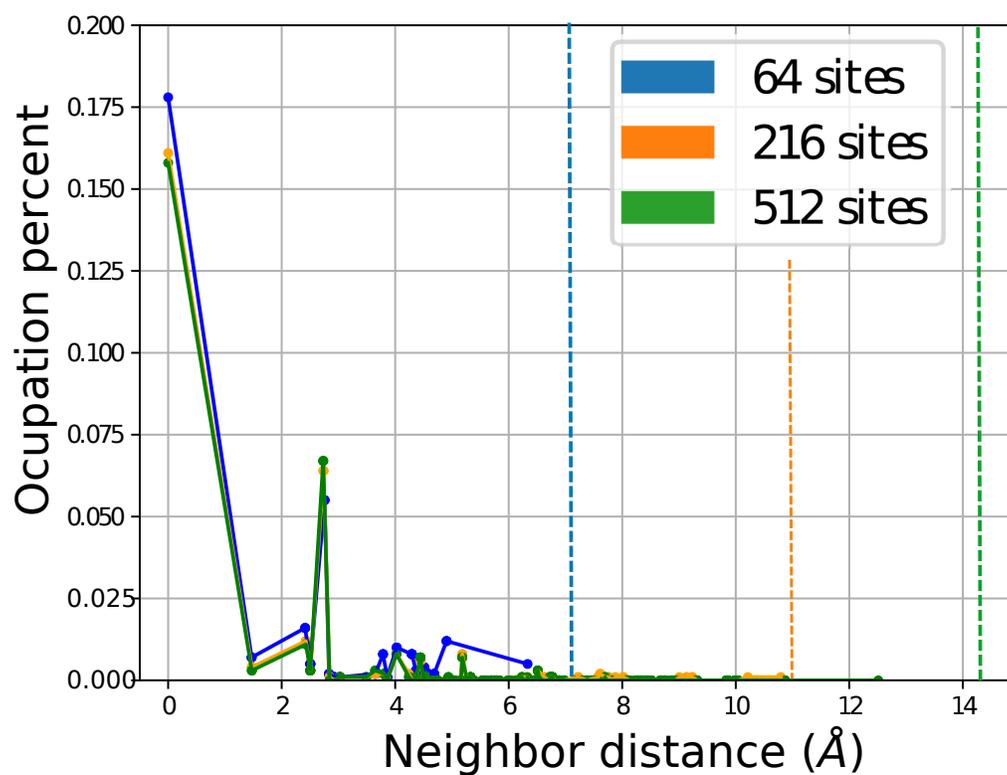


Fig. 6: Con el objetivo de evitar la autointeracción de defectos, (producto de efectos de tamaño finito), se ha estudiado la contribución de los átomos a una de las funciones de onda del defecto (localizada en torno a este) en función de la distancia que ellos tienen a la impureza de nitrógeno. Las líneas verticales de color azul, naranja y verde muestran el valor de la arista de las celdas de 64, 216 y 512 sitios.

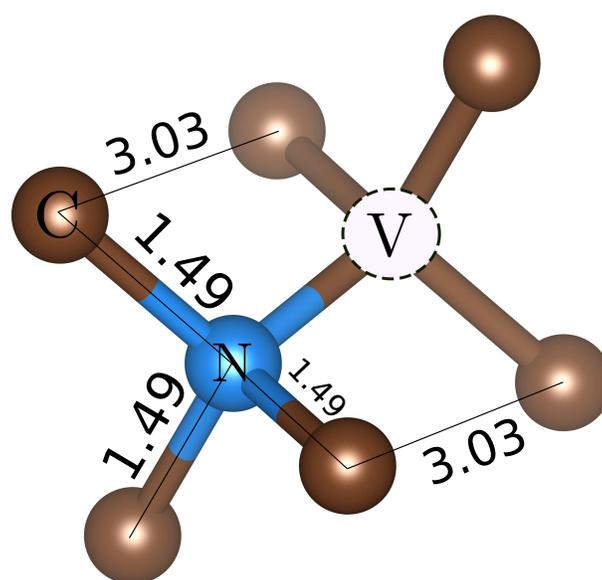


Fig. 7: Estructura del centro de color NV^- en el estado excitado. Este defecto consiste en un átomo nitrógeno sustituyendo un átomo de carbono acompañado de una vacancia de carbono .

Exp	ZPL			
	HSE	MBJ	SCAN	PBE
1.94 [32]	2.03 [32]	2.30	1.96	1.72

Table 4.1: Energía de la línea de fonón cero (ZPL) del centro de color NV^- calculada en el marco de la teoría funcional de la densidad mediante el uso de los funcionales PBE, SCAN, MBJ y HSE.

muestra que el valor es muy cercano (1% menor) a otro cálculo PBE reportado en la literatura [32], pero 11.3% más bajo que el valor experimental. Esto muestra el error típico de cálculos al nivel GGA, la subestimación de la banda prohibida de estados excitados. La energía de la ZPL proporcionada por HSE es 4.6% mayor al valor experimental, por lo que hasta ahora se considera el método ideal para el estudio de centros de color. Sin embargo, este valor ha sido extraído de la literatura debido al costo computacional de los cálculos HSE. Por otro lado, la energía de la ZPL proporcionada por SCAN es muy cercana (1% más alta) al valor experimental. Podemos ver que en los cálculos de SCAN la energía de la ZPL es más grande que la de PBE y más baja que la proporcionada por HSE. Además, cuando la energía de la ZPL proporcionada por HSE es más alta que el valor experimental, la energía de la ZPL proporcionada por SCAN podría ser muy cercana al valor experimental. Por otro lado, se han calculado los modos vibracionales del material utilizando el funcional PBE. El método consiste en realizar un conjunto de desplazamientos simétricamente inequivalentes de los iones. Realizados estos desplazamientos se calculan las fuerzas existentes en el sistema con el objetivo de construir una matriz dinámica. Es posible diagonalizar esta matriz dinámica, obteniendo los modos normales de vibración. Luego, se ha realizado un cálculo post-DFT en donde se ha calculado el acoplamiento electrón-fonón a través de la función espectral [32]. El tamaño de la celda influye fuertemente en los modos normales encontrados, es por esto que es importante usar

una celda de simulación lo más grande posible. Por esta razón, se han realizado los cálculos para celdas de 64, 216 y 512 sitios. En la Figura 9 se muestra la función espectral, cuya escala se encuentra detallada a la izquierda de la figura, y el factor Huang-Rhys parcial, cuya escala se encuentra detallada a la derecha de la figura. A partir de la celda de 512 átomos la función espectral reproduce en buena medida la forma encontrada en la literatura, [32] presentando una cúspide alrededor de los 60 meV. Una vez se posee la función espectral es posible calcular la curva de fotoluminiscencia mediante un tratamiento post-DFT, en donde cabe señalar que esta curva es de gran importancia ya que permite comparar los resultados ab-initio directamente con los experimentos. El espectro de fotoluminiscencia calculado para la celda de 512 sitios y el espectro experimental se muestran en la Figura 10, las cuales poseen una gran cúspide alrededor de los 1.95 eV. Esta cúspide se encuentra posicionada en la energía de la ZPL. Además, es posible observar dos cúspides en la PSB alrededor de los 1.88 eV y 1.83 eV. Al comparar con la fotoluminiscencia experimental, es posible ver que las curvas teóricas se ajustan a la curva experimental.

4.2 NV^0

El centro de color NV^- es un sensor de temperatura en la escala nanométrica. Esta es una poderosa herramienta en el estudio de sistemas biológicos. Por ejemplo, en la medición de gradientes de temperatura intracelular [6]. Sin embargo, mantener el estado de carga negativo podría ser una tarea complicada cuando el tamaño del material se encuentra en la escala de los nanómetros. Por lo que el centro de color NV^0 es una posible solución a este problema. El centro de color NV^0 posee una fuerte fotoluminiscencia en los 2.156 eV [7]. Cabe mencionar que el conocimiento de

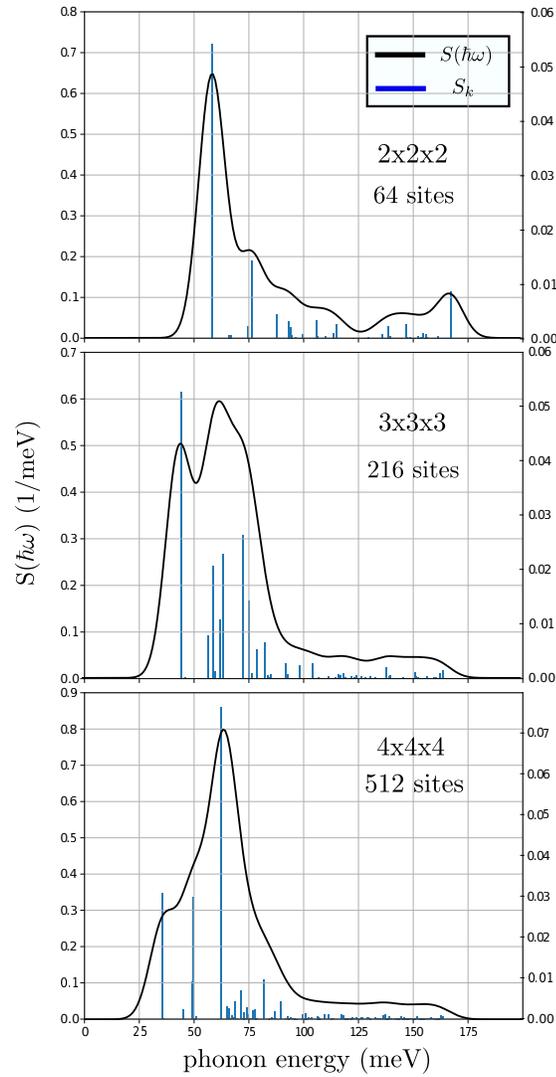


Fig. 9: Función Espectral del centro de color NV^- . Esta se ha calculado a través del acoplamiento electrón-fonón para celdas de 64, 216 y 512 sitios.

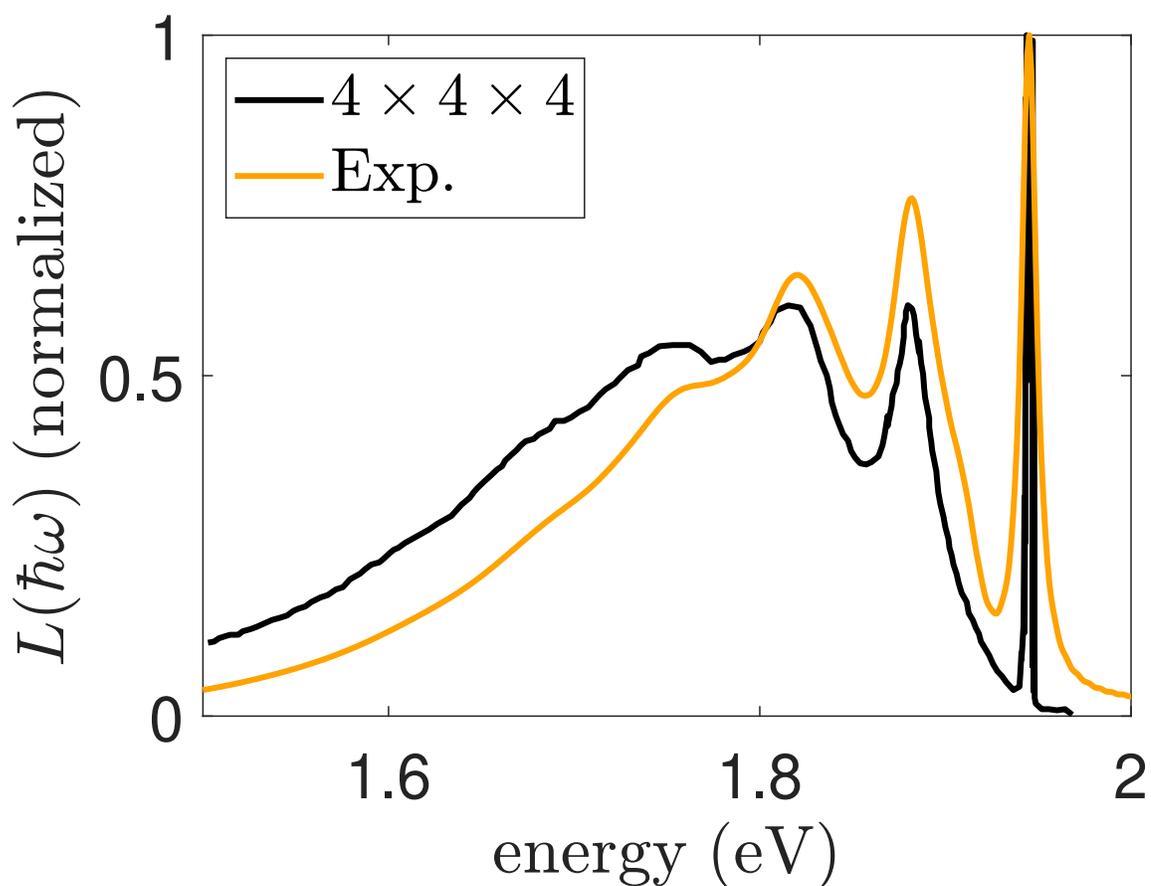


Fig. 10: Espectro de fotoluminiscencia del centro de color NV⁻. Este se ha calculado mediante un tratamiento post-DFT mediante el uso de la función espectral del sistema. La fotoluminiscencia nos permite comparar los resultados ab-initio directamente con los experimentos. Imagen proporcionada por Ariel Norambuena.

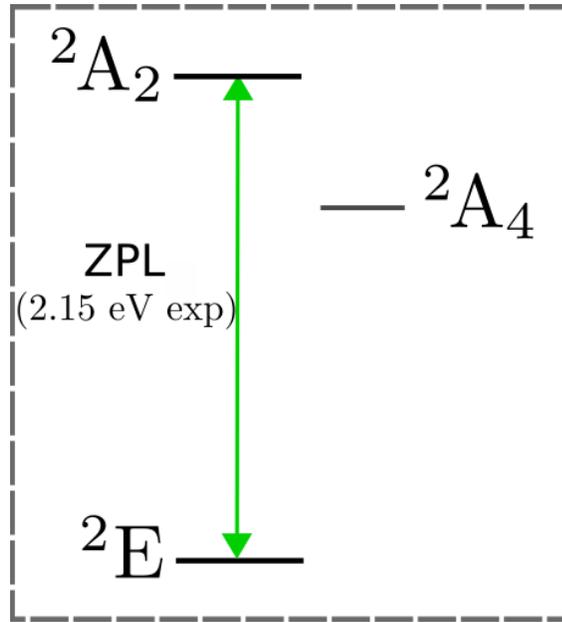


Fig. 11: Niveles de energía del centro de color NV^0 . Estos consisten de un estado fundamental 2E tipo triplete, un estado excitado 2A_2 tipo doblete y un estado 2A_4 tipo multiplete. La energía de la línea de fonón cero es la diferencia de energía entre los estados 2E y 2A_2 .

este centro de color es escaso.

El centro de color NV^0 no tiene un electrón adicional y se encuentra formando un sistema con simetría C_{1h} . La estructura electrónica de este defecto consiste de un estado fundamental 2E tipo triplete, un estado excitado 2A_2 tipo doblete y un estado 2A_4 tipo multiplete (Figura 14). El espín total del sistema puede ser deducido utilizando las representaciones irreducibles del estado fundamental y del estado excitado. La línea de fonón cero es la diferencia de energía entre los estados 2E y 2A_2 , cuya configuración electrónica se muestra en la Figura 15. En esta figura es posible ver que uno de los electrones con espín-arriba se encuentra poblando uno de los últimos niveles de energía, el cual se encuentra degenerado. En esta configuración el estado excitado consiste en promover un electrón de espín-abajo de un nivel en-

Exp	ZPL			
	HSE	MBJ	SCAN	PBE
2.15 [7]	1.92	1.78	1.61	1.40

Table 4.2: Energía de la línea de fonón cero (ZPL) del centro de color NV^0 calculada en el marco de la teoría funcional de la densidad mediante el uso de los funcionales PBE, SCAN, MBJ y HSE.

energético menor a uno de estos niveles degenerados de mayor nivel.

El defecto es generado sustituyendo un átomo de carbono por una impureza de nitrógeno junto a una vacancia cercana. Luego de relajar las fuerzas en la estructura es posible observar que la impureza de nitrógeno mantiene su posición teniendo esta tres primero vecinos a una distancia de 1.48 Å. Al calcular la energía de la línea de fonón cero, es posible observar que el valor que nos proporciona el funcional PBE es un 34.9% menor al valor experimental. La energía de la ZPL proporcionada por el funcional HSE es un 10.7% más pequeña que el valor experimental. Esta ha sido calculada pese a su costo computacional debido a que no se encuentra reportada en la literatura. Por otro lado, la energía de la ZPL proporcionada por el funcional SCAN es un 25.1% menor al valor experimental. En este caso la energía de la ZPL proporcionada por SCAN no es cercana a la experimental debido a que el valor proporcionado por HSE también se encuentra por debajo de este. La energía de la ZPL proporcionada por el funcional MBJ es un 17.2% menor al valor experimental. Por lo que el funcional MBJ en este defecto representa una mejora en la energía de la ZPL respecto al valor proporcionado por el funcional SCAN. Además, el funcional MBJ tiene un costo computacional similar al de SCAN.

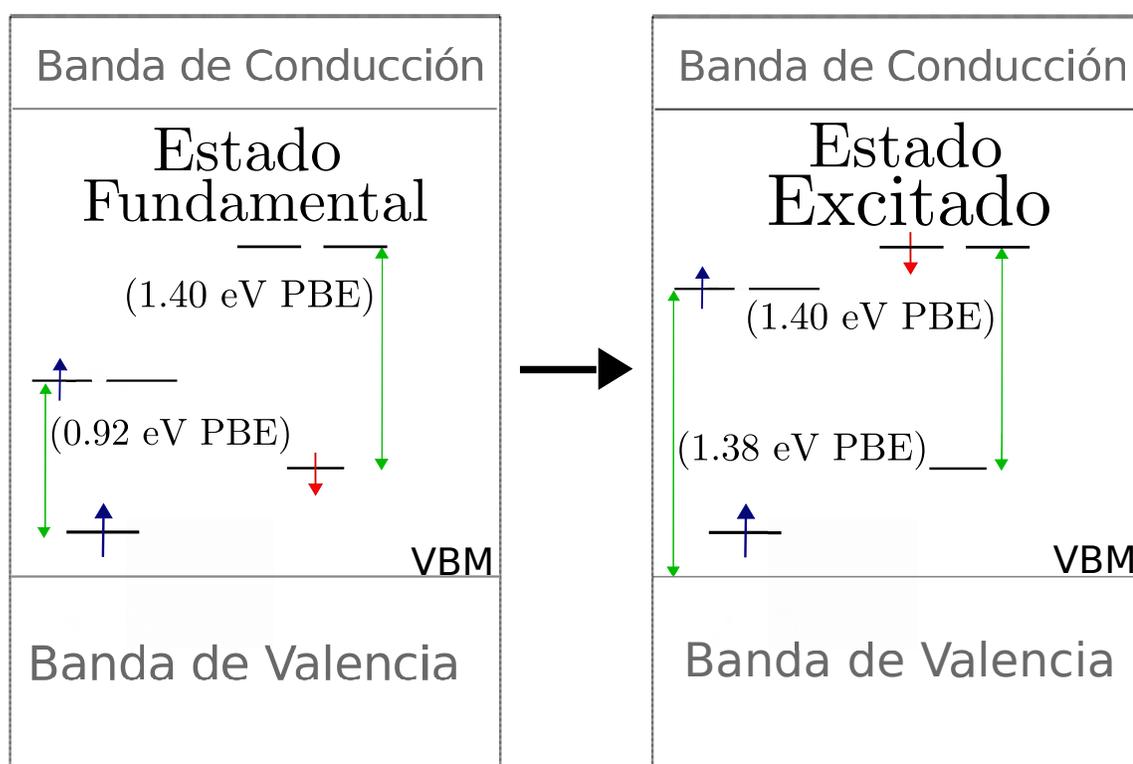


Fig. 12: Diagrama esquemático de los estados electrónicos del defecto NV⁰ en el estado fundamental y en el estado excitado ²A₂ [58]. En la figura es posible ver la ocupación de los niveles de energía.

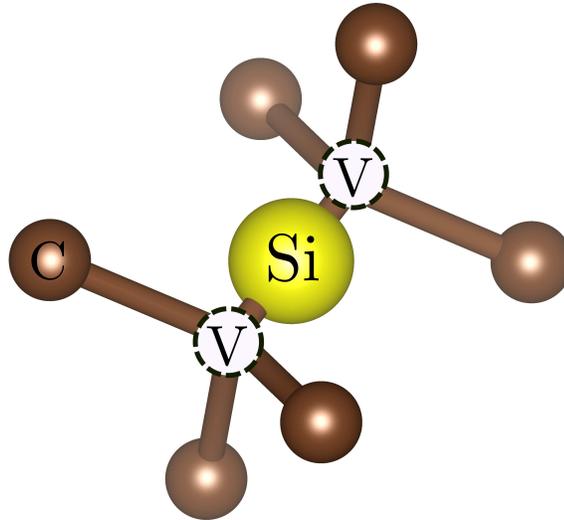


Fig. 13: Estructura del centro de color SiV^- . Este defecto consiste en una impureza de silicio centrada entre dos vacancias de carbono.

4.3 SiV^-

Los centros de color NV^- y NV^0 tienen la desventaja de poseer un fuerte acoplamiento electrón-fonón, impidiendo que su espectro de luminiscencia se encuentre concentrado en la ZPL. Esto presenta un problema en sus potenciales aplicaciones como fuente de fotones individuales [9]. Una solución a este problema podría ser el uso del centro de color SiV^- . Este centro de color tiene la ventaja de ser el centro de color más brillante reportado en el diamante [9], posee una emisión concentrada en un 80% en su ZPL y posee un tiempo de decaimiento muy corto (1-4 ns) [10]. Además, su creación mediante implantación de iones o mediante deposición química de vapor es viable [59].

Su estructura, a diferencia de los centros de color NV^- y NV^0 , consiste de una impureza de silicio centrada entre dos vacancias (Figura 13). Este defecto cuenta con

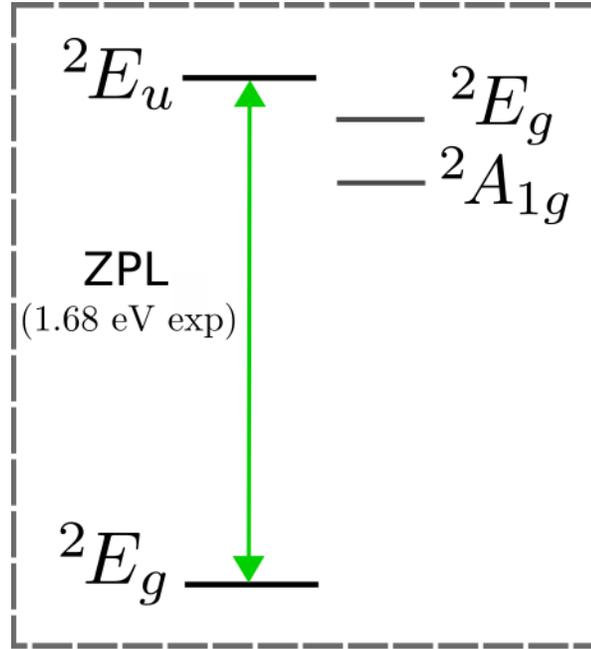


Fig. 14: Niveles de energía del centro de color SiV^- . Estos consisten en un estado fundamental 2E_g y los estados excitados 2E_u , 2E_g y ${}^2A_{1g}$. La energía de la línea de fonón cero estudiada consiste en la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado 2E_u .

un electrón atrapado adicional, formando un sistema con simetría D_{3d} . Los niveles de energía de este defecto consisten en un estado fundamental 2E_g y los estados excitados 2E_u , 2E_g y ${}^2A_{1g}$ (Figura 14). El espín total del sistema puede ser deducido utilizando las representaciones irreducibles del estado fundamental y del estado excitado. La energía de la línea de fonón cero es la diferencia de energía entre el estado fundamental 2E_g y el estado excitado 2E_u , cuyas configuraciones electrónicas se muestran en la Figura 15. En esta figura es posible ver que en el estado fundamental el último nivel de energía está degenerado, teniendo este un electrón de espín-abajo, además es importante notar que existen niveles de energía que se encuentran poblados y que no participan en la transición al estado excitado. Estos niveles son llamados niveles de bulto debido a que en estos niveles energéticos la función de onda no se encuentra

Exp	ZPL			
	HSE	MBJ	SCAN	PBE
1.68	1.72 [57]	—	1.72	1.68

Table 4.3: Energía de la línea de fonón cero (ZPL) del centro de color SiV^- calculada en el marco de la teoría funcional de la densidad mediante el uso de los funcionales PBE, SCAN, MBJ y HSE.

localizada en los átomos del defecto. Estos niveles se encuentran en el interior de las líneas punteadas verdes de la Figura 15. El estado excitado se produce cuando uno de los electrones de espín-abajo en uno de los niveles inmediatamente inferiores a los niveles de bulto es promovido a uno de los últimos niveles poblados del estado fundamental. Cuando esto ocurre, inmediatamente los niveles inmediatamente inferiores a los niveles de bulto (niveles del defecto) suben en energía. Esto se debe a que al relajar la estructura en el estado excitado los átomos del defecto modifican su posición, aumentando ligeramente la distancia a primeros vecinos de la impureza de silicio. En este defecto, inicialmente se sitúa la impureza de silicio junto a los tres primeros vecinos del átomo de carbono original sustituido. Sin embargo, después de relajar las fuerzas en la estructura, la impureza de silicio abandona su posición y queda situándose entre dos vacancias. En el estado fundamental esta impureza de silicio tiene seis primeros vecinos a una distancia de 1.96 Å, sin embargo en el estado excitado esta distancia aumenta a 1.98 Å. Al calcular la energía de la línea de fonón cero utilizando el funcional PBE se ha obtenido un valor exactamente igual al experimental (1.68 eV), mientras que el valor reportado en la literatura para HSE es un 2.4% más alto que el valor experimental. Por otro lado, utilizando el funcional meta-GGA SCAN se ha obtenido el mismo valor para HSE reportado en la literatura, recordando que el cálculo de HSE en este defecto está sobrestimado.

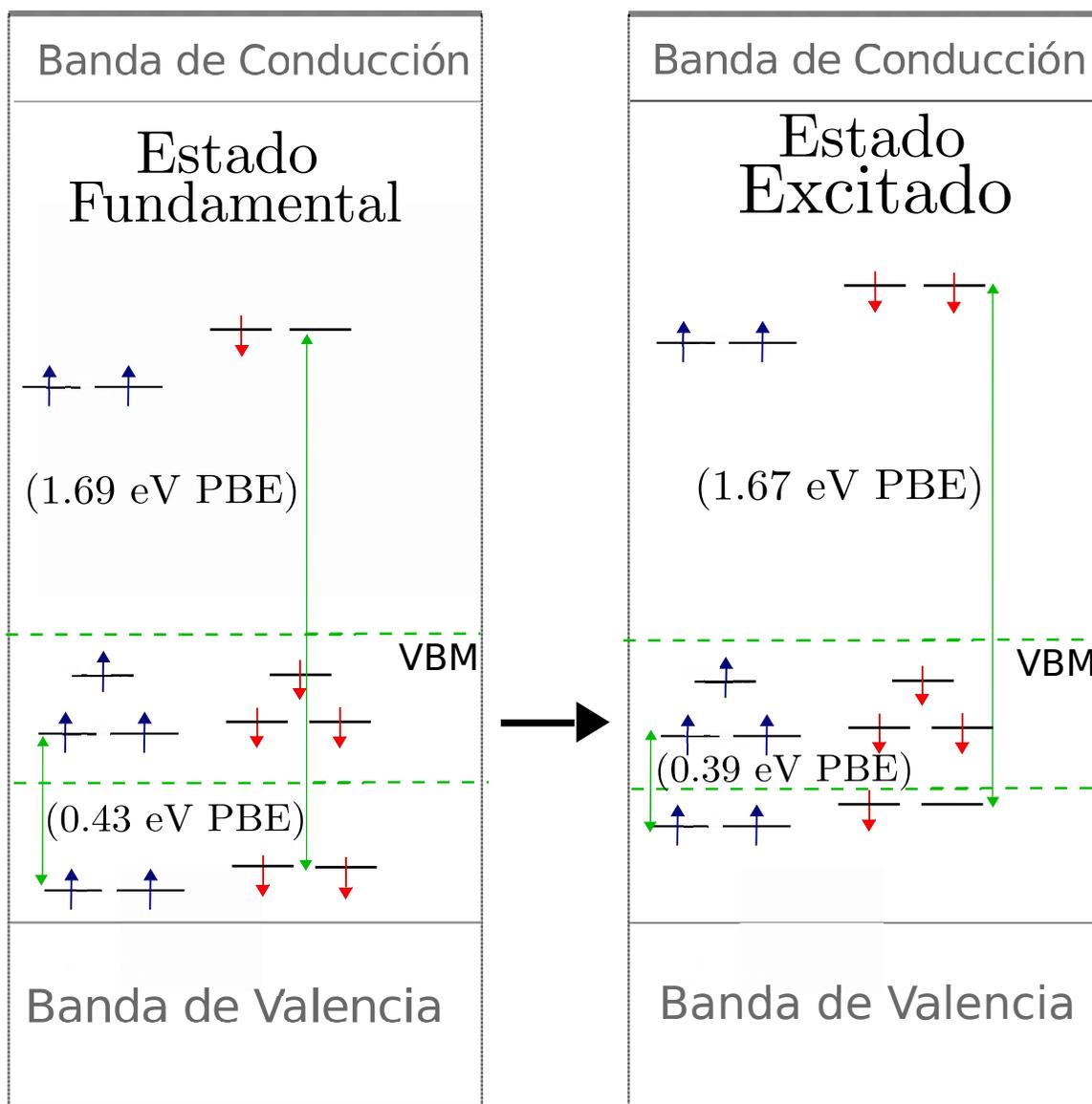


Fig. 15: Diagrama esquemático de los estados electrónicos del defecto SiV^- en el estado fundamental y en el estado excitado 2E_u . En el estado fundamental el último nivel de energía está degenerado, teniendo este un electrón de espín-abajo. En el interior de las líneas punteadas verdes se encuentran los niveles de bulto, estos son niveles de energía en los cuales la función de onda no se encuentra localizada en el defecto. El estado excitado se produce cuando uno de los electrones de espín-abajo en uno de los niveles inmediatamente inferiores a los niveles de bulto es promovido a uno de los últimos niveles poblados del estado fundamental.

Capítulo 5

Centros de color en h-BN

El nitruro de boro hexagonal (h-BN) es un material bidimensional de amplia banda prohibida (5.95 eV [60]). Este consiste en una monocapa compuesta de átomos de boro y nitrógeno interactuando mediante orbitales hibridizados sp^2 , y dispuestos en una red de panal de abeja [61]. A pesar de que sus enlaces son fuertes dentro de la monocapa, su enlace entre capas es débil, convirtiéndolo en un material suave que puede ser usado como lubricante [62]. Su resistencia y conductividad térmica es cercana a la del grafeno, sin embargo, este presenta una estabilidad térmica y química más alta [63–66]. Debido a que su estructura es similar a la del grafeno (red hexagonal), el h-BN ha atraído gran atención ya que puede ser usado como bloque de construcción en el diseño de heteroestructuras de Van der Waals complejas [67–70]. En estas estructuras cada componente es un material bidimensional.

La familia de materiales bidimensionales ha crecido apreciablemente desde la primera aislación del grafeno [71]. Muchos de estos materiales 2D son estables, existiendo estrategias para tratar con los que no lo son. La aparición de cada nuevo material ha generado un gran interés debido a que las propiedades de estos materiales son muy diferentes de sus contrapartes tridimensionales. Además, los materiales bidimensionales ofrecen gran flexibilidad en términos de manipular sus propiedades electrónicas.

Por ejemplo, es posible cambiar el ancho de la banda prohibida cambiando el número de monocapas de un material dado [72, 73]. Todas estas propiedades es posible combinarlas en una sola heteroestructura que se mantiene unida por fuerzas de Van der Waals, ofreciendo nuevas posibilidades en el uso tecnológico. Sin embargo, las técnicas de fabricación comúnmente usadas (ensamblamiento micro-mecánico) [74] nos permiten realizar solo algunas combinaciones. Realizar estas heteroestructuras en la práctica puede ser complicado, sin embargo una gran variedad de experimentos y prototipos ya han sido realizados, indicando que estos materiales son versátiles y son herramientas prácticas para futuros experimentos.

Entre los materiales 2D destaca la lámina de h-NB, cuyo amplia banda prohibida le da la capacidad de albergar muchos centros de color en un amplio rango espectral [21, 60]. Las observaciones de centros de color en el h-BN sugieren que los causantes son defectos que contienen alguna vacancia [75]. Por ejemplo, la vacancia simple de boro cargada negativamente V_B^- (Apéndice) o el defecto $V_N N_B$, uno de los llamados defectos anti-sitio.

Previos estudios DFT han buscado atribuir las emisiones típicamente emitidas en la vecindad de 1.9-2.2eV al defecto $V_N N_B$ [11], por lo que nos enfocaremos en este defecto.

5.1 $V_N N_B$

Experimentos recientes incluyen emisión de fotones en el h-BN en el rango visible y en el rango ultravioleta a temperaturas criogénicas [13]. Las emisiones típicamente emitidas en la vecindad de 1.9-2.2 eV han sido atribuidas al defecto $V_N N_B$ [11] mediante cálculos de la teoría funcional de la densidad de la energía de la ZPL y del

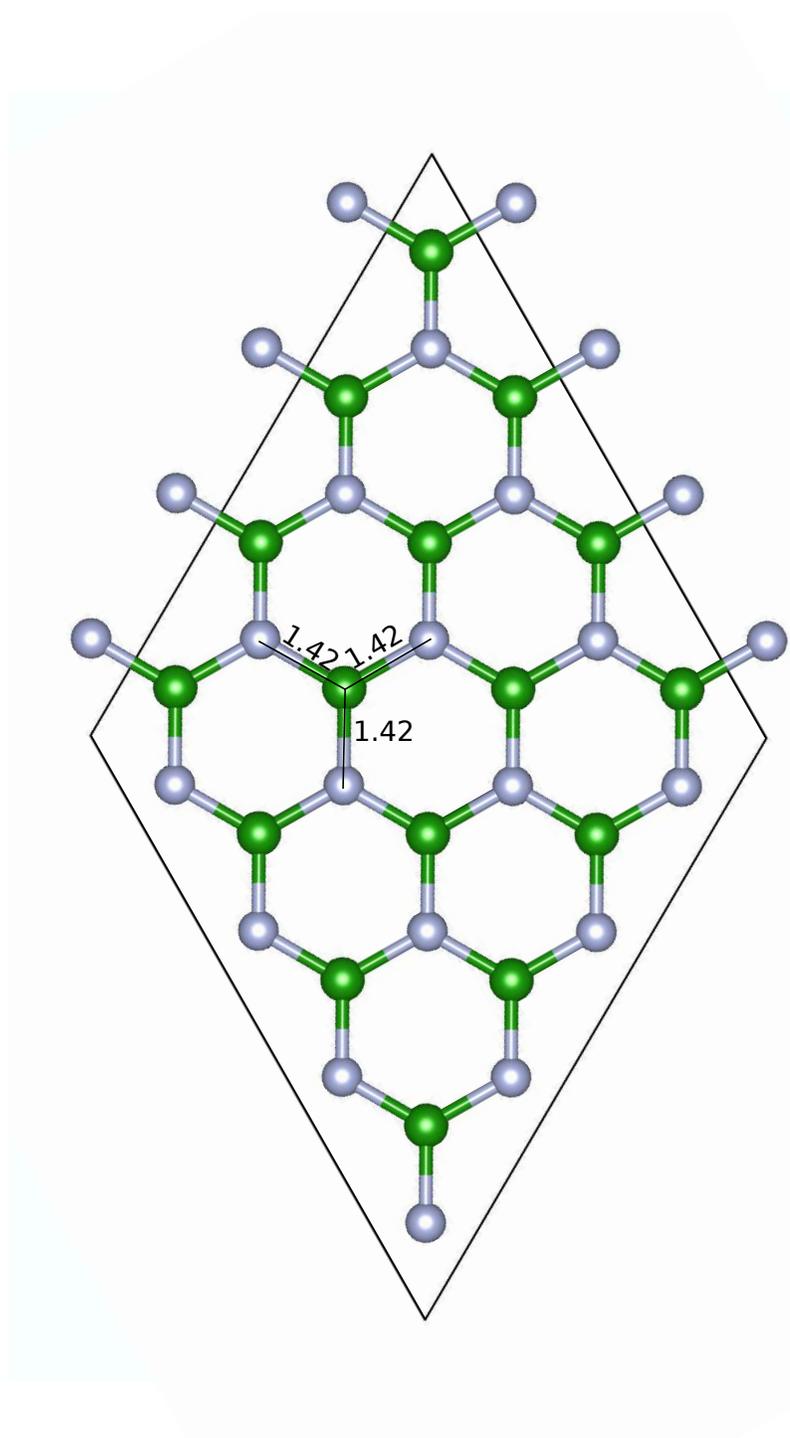


Fig. 16: Estructura h-BN. Esta consiste en una monocapa compuesta de átomos de boro y nitrógeno interactuando mediante orbitales hibridizados sp^2 , y dispuestos en una red de panal de abeja.

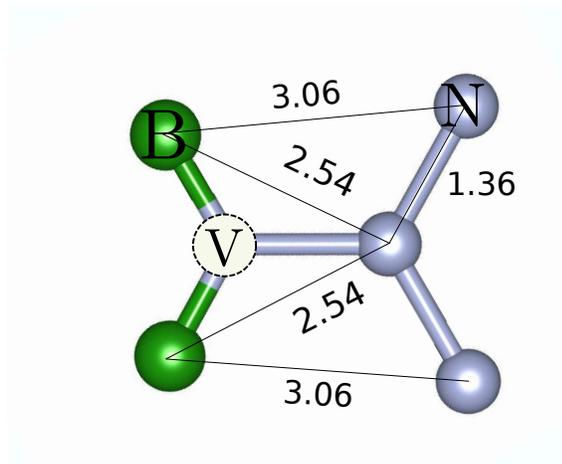


Fig. 17: Estructura del centro de color $V_N N_B$. Esta consiste en una vacancia de nitrógeno junto a una impureza de nitrógeno ocupando el sitio de un átomo de boro.

espectro de absorción. Sin embargo, estas herramientas no permiten comparar de forma directa con la curva de luminiscencia experimental debido a que no proporcionan información acerca de la PSB. La PSB es una característica esencial cuando se pretende caracterizar un defecto. Como vimos en el estudio de defectos en el diamante, la energía de la línea de fonón cero proporcionada por DFT puede variar significativamente según el funcional utilizado. Esto depende de qué tan adecuada es la aproximación utilizada a los términos de intercambio (principio de exclusión de Pauli) y correlación (probabilidad de encontrar un electrón dependiente de la posición del resto de electrones del sistema). Además, no siempre el funcional HSE coincide de buena manera con el valor experimental.

Existen interesantes aplicaciones en la mecánica de espines relacionadas al enfriamiento de un resonador mecánico mediante el acoplamiento de cúbits con el defecto $V_N N_B$ [76].

El defecto $V_N N_B$ tiene simetría C_{2v} , y este consiste en generar una vacancia de nitrógeno junto a una impureza de nitrógeno ocupando el sitio de un átomo de boro

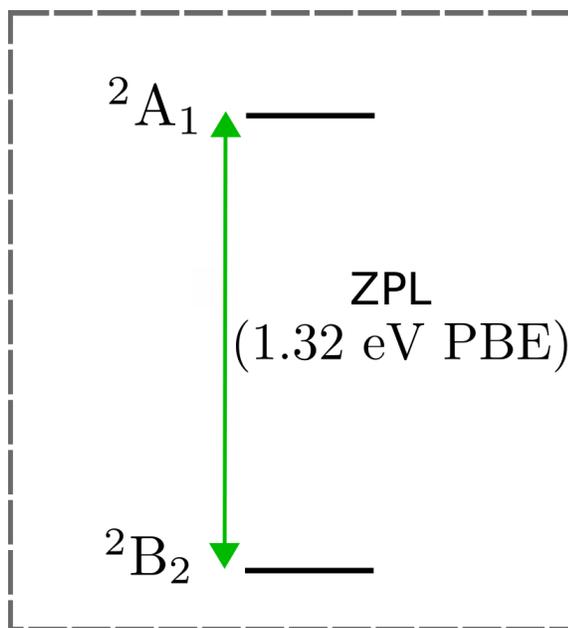


Fig. 18: Niveles de energía del centro de color $V_N N_B$. Estos consisten en un estado fundamental 2B_2 y de los estados excitados 2A_1 , ${}^2B'_2$ y 4A_1 . La energía de la línea de fonón cero es la diferencia de energía entre el estado fundamental 2B_2 y el estado excitado 2A_1 .

(Figura 17). La estructura electrónica de este defecto consiste en un estado fundamental 2B_2 y de los estados excitados 2A_1 , ${}^2B'_2$ y 4A_1 (Figura 18). El espín total del sistema puede ser deducido utilizando las representaciones irreducibles. La energía de la línea de fonón cero es la diferencia de energía entre el estado fundamental 2B_2 y el estado excitado 2A_1 , cuyas configuraciones electrónicas se muestran en la Figura 19. En esta figura es posible ver que uno de los electrones con espín-abajo se encuentra poblando el último nivel de energía, luego existe un nivel de menor energía poblado por un espín-arriba, y luego nuevamente un nivel de menor energía poblado por un espín-arriba. En esta configuración el estado excitado consiste en promover el electrón de espín-abajo a un nivel energético mayor. Cuando esto ocurre, el último nivel poblado por un electrón de espín-arriba disminuye ligeramente su energía. Con

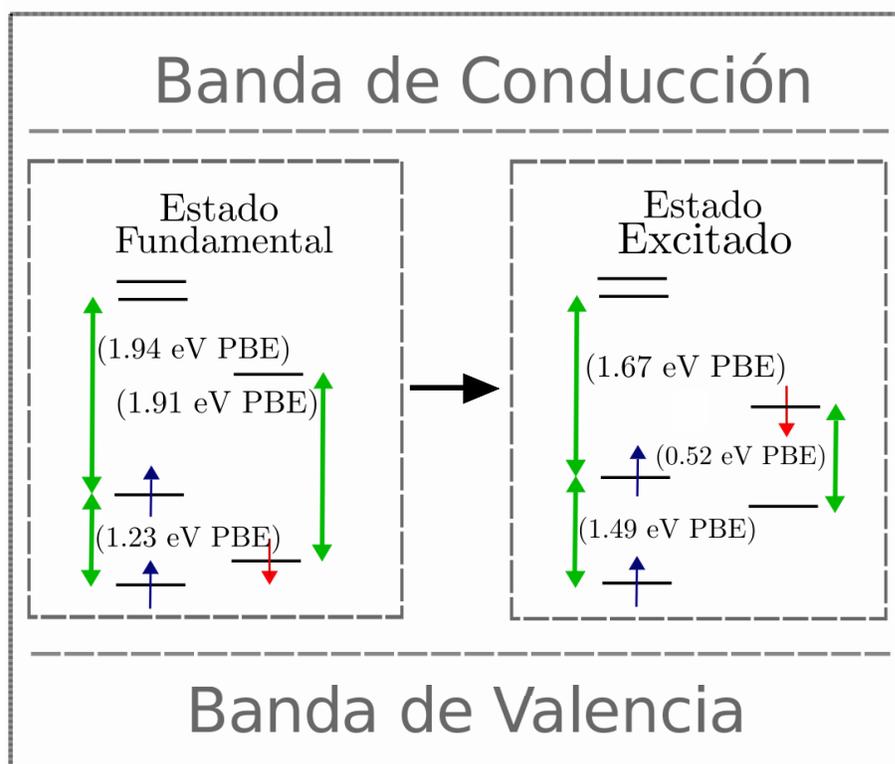


Fig. 19: Diagrama esquemático de los estados electrónicos del centro de color $V_N N_B$ en el estado fundamental y en el estado excitado 2A_1 . Uno de los electrones con espín-abajo se encuentra poblando el último nivel de energía, luego existe un nivel de menor energía poblado por un espín-arriba, y luego nuevamente un nivel de menor energía poblado por un espín-arriba. El estado excitado consiste en promover el electrón de espín-arriba a un nivel energético mayor. Cuando esto ocurre, el último nivel poblado por un electrón de espín-arriba disminuye ligeramente su energía.

ZPL		
HSE	SCAN	PBE
2.05 [75]	1.61	1.32

Table 5.1: Energía de la línea de fonón cero (ZPL) del centro de color $V_N N_B$ calculada en el marco de la teoría funcional de la densidad mediante el uso de los funcionales PBE, SCAN y HSE.

el objetivo de evitar efectos de proximidad entre defectos se ha utilizado una celda de $7 \times 7 \times 1$. Además se ha utilizado la aproximación de un único punto k . En todos los cálculos se ha utilizado polarización de espín. Luego de relajar las fuerzas en la supercelda, los cálculos PBE muestran que en el estado fundamental y en el estado excitado la impureza de nitrógeno en el defecto tiene dos átomos de nitrógeno como primeros vecinos a una distancia de 1.36 \AA . La energía de la ZPL proporcionada por PBE es un 6% menor a otro valor PBE reportado en la literatura [75], y un 30.5% menor que el valor más pequeño del rango sugerido experimentalmente. Recordemos que el funcional PBE presenta este tipo de errores en cálculos de propiedades ópticas. La energía de la ZPL proporcionada por SCAN es 15.2% más baja que el valor más pequeño del rango sugerido experimentalmente. Es decir, mejora la precisión de PBE, pero aún está por debajo de la precisión de HSE. La energía de la ZPL proporcionada por el funcional MBJ no se ha calculado debido a que este funcional no está implementado en VASP para materiales bidimensionales. Por otro lado, la energía de la ZPL proporcionada por HSE es un 7.9% más alta que el valor más pequeño del rango experimental. Este valor ha sido extraído de la literatura con el objetivo de ahorrar costo computacional. Por otro lado, se han calculado los modos vibracionales del material utilizando el mismo método y el mismo funcional utilizado en el centro de color NV^- . Luego, se ha calculado el acoplamiento electrón-fonón a través de la función espectral. Con el objetivo de asegurar la convergencia

de la función espectral, se han realizado los cálculos para celdas de 31, 98, 128 y 162 sitios. En la Figura 20 se muestra la función espectral, cuya escala se encuentra detallada a la izquierda de la figura, y el factor Huang-Rhys parcial, cuya escala se encuentra detallada a la derecha de la figura. Es posible observar que en la celda de 98 sitios la función espectral se encuentra lo suficientemente convergida, presentando dos cúspides muy pronunciados alrededor de los 25 meV y los 50 meV.

Una vez se posee la función espectral es posible calcular la curva de fotoluminiscencia (Figura 21). En la figura, la curva de color negro representa un espectro experimental, mientras que las otras curvas representan cálculos teóricos para distintos valores de un parámetro libre α . En la teoría utilizada α debe ser encontrado con el objetivo de ajustar la curva de luminiscencia teórica con la experimental (en caso de que ambas curvas correspondan al mismo centro de color). En la figura es posible ver que no existe un valor de α que permita ajustar la luminiscencia teórica con la experimental. A pesar de que la energía de la línea de fonón cero se ajusta correctamente, la PSB no se ajusta en lo absoluto. Como discutimos anteriormente, la PSB es esencial cuando se pretende caracterizar un centro de color, por lo que suponemos que la curva experimental no corresponde al centro de color $V_N N_B$.

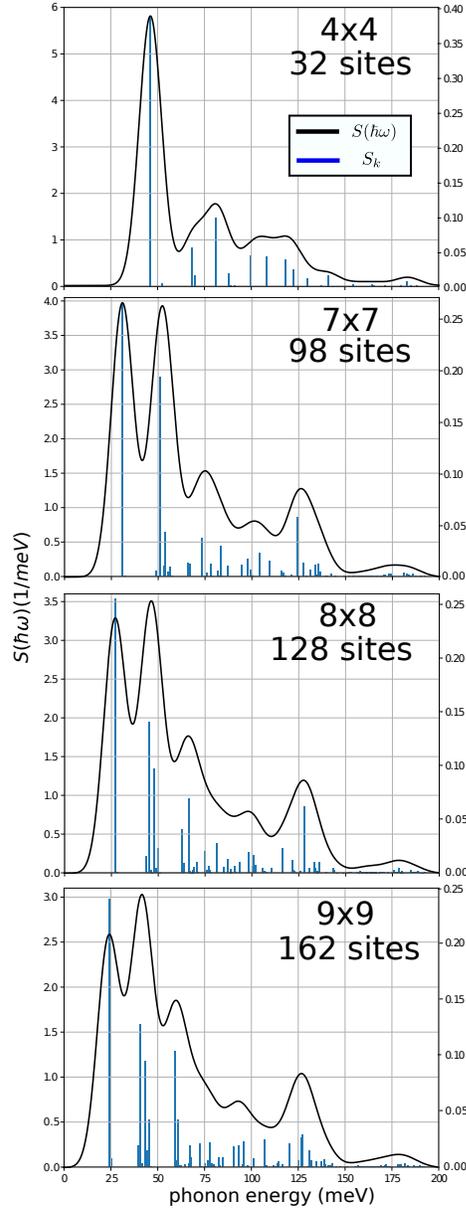


Fig. 20: Función Espectral del centro de color $V_N N_B$. Esta se ha calculado a través del acoplamiento electrón-fonón. Con el objetivo garantizar que existe la cantidad suficiente de átomos en el sistema para representar correctamente los modos normales de vibración, se ha estudiado la convergencia de esta función en función del tamaño de la celda utilizada. Para esto se han realizado cálculos para celdas de 31, 98, 128 y 162 sitios.

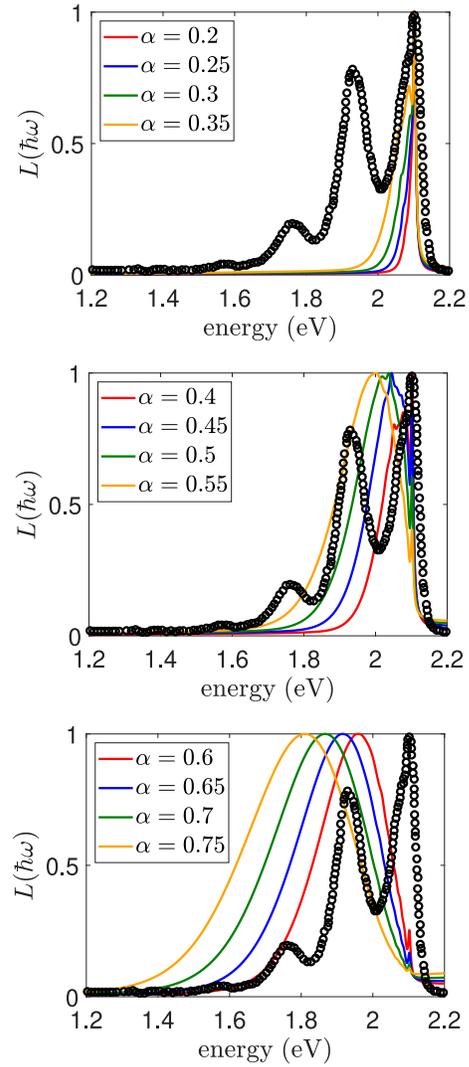


Fig. 21: Espectro de luminiscencia del defecto $V_N N_B$. La curva de color negro representa el espectro experimental, mientras que las otras curvas representan cálculos teóricos para distintos valores de un parámetro libre α . En la teoría α debe ser ajustado con el objetivo de reproducir la curva experimental. Sin embargo ningún valor de α ajusta correctamente al espectro.

Conclusión

En esta tesis se han estudiado la energía de la ZPL de los centros de color NV^- , NV^0 y SiV^- en el diamante, y del centro de color $V_N N_B$ en el nitruro de boro hexagonal. Los cálculos han sido realizados en el marco de la teoría funcional de la densidad mediante el uso de diferentes funcionales de distinta naturaleza. Los funcionales utilizados fueron el funcional *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE), el denominado *strongly constrained and appropriately normed* (SCAN), el funcional modificado *Becke-Johnson* (MBJ) y el funcional *Heyd-Scuseria-Ernzerhof* (HSE). Nuestros resultados muestran que la energía de la ZPL proporcionada por el funcional PBE para el centro de color NV^- concuerda de buena manera (1% menor) con otro valor PBE reportado en la literatura, mientras que las energías de la ZPL proporcionadas por el funcional PBE para los centros de color NV^0 y SiV^- no se encontraban reportados en la literatura. La energía de la ZPL proporcionada por PBE para el centro de color $V_N N_B$ en el h-BN concuerda de buena manera (6% mas baja) con otro valor reportado en la literatura. Por otro lado, la energía de la ZPL proporcionada por los funcionales SCAN y MBJ para los centros de color estudiados en esta tesis no se encuentran reportadas en la literatura, por lo que este trabajo de tesis contribuye a la investigación del comportamiento de estos funcionales. Concluimos que los funcionales SCAN y MBJ mejoran la energía de la ZPL sobre el funcional PBE para los centros de color en el diamante. Recordando que el funcional PBE calcula de forma

deficiente propiedades ópticas como la energía de la ZPL. Además, los funcionales meta-GGA han resultado ser significativamente menos costosos computacionalmente que el funcional HSE.

La energía de ZPL utilizando el funcional MBJ en el h-BN no ha podido ser calculada debido a que este funcional no se encuentra implementado en VASP para materiales bidimensionales. Sin embargo, recientemente se ha implementado una nueva versión del funcional MBJ que permite su uso en sistemas 2D, tales como h-BN [40]. El uso de esta nueva versión permitiría tener otro punto de comparación, además del funcional HSE.

Por otro lado, se ha calculado la energía de la ZPL proporcionada por el funcional HSE para el centro de color NV^0 , obteniendo un valor 10.7% menor en energía que el valor experimental. Este valor no se encontraba reportado en la literatura, por lo que su cálculo representa un aporte al estudio de centros de color en diamante.

Por otro lado, se ha calculado la función espectral y el espectro de luminiscencia para el centro de color NV^- , logrando reproducir exitosamente resultados reportados en la literatura. Además, se ha calculado la función espectral y espectro de luminiscencia para el centro de color $V_N N_B$, revelando la manera en que sus modos vibracionales determinan su espectro de emisión. El cálculo del espectro de luminiscencia del centro de color $V_N N_B$ no se ajusta al espectro experimental utilizado para hacer la comparación. Esto significa que el centro de color medido experimentalmente no es el mismo centro de color al cual se le ha calculado su luminiscencia. Concluimos que es absolutamente necesario continuar los estudios teóricos y experimentales de centros de color en el nitruro de boro hexagonal. Esto permitiría disponer de una mayor cantidad de espectros de luminiscencia y contribuiría a la caracterización de defectos alojados en el nitruro de boro hexagonal.

Capítulo 6

Apéndice

6.1 V_B^-

La vacancia simple de boro V_B es un centro de color en el h-BN que puede originarse de forma natural. Interesantemente, estudios DFT muestran que estas podrían contribuir al quiebre del material [77]. A pesar de que la información acerca de la vacancia simple de Boro V_B^- es escasa, esta ya se ha reportado experimentalmente [25] y se ha estudiado su estructura geométrica y su estado electrónico en el estado fundamental mediante cálculos en el marco de la teoría funcional de la densidad [75, 78–80] y teoría de grupos [75]. Mediante estos cálculos DFT se ha descubierto que este defecto actúa como un centro paramagnético en el h-BN [80]. En este defecto no consideramos el estado neutral o positivamente cargado debido a que se ha demostrado mediante cálculos *ab initio* que en estos estados de carga solo el orbital de un electrón se encuentra en la banda prohibida mientras que los otros se encuentran bajo la banda de valencia [79].

El defecto V_B consiste en una vacancia de boro (Figura 22) con un electrón atrapado adicional. Previos cálculos DFT han atribuido a este sistema una simetría

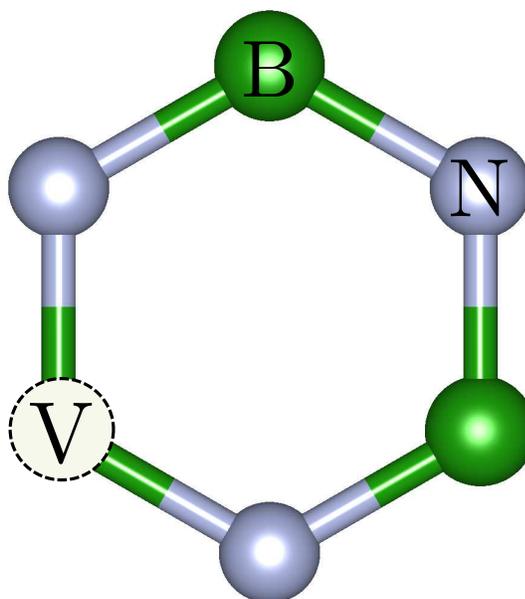


Fig. 22: Estructura del centro de color V_B^- . Esta consiste es una vacancia simple de Boro.

C_{2v} [75], lo cual concuerda con nuestros resultados. Los niveles de energía de este defecto consisten en un estado fundamental ${}^3A'_2$ y de los estados excitados ${}^3E''_a$ y ${}^3E'$, junto a otros estados excitados de mayor energía que no se estudiarán en esta tesis (Figura 23). La energía de la ZPL que se estudiará consiste en la diferencia de energía del estado fundamental y del estado excitado ${}^3E'$, cuyas configuraciones electrónicas se pueden observar en la Figura 24. En esta figura es posible ver que el estado excitado ${}^3E'$ consiste en promover un electrón con espín-abajo de la banda a'_1 a la banda e' , cuando esto ocurre la banda a'_2 ocupada por un electrón de espín-arriba disminuye su energía, situándose por debajo de las bandas e' y e'' ocupadas por electrones espín-arriba. De forma similar, la banda a''_2 ocupada por un electrón con espín-abajo disminuye su energía, situándose bajo las bandas e'' .

Después de relajar las fuerzas en la estructura, la distancia entre los átomos de

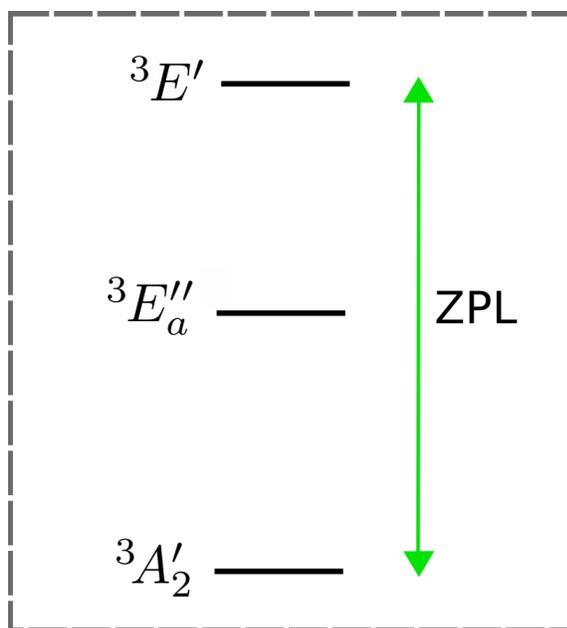


Fig. 23: Niveles de energía del centro de color V_B . Estos consisten en un estado fundamental ${}^3A'_2$ y de los estados excitados ${}^3E''_a$ y ${}^3E'$. La energía de la línea de fonón cero es la diferencia de energía entre el estado fundamental 3A_2 y el estado excitado ${}^3E'$.

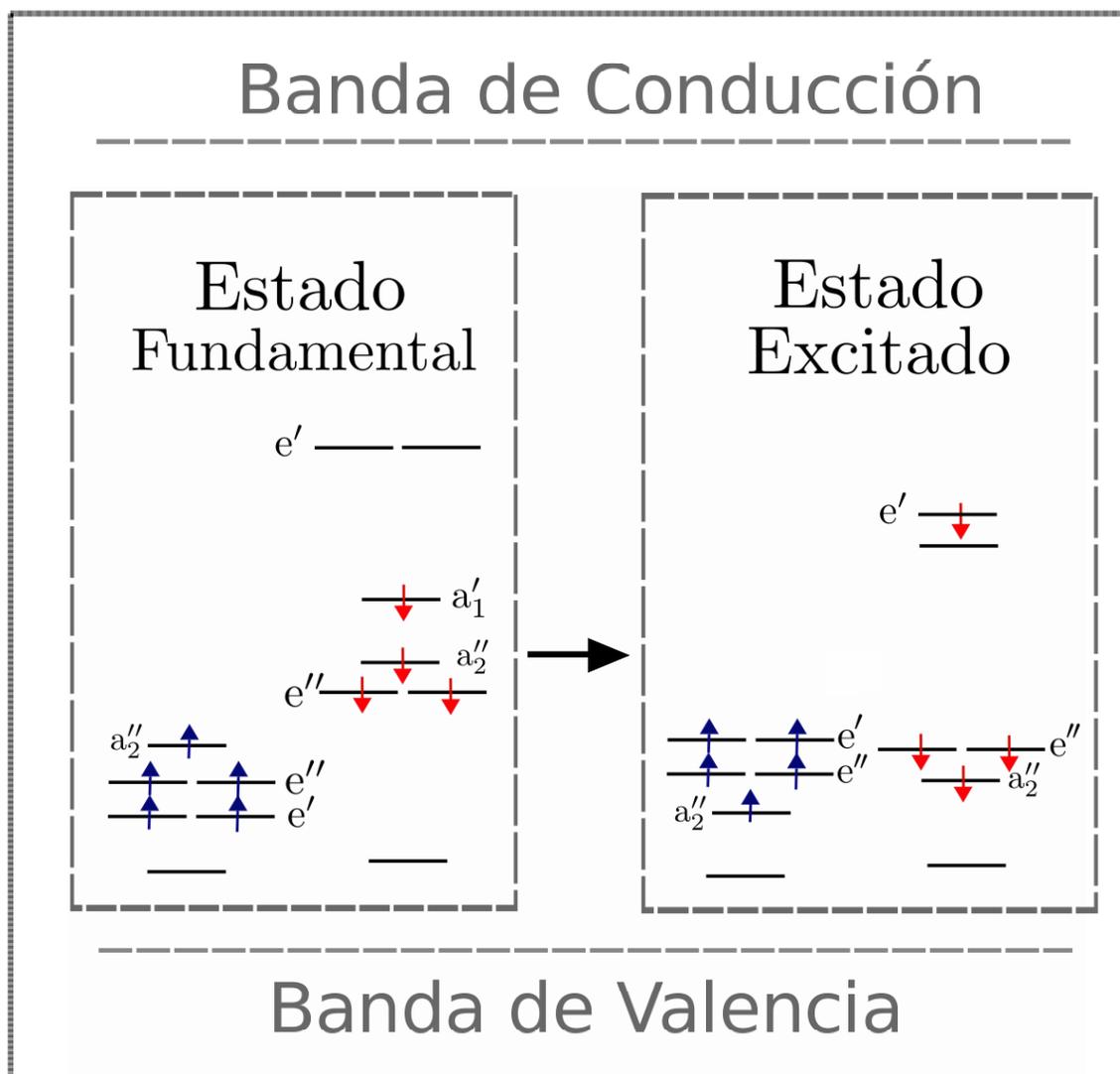


Fig. 24: Diagrama esquemático de los estados electrónicos del centro de color V_B^- en el estado fundamental y en el estado excitado ${}^3E'$. El estado excitado ${}^3E'$ consiste en promover un electrón con espín-abajo de la banda a'_1 a la banda e' en el estado fundamental.

ZPL		
HSE	SCAN	PBE
1.77 [75]	1.82	1.80

Table 6.1: Energía de la línea de fonón cero (ZPL) del centro de color V_B^- calculada en el marco de la teoría funcional de la densidad mediante el uso de los funcionales PBE y SCAN.

nitrógeno, los cuales son primeros vecinos al sitio de la vacancia, es de 2.58 Å. Al calcular la energía de la ZPL utilizando el funcional PBE, se ha obtenido un valor de 1.65 eV, mientras que en la energía de la ZPL proporcionada por el funcional SCAN tiene un valor de 1.73 eV. La energía de la ZPL proporcionada por el funcional HSE es de 1.77 eV y ha sido extraído de la literatura en orden de ahorrar costo computacional. El cálculo utilizando el funcional MBJ no ha sido realizado debido a que este funcional no está implementado en VASP para materiales bidimensionales.

Bibliografía

- [1] Martínez, L. *et al.* Efficient single photon emission from a high-purity hexagonal boron nitride crystal. *Physical Review B* **94**, 121405 (2016).
- [2] Fox, M. Optical properties of solids (2002).
- [3] Taylor, J. *et al.* High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution. *Nature Physics* **4**, 810 (2008).
- [4] Dolde, F. *et al.* Electric-field sensing using single diamond spins. *Nature Physics* **7**, 459 (2011).
- [5] Doherty, M. W. *et al.* Electronic properties and metrology applications of the diamond nv- center under pressure. *Physical review letters* **112**, 047601 (2014).
- [6] Toyli, D. M., Charles, F., Christle, D. J., Dobrovitski, V. V. & Awschalom, D. D. Fluorescence thermometry enhanced by the quantum coherence of single spins in diamond. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 8417–8421 (2013).
- [7] Gali, A. Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit. *Physical Review B* **79**, 235210 (2009).

- [8] Yu, S.-J., Kang, M.-W., Chang, H.-C., Chen, K.-M. & Yu, Y.-C. Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 17604–17605 (2005).
- [9] Neu, E., Fischer, M., Gsell, S., Schreck, M. & Becher, C. Fluorescence and polarization spectroscopy of single silicon vacancy centers in heteroepitaxial nanodiamonds on iridium. *Physical Review B* **84**, 205211 (2011).
- [10] Wang, C., Kurtsiefer, C., Weinfurter, H. & Burchard, B. Single photon emission from six centres in diamond produced by ion implantation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**, 37 (2005).
- [11] TRAN, T. T., BRAY, K., FORD, M. J., TOTH, M. & AHARONOVICH, I. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *NATURE NANOTECHNOLOGY* **11**, 37 (2016).
- [12] TRAN, T. T. *et al.* Robust multicolor single photon emission from point defects in hexagonal boron nitride. *ACS NANO* **10**, 7331–7338 (2016).
- [13] Bourrellier, R. *et al.* Bright uv single photon emission at point defects in h-bn. *Nano letters* **16**, 4317–4321 (2016).
- [14] CHEJANOVSKY, N. *et al.* Structural attributes and photodynamics of visible spectrum quantum emitters in hexagonal boron nitride. *NANO LETTERS* **16**, 7037–7045 (2016).
- [15] JUNGWIRTH, N. R. *et al.* Temperature dependence of wavelength selectable zero-phonon emission from single defects in hexagonal boron nitride. *NANO LETTERS* **16**, 6052–6057 (2016).

- [16] Schell, A. W., Tran, T. T., Takashima, H., Takeuchi, S. & Aharonovich, I. Non-linear excitation of quantum emitters in hexagonal boron nitride multilayers. *Apl Photonics* **1**, 091302 (2016).
- [17] Shotan, Z. *et al.* Photoinduced modification of single-photon emitters in hexagonal boron nitride. *Acs Photonics* **3**, 2490–2496 (2016).
- [18] Jungwirth, N. R. & Fuchs, G. D. Optical absorption and emission mechanisms of single defects in hexagonal boron nitride. *Physical review letters* **119**, 057401 (2017).
- [19] Li, X. *et al.* Nonmagnetic quantum emitters in boron nitride with ultranarrow and sideband-free emission spectra. *ACS nano* **11**, 6652–6660 (2017).
- [20] Exarhos, A. L., Hopper, D. A., Grote, R. R., Alkauskas, A. & Bassett, L. C. Optical signatures of quantum emitters in suspended hexagonal boron nitride. *ACS nano* **11**, 3328–3336 (2017).
- [21] Museur, L., Feldbach, E. & Kanaev, A. Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride. *Physical Review B* **78**, 155204 (2008).
- [22] Vuong, T. *et al.* Phonon-photon mapping in a color center in hexagonal boron nitride. *Physical review letters* **117**, 097402 (2016).
- [23] Wong, D. *et al.* Characterization and manipulation of individual defects in insulating hexagonal boron nitride using scanning tunnelling microscopy. *Nature nanotechnology* **10**, 949 (2015).
- [24] Jiménez, I. *et al.* Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride. *Physical Review B* **55**, 12025 (1997).

- [25] Jin, C., Lin, F., Suenaga, K. & Iijima, S. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Physical review letters* **102**, 195505 (2009).
- [26] Aharonovich, I., Englund, D. & Toth, M. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics* **10**, 631 (2016).
- [27] Pease, R. Crystal structure of boron nitride. *Nature* **165**, 722 (1950).
- [28] Kubota, Y., Watanabe, K., Tsuda, O. & Taniguchi, T. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science* **317**, 932–934 (2007).
- [29] Watanabe, K., Taniguchi, T., Niyama, T., Miya, K. & Taniguchi, M. Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride. *Nature photonics* **3**, 591 (2009).
- [30] Awschalom, D. D., Bassett, L. C., Dzurak, A. S., Hu, E. L. & Petta, J. R. Quantum spintronics: engineering and manipulating atom-like spins in semiconductors. *Science* **339**, 1174–1179 (2013).
- [31] Koehl, W. F., Seo, H., Galli, G. & Awschalom, D. D. Designing defect spins for wafer-scale quantum technologies. *MRS Bulletin* **40**, 1146–1153 (2015).
- [32] Alkauskas, A., Buckley, B. B., Awschalom, D. D. & Van de Walle, C. G. First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond nv centres. *New Journal of Physics* **16**, 073026 (2014).
- [33] Kohn, W., Becke, A. D. & Parr, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 12974–12980 (1996).

- [34] Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 10757–10816 (2009).
- [35] Kohanoff, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods* (Cambridge University Press, 2006).
- [36] Becke, A. D. & Johnson, E. R. A simple effective potential for exchange (2006).
- [37] Singh, D. J. Electronic structure calculations with the tran-blaha modified becke-johnson density functional. *Physical Review B* **82**, 205102 (2010).
- [38] Koller, D., Tran, F. & Blaha, P. Merits and limits of the modified becke-johnson exchange potential. *Physical Review B* **83**, 195134 (2011).
- [39] Tran, F. & Blaha, P. Importance of the kinetic energy density for band gap calculations in solids with density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, 3318–3325 (2017).
- [40] Rauch, T., Marques, M. A. & Botti, S. Local modified becke-johnson exchange-correlation potential for interfaces, surfaces, and two-dimensional materials. *arXiv preprint arXiv:1911.00368* (2019).
- [41] Levy, M. & Perdew, J. P. Hellmann-feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Physical Review A* **32**, 2010 (1985).
- [42] Sun, J., Ruzsinszky, A. & Perdew, J. P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical review letters* **115**, 036402 (2015).

- [43] Heyd, J., Scuseria, G. E. & Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics* **118**, 8207–8215 (2003).
- [44] Simón, L. & Goodman, J. M. How reliable are dft transition structures? comparison of gga, hybrid-meta-gga and meta-gga functionals. *Organic & biomolecular chemistry* **9**, 689–700 (2011).
- [45] Field, J. E. *The properties of natural and synthetic diamond* (Academic Press, 1992).
- [46] Robertson, J. Amorphous carbon. *Advances in Physics* **35**, 317–374 (1986).
- [47] Angus, J. C. & Hayman, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and” diamondlike” phases. *Science* **241**, 913–921 (1988).
- [48] Lu, Z., Stachowicz, L., Kong, P., Heberlein, J. & Pfender, E. Diamond synthesis by dc thermal plasma cvd at 1 atm. *Plasma chemistry and plasma processing* **11**, 387–394 (1991).
- [49] Gordon Davies, I. Properties and growth of diamond. *INSPEC publication, Institution of Electrical Engineers* (1994).
- [50] Henkel, C. & Sandoghdar, V. Single-molecule spectroscopy near structured dielectrics. *Optics communications* **158**, 250–262 (1998).
- [51] Rahmani, A., Chaumet, P. C., de Fornel, F. & Girard, C. Field propagator of a dressed junction: fluorescence lifetime calculations in a confined geometry. *Physical Review A* **56**, 3245 (1997).

- [52] Mohtashami, A. & Koenderink, A. F. Suitability of nanodiamond nitrogen–vacancy centers for spontaneous emission control experiments. *New Journal of Physics* **15**, 043017 (2013).
- [53] Kühn, S., Håkanson, U., Rogobete, L. & Sandoghdar, V. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical review letters* **97**, 017402 (2006).
- [54] Farahani, J. N., Pohl, D. W., Eisler, H.-J. & Hecht, B. Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna: a tunable superemitter. *Physical review letters* **95**, 017402 (2005).
- [55] Dolde, F. *et al.* Nanoscale detection of a single fundamental charge in ambient conditions using the nv- center in diamond. *Physical review letters* **112**, 097603 (2014).
- [56] Doherty, M. W., Manson, N. B., Delaney, P. & Hollenberg, L. C. The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: the electronic solution. *New Journal of Physics* **13**, 025019 (2011).
- [57] Gali, A. & Maze, J. R. Ab initio study of the split silicon-vacancy defect in diamond: Electronic structure and related properties. *Physical Review B* **88**, 235205 (2013).
- [58] Braukmann, D. *Optical properties of vacancies in diamond at high magnetic elds*. Ph.D. thesis, TU Dortmund University, Germany (2018).
- [59] Zaitsev, A. M. *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer Science & Business Media, 2013).

- [60] Cassabois, G., Valvin, P. & Gil, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics* **10**, 262 (2016).
- [61] Choi, S. *et al.* Engineering and localization of quantum emitters in large hexagonal boron nitride layers. *ACS applied materials & interfaces* **8**, 29642–29648 (2016).
- [62] Jiménez, I. *et al.* Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride. *Phys. Rev. B* **55**, 12025–12037 (1997).
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.12025>.
- [63] Kho, J.-G., Moon, K.-T., Kim, J.-H. & Kim, D.-P. Properties of boron nitride (bxny) films produced by the spin-coating process of polyborazine. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 2681–2683 (2000).
- [64] Song, L. *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano letters* **10**, 3209–3215 (2010).
- [65] Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara, H. & Golberg, D. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Advanced Materials* **21**, 2889–2893 (2009).
- [66] Kim, K. K. *et al.* Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition. *Nano letters* **12**, 161–166 (2011).
- [67] Dean, C. R. *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology* **5**, 722 (2010).

- [68] Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419 (2013).
- [69] Cui, X. *et al.* Multi-terminal transport measurements of mos 2 using a Van der Waals heterostructure device platform. *Nature nanotechnology* **10**, 534 (2015).
- [70] Withers, F. *et al.* Light-emitting diodes by band-structure engineering in Van der Waals heterostructures. *Nature materials* **14**, 301 (2015).
- [71] Morozov, S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, NY)* (2004).
- [72] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters* **105**, 136805 (2010).
- [73] Liu, H. *et al.* Phosphorene: an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano* **8**, 4033–4041 (2014).
- [74] Novoselov, K., Mishchenko, A., Carvalho, A. & Neto, A. C. 2d materials and Van der Waals heterostructures. *Science* **353**, aac9439 (2016).
- [75] Abdi, M., Chou, J.-P., Gali, A. & Plenio, M. B. Color centers in hexagonal boron nitride monolayers: A group theory and ab initio analysis. *ACS Photonics* **5**, 1967–1976 (2018).
- [76] Abdi, M., Hwang, M.-J., Aghtar, M. & Plenio, M. B. Spin-mechanical scheme with color centers in hexagonal boron nitride membranes. *Physical review letters* **119**, 233602 (2017).
- [77] Ranjan, A. *et al.* Boron vacancies causing breakdown in 2d layered hexagonal boron nitride dielectrics. *IEEE Electron Device Letters* **40**, 1321–1324 (2019).

- [78] Amalia, W., Nurwantoro, P. *et al.* Density-functional-theory calculations of structural and electronic properties of vacancies in monolayer hexagonal boron nitride (h-bn). *Computational Condensed Matter* **18**, e00354 (2019).
- [79] Attaccalite, C., Bockstedte, M., Marini, A., Rubio, A. & Wirtz, L. Coupling of excitons and defect states in boron-nitride nanostructures. *Physical Review B* **83**, 144115 (2011).
- [80] Feng, J.-w. & Zhao, J.-x. Theoretical study of oxidation of monovacancies in hexagonal boron nitride (h-bn) sheet by oxygen molecules. *Journal of molecular modeling* **20**, 2197 (2014).