

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”



División de Estudios de Posgrado

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS ELECTRÓNICA Y FONÓNICA EN UNA MONOCAPA DE SILICENO

TESIS

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Física

Presenta:

Ing. Ivan Felipe Bedoya Trujillo

Asesores:

Dr. Oracio Navarro Chávez

Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa

Morelia Michoacán, Agosto de 2019

Agradecimientos

A Dios por permitirme lograr un importante paso en mi vida.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Física y a cada una de las personas que influyeron en mi formación profesional.

A mi asesor Oracio Navarro Chavéz y co-asesor Javier Antonio Montoya Martínez, por el apoyo brindado, paciencia, conocimientos compartidos y tiempo dedicado durante la realización del trabajo.

A los integrantes del comité tutorial: Al Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa, al Dr. Luis Mariano Hernández Ramírez, La Dra. Mary Carmen y Monserrat Peña Gomar, al Dr. Héctor Igor Perez Aguilar, al Dr. Alberto Mendoza Suarez, por sus correcciones y tiempo dedicado al proyecto.

A mis compañeros y amigos; Mario Alejandro Millan Franco, Orlando Hernández Cristobal y Fabiola Solis por sus palabras de aliento, consejos y apoyo.

A cada uno de los miembros de mi amada familia; Diego Ivan Bedoya, Ana Mery Trujillo, Yaneth Bedoya, David Bedoya e Ivanna Bedoya por todo el apoyo y amor incondicional que me han brindado durante toda mi vida. Muchas gracias.

Agradezco al proyecto No. 252677 de CONACyT y UNAM-PAPIIT-IN105019 por el apoyo recibido.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme apoyado con una beca a lo largo de todos mis estudios de Maestría en Ciencias en Ingeniería Física. Agradezco de igual manera el apoyo brindado por la coordinación general de estudios de posgrado de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por haberme permitido llevar a cabo mis estudios de maestría.

Agradezco a los Estados Unidos Mexicanos por haberme dado la oportunidad de recibirme y brindarme la oportunidad de estudiar y conocer increíbles amistades.

Dedicatoria

A toda mi familia quienes han puesto los cimientos de mi vida y han sido mi principal motivación. Agradezco profundamente por el apoyo y cariño que siempre me han dado.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.1.1. Estructura del siliceno	5
1.1.2. Propiedades electrónicas del siliceno	7
1.1.3. Fonones en el siliceno	9
1.2. Sipnosis de la tesis	10
2. Método computacional	11
2.1. Parámetros del cálculo	11
3. Fundamentos teóricos	13
3.1. Ecuación de Schrödinger	13
3.2. Teoría de bandas	16
3.2.1. Origen de las bandas	17
3.2.2. Teorema de Bloch	18
3.3. Aproximación de Hartree	20
3.4. Aproximación de Hartree-Fock	22
3.5. Acoplamiento espín-órbita	24
3.6. Teoría del Funcional de la Densidad	27
3.6.1. Corrección mediante la Aproximación de Gradiente Generalizado	29
3.7. Vibraciones de la red	29
3.7.1. Modos fonónicos	30

4. Resultados y discusión	35
4.1. Monocapa de siliceno plano	36
4.2. Monocapas de siliceno con corrugación	39
4.2.1. Curvas de dispersion de fonones	39
4.2.2. Densidad de estados fonónicos	42
4.2.3. Estructura de bandas electrónicas	44
4.2.4. Densidad de estados electrónicos	46
Conclusiones	50
Bibliografía	52

Índice de figuras

1.1. Espectro Raman de películas de siliceno con diferentes espesores exhibiendo el pico E_{2g} en 520 cm^{-1} [1].	2
1.2. Temperatura crítica bajo diferentes tensiones de tipo biaxial, línea negra 0% de tensión, línea roja 3% de tensión y azul 5% de tensión. [18].	4
1.3. Estructura hexagonal planar y corrugada de materiales bidimensionales [3].	5
1.4. Variación de la energía total de las estructuras hexagonales del C, Si, Ge, BN y GaAs con respecto al parámetro de red [3].	6
1.5. Estructura de bandas electrónicas del grafeno, siliceno y germaneno [3].	8
1.6. Curva de dispersión de fonones y densidad de estados fonónicos en el siliceno [4].	9
2.1. Monocapa de siliceno con sub-redes A y B del siliceno y ΔZ	12
3.1. Energías permitidas en función del parámetro de red.	17
3.2. Representación esquemática de la solución iterativa usada en la Aproximación de Hartree.	21
4.1. Curvas de dispersión de fonones y densidad de estados fonónicos del siliceno sin corrugación.	37
4.2. Densidad de estados fonónicos del siliceno sin corrugación.	37
4.3. Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos del siliceno sin corrugación.	38
4.4. Densidad de estados electrónicos del siliceno sin corrugación.	38
4.5. Curvas de dispersión de fonones de monocapas de siliceno con (a). Corruga- ción de 0.3 \AA , (b). Corruga- ción de 0.43 \AA (c). Corruga- ción de 0.5 \AA	41

ÍNDICE DE FIGURAS

4.6. Densidad de estados fonónicos del siliceno con (a). Corrugación de 0.3 Å, (b). Corrugación de 0.43 Å y (c). Corrugación de 0.5 Å	43
4.7. Estructura de bandas electrónicas del siliceno con (a). Corrugación de 0.3 Å, (b). Corrugación de 0.43 Å y (c). Corrugación de 0.5 Å	45
4.8. Densidad de estados electrónicos del siliceno (a). Corrugación de 0.3 Å, (b). Corrugación de 0.43 Å y (c). Corrugación de 0.5 Å	48

Resumen

El silicio ha sido usado como un material industrial desde el último siglo, es la base de diversos dispositivos, cubriendo un amplio rango de aplicaciones tecnológicas. El siliceno es un alótropo bidimensional del silicio con propiedades muy interesantes, presentando interacción espín-órbita. En este trabajo se estudian principalmente las propiedades electrónicas y fonónicas del siliceno, plano y corrugado, haciendo uso de métodos computacionales basados en la Teoría del Funcional de Densidad, mediante la Aproximación de Densidad Local. Con este fin, se hará uso de la suite de códigos QUANTUM ESPRESSO para calcular la densidad de estados, la estructura de bandas electrónica y las curvas de dispersión fonónica. Los resultados muestran un gap de 1.48 meV para la estructura con 0.43 Å de corrugación y la aparición de un gap fonónico en la estructura con 0.5 Å de corrugación.

Palabras claves: Densidad de estados, estructura de bandas, Teoría del Funcional de Densidad, Siliceno, Zona de Brillouin

Abstract

Silicon has been used as an industrial material since last century, it is a base material for different devices, covering a wide range of technological applications. Silicene is a silicon's two-dimensional allotrope which exhibits interesting properties, showing spin-orbit coupling. In this work, plane and buckled silicene's electronic and vibrational properties are studied using computational methods based on Density Functional Theory by Local Density Approximation. It will be used the QUANTUM ESPRESSO codes suite to perform density of states, electronic band structure and phonon dispersion curves. Results show a gap of 1.48 meV for the buckled structure of 0.43 Å and the appearing of a phonon gap at the structure with 0.5 Å of buckle.

Keywords: Density of states, band structure, Density Functional Theory.

Introducción

En este capítulo se presenta una revisión de la literatura sobre el siliceno, se describe la importancia y justificación de estudiar la influencia de la corrugación del siliceno en las propiedades electrónicas y vibracionales. Finalmente se describe el objetivo central del trabajo.

1.1. Antecedentes

El grafeno es un material bidimensional, el cual ha generado mucha atracción últimamente debido a sus propiedades electrónicas y mecánicas únicas [5]. Por ejemplo, la alta movilidad de los portadores de carga hace del grafeno un material ideal para dispositivos electrónicos de nueva generación, sin embargo, la banda prohibida de 0 eV genera algunos problemas para las aplicaciones electrónicas. La solución para la apertura de la banda prohibida en el grafeno puede lograrse mediante la funcionalización, es decir, la incorporación de diferentes elementos [6], la deformación de la estructura para formar nano cintas y la generación de defectos, entre otros. Muchas de las estructuras mencionadas anteriormente no son fácil de obtener. En este sentido, el uso de otros elementos con estructura bidimensional similar al grafeno resulta de gran importancia [7].

En 1994, mediante cálculos ab initio se predijo que el siliceno podía existir [8]. El siliceno [9] es una monocapa de átomos de silicio, análoga al grafeno [10]. Los primeros trabajos sobre el siliceno tanto teóricos [11, 12] como experimentales [10], permanecieron sin mucha notoriedad hasta que se reportó que nanocintas de siliceno habían sido sintetizadas sobre sustratos de plata [13]. Desde entonces, se han sintetizado hojas de siliceno principalmente sobre Ag(111) desde el 2012 [14, 15]; las cuales fueron realizadas bajo condiciones de ultra alto vacío mediante la evaporación de una

oblea de silicio y deposición lenta sobre un substrato a 220 – 260 °C. El interés en siliceno es exactamente el mismo que para el grafeno, ya que son materiales bidimensionales y poseen un cono de Dirac [9]. Una posible ventaja es su aplicación en la electrónica, donde tiene una compatibilidad natural con la actual tecnología del silicio. De hecho, en 2015 se logró fabricar un transistor de efecto de campo a base de siliceno [16].

El siliceno se presenta como uno de los materiales bidimensionales más prometedores. Su estructura de monocapa es un semimetal no magnético con bandas que se cruzan linealmente. Adicionalmente, se reportó que el siliceno posee características como el efecto Hall cuántico de espín, una banda prohibida modificable mecánicamente y una interacción espín-órbita. El siliceno tiene una alta movilidad electrónica [3] y puede ser fácilmente integrado con la tecnología industrial a base de silicio. En los últimos años, el siliceno ha sido objeto de muchos estudios teóricos y experimentales, por ejemplo, se han producido experimentalmente nano cintas y hojas de siliceno[17].

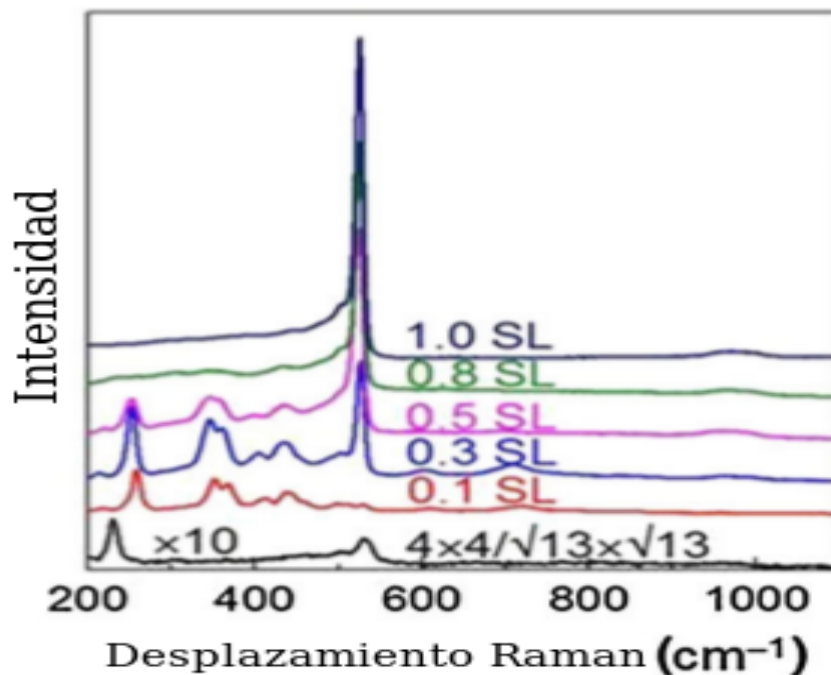


Figura 1.1: Espectro Raman de películas de siliceno con diferentes espesores exhibiendo el pico E_{2g} en 520 cm^{-1} [1].

Por otro lado, la espectroscopía Raman se usa ampliamente para la caracterización estructural, acoplamiento electrón-fonón y la investigación en la dinámica de fonones en sistemas fermióni-

cos de Dirac. En el siliceno, el modo fonónico óptico E_{2g} en el punto Γ de la zona de Brillouin (BZ), corresponde al desplazamiento relativo de los átomos de silicio de vecinos no equivalentes, es de particular interés que cualquier perturbación debida a esta estructura corrugada inducirá efectivamente transiciones electrónicas por el punto de Dirac, es decir, los fonones E_{2g} se acoplan con excitaciones de baja energía. Las propiedades vibracionales del siliceno fueron primeramente estudiadas usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), mediante la consideración de la pequeña corrugación del siliceno y energía favorable, el espectro Raman sin resonancia del siliceno libre presenta un pico principal E_{2g} localizado alrededor de los 570 cm^{-1} . Los resultados mostraron que combinando cálculos de DFT y espectros Raman de múltiples súper estructuras de siliceno exhibían que el pico E_{2g} se localiza alrededor de 520 cm^{-1} , como se muestra en la Fig 1.1, valor mucho más pequeño que el valor simulado del siliceno libre. Posteriormente se investigó el espectro Raman dependiendo de la energía de excitación para probar el comportamiento de la resonancia. Los resultados de esta investigación indican que la monocapa de siliceno es multi-híbrida por estructuras sp^2 y sp^3 . Sin embargo, la oxidación no pudo ser excluida de estas medidas *in situ*. A los picos próximos al pico E_{2g} con números de onda entre 450 cm^{-1} y 510 cm^{-1} , se les adjudican los modos vibracionales inducidos por la corrugación, y están de hecho asociados con los enlaces Si-O debido a la hibridación sp^3 . A causa de la baja energía de absorción del oxígeno en la superficie de silicio, la monocapa de siliceno es extremadamente sensible al oxígeno [1].

Debido a que la estructura del siliceno, puede ser modificable mecánicamente [3], conocer la influencia de la corrugación del siliceno en propiedades electrónicas y fonónicas puede ser muy importante para predecir posibles aplicaciones.

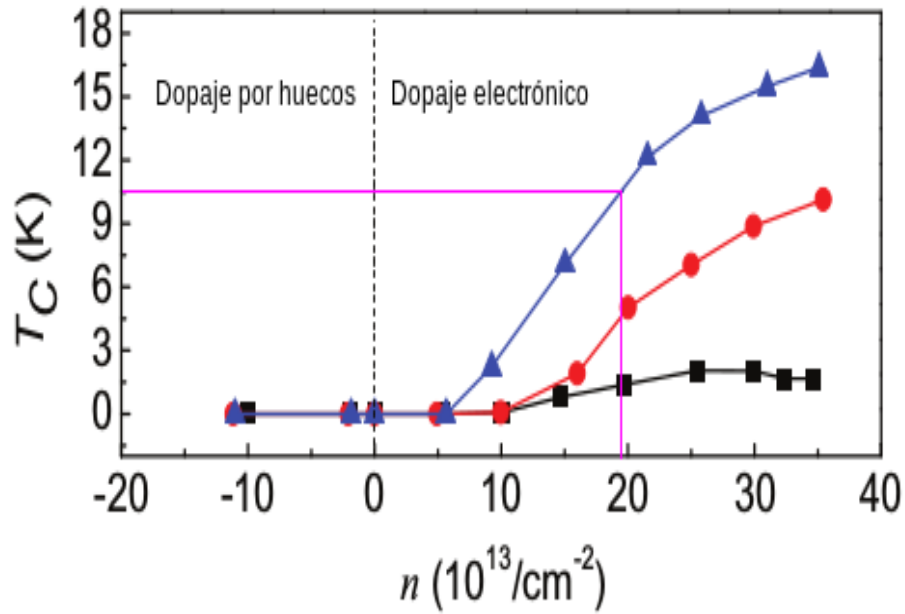


Figura 1.2: Temperatura crítica bajo diferentes tensiones de tipo biaxial, línea negra 0 % de tensión, línea roja 3 % de tensión y azul 5 % de tensión. [18].

Recientemente, se predijo que el siliceno es un superconductor electrón-fonón bidimensional con un esfuerzo tensil biaxial, cuya temperatura crítica es de aproximadamente 10 K, como se muestra en la Fig. 1.2. Este relativamente alto valor de la temperatura crítica resulta de la fuerte interacción entre los modos fonónicos acústicos normales al plano del siliceno y el incremento de los estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi [2, 18]. Teóricamente, el siliceno ha sido profundamente investigado y se han reportado propiedades similares con el grafeno, tales como: dispersión electrónica en el punto K , propiedades vibracionales, etc. Sin embargo, debido a la muy diferente capacidad de los enlaces π entre los átomos de carbono y silicio, los átomos de silicio tienden a usar sus tres orbitales p , lo que resulta en una mayor hibridación sp^3 . Por esta razón la forma estable del siliceno no es plana, como en el grafeno, sino que muestra una corrugación con hibridación parcial sp^3 de átomos de silicio. Conocer las estructuras fonónicas y electrónicas del siliceno es muy importante para predecir posibles aplicaciones [19].

1.1.1. Estructura del siliceno

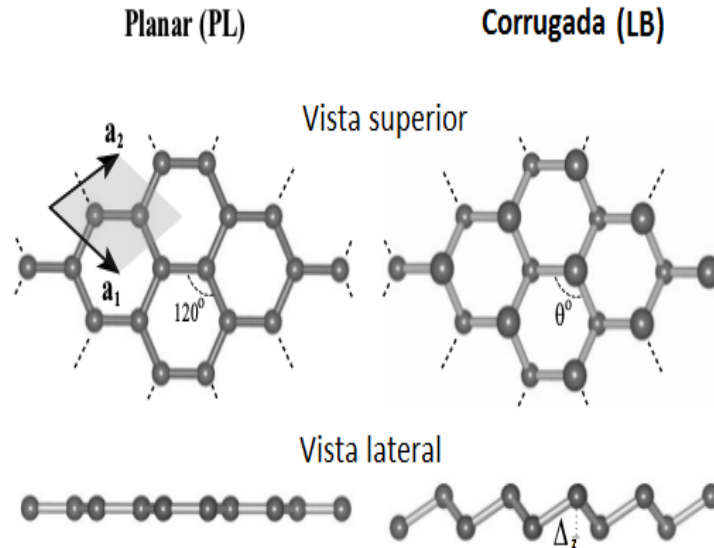


Figura 1.3: Estructura hexagonal planar y corrugada de materiales bidimensionales [3].

Numerosos estudios teóricos, la mayoría basados en cálculos de primeros principios, de las propiedades estructurales han sido publicados. Los cálculos de primeros principios se basan invariablemente en la DFT, donde se usa la Aproximación de Densidad Local (LDA) o del Gradiente Generalizado (GGA) como potencial de correlación de intercambio.

En el cálculo de la DFT, se asume una geometría inicial y se mueven los átomos con el fin de minimizar la energía total del sistema preservando la simetría de la red. Takeda y Shiraishi [11] llevaron a cabo este proceso para una capa de siliceno, dada la ya conocida existencia del grafito, asumieron una red hexagonal para el silicio, variaron el parámetro de red y la posición del átomo base dentro de la celda unitaria preservando la simetría tridimensional. Se dieron cuenta de que el siliceno no forma los enlaces sp^2 , dejaron el átomo base por fuera del plano y encontraron lo que llamaron la estructura corrugada, la cual tiene una menor energía total que la estructura plana, y un mínimo local aproximado a un parámetro de red de 3.85 Å. Un estudio más reciente, mediante la aproximación del gradiente generalizado, encontró una energía mínima de 30 meV/átomo y una energía de enlace de 4,9 eV/átomo, la cual es más baja que la de la estructura de silicio en bulto (estructura tipo diamante) de 0,6 eV/átomo [20]. Takeda y Shiraishi señalan que la estructura corrugada es coherente puesto que es similar al plano (111) del silicio cúbico en bulto.

Dos maneras de explicar la estructura corrugada en el siliceno en lugar de una estructura plana, tipo grafeno, es mediante el debilitamiento de los enlaces doble π debido a una mayor separación de los átomos de silicio, y mediante el pseudo efecto Jahn-Teller con acomplamiento del estado base electrónico al siguiente por medio de un modo vibracional [21].

Desde entonces todos los cálculos de la DFT han reproducido parámetros estructurales similares. Se encontró que la altura del plano de dos átomos de silicio, corrugación, es aproximadamente de 0.53 Å, según Ding y Ni [22]; pero, Cahangirov *et al.* [3] encontraron que es de 0.44 Å (estructura de baja corrugación). En el silicio en bulto, la altura sobre el plano de un átomo de silicio es de 0.78 Å desde el plano (111). El enlace en el siliceno puede ser visto como proporciones de sp^2 y sp^3 . Adicionalmente, La longitud de enlace del grafeno es mucho mayor en comparación con la del siliceno debido al mayor tamaño del átomo de silicio.

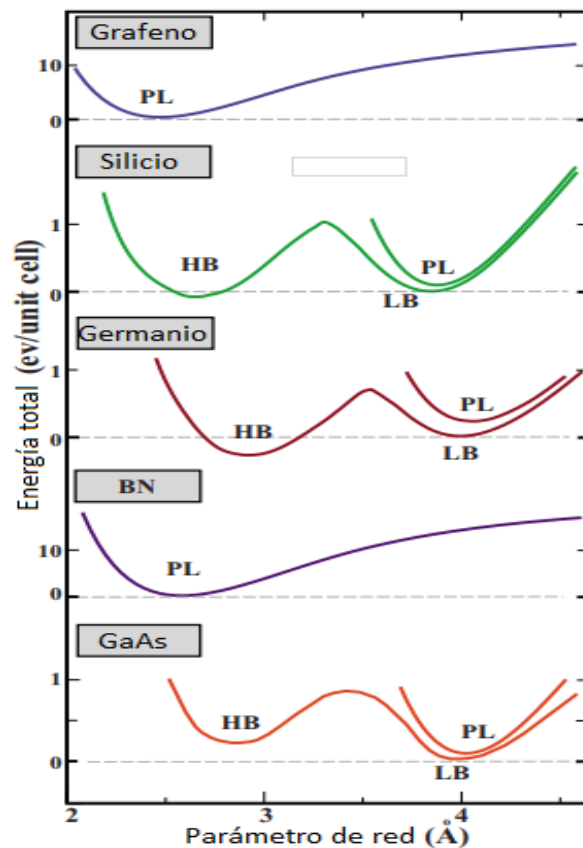


Figura 1.4: Variación de la energía total de las estructuras hexagonales del C, Si, Ge, BN y GaAs con respecto al parámetro de red [3].

El hecho de que la estructura con corrugación de 0.44 Å sea un mínimo local en la energía

total no garantiza la estabilidad. De hecho, Cahangirov *et al.* [3] encontraron que el siliceno tiene otro mínimo local con una mayor energía de enlace a una mayor corrugación, 2 Å (conocida como estructura de alta corrugación), como se muestra en la Fig. 1.4. No obstante, la variedad de experimentos mostraron que la estructura de baja corrugación es la más estable, puesto que la estructura con alta corrugación desarrolla amontonamiento en su optimización estructural, el espectro de fonones de la estructura de baja corrugación no presenta modos con frecuencias imaginarias y la baja corrugación se preserva durante la dinámica molecular de cálculos *ab initio* con temperaturas tan altas como 1000 K [20].

Yin y Cohen [23] estudiaron una forma de silicio tipo grafito, g-Si, con capas de silicio planas y encontraron que son metaestables comparadas con la estructura tipo diamante, basándose en ideas previas, ellos sugirieron que a una presión de 69 Kbar podría darse una estructura estable de silicio tipo grafito. Por otro lado, Wang *et al.* [24] estaban interesados en la naturaleza del enlace, pronosticaron que el enlace entre capas debería ser más fuerte que el enlace de tipo Van der Waals.

1.1.2. Propiedades electrónicas del siliceno

La red del siliceno es hexagonal lo que genera una red hexagonal en la zona de Brillouin. La única característica de la estructura de bandas de el siliceno y el grafeno (en ausencia de la interacción espín-órbita) es la presencia de las bandas de valencia y conducción con dispersiones lineales, los llamados conos de Dirac, que se cruzan en la energía de Fermi y punto K de alta simetría de la primera zona de Brillouin, como se muestra en la Fig. 1.5. Los conos de Dirac forman valles en la zona de Brillouin y dos bandas degeneradas en el punto dado originadas de las sub-redes A y B de la estructura del siliceno.

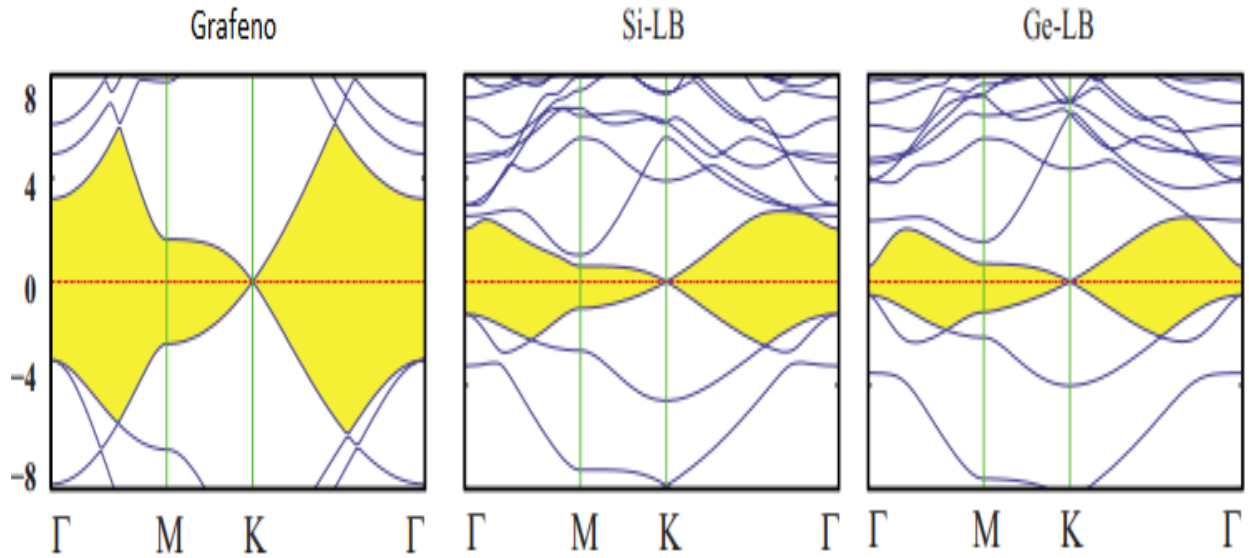


Figura 1.5: Estructura de bandas electrónicas del grafeno, siliceno y germaneno [3].

La estructura de bandas del siliceno plano y corrugado han sido estudiada ampliamente [9, 12, 3, 25], igualmente Lebégue y Erickson [23] compararon el siliceno y el Ge plano. Tanto la forma planar como la corrugada del siliceno han presentado propiedades electrónicas muy similares al grafeno [9, 12], ambos presentan un *gap* de cero en el punto K . Por otro lado, incluir el acoplamiento de espín-órbita en el siliceno abriría un pequeño *gap* de aproximadamente 1,55 meV, por consiguiente, podría ser mejor que el grafeno desplegando el efecto Hall cuántico de espín (QSHE) [26].

1.1.3. Fonones en el siliceno

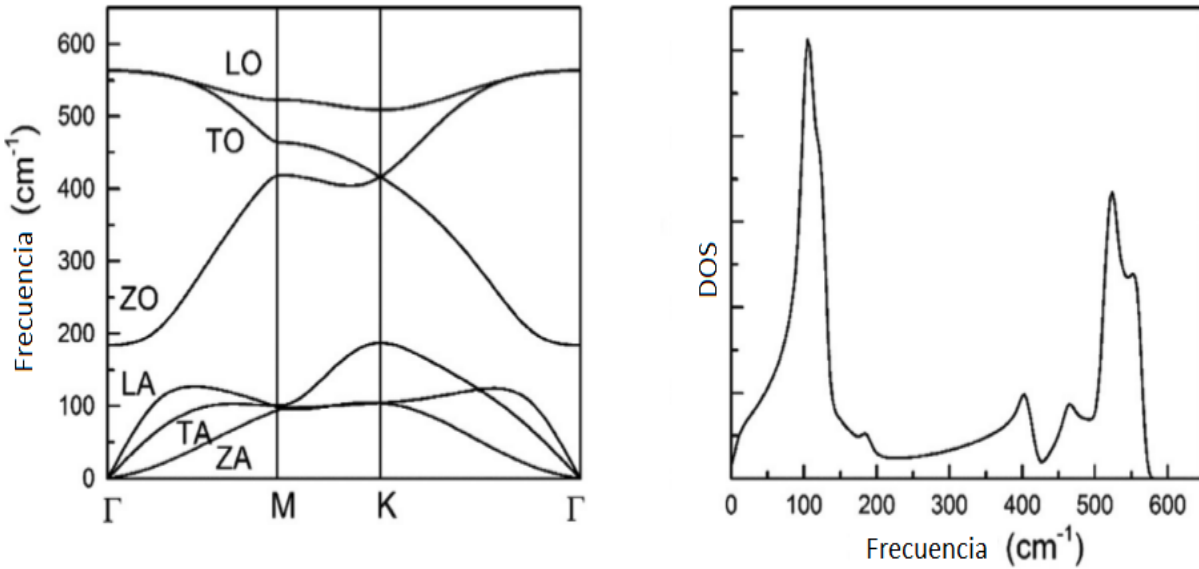


Figura 1.6: Curva de dispersión de fonones y densidad de estados fonónicos en el siliceno [4].

Varios trabajos han incluido el cálculo de modos fonónicos con el fin de establecer la estabilidad de las estructuras obtenidas mediante la minimización de la energía [3, 4, 27]. Los modos de vibración más altos para el siliceno se encuentran en 550 y 545 cm^{-1} [4], como se apreciaba en la Fig. 1.6.

El siliceno tiene un modo de flexión, tal como el grafeno, sin embargo, debido a la reducción de la simetría a causa de la corrugación, este modo para el siliceno tiene tanto componente en z como en el plano xy [28].

Dzade *et al.* [27] reportaron una significativa violación de la regla de suma acústica cuando se usa la Teoría de Perturbación del Funcional de la Densidad dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Ellos reportaron resultados usando el método de *frozen phonon*, encontrando que los modos de flexión tienen energía mucho más baja que los del grafeno, concluyeron que el siliceno presenta una mayor posibilidad de formar una estructura ondulada.

Kaloni *et al.* [4] estudiaron el espectro fonónico bajo deformación por tensión biaxial. Todos los modos se suavizan conforme incrementa la deformación debido al debilitamiento de los enlaces Si-Si. Ellos obtuvieron modos de frecuencia negativa para deformaciones mayores del 17%.

Conocer la influencia de la corrugación de una monocapa de siliceno en propiedades como la

densidad de estados, la estructura de bandas electrónicas y en las curvas de dispersión fonónica, permitirán comparar la variación de estas propiedades de manera teórica, y adicionalmente conocer la función de la densidad de estados vibracionales del siliceno resulta de gran importancia para obtener propiedades termodinámicas como el calor específico, la conductividad térmica, entre otras.

El objetivo central de la tesis es estudiar mediante cálculos de primeros principios el siliceno considerando ambos casos, el plano y el corrugado, para encontrar las densidades de estados electrónica y fonónica, la estructura de bandas electrónica y las curvas de dispersión fonónica.

1.2. Sipnosis de la tesis

En el segundo capítulo se describe el método computacional usado para el cálculo de las estructuras del siliceno, plana y corrugadas, tipo de pseudopotencial usado y parámetros del cálculo.

En el tercer capítulo se muestra los fundamentos teóricos necesarios para comprender el trasfondo teórico del cálculo de las estructuras de bandas electrónica y fonónica mediante la Teoría del Funcional de la Densidad.

En el cuarto capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos al analizar los cuatro casos de corrugación descritos en el siliceno.

Finalmente, se muestran las respectivas conclusiones del trabajo.

Método computacional

En este capítulo se describe el método computacional, tipo de pseudopotencial y parámetros usados para la optimización de la estructura del siliceno. los cálculos de la estructura electrónica y fonónica del siliceno se llevaron a cabo mediante la suite de códigos QUANTUM ESPRESSO [29], basada en la DFT.

2.1. Parámetros del cálculo

Los resultados se obtiene haciendo uso de un pseudopotencial *full relativistic* con acoplamiento espín-órbita (Si.rel-pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF), tipo *Projector Augmented-Wave* (PAW) [30, 31] que considera la energía de correlación mediante la LDA. Se realizó inicialmente una monocapa de siliceno con distancia entre capas de 20 Å (con el fin de evitar la interacción entre capas), parámetro de red de 3.82 Å y corrugación (ΔZ) de 0.44 Å. La densidad de la malla de puntos K en la celda unitaria fue de $12 \times 12 \times 1$. Se ajustó la energía cinética de corte de la ondas planas en 80 Ry. Se llevó a cabo el proceso de optimización de la estructura, usando una convergencia en energía total de 1×10^{-8} eV por átomo, posteriormente se realizó el cálculo de relajación de la estructura usando un *threshold* de convergencia de 1×10^{-8} eV/Å por átomo.

Después de optimizar la estructura de siliceno se obtuvo un parámetro de red de 3.86 Å, una corrugación de 0.43 Å y una distancia entre capas de 20 Å. Con esta optimización se fijó el parámetro de red de 3.86 Å y la distancia entre capas de 20 Å. Se realizaron cuatro monocapas variando la ΔZ en 0.00 Å, 0.30 Å, 0.43 Å y 0.50 Å, con el fin de estudiar la influencia de la corrugación en

las propiedades electrónicas y fónicas del siliceno. La siguiente figura muestra la estructura de una monocapa de siliceno.

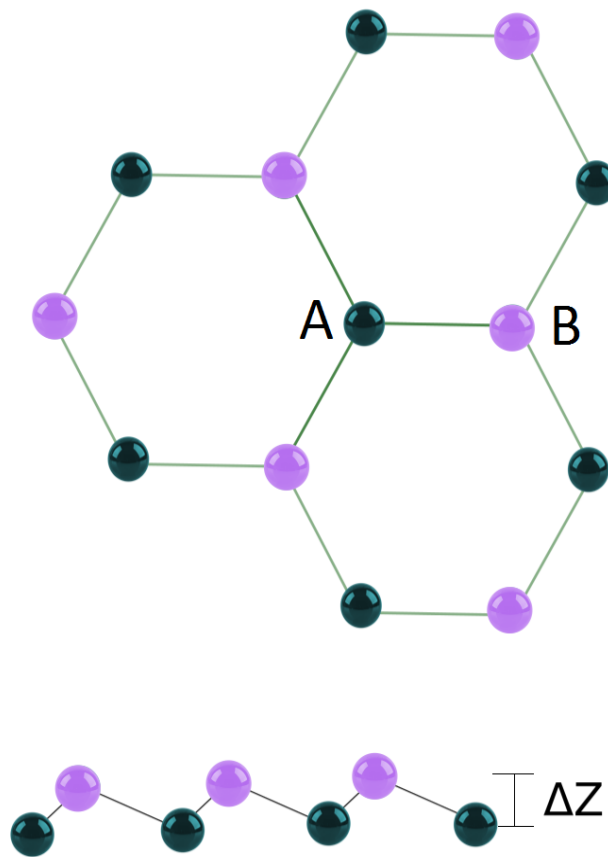


Figura 2.1: Monocapa de siliceno con sub-redes A y B del siliceno y ΔZ .

Finalmente, se realizó el cálculo autoconsistente y se encontró, la densidad de estados, las bandas electrónicas y las curvas de dispersión de fonones para las cuatro monocapas.

Fundamentos teóricos

En este capítulo se presenta el fundamento teórico necesario para comprender el trasfondo científico para la interpretación de las propiedades electrónicas y fonónicas del siliceno. Explicando principalmente la DFT, teoría de bandas y aproximaciones pertinentes.

3.1. Ecuación de Schrödinger

La mecánica cuántica se concentra en los estados y observables de un sistema en el espacio de Hilbert abstracto. En la función de onda de Schrödinger, se emplea un espacio de Hilbert continuo, un espacio de funciones. Entonces se elige la representación específica, de momentum o coordenada, en el cual se consideran los resultados de las mediciones de posición o momentum de una partícula puntual. La función de onda está asociada a un sistema físico y una interpretación probabilística, la ecuación de Schrödinger del movimiento, los paquetes de onda, y también las soluciones de la ecuación de onda para diferentes sistemas simples [32]. En 1926 Schrödinger propuso una ecuación de ondas, esta ecuación no se puede derivar de ningún otro principio ya que constituye una ley fundamental de la naturaleza, su veracidad puede ser probada solamente por una correcta interpretación del fenómeno observado. En la teoría de electrodinámica clásica, se tiene que las ecuaciones de Maxwell de los campos eléctrico y magnético en el vacío es una solución de la ecuación de onda [33]

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \quad (3.1)$$

donde el Laplaciano se define como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (3.2)$$

se intentará crear una ecuación análoga para las ondas de materia de Broglie. Consideremos un caso general del movimiento de una onda propagándose en la dirección x . En un instante de tiempo, la forma de una onda podría ser representada por una función periódica

$$\psi(x) = f\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right), \quad (3.3)$$

donde $f(\theta)$ puede ser una función sinusoidal como: $\sin \theta$, $\cos \theta$, $e^{i\theta}$, $e^{-i\theta}$ o alguna combinación lineal de estas funciones. La forma más práctica es la exponencial compleja, la cual se relaciona con el $\sin \theta$ y $\cos \theta$ mediante la fórmula de Euler

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta. \quad (3.4)$$

Las derivadas de exponenciales son más simples que las de senos o cosenos, cada una de las funciones anteriores son periódicas, con su valor repitiéndose cuando el argumento incrementa 2π . Esto sucede cuando x incrementa por una longitud de onda λ . En un punto fijo en el espacio, la dependencia temporal de la onda tiene una estructura análoga

$$T(t) = f(2\pi x \nu t), \quad (3.5)$$

donde ν indica el número de ciclos de la onda por unidad de tiempo [33]. Teniendo en cuenta la dependencia en x como en t , consideremos una función de onda de la forma:

$$\psi(x, t) = e^{[2\pi i(\frac{x}{\lambda} - \nu t)]} \quad (3.6)$$

la cual representa las ondas viajando de izquierda a derecha. Ahora haremos uso de las formulaciones de Planck y de Broglie para ν y λ , obtenemos:

$$\psi(x, t) = e^{[i(\frac{Px - Et}{\hbar})]}. \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) representa la naturaleza ondulatoria de una partícula con energía E y momentum P . Al derivarla temporalmente obtenemos:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(\frac{-iE}{\hbar}\right)e^{[i(Px-Et)/\hbar]}, \quad (3.8)$$

de donde

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi. \quad (3.9)$$

Análogamente, derivando respecto a x

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} = P\psi, \quad (3.10)$$

y

$$-\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = P^2\psi. \quad (3.11)$$

La energía y el momentum para una partícula libre no relativista se relacionan mediante:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{P^2}{2m}, \quad (3.12)$$

esto sugiere que $\psi(x, t)$ satisfaga la ecuación diferencial parcial

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, \quad (3.13)$$

para una partícula con una energía potencial $V(x)$, la forma análoga de la Ec. (3.12) es:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{P^2}{2m} + V(x). \quad (3.14)$$

Se postula entonces que la ecuación para las ondas de materia es

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi, \quad (3.15)$$

y para ondas en tres dimensiones, la generalización es:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}, t). \quad (3.16)$$

Aquí, la energía potencial y la función de onda depende de las tres coordenadas espaciales x , y , z , las cuales se escriben brevemente como \vec{r} , obteniendo así la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para la amplitud $\psi(\vec{r}, t)$ de ondas de materia asociadas con la partícula. Su formulación en 1926 representa el punto de partida de la mecánica cuántica moderna.

Para sistemas conservativos, en los cuales la energía es una constante, independiente del tiempo, se separa el factor temporal de la Ec. (3.9) obteniendose

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (3.17)$$

donde $\psi(\vec{r})$ es una función de onda que sólo depende de las coordenadas espaciales, reemplazando la Ec. (3.17) en (3.16) y cancelando los factores exponenciales se obtiene la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (3.18)$$

La mayoría de las aplicaciones de la mecánica cuántica están basadas en la Ec. (3.18) [33].

3.2. Teoría de bandas

La teoría de bandas de los sólidos asume un potencial periódico diferente al de la teoría de Sommerfield la cual asume un potencial constante. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico son ondas planas moduladas mediante una función periódica. Las llamadas funciones de Bloch. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico

rectangular (modelo de Kronig-Penney) conduce a valores de energía que dependen del vector de propagación. El espectro de energía del electrón ahora consiste en niveles de bandas de energía. La distancia entre la bandas de valencia y conducción se le denomina *gap* prohibido. Este *gap* es de gran importancia. Un *gap* grande da lugar a un aislante mientras uno pequeño indica un semiconductor. Se analiza la dinámica de los electrones. En la teoría de bandas se discuten los conceptos de zona de Brillouin, masa efectiva, huecos, calor específico electrónico, y efecto Hall. Otros modelos como el de Wigner-Seitz y *tight binding* también son relevantes [34].

3.2.1. Origen de las bandas

Si se considera un sólo átomo de hidrógeno, A , junto con su función de onda asociada ψ_A . Los niveles de energía de tal átomo aislado son discretos. Si se consideran dos átomos de hidrógeno, A y B , separados por una distancia grande junto con sus funciones de onda ψ_A y ψ_B y no hay traslape de estas funciones de onda, los niveles de energía de estos dos átomos son exactamente los mismos que para el caso de un sólo átomo aislado, con la diferencia de que cada nivel está ahora doblemente degenerado [35]. Si se extiende este proceso a n átomos de hidrógeno bien separados, el diagrama de niveles de energía será el mismo, pero cada nivel estará n veces degenerado.

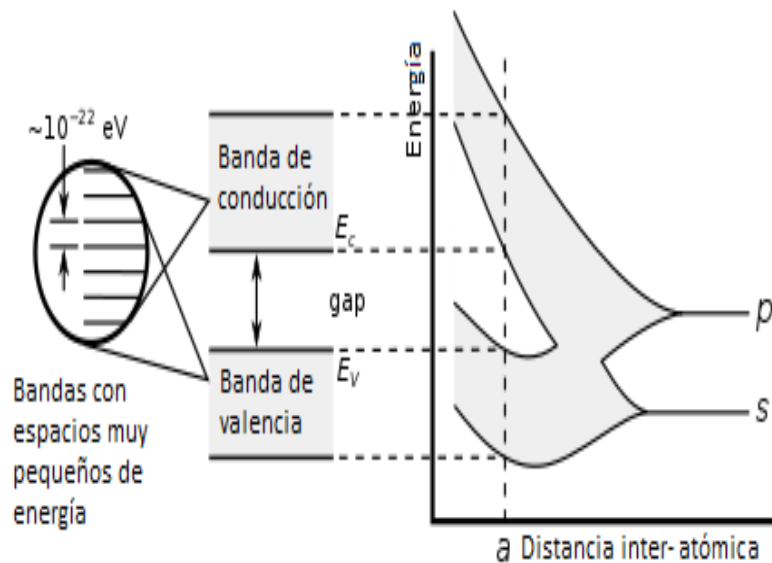


Figura 3.1: Energías permitidas en función del parámetro de red.

Si los átomos A y B están más cerca de tal forma que sus funciones de onda se traslapen, entonces cada átomo perturba al otro. Esto resulta en un sistema de dos átomos que tienen dos funciones

de onda $\psi_1 = (\psi_A + \psi_B)$ y $\psi_2 = (\psi_A - \psi_B)$. Si n átomos forman un arreglo, cada nivel de energía n veces degenerado se partirá en n componentes. Si n es muy grande, la diferencia de energía entre los subniveles es demasiado pequeña de tal forma que la partición no se puede resolver. Con varios átomos interactuando se forman las así llamadas bandas permitidas. El intervalo de energía entre dos bandas permitidas consecutivas se le denomina banda prohibida, como se muestra en la Fig. 3.1.

Finalmente, se debe considerar la dependencia de la partición de los niveles y el ancho de banda sobre el grado de entrecruzamiento de las funciones de onda atómicas. Se debe tratar el parámetro de red del cristal como una medida del grado de entrecruzamiento; a menor parámetro de red mayor entrecruzamiento y vice versa [36].

3.2.2. Teorema de Bloch

El conocido teorema de Bloch forma las bases de la teoría de sólidos [37]. Considerando la siguiente Ec. (3.19)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + f(x)\psi(x) = 0, \quad (3.19)$$

donde $f(x)$ es una función periódica, en matemáticas conocida como ecuación de Floquet. Entonces su solución es de la forma

$$\psi_K(x) = e^{iKx}U_K(x), \quad (3.20)$$

donde la función $U_K(x)$ es periódica y tiene la misma periodicidad de $f(x)$. La Ec. (3.20) es enunciado del teorema de Floquet.

Ahora, si se considera un electrón en un potencial unidimensional $V(x)$, entonces la ecuación de Schrödinger es [37]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0, \quad (3.21)$$

donde E es la energía total del electrón. El potencial $V(x)$ tiene periodicidad, a , la misma periodicidad de la red unidimensional en donde el electrón está situado, la Ec. (3.21) es similar a la Ec. (3.19). Independientemente a Floquet, Bloch [38] propuso que la Ec. (3.21) tiene soluciones de la forma

$$\psi_K(x) = e^{iKx}U_K(x), \quad (3.22)$$

donde la función $U_K(x)$ es periódica. Si la solución se formula en tres dimensiones, la solución será

$$\psi_K(r) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}U_K(r). \quad (3.23)$$

Aquí, \vec{K} es el vector de propagación con magnitud K . Se podría describir las soluciones unidimensional y tridimensional, Ec. (3.22) y (3.23), como ondas planas moduladas por una función periódica, son denominadas funciones de Bloch. Se debe considerar las siguiente propiedad de las funciones de Bloch:

Considerando la función de Bloch en $(x + a)$. Entonces

$$\psi_K(x + a) = e^{iK(x+a)}U_K(x + a). \quad (3.24)$$

Ya que U_K tiene un período, a ,

$$U_K(x + a) = U_K(x). \quad (3.25)$$

Sustituyendo la Ec. (3.25) en (3.24) se obtiene

$$\psi_K(x + a) = e^{iKa}[e^{iKx}U_K(x)] = e^{iKa}\psi(x). \quad (3.26)$$

Por consecuente,

$$\psi_K(x + a) = \lambda\psi(x), \quad (3.27)$$

con

$$\lambda = e^{\pm iKa}. \quad (3.28)$$

Lo cual es una propiedad importante de las funciones de Bloch. de hecho, cualquier función que satisfaga las Ec. (3.27) y (3.28) se puede considerar como una función de Bloch [36, 37].

3.3. Aproximación de Hartree

La aproximación más simple de asumir una forma específica para la función de onda de muchos cuerpos si los electrones fueran partículas que no interactúan sería:

$$\Psi^H(\{\vec{r}_i\}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_N(\vec{r}_N), \quad (3.29)$$

con el índice i corriendo sobre todos los electrones. Las funciones de onda $\phi_i(\vec{r}_i)$ son estados que los electrones ocuparían si esta fuera una aproximación realista. Estos son estados de una sola partícula, normalizados a la unidad, conocidos como la aproximación de Hartree. Con esta aproximación, la energía total del sistema se convierte en:

$$E^H = \langle \Psi^H | \mathcal{H} | \Psi^H \rangle = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) \right| \phi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle. \quad (3.30)$$

Usando un argumento variacional, se obtiene de la Ec. (3.30) las ecuaciones de Hartree,

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion} + e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \phi_j \right\rangle \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.31)$$

donde las constantes ϵ_i son los multiplicadores de Lagrange introducidos para tener en cuenta la normalización de los estados de una partícula ϕ_i . Cada orbital $\phi_i(\vec{r}_i)$ puede determinarse mediante la solución de la ecuación de Schrödinger correspondiente, si todos los orbitales $\phi_j(\vec{r}_j, j \neq i)$ fueran conocidos. En principio, es el problema de autoconsistencia, el hecho de que la ecuación para un ϕ_i dependa de todos los otros ϕ_j 's, puede ser resuelto iterativamente. En primer lugar, se asume un conjunto de ϕ_i 's para construir el hamiltoniano de una sola partícula, el cual permite resolver las ecuaciones para cada nuevo ϕ_i ; luego se compara los ϕ_i 's resultantes con los originales, los originales son modificados para parecerse más a los nuevos ϕ_i 's. Se continua el ciclo hasta que los ϕ_i 's de entrada y salida sean parecidos y sólo difieran por una tolerancia δ_{tol} . La comparación de las funciones de onda se hace mediante las densidades, usando la teoría del funcional de densidad. El proceso se muestra en la siguiente figura.

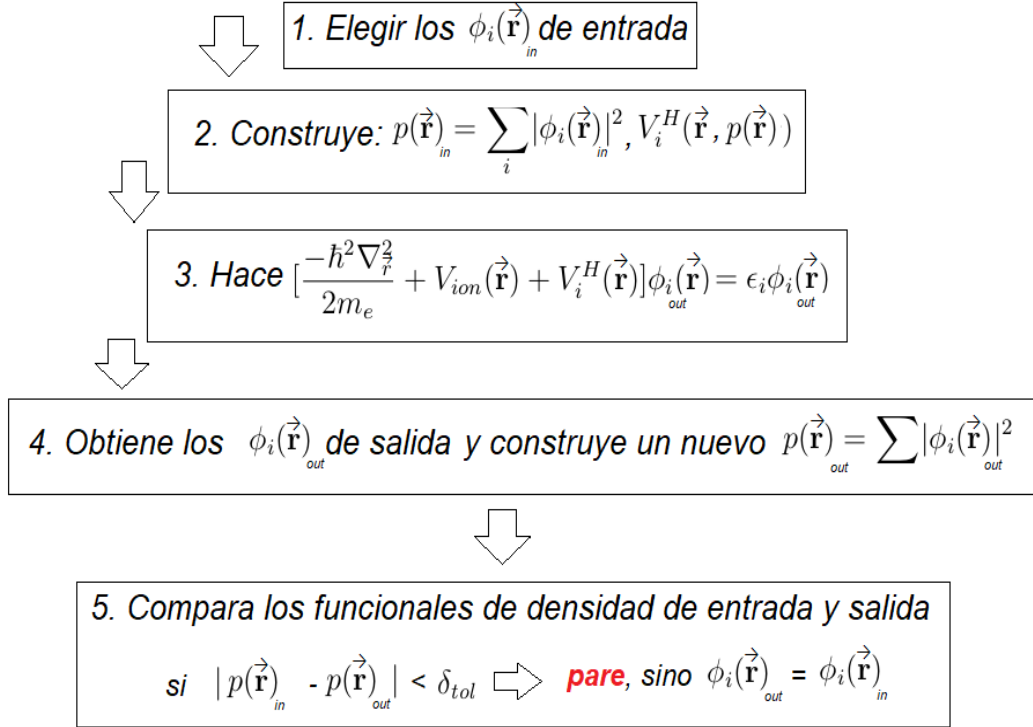


Figura 3.2: Representación esquemática de la solución iterativa usada en la Aproximación de Hartree.

El problema más importante ahora es determinar cuan realista es la solución. Haciendo las funciones originales de prueba ϕ 's ortogonales y manteniendo la ortogonalidad en cada ciclo de la iteración de autoconsistencia. Entonces se obtendría un conjunto de orbitales que parecerían partículas individuales, cada $\phi_i(\vec{r})$ experimenta un potencial iónico $V_{ion}(\vec{r})$ y un potencial debido a la presencia de todos los otros electrones, $V_i^H(\vec{r})$ dado por:

$$V_i^H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|r - r'|} | \phi_j \rangle. \quad (3.32)$$

A la Ec. (3.32) se le conoce como el potencial de Hartree e incluye únicamente la repulsión de Coulomb entre los electrones. El potencial es diferente para cada partícula. Esto es una aproximación de campo medio para la interacción electrón-electrón, solamente considerando la carga electrónica, lo cual es una simplificación severa [39].

3.4. Aproximación de Hartree-Fock

En la aproximación de Hartree-Fock se intenta incorporar la naturaleza fermiónica de los electrones en una función de onda $\Psi(\{\vec{r}_i\})$ para muchos cuerpos. Para este fin se elige una función de onda que sea una versión antisimétrica de la función de onda de Hartree, es decir, si el signo cambia cuando las coordenadas de dos electrones se intercambian. Lo anterior se le conoce como la aproximación de Hartree-Fock. Por simplicidad se ignora el espín de los electrones y se enfoca solamente en los grados de libertad espaciales, lo cual no implica una seria restricción; de hecho, es una manera para incluir los grados de libertad del espín explícitamente, mediante la consideración de los espines *up* y *down* en la posición \mathbf{r} . Combinando las funciones de onda tipo Hartree para formar una función de onda antisimétrica para el sistema, se obtiene el determinante de Slater

$$\Psi^{HF}(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.33)$$

donde N es el número total de electrones. Esto tiene una propiedad deseada, ya que el intercambiar la posición de dos electrones es equivalente a intercambiar las correspondientes columnas en el determinante, lo cual cambia su signo.

La energía total con la función de onda de Hartree-Fock es:

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | \mathcal{H} | \Psi^{HF} \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|r - r'|} | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|r - r'|} | \phi_j \phi_i \rangle, \quad (3.34)$$

y las ecuaciones de Hartree-Fock para una sola partícula, obtenidas mediante el cálculo variacional son:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|r - r'|} | \phi_i \rangle \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.35)$$

La ecuación (3.35) tiene un término extra comparada con la ecuación de Hartree, el último término, el cual se le conoce como el término de intercambio. El término de intercambio describe los efectos de intercambio entre electrones, el cual se pone en la función de onda para muchos cuerpos de Hartree-Fock. Este término tiene un carácter peculiar que no puede ser escrito solamente como $V_i^X(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i)$. En primer lugar se expresa el término de Hartree de una forma diferente, se define las densidades de una sola partícula y total como:

$$p_i(\vec{r}) = |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.36)$$

$$p(\vec{r}) = \sum_i p_i(\vec{r}), \quad (3.37)$$

de esta manera el potencial de Hartree toma la siguiente forma:

$$V_i^H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{p_j(\vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r}' = e^2 \int \frac{p(\vec{r}') - p_i(\vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r}'. \quad (3.38)$$

Ahora se construye la densidad de intercambio para una sola partícula

$$p_i^X(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j \neq i} \frac{\phi_i(\vec{r}')\phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')}{\phi_i(\vec{r})\phi_i^*(\vec{r}')}, \quad (3.39)$$

entonces las ecuaciones de Hartree-Fock para una sola partícula toman la forma de

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) + V_i^X(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.40)$$

con el potencial de intercambio, en analogía con el potencial de Hartree, dado por:

$$V_i^X(\vec{r}) = -e^2 \int \frac{p_i^X(\vec{r}, \vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r}'. \quad (3.41)$$

Los potenciales de Hartree e intercambio producen el potencial para la interacción electrón-electrón en la aproximación de Hartree-Fock:

$$V_i^{HF}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{p(\vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r}' - e^2 \int \frac{p_i(\vec{r}') + p_i^X(\vec{r}, \vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r}', \quad (3.42)$$

el cual puede ser escrito usando la densidad de Hartree-Fock

$$p_i^{HF}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_j \frac{\phi_i(\vec{r}')\phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')}{\phi_i(\vec{r})\phi_i^*(\vec{r}')}, \quad (3.43)$$

como la siguiente expresión para el potencial total de interacción electrón-electrón:

$$V_i^{HF}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{p(\vec{r}') - p_i^{HF}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (3.44)$$

Donde el primer término es el potencial de repulsión de Coulomb de los electrones para todos los estados $\phi_i(\vec{r})$, mientras que el segundo término es el efecto del intercambio fermiónico, y es diferente para cada estado $\phi_i(\vec{r})$ [39].

3.5. Acoplamiento espín-órbita

Supongase una partícula relativista de carga q en presencia de un potencial eléctrico $\Phi(r)$. La ecuación de Dirac independiente del tiempo para la partícula de energía total está descrita por

$$(c\vec{\alpha} \cdot \vec{P} + mc^2\vec{\beta} + q\phi) |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (3.45)$$

aquí c es la velocidad de la luz, m es la masa en reposo de la partícula y $\vec{P} = i\hbar\vec{\nabla}$ es el operador de momento lineal. Los parámetros $\vec{\alpha}$ y $\vec{\beta}$ son matrices de 4×4 y están definidas por:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\beta} = \begin{pmatrix} \vec{1} & 0 \\ 0 & -\vec{1} \end{pmatrix}, \quad (3.46)$$

donde $\vec{1}$ es la matriz identidad de 2×2 y $\vec{\sigma} = (\vec{\sigma}_x, \vec{\sigma}_y, \vec{\sigma}_z)$ es el vector de las matrices de Pauli:

$$\vec{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.47)$$

En la Ec. 3.45. $|\psi\rangle$ es un espinor de Lorentz de cuatro componentes, que lo podemos escribir convenientemente como

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \vec{\chi} \\ \vec{\phi} \end{pmatrix}, \quad (3.48)$$

siendo $\vec{\chi}$ y $\vec{\phi}$ espinores de dos componentes. En la Ec. 3.46 usando e insertando la Ec. 3.48, se puede escribir como:

$$\begin{bmatrix} E - V - mc^2 & -c\vec{\alpha} \cdot \vec{P} \\ -c\vec{\alpha} \cdot \vec{P} & E - V + mc^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{\chi} \\ \vec{\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (3.49)$$

resultando el siguiente par de ecuaciones acopladas:

$$(E - V - mc^2)\vec{\chi} - c\vec{\sigma} \cdot \vec{P}\vec{\phi} = 0, \quad (3.50)$$

$$(E - V + mc^2)\vec{\phi} - c\vec{\sigma} \cdot \vec{P}\vec{\chi} = 0, \quad (3.51)$$

de la Ec. 3.51 encontramos:

$$\vec{\phi} = (E - V + mc^2)^{-1}c\vec{\sigma} \cdot \vec{P}\vec{\chi}, \quad (3.52)$$

que al sustituirla en la Ec. 3.50. se obtiene [40]:

$$(E - V - mc^2)\vec{\chi} = c\vec{\sigma} \cdot \vec{P}\left(\frac{1}{E - V + mc^2}\right)c\vec{\sigma} \cdot \vec{P}, \quad (3.53)$$

si ahora se expande el término de la derecha $(E - V + mc^2)^{-1}$ a primer orden en $(V/c)^2$ y usando la definición $E_s = E - mc^2$ obtenemos

$$\frac{1}{E - V + mc^2} = \frac{1}{2mc^2}\left(1 - \frac{E_s - V}{2mc^2}\right) = \frac{1}{2mc^2} - \frac{E_s - V}{4m^2c^4}. \quad (3.54)$$

Al insertar la Ec. 3.54. en 3.53. se encuentra que:

$$E_s\vec{\chi} = \left[\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{P})^2}{2m} + V - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{P}(E_s - V)\vec{\sigma} \cdot \vec{P}}{4m^2c^4}\right]\vec{\chi}. \quad (3.55)$$

Note que si despreciamos el término de la derecha de la Ec. 3.55, ésta se reduce a la ecuación no relativista de Schrödinger,

$$E_s\vec{\chi} = \left[\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{P})^2}{2m} + V\right]\vec{\chi} = \left[\frac{P^2}{2m} + V\right]\vec{\chi}. \quad (3.56)$$

Por otro lado podemos escribir

$$(E_s - V)\vec{\sigma} \cdot \vec{P}\vec{\chi} = \vec{\sigma} \cdot \vec{P}(E_s - V)\vec{\chi} + \vec{\sigma} \cdot [E_s - V, \vec{P}]\vec{\chi} = (\vec{\sigma} \cdot \vec{P})\frac{P^2}{2m}\vec{\chi} + \vec{\sigma} \cdot [\vec{P}, V]\vec{\chi}. \quad (3.57)$$

Usando la Ec. 3.57 en 3.56 esta última se transforma a

$$E_s \vec{\chi} = \left[\frac{P^2}{2m} + V - \frac{4}{8m^3 c^2} - \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{P})(\vec{\sigma} \cdot [\vec{P}, V])}{4m^2 c^2} \right] \vec{\chi}, \quad (3.58)$$

donde se ha definido el anticonmutador $[\vec{P}, V] = \vec{P}V - V\vec{P}$. Con ayuda de la identidad matricial $(\vec{\sigma} \cdot A)(\vec{\sigma} \cdot B) = A \cdot B + i\vec{\sigma} \cdot A \times B$ no es difícil ver que la Ec. 3.58. se puede escribir como

$$E_s \vec{\chi} = \left[\frac{P^2}{2m} + V - \frac{P^4}{8m^3 c^2} - \frac{\vec{P} \cdot [\vec{P}, V]}{4m^2 c^2} - \frac{i\vec{\sigma} \cdot \vec{P} \times [\vec{P}, V]}{4m^2 c^2} \right] \vec{\chi} = H \vec{\chi}, \quad (3.59)$$

el tercer término de la Ec. 3.59. es la corrección relativista de la energía cinética, el cuarto forma parte del término de Darwin que en conjunto con el último término es conocido como el término de acoplamiento espín-órbita. Este término produce un corrimiento de la energía en el espectro atómico conocido como estructura fina. Por otro lado, el quinto término de la Ec. 3.59. usando $[\vec{P}, V] = i\hbar \vec{\nabla} V$ se reduce a [40]

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{P}). \quad (3.60)$$

La Ec. 3.60. es la forma genérica para el acoplamiento espín-órbita y el origen de su nombre se explica a continuación. Si consideramos que la partícula en cuestión es el electrón ligado del átomo de Hidrógeno, por ejemplo, entonces el potencial que experimenta el electrón debido al núcleo positivo está dado por $\Phi(r) = -\frac{e}{r}$, mientras que su energía potencial estará dada por $V(r) = e\Phi(r) = -\frac{e^2}{r}$, por tanto, del quinto término de la Ec. 3.59.

$$H_{SO} = -\frac{i\vec{\sigma} \cdot \vec{P} \times [\vec{P}, V]}{4m^2 c^2} = -\frac{i\vec{\sigma} \cdot \vec{P} \times [-i\hbar \vec{\nabla}(-\frac{e^2}{r})]}{4m^2 c^2} = -\frac{e^2 \vec{\sigma} \cdot (\vec{P} \times \vec{r})}{4m^2 c^2 r^3} = -\frac{e^2 \vec{\sigma} \cdot (-\vec{r} \times \vec{P})}{4m^2 c^2 r^3}. \quad (3.61)$$

Reconociendo que $\vec{r} \times \vec{P} = \vec{L}$ es el momento orbital angular y que $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ es el momento magnético intrínseco (espín) del electrón, entonces finalmente podemos escribir

$$H_{SO} = \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (3.62)$$

conocido como el término del acoplamiento espín-órbita por evidentes razones, al ser proporcional a momento magnético intrínseco del electrón y al momento orbital angular. De esta manera el hamiltoniano de la Ec. 3.60. es la forma analítica más genérica de la interacción espín-órbita atómica. En un sólido sin embargo, al estar construido por átomos, dependiendo de su estructura cristalina presenta efectos de acoplamiento espín-órbita efectivo debido al posible rompimiento de la simetría espacial de la estructura cristalina, como es el caso de algunos semiconductores [40].

3.6. Teoría del Funcional de la Densidad

La tarea fundamental de la física de la materia condensada es solucionar el problema de muchos cuerpos, existen dos maneras de encontrar la solución al problema, la primera es considerando el número restringido de estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi. La segunda manera es el cálculo de la estructura electrónica mediante primeros principios cuando los únicos parámetros de entrada son el número atómico y de electrones en el sistema. Las posiciones de los átomos en el cristal es otra información necesaria para el cálculo pero en muchos casos estos parámetros se pueden obtener con cálculos de primeros principios minimizando la energía total. Los métodos de primeros principios más ampliamente usados están basados en la DFT, el cual reduce el problema de muchos electrones a uno de un sólo electrón [41].

De acuerdo al teorema de Hohenberg-Kohn que es una base de la DFT, todas las propiedades del estado base de un gas de electrones pueden ser descritas mediante la minimización de la energía total como un funcional de la densidad electrónica $p(\vec{r})$:

$$E[p] = T[p] + \int d\vec{r} p(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r} p(\vec{r}) \int \frac{p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + E_{xc}[p], \quad (3.63)$$

donde $T[p]$ es la energía cinética, $V_{ext}(\vec{r})$ es el potencial externo que actúa sobre los electrones, el tercer término describe la energía de interacción de Coulomb (energía de Hartree) que corresponde a la distribución de carga $p(\vec{r})$ y energía de intercambio E_{xc} . Este término describe la interacción de Coulomb decreciente entre electrones en el mismo estado de espín debido al principio de Pauli y también los efectos de correlación que surgen del hecho de que los electrones no se mueven independientemente.

Este método sería exacto si el término E_{xc} en la Ec. (3.63) pudiera ser definido rigurosamente. Sin embargo, para este término se debe resolver el problema de muchos cuerpos de forma exacta lo cual es imposible en el caso general. Debido a esto, se deben usar aproximaciones para la energía de correlación de intercambio, aproximaciones que son de gran importancia en la DFT. El teorema de Hohenberg-Kohn menciona que las propiedades del sistema están definidas únicamente por su densidad de carga y por consiguiente la representación particular de las funciones de onda que construyen esta densidad es indeterminada. Para aplicaciones prácticas $p(\vec{r})$ puede ser expresada

usando las funciones de onda de un sólo electrón $\phi_i(\vec{r})$:

$$p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.64)$$

donde N es el número total de electrones.

Para minimizar el funcional, Ec. (3.63), se necesita variar sobre todas las nuevas variables $\phi_i(\vec{r})$ con la condición adicional de que las funciones de onda estén normalizadas. Lo cual conduce al sistema de ecuaciones diferenciales de Kohn-Sham

$$[-\nabla^2 - \sum_I \frac{2Z_I}{|r - R_I|} + 2 \int \frac{p(\vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r})] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.65)$$

Donde R_I es la posición para el núcleo con carga Z_I ; ϵ_i son los multiplicadores de Lagrange contienen la información de las eigenenergías de un sólo electrón y el potencial de correlación de intercambio V_{xc} es un funcional derivado de las energías de correlación de intercambio E_{xc} :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[p]}{\delta p(\vec{r})}. \quad (3.66)$$

La ecuación 3.65 permite calcular la densidad de carga electrónica $p(\vec{r})$ y la energía total para el estado base del sistema.

Los multiplicadores de Lagrange ϵ_i son usualmente interpretados como las energías de un electrón (eigenvalores) para el estado correspondiente a las funciones de onda $\phi_i(\vec{r})$ de un sólo electrón.

Existe una forma útil y análoga de la Ec. (3.66) para ϵ_i . El eigenvalor ϵ_i es la derivada de la energía total respecto a la ocupación correspondiente estado n_i de un sólo electrón:

$$\epsilon_i = \frac{\partial E_{tot}}{\partial n_i}. \quad (3.67)$$

Las aplicaciones de la DFT están basadas predominantemente sobre aproximaciones en la energía de correlación de intercambio [41].

Las aplicaciones de la DFT están basadas predominantemente en la llamada Aproximación de Densidad Local (LDA) donde la energía de correlación es definida como una integral sobre las variables espaciales de \vec{r} con una expresión bajo una integral que depende solamente en un valor local de la densidad electrónica $p(\vec{r})$:

$$E_{xc}[p] = \int p(\vec{r})\epsilon_{xc}(p(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (3.68)$$

Donde $\epsilon_{xc}(p)$ es la contribución de intercambio y efectos de correlación en la energía total, por electrón, de un gas de electrones homogéneo con densidad $p(\vec{r})$ [41].

3.6.1. Corrección mediante la Aproximación de Gradiente Generalizado

La corrección natural para el potencial de correlación de intercambio en la LDA, es tomar en cuenta la inhomogeneidad del gas de electrones en los átomos y sólidos. La corrección fue lograda mediante la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), donde la energía de correlación de intercambio no solamente depende del valor de la densidad electrónica local sino también del valor de su gradiente local $E_{xc}^{GGA}[p_{\uparrow}, p_{\downarrow}, \nabla p_{\uparrow}, \nabla p_{\downarrow}]$. El método GGA mejora las propiedades del estado base obtenidas en cálculos de energía total, estructura cristalina, módulo de bulto, energía de cohesión [41].

3.7. Vibraciones de la red

En una temperatura finita los átomos que forman la red cristalina vibran sobre sus posiciones de equilibrio, con una amplitud que depende de la temperatura. Debido a que un sólido cristalino tiene simetrías, estas vibraciones térmicas pueden ser analizadas en términos de modos colectivos de movimiento de los iones. Estos modos corresponden a excitaciones colectivas, las cuales pueden ser excitadas y consideradas como estados electrónicos. Estas excitaciones son llamadas fonones. Diferente a los electrones que son bosones: su número total no es fijo, no hay un principio de exclusión de Pauli que gobierne la ocupación de algún estado fonónico en particular. Esto se comprende fácilmente, si consideramos la naturaleza real de los fonones, los cuales son vibraciones colectivas de átomos en un sólido cristalino que puede ser excitado arbitrariamente mediante

calentar o golpear el sólido. En términos generales los fonones pueden ser usados para describir propiedades térmicas de los sólidos.

3.7.1. Modos fonónicos

La naturaleza y física de los fonones son comúnmente descritas en la aproximación armónica. Si la posición de los iones en el sólido cristalino a temperatura cero están determinadas por los vectores

$$\vec{R}_{ni} = \vec{R}_n + \vec{t}_i, \quad (3.69)$$

donde los \vec{R}_n son los vectores de la red de Bravais y los \vec{t}_i son las posiciones de los iones en una celda unitaria, con la convención de que $|\vec{t}_i| < |\vec{R}_n|$ para todos los vectores de la red. Entonces el cambio de la posición de cada ión en un temperatura finita desde su posición a temperatura de cero Kelvin se puede denotar como

$$\vec{S}_{ni} = \delta\vec{R}_{ni}, \quad (3.70)$$

con n contando sobre todas las celdas unitarias del cristal e i contando sobre todos los iones en la celda unitaria. En términos de estos vectores la energía cinética T_K de los iones será

$$T_K = \sum_{n,i} \frac{1}{2} M_i \left[\frac{d\vec{S}_{ni}}{dt} \right]^2 = \sum_{ni\alpha} \frac{1}{2} M_i \left(\frac{dS_{ni\alpha}}{dt} \right)^2, \quad (3.71)$$

donde M_i es la masa del ión y α denomina las coordenadas cartesianas de los vectores \vec{S}_{ni} ($\alpha = x, y, z$ en $3D$). La energía potencial del sistema puede ser escrita como una expansión en series de Taylor de potencias de \vec{S}_{ni} . La aproximación armónica consiste en mantener únicamente los términos de segundo orden en esta serie de Taylor, con el término de orden cero como constante arbitraria (cero por conveniencia) y los términos de primer orden tomados como cero ya que el sistema se supone en una configuración de equilibrio a temperatura de cero Kelvin, lo cual representa un mínimo de la energía total. Los términos de mayor orden en la expansión son considerados despreciables. En esta aproximación, la energía potencial V se expresa como

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n,i,\alpha,m,j,\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}} S_{ni\alpha} S_{mj\beta}, \quad (3.72)$$

donde la energía total E depende de todas las coordenadas atómicas R_{ni} . Definimos la así llamada matriz de constantes de fuerzas como

$$F_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}}, \quad (3.73)$$

en términos de los cuales la energía potencial se transforma en

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n,i,\alpha,m,j,\beta} F_{ni\alpha,mj\beta} S_{ni\alpha} S_{mj\beta}. \quad (3.74)$$

El tamaño de la matriz de constantes de fuerza es $d \times \nu \times N$, donde d es la dimensionalidad espacial (el número de valores de α), ν es el número de iones en la celda unitaria, y N es el número de celdas unitarias en el cristal. Notemos que la siguiente relación sostiene

$$\frac{\partial^2 V}{\partial S_{ni\alpha} \partial S_{mj\beta}} = F_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}}, \quad (3.75)$$

$$\frac{\partial V}{\partial S_{ni\alpha}} = \sum_{m,j,\beta} F_{ni\alpha,mj\beta} S_{mj\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}} = \frac{\partial E}{\partial R_{ni\alpha}}, \quad (3.76)$$

donde la Ec. (3.75) es una consecuencia directa de la definición de matriz de constantes de fuerzas y la aproximación armónica para la energía, mientras que la Ec. (3.76) es una consecuencia de la tercera ley de Newton, ya que el lado izquierdo representa el negativo de la componente α de la fuerza total sobre el ión en la celda unitaria denominada por R_n .

El movimiento de los iones será gobernado por las siguientes ecuaciones:

$$M_i \frac{d^2 S_{ni\alpha}}{dt^2} = - \frac{\partial E}{\partial R_{ni\alpha}} = - \sum_{m,j,\beta} F_{ni\alpha,mj\beta} S_{mj\beta}, \quad (3.77)$$

donde se ha usado la ecuación 3.76. Se puede intentar resolver la ecuación de movimiento asumiendo una expresión sinusoidal para dependencia temporal de sus desplazamientos:

$$S_{ni\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} \tilde{U}_{ni\alpha} e^{-i\omega t}, \quad (3.78)$$

donde ω es la frecuencia de oscilación y explícitamente se ha introducido la masa de los iones en la definición de las nuevas variables $\tilde{U}_{ni\alpha}$. Esto da, cuando es sustituido en las ecuaciones de movimiento,

$$\omega^2 \tilde{U}_{ni\alpha} = \sum_{m,j,\beta} F_{ni\alpha,mj\beta} \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \tilde{U}_{mj\beta}, \quad (3.79)$$

se define una nueva matriz, la cual será denominada matriz dinámica

$$\tilde{D}_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} F_{ni\alpha,mj\beta}. \quad (3.80)$$

En términos de esta matriz, las ecuaciones de movimiento pueden ser escritas como [39]

$$\sum_{m,j,\beta} \tilde{D}_{ni\alpha,mj\beta} \tilde{U}_{mj\beta} = \omega^2 \tilde{U}_{ni\alpha} \Rightarrow \tilde{D} \cdot \tilde{U} = \omega^2 \tilde{U}, \quad (3.81)$$

donde se ha usado la matriz dinámica y el vector de desplazamiento iónico en la última expresión de la Ec. (3.81). El eigenvalor de la ecuación es la solución de la cual se dan los valores de la frecuencia y los vectores que describen los correspondientes desplazamientos iónicos. El tamaño de la matriz dinámica es del mismo tamaño que la matriz de constantes de fuerza, $d \times \nu \times N$. Obviamente, es imposible de diagonalizar la matriz para un cristal cuando el fin es encontrar los eigenvalores y eigenfunciones si $N \rightarrow \infty$.

Se necesita reducir la ecuación de eigenvalores a un tamaño manejable, para que pueda resolverse. Para este fin, se debe notar que desde la definición de la matriz dinámica

$$\tilde{D}_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} F_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}}. \quad (3.82)$$

Si ambas posiciones $R_{ni\alpha}$ y $R_{mj\beta}$ estuvieran desplazadas por el vector de la misma red \vec{R}' , el resultado de la diferenciación de la energía con las posiciones iónicas debe ser la misma debido a la invarianza traslacional del hamiltoniano. Esto conduce a la conclusión de que la matriz dinámica sólo puede depender de la distancia $\vec{R}_n - \vec{R}_m$ y no de los valores específicos de n y m , entonces [39]

$$\tilde{D}_{ni\alpha,mj\beta} \tilde{D}_{i\alpha,j\beta}(\vec{R}_n - \vec{R}_m). \quad (3.83)$$

Consecuentemente, se puede definir los desplazamientos iónicos así:

$$\tilde{U}_{ni\alpha} = U_{i\alpha} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n}, \quad (3.84)$$

la cual genera la, ecuación de eigenvalores

$$\sum_{j,\beta} \sum_m \tilde{D}_{i\alpha,j\beta}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} U_{j\beta} = \omega^2 U_{i\alpha}, \quad (3.85)$$

y con la definición

$$D_{i\alpha,j\beta}(\vec{K}) = \sum_R \tilde{D}_{i\alpha,j\beta}(\vec{R}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} = \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial S_{ni\alpha} \partial S_{0j\beta}}, \quad (3.86)$$

donde la última expresión de la Ec. (3.86) se obtiene con el uso de la Ec. (3.75), la ecuación de eigenvalores toma la forma:

$$\sum_{j,\beta} D_{i\alpha,j\beta}(\vec{K}) U_{j\beta} = \omega^2 U_{i\alpha} \rightarrow D(\vec{K}) \cdot U = \omega^2 U, \quad (3.87)$$

ya que $D_{i\alpha,j\beta}(\vec{K})$ tiene una dependencia respecto del vector de onda \vec{K} , entonces los eigenvalores ω y eigenvectores $U_{i\alpha}$ también la tendrán. El tamaño de la nueva matriz es $d \times \nu$, la cual es de un tamaño manejable para los cristales que típicamente contienen pocos átomos por celda unitaria, mediante la transformación del problema a un tamaño manejable, es preciso resaltar que ahora se puede resolver este problema de eigenvalores para todos los valores permitidos de \vec{K} , los cuales son todos los valores de la primera zona de Brillouin, existen N valores diferentes de \vec{K} en la primera zona de Brillouin, donde N es el número de celdas unitarias en el cristal, significa que, no se ha perdido información durante la transformación [39].

Las soluciones de la ecuación de eigenvalores necesitan dos índices, \vec{K} para cada valor del vector de onda en la zona de Brillouin y l , el cual toma valores de $d \times \nu$, para todos los diferentes iones en la celda unitaria y las coordenadas cartesianas. La solución para el desplazamiento del ión j en la celda unitaria sobre el vector de red \vec{R}_n será dado por

$$\vec{S}_{nj}^{(l)}(\vec{K}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_j}} \hat{e}_{Kj}^{(l)} e^{i(\vec{K} \cdot \vec{R}_n - \omega_K^{(l)} t)}, \quad (3.88)$$

donde $\hat{e}_{Kj}^{(l)}$ es el conjunto de d componentes del eigenvector que denota el desplazamiento del ión j en d dimensiones. Los eigenvectores pueden ser escogidos para que sean ortonormales:

$$\sum_j [\hat{e}_{Kj}^{(l)}]^* \cdot \hat{e}_{Kj}^{(l')} = \delta_{ll'}, \quad (3.89)$$

en términos de desplazamientos, el movimiento iónico más general del cristal se puede expresar como:

$$\vec{S}_{n,j}(t) = \sum_{l,K} c_K^{(l)} \frac{1}{\sqrt{M_j}} \hat{e}_{Kj}^{(l)} e^{i(\vec{K} \cdot \vec{R}_n - \omega_K^{(l)} t)}, \quad (3.90)$$

donde los coeficientes $c_K^{(l)}$ corresponden a la amplitud de oscilación del modo con frecuencia $\omega_K^{(l)}$. Finalmente, se nota que los eigenvalores de la frecuencia $\omega_K^{(l)}$ obedecen la simetría $\omega_{K+G}^{(l)} = \omega_K^{(l)}$, donde \vec{G} es cualquier vector de la red recíproca. Esta simetría es una consecuencia directa de la propiedad $D_{i\alpha,j\beta}(\vec{K}) = D_{i\alpha,j\beta}(\vec{K} + \vec{G})$, la cual es evidente de la definición de matriz dinámica, Ec. (3.86). Esta simetría del espectro de eigenvalores permite resolver las ecuaciones de eigenvalores

para $\omega_K^{(l)}$ en la primera zona de Brillouin únicamente, justo como sucede para las energías electrónicas. En ambos casos la simetría mencionada del cristal que conduce a esta simplificación es la periodicidad traslacional [39].

Resultados y discusión

En este capítulo se analizarán y discutirán los resultados de los cálculos obtenidos para las monocapas de siliceno con parámetro de red de 3.86 Å, sin corrugación (plano) y con corrugaciones, ΔZ de 0.30 Å, 0.43 Å y 0.50 Å, todos los cálculos se realizaron usando un pseudopotencial *full relativistic* que incluye la interacción espín-órbita.

Para el cálculo de las curvas de dispersión se usa la siguiente ecuación.

$$\sum_{j,\beta} D_{i\alpha,j\beta}(\vec{K})U_{j\beta} = \omega^2 U_{i\alpha} \rightarrow D(\vec{K}) \cdot U = \omega^2 U. \quad (4.1)$$

La curva de dispersión se realiza sobre los puntos de alta simetría (Γ, M, K, Γ) de la red recíproca de la celda hexagonal unitaria del siliceno, usando la suite de códigos de QUANTUM ESPRESSO. Para el cálculo de la densidad de estados vibracionales se usa la ecuación

$$DOS(\omega) = \frac{1}{L^3} \frac{dN}{d\omega}, \quad (4.2)$$

donde N es el número de modos normales de vibración, ω es la frecuencia de oscilación y L^3 es el volumen en el espacio real.

La dispersión de fonones del siliceno presenta seis bandas: acústica de flexión (ZA), acústica transversal (TA), acústica longitudinal (LA), óptica de flexión (ZO), óptica transversal (TO) y óptica longitudinal (LO).

En contraste con el grafeno cuyo modo de flexión está fuera del plano de vibración, el modo de flexión del siliceno contiene pequeños componentes en las direcciones del plano, debido a que la corrugación del siliceno rompe la simetría sobre el plano xy lo que genera un acoplamiento de los modos de vibración tanto en el plano como fuera del plano [42, 28]. En las Figs. 4.1, 4.5(a), 4.5(b) y 4.5(c) las bandas de colores son negro (LO), naranja (TO), azul (ZO), violeta (LA), verde (TA) y rojo (ZA).

4.1. Monocapa de siliceno plano

En la Fig. 4.1, se observa la densidad de estados fonónicos y curvas de dispersión de fonones de una monocapa plana de siliceno. Se aprecia que una de las bandas ópticas no está bien separada de las bandas acústicas y la banda acústica de flexión (ZA) no comienza en 0 cm^{-1} . Podemos observar un espectro de fonones con modos que presentan valores de frecuencia negativos, característica de inestabilidad dimensional de la red [3]. Los modos con valores negativos que generan inestabilidad dimensional se deben posiblemente a la presencia de enlaces sp^2 y sp^3 en el siliceno y son los responsables de formar una corrugación característica, por lo cual al forzar una monocapa plana de siliceno se puede apreciar su inestabilidad en el espectro de fonones [3]. Por otro lado, Kaloni *et al.* [4] afirman que cuando el siliceno se somete a deformaciones se pueden obtener modos con valores de frecuencia negativos en el espectro de fonones.

El estudio de modos fonónicos suministra una prueba confiable para la optimización de la estructura. Si existe una inestabilidad relacionada con un modo fonónico, el cuadrado del valor de la frecuencia obtenida de la matriz dinámica se vuelve negativa y genera valores de frecuencias imaginarias. Por lo cual, este modo en particular no puede generar la fuerza restauradora para producir una vibración en la red y por consiguiente el sistema es vulnerable y pierde su configuración original [43].

En la Fig. 4.2, se muestra la densidad de estados fonónicos del siliceno plano, se puede apreciar la aparición de estados en modos con valores de frecuencias negativas, estos modos se deben a la inestabilidad de la estructura plana [3]. Además, podemos apreciar que existe una alta densidad de estados normales de vibración en frecuencias de -5 cm^{-1} , 80 cm^{-1} , 108 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 495 cm^{-1} , 550 cm^{-1} y 580 cm^{-1} .

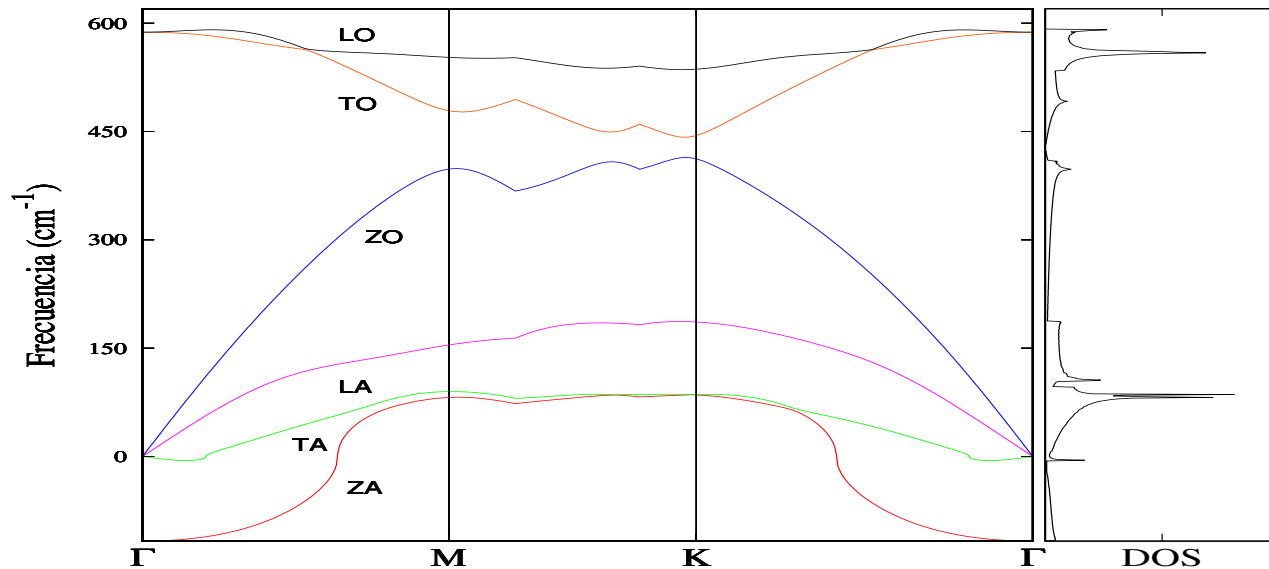


Figura 4.1: Curvas de dispersión de fonones y densidad de estados fonónicos del siliceno sin corrugación.

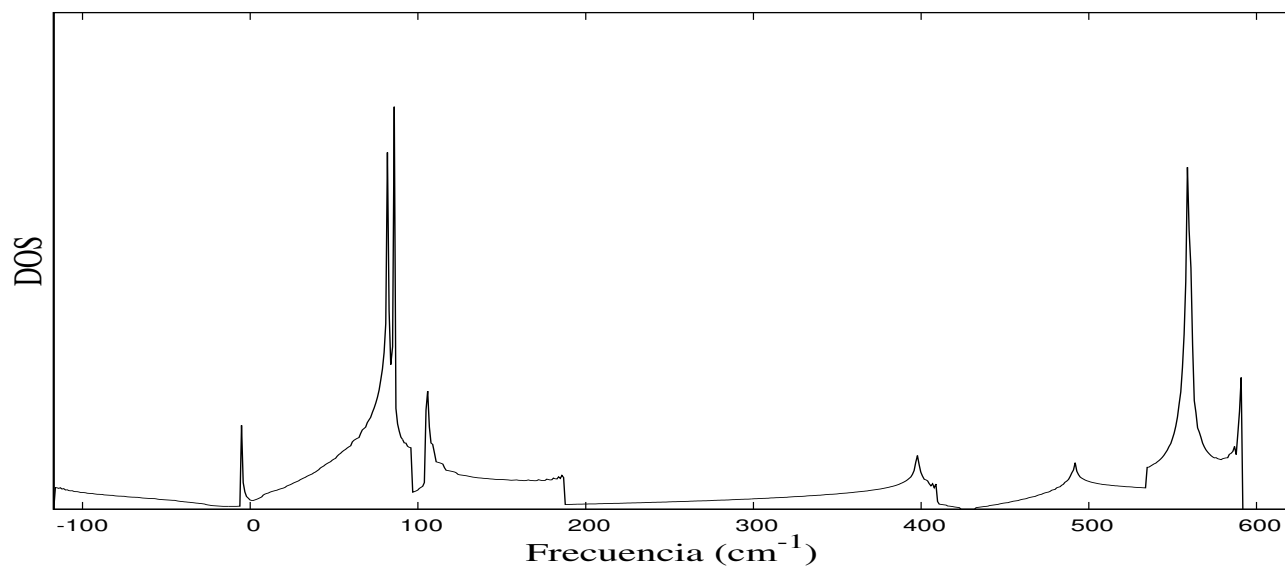


Figura 4.2: Densidad de estados fonónicos del siliceno sin corrugación.

En la Fig. 4.3, observamos la densidad de estados y la estructura de bandas electrónica del siliceno plano. Se puede apreciar que no existe un *gap* electrónico (Δ_g) entre las bandas de valencia y conducción, probablemente debido a la geometría plana de la monocapa. La monocapa de siliceno plana presenta estructura de bandas con propiedades similares a las del grafeno [9, 12],

donde ambas estructuras presentan un Δ_g de 0 eV. Observamos también, picos con alta densidad de estados electrónicos en valores de energía de -9.4 eV, -7.7 eV, -3.4 eV, -1 eV, 0.7 eV y 2.4 eV. En la Fig. 4.4, se encuentra la densidad de estados electrónicos del siliceno plano. Donde podemos observar que no existe un Δ_g electrónico.

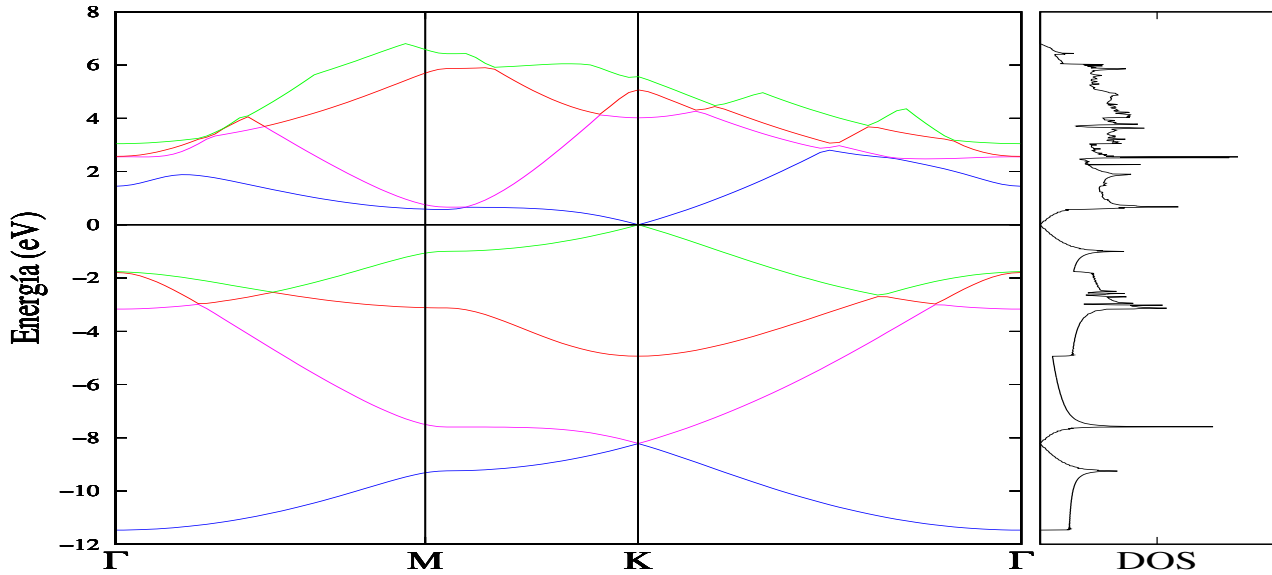


Figura 4.3: Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos del siliceno sin corrugación.

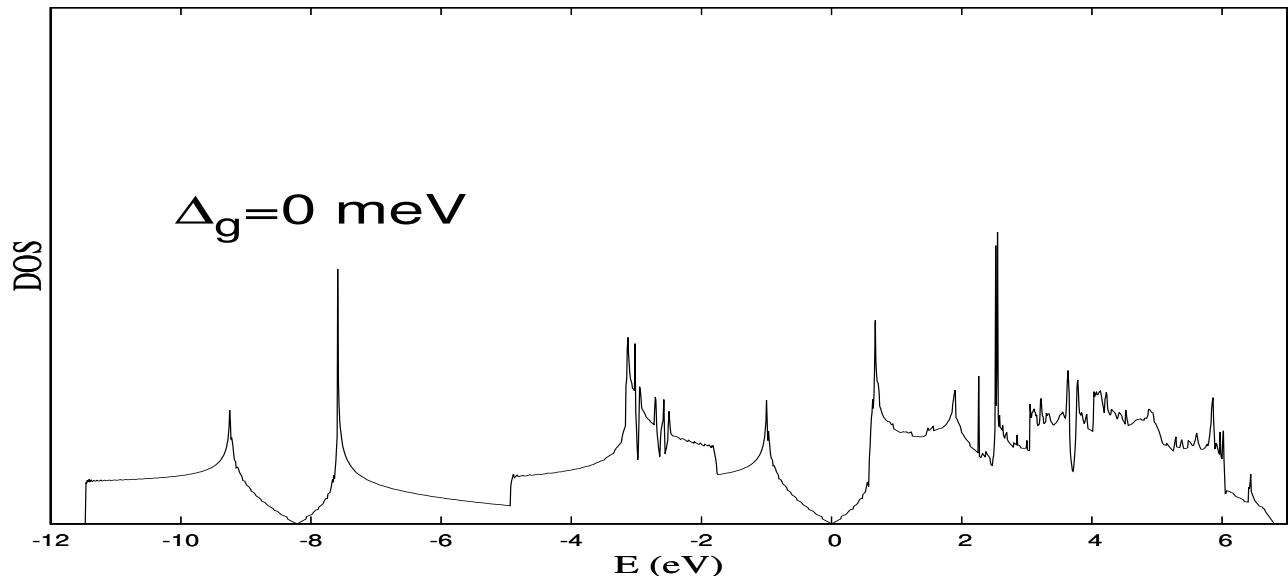


Figura 4.4: Densidad de estados electrónicos del siliceno sin corrugación.

4.2. Monocapas de siliceno con corrugación

Se mostrarán los resultados de monocapas de siliceno para tres casos de corrugación (ΔZ), 0.30 Å, 0.43 Å y 0.50 Å, con el fin de observar la variación de sus propiedades electrónicas y vibracionales.

4.2.1. Curvas de dispersion de fonones

Varios elementos y compuestos de los grupos III, IV y V forman cadenas atómicas lineales, de baja corrugación y bajos angulos [44, 45], solamente el C y el BN forman cadenas atómicas lineales estables [45, 46]. Las estructuras en forma de panal de abeja surgen del fuerte enlace π . A pesar del enlace π debilitado, la estabilidad de la estructura de baja corrugación del siliceno, 0.44 Å aproximadamente, se mantiene mediante la hibridación intermedia inducida por el grado de corrugación como resultado del orbital perpendicular p_z , el cual forma el enlace π . Para el siliceno corrugado, se rompe la simetría tipo espejo de los átomos en la dirección z , lo que genera una hibridación de los modos acústicos y ópticos en la dirección z con otros modos. La hibridación se hace más fuerte a una mayor corrugación [47].

En la Fig. 4.5(a), se observa la densidad de estados fonónicos y curvas de dispersión de fonones de una monocapa de siliceno con corrugación de 0.3 Å. Se puede apreciar que las curvas de dispersión de fonones son un poco más estables, posiblemente debido a que esta estructura se aproxima un poco más a un mínimo local de energía [3] en comparación con la estructura plana, se observa la aparición del efecto Hall cuantico de espín y acoplamiento espín-órbita [26]. Sin embargo, existen aún modos con frecuencias negativas, lo cual no indica que la estructura es todavía inestable a corrugación de 0.3 Å. Comparando la Figs. 4.5(a) con la Fig. 4.1 notamos como la banda óptica de flexión (ZO) presenta valores de frecuencias más positivos y empieza a separarse de las bandas acústicas, no obstante la banda acústica de flexión (ZA) aún presenta valores de frecuencias negativas, sin embargo, ha subido considerablemente a valores más positivos de la frecuencia.

Adicionalmente, la curva de dispersión de fonones de la Fig. 4.5(b) indica que la estructura de siliceno es estable, con una corrugación de 0.43 Å, ya que sus bandas acústicas y ópticas están bien separadas y todas presentan valores positivos de frecuencia. Dos bandas acústicas, (LA) y (TA), son lineales cuando $K \rightarrow 0$ y la banda acústica transversal (ZA) muestra una dispersión

cuadrática cerca al punto Γ , debido a que las constantes de fuerza relacionadas con el movimiento transversal de los átomos decaen rápidamente [3]. La estructura de baja corrugación del siliceno, 0.44 Å aproximadamente, difiere con la del grafeno que es sólo estable sin corrugación [48].

La banda óptica transversal (TO), de la estructura de bandas electrónicas mostrada en la Fig. 4.5(b), presenta valores de frecuencia más positivos en comparación con la banda óptica transversal (TO) de la estructura de bandas de la monocapa con corrugación de 0.3 Å mostrada en la Fig. 4.5(a).

En la Fig. 4.5(c), se presenta la densidad de estados fonónicos y curvas de dispersión de fonones del siliceno, donde se puede notar como la banda óptica transversal (ZO), tiene valores más altos de frecuencia en comparación con la banda óptica transversal de la monocapa con 0.43 Å de corrugación mostrada en la Fig. 4.5(b), se aprecia como la banda óptica transversal (ZO) se separa un poco más de la banda acústica longitudinal (LA) generando un *gap* fonónico.

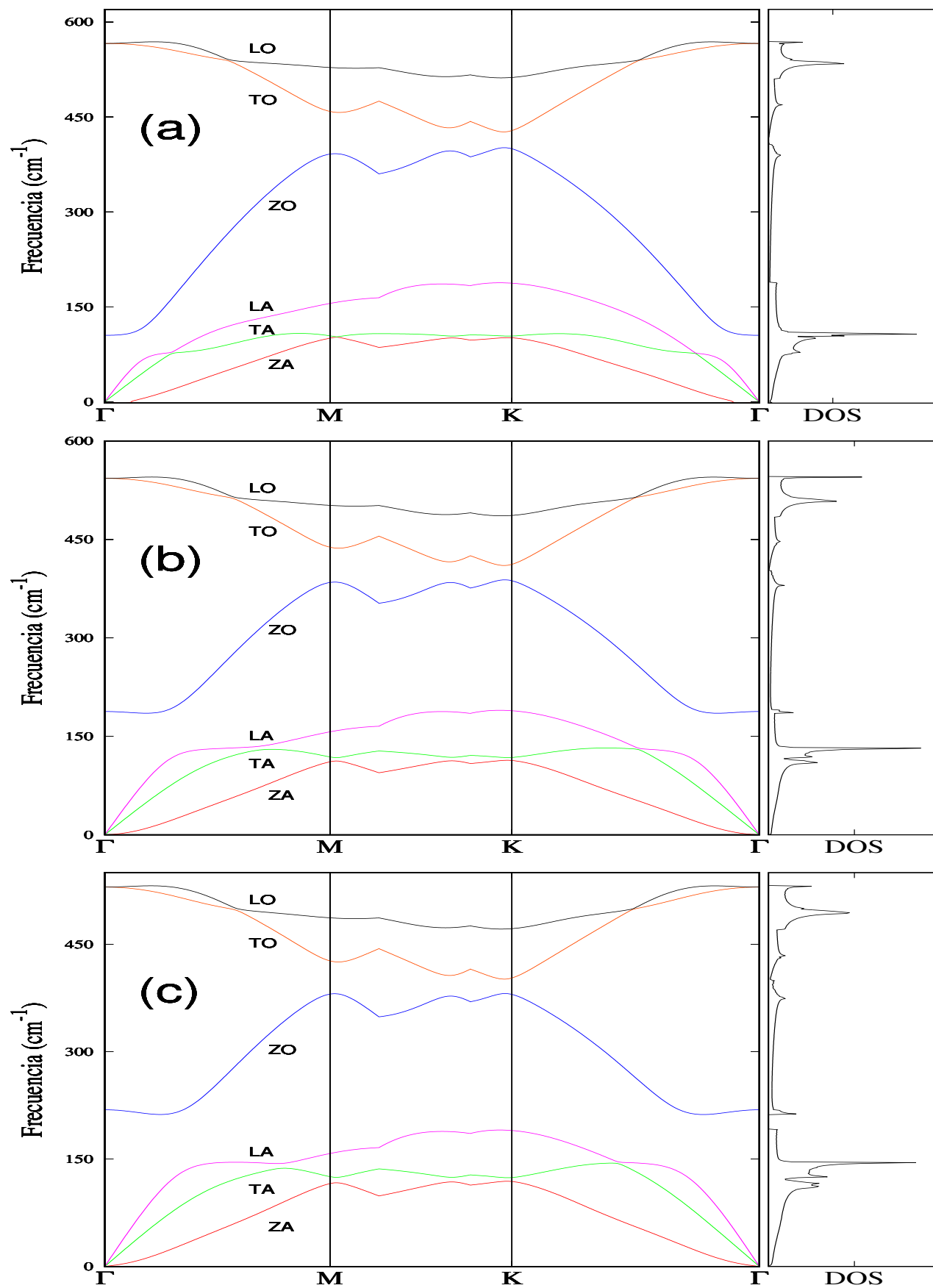


Figura 4.5: Curvas de dispersión de fonones de monocapas de silceno con (a). Corrugación de 0.3 Å, (b). Corrugación de 0.43 Å (c). Corrugación de 0.5 Å

4.2.2. Densidad de estados fonónicos

Por otro lado, en la Fig. 4.6(a) se muestra la densidad de estados fonónicos del siliceno, donde se pueden observar modos con frecuencias negativas pequeñas, por lo cual sigue siendo una estructura inestable dimensionalmente. Comparando las monocapas mostradas en las Figs. 4.2 y 4.6(a) se puede observar como la densidad de estados fonónicos abarca un espectro de frecuencias mucho más pequeño; Adicionalmente se observan altas densidades de estados en frecuencias con valores de 70 cm^{-1} , 100 cm^{-1} , 110 cm^{-1} , 385 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 530 cm^{-1} y 560 cm^{-1} .

En la Fig. 4.6(b), se muestra la densidad de estados fonónicos del siliceno con corrugación de 0.43 \AA . Se puede observar que ya no hay modos con valores de frecuencias negativas, lo cual nos indica que la monocapa con 0.43 \AA de corrugación y parámetro de red 3.86 \AA es la más estable. También, se observa que los modos de vibración con mayor densidad están aproximadamente en 550 cm^{-1} y 545 cm^{-1} , en concordancia con los mencionados por Kaloni [4]. En la Fig. 4.6(b), se observa que no existe un *gap* en la densidad de estados fonónicos del siliceno estable.

En la Fig. 4.6(c), se encuentra la densidad de estados fonónicos del siliceno, para una corrugación de 0.5 \AA se puede observar la aparición de un *gap* fonónico y se aprecia que el espectro fonónico es de menor amplitud, ya que solo va hasta los 532 cm^{-1} .

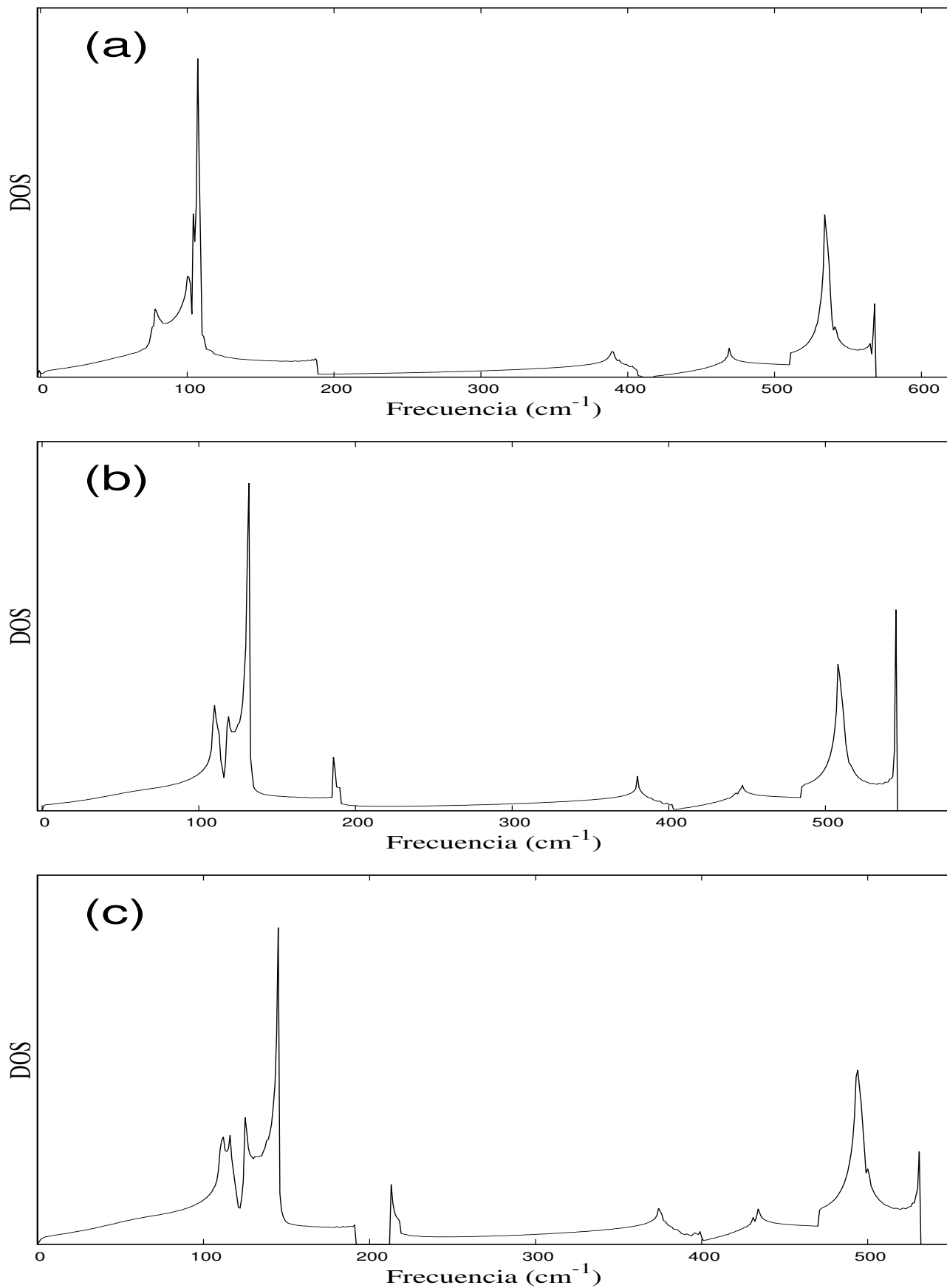


Figura 4.6: Densidad de estados fonónicos del siliceno con (a). Corrugación de 0.3 Å, (b). Corrugación de 0.43 Å y (c). Corrugación de 0.5 Å

4.2.3. Estructura de bandas electrónicas

En la Fig. 4.7(a), se presenta la densidad de estados y estructura de bandas electrónica del siliceno con corrugación de 0.3 \AA , se puede apreciar la presencia de bandas de valencia y de conducción con dispersiones, llamadas conos de Dirac que se cruzan en el nivel de la energía de Fermi en el punto K de alta simetría de la primera zona de Brillouin, siendo una estructura semimetálica [9]. Comparando la Fig. 4.7(a) con la Fig. 4.4 se observan leves cambios en algunas de las bandas de conducción y valencia.

En la Fig. 4.7(b) se observa la densidad de estados y estructura de bandas electrónica del siliceno para una corrugación de 0.43 \AA . Se puede notar la presencia de bandas de valencia y de conducción con dispersiones, llamadas conos de Dirac que se cruzan en el nivel de la energía de Fermi en el punto K de alta simetría de la primera zona de Brillouin, siendo una estructura semimetálica. Los conos de Dirac forman valles en la zona de Brillouin y dos bandas degeneradas en un punto dado que se originan de las subredes de la estructura del siliceno. Debido a la falta de simetría tipo espejo de la estructura del siliceno, los estados p_z se acoplan a los estados p_x y p_y , así como también a los estados s [9, 12, 3].

En la Fig. 4.7(c) se encuentra la densidad de estados y estructura de bandas electrónica del siliceno con corrugación 0.5 \AA . Las bandas electrónicas de valencia y de conducción no presentan una gran diferencia en comparación con las bandas electrónicas del siliceno con corrugación de 0.43 \AA . Sin embargo, en esta corrugación el Δ_g aumenta a 1.87 meV .

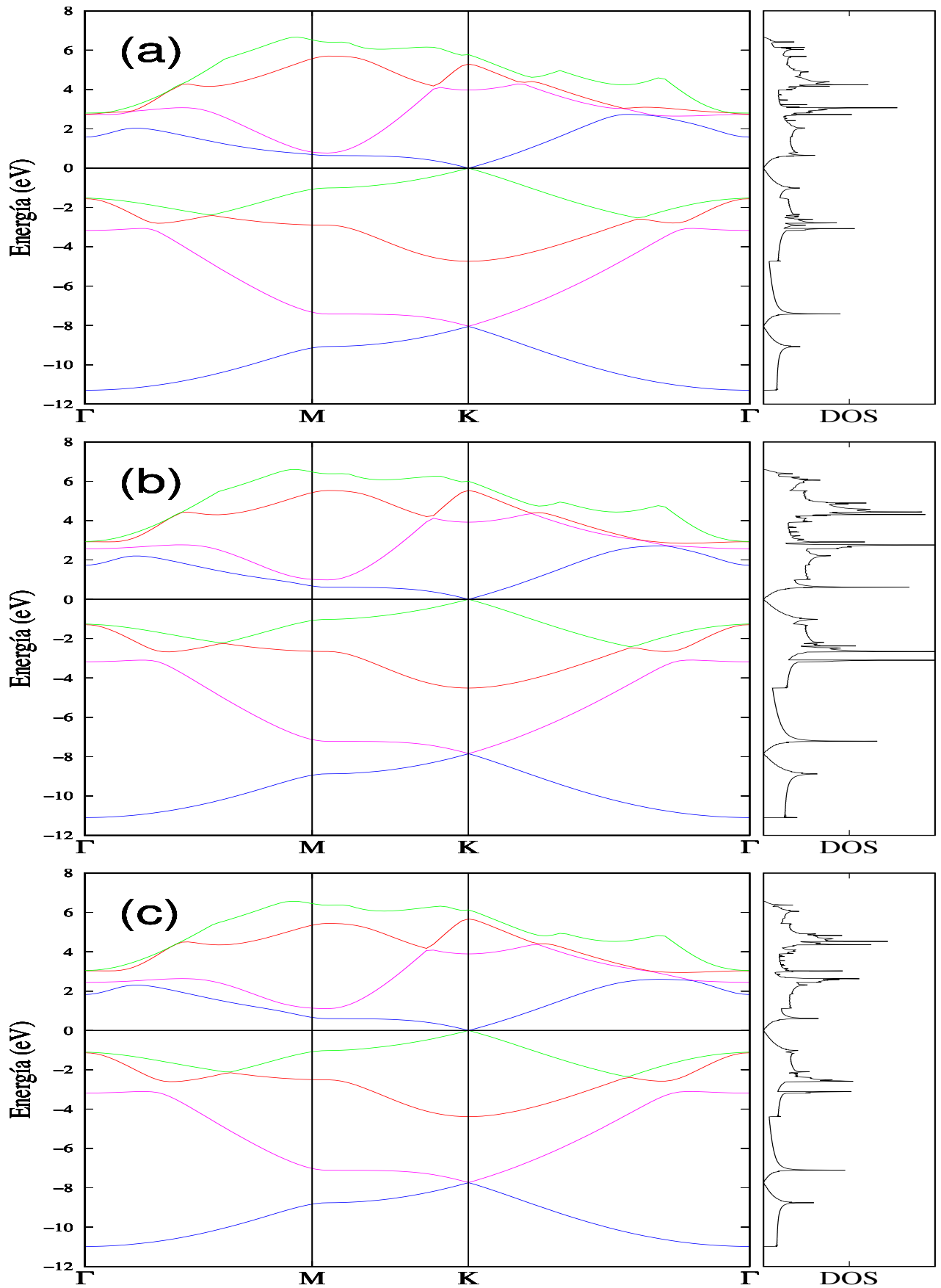


Figura 4.7: Estructura de bandas electrónicas del siliceno con (a). Corrugación de 0.3 Å, (b). Corrugación de 0.43 Å y (c). Corrugación de 0.5 Å

4.2.4. Densidad de estados electrónicos

La estructura de baja corrugación del siliceno es estable, puesto que presenta la hibridación de enlaces sp^2 y p_z . En la hibridación sp^2 , un orbital s se hibridiza con los orbitales p_x y p_y para formar tres orbitales sp^2 en el plano, como en el caso del grafeno, en donde los orbitales híbridos sp^2 se dirigen desde el átomo central de carbono, en las esquinas del hexágono hacia sus tres vecinos más cercanos. Cuando la distancia de enlace entre dos átomos de los vecinos más cercanos incrementa, el traslape de los orbitales p_z disminuye, por consecuente, el enlace π se debilita. Esta es la situación que se presenta en el siliceno, donde la distancia de enlace Si-Si es más larga en comparación con la distancia del enlace C-C presente en el grafeno. Como resultado del debilitamiento de los enlaces π , producido por la mayor distancia de enlace Si-Si, la estabilidad de la geometría planar no puede ser mantenida por lo que la estructura alcanza la estabilidad mediante la corrugación. Donde tres átomos alternantes de un hexágono suben mientras los restantes tres se bajan. Debido a la corrugación, el enlace híbrido sp^2 se hibridiza con el enlace p_z , para formar orbitales híbridos intermedios entre sp^2 y sp^3 , orbitales cuasi sp^3 . Tres de estos cuasi orbitales sp^3 híbridos forman enlaces covalentes con tres de los átomos más cercanos, el cuasi orbital sp^3 híbrido que se dirige hacia arriba perpendicular al plano atómico forma un enlace débil con el cuasi orbital sp^3 híbrido adyacente dirigido hacia abajo. La estructura corrugada del siliceno es similar a la del grafeno con átomos de carbono alternantes saturados con átomos de hidrógeno de diferentes sitios. En conclusión, la ligera corrugación ocurre como resultado del debilitamiento de los enlaces π , donde la estructura recupera su estabilidad mediante el enlazamiento cuasi sp^3 tetraédricamente coordinado [43].

En la Fig. 4.8(a), se aprecia la densidad de estados electrónicos del siliceno, donde se puede observar la aparición de un Δ_g de 0.76 meV, debido a la leve corrugación y a la aparición del efecto Hall cuántico de espín [26, 47]. Adicionalmente, se observan picos con alta densidad de estados electrónicos, en energías de -9.2 eV, -7.5 eV, -3.4 eV, -1.2 eV, 0.8 eV, 2.8 eV y 4.3 eV principalmente.

Por otro lado, en la Fig. 4.8(b) se encuentra la densidad de estados electrónicos del siliceno, se muestra el incremento del Δ_g , con un valor de 1.48 meV, muy cercano al valor teórico reportado de 1.55 meV [26]. Adicionalmente, podemos observar una alta densidad de estados electrónicos a -9 eV, -7.4 eV, -3.5 eV, -2.8 eV, -1.1 eV, 0.8 eV, 2.4 eV y 4.4 eV. Se puede notar como el Δ_g aumenta conforme crece la corrugación, debido al acoplamiento espín-órbita [26].

Finalmente, en la Fig. 4.8(c) se encuentra la densidad de estados electrónicos del siliceno, Se puede apreciar un mayor incremento del Δ_g en comparación con la monocapa con corrugación de 0.43 Å. En este caso se observa un Δ_g de 1.87 meV. El incremento en el Δ_g se debe a una mayor manifestación del efecto del acoplamiento espín-órbita, el cual genera un incremento del Δ_g [26].

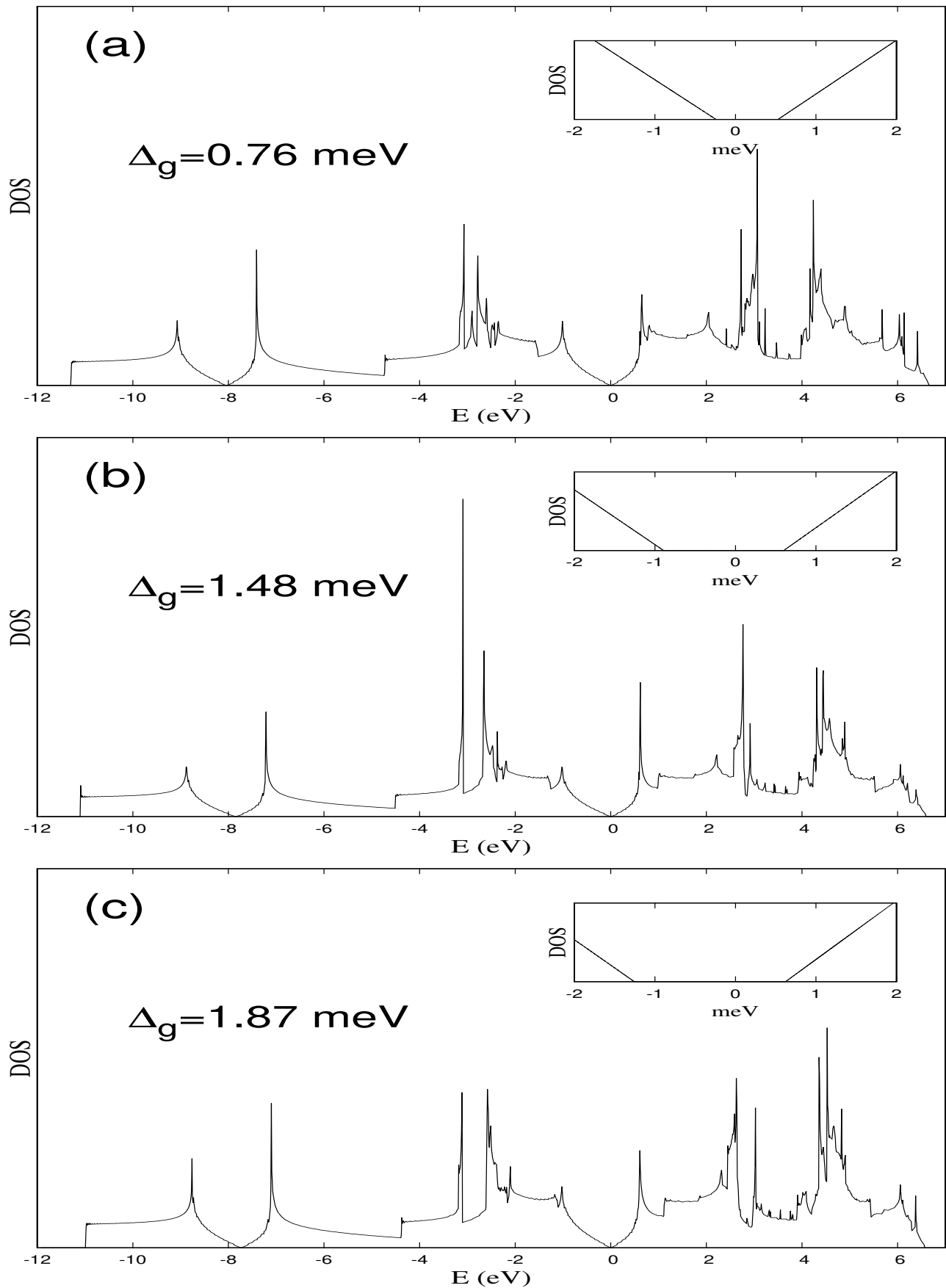


Figura 4.8: Densidad de estados electrónicos del siliceno (a). Corrugación de 0.3 \AA , (b). Corrugación de 0.43 \AA y (c). Corrugación de 0.5 \AA

Conclusiones

- Las propiedades electrónicas del siliceno dependen de la corrugación de la monocapa, el Δ_g aumenta con la corrugación.
- El siliceno plano presenta modos normales de vibración negativos, lo cual se relaciona con su inestabilidad dimensional, mientras que el siliceno con corrugación de 0.43 \AA no presenta modos negativos, siendo una estructura más estable.
- El Δ_g del siliceno plano es de 0 meV , como en el grafeno.
- El Δ_g del siliceno con corrugación de 0.43 \AA es de 1.48 meV , valor muy cercano al reportado de 1.55 meV .
- Las propiedades fonónicas de la monocapa de siliceno dependen de la corrugación, siendo la estructura más estable la que presenta una corrugación de 0.43 \AA .
- La monocapa de siliceno con corrugación de 0.5 \AA presenta un gap entre las bandas acústicas y ópticas en las curvas de dispersión de fonones.

Bibliografía

- [1] J. Zhuang, X. Xu, et al. *Science Bulletin*, **60**:1551, (2015).
- [2] E.A. Drzazga, R. Szczśniak, et al. *Solid State Communications*, **269**:28, (2018).
- [3] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, and S. Ciraci. *Phys. Rev. B*, **80**:155453, (2009).
- [4] T.P. Kaloni, Y.C. Cheng, and U. Schwingenschlögl. *J. App. Phys*, **113**:104305, (2013).
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, et al. *Nature*, **438**:197, (2005).
- [6] D. Boukhvalov, M. Katsnelson, et al. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, **21**:344205, (2009).
- [7] T. Botari, E. Perim, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys*, **16**:19417, (2014).
- [8] K. K. Takeda and K. Shiraishi. *Phys. Rev. B*, **50**:14916, (1994).
- [9] G.G. Guzmán-Verri and L.C. Lew Yan Voon. *Phys. Rev. B*, **76**:075131, (2007).
- [10] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov. *Science*, **306**:666, (2004).
- [11] K. Takeda and K. Shiraishi. *Phys. Rev. B*, **39**:11028, (1989).
- [12] X. Yang and J. Ni. *Phys. Rev. B*, **72**:195426, (2005).
- [13] A. Kara, C. Léandri, M.E. Dávila, P. de Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, and G.L. Lay. *J. Supercond. Novel Magn*, **22**:259, (2009).

- [14] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, and A. Molle. *Surface Science Reports*, **24**:5088, (2012).
- [15] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay. *Phys. Rev. Lett*, **108**:155501, (2012).
- [16] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, and D. Akinwande. *Nat. Nano*, **10**:227, (2015).
- [17] E. Zaminpayma and P. Nayebi. *Physica E Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **84**:555, (2016).
- [18] W. Wan et al. *EPL*, **104**:36001, (2013).
- [19] E. Scalise, E. Cinquanta, et al. *Applied Surface Science*, **191**:113, (2014).
- [20] E. Durgun, S. Tongay, and S. Ciraci. *Phys. Rev. B*, **72**:075420, (2005).
- [21] J.R. Soto, B. Molina, and J.J. Castro. *Phys. Chem. Chem. Phys*, **17**:7624, (2015).
- [22] Y. Ding and J. Ni. *Phys. Rev. Lett*, **95**:083115, (2009).
- [23] M.T. Yin and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **29**:6996, (1984).
- [24] Y. Wang, K. Scheerschmidt, and U. Gösele. *Phys. Rev. B*, **61**:12864, (2000).
- [25] S. Wang, L. Zhu, Q. Chen, J. Wang, and F. Ding. *J. Appl. Phys*, **109**:053516, (2011).
- [26] C. Liu, H. Jiang, and Y. Yao. *Phys. Rev. B*, **84**:195430, (2011).
- [27] N.Y. Dzade, K.O. Obodo, S.K. Adjokatse, A.C. Ashu, E. Amankwah, C.D. Atiso, A.A. Bello, E. Igumbor, S.B. Nzabarinda, J.T. Obodo, A.O. Ogbuu, O.E. Femi, J.O. Udeigwe, and U.V. Waghmare. *J. Phys. Condens. Matter*, **22**:375502, (2010).
- [28] H. Xie, M. Hu, and H. Bao. *Appl. Phys. Lett*, **104**:131906, (2014).
- [29] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**:395502, (2009).
- [30] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50**:17953, (1994).
- [31] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**:1758, (1999).

- [32] P. K. Ghosh. *Quantum mechanics*. Alpha Science International Ltd., (2014).
- [33] S. M. Blinder. *Introduction to quantum mechanics : in chemistry, materials science, and biology*. Complementary science series. Amsterdam : Elsevier Academic Press, (2004).
- [34] D.B Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, and C.S. Sunandana. *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids*. Cham : Springer, New york, (2014).
- [35] J.P. Mc Kelvey. *Solid State and Semiconductor Physics*. Harper and Row, New york, (1966).
- [36] J.S. Blakemore. *Solid State Physics*. W.B. Saunders, Philadelphia, (1969).
- [37] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley, New York, (1996).
- [38] F. Bloch. *Zeitschrift für Physik*, **52**:555, (1929).
- [39] E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, (2003).
- [40] M. Avignon, F.M. Higuera, and F. López-Urías. *Ciencia de materiales y nanotecnología volumen 4*. CIDEM, UNAM, (2008).
- [41] V. Anisimov and Y. Iziyomov. *Electronic structure of strongly correlated materials*. Springer Series in Solid-State Sciences: 163. Heidelberg : Springer, (2010).
- [42] X. Gu and R. Yang. *J. Appl. Phys*, **117**:025102, (2015).
- [43] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Aktürk, R.T. Senger, and S. Ciraci. *Phys. Rev. B*, **80**:155453, (2009).
- [44] P. Sen et al. *Phys. Rev. B*, **64**:195420, (2001).
- [45] R.T. Senger et al. *Phys. Rev. B*, **72**:075419, (2005).
- [46] S. Tongay, R.T. Senger, S. Dag, and S. Ciraci. *Phys. Rev. B*, **93**:136404, (2004).
- [47] Ge. Xu-Jin, Y. Kai-Lun, and L. Jing-Tao. *Phys. Rev. B*, **94**:165433, (2016).
- [48] F. Liu et al. *Phys. Rev. B*, **76**:064120, (2007).