



ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SISTEMAS CON SIMETRÍA HEXAGONAL

por

Carlos Miguel González Juárez

TESIS

PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS LAGOS
LAGOS DE MORENO JALISCO, MÉXICO

JULIO DEL 2006

A quienes me formaron, con fé y amor, y que, ahora, ven en mí plasmados sus profundos deseos de mi realización personal. Gracias por todo lo compartido, por nuestras tristezas y alegrías, porque me enseñaron con su mano los sólidos cimientos de mi carrera.

Para mis padres.

Índice general

Índice general	II
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	IX
Agradecimientos	XI
1. Introducción	1
2. Estructuras hexagonales	5
2.1. Introducción	5
2.1.1. Estructuras cristalinas	6
2.1.2. Zona de Brillouin	8
2.1.3. Espacio recíproco	8
2.2. Formas alotrópicas del carbono	9
2.3. Grafito	10
2.4. Monocapa de grafito (grafeno)	11

2.5. Nitrato de Boro (BN)	13
2.6. Monocapa de BN	14
2.7. Nanotubos	15
2.7.1. Nanotubos de carbono	15
2.7.2. Nanotubos de BN	16
2.7.3. Vectores que definen un nanotubo	17
2.7.4. Celda unitaria y zona de Brillouin	19
2.8. Seleniuro de Tungsteno (WSe_2)	20
2.9. Monocapa de WSe_2	21
3. Estructura electrónica	23
3.1. Introducción	23
3.2. Hamiltoniano de un sistema atómico	26
3.3. Interacciones electrón-electrón	27
3.3.1. Correlación e intercambio	28
3.3.2. Teoría funcional de la densidad	28
3.4. Superceldas periódicas	31
3.4.1. Teorema de Bloch	32
3.4.2. Muestreo de los puntos k	32
3.4.3. Representación de ondas planas de las ecuaciones de Kohn-Sham	33
3.4.4. Sistemas no periódicos	36

3.5. Interacciones electrón-ión	37
3.6. Interacciones ión-ión	38
3.7. Procedimiento computacional para el cálculo de la energía total	39
4. Cálculos de estructura de banda electrónica	41
4.1. Grafito	41
4.2. BN	43
4.3. WSe_2	44
4.4. Grafeno	45
4.5. Monocapa de BN	46
4.6. Monocapa de WSe_2	48
4.7. Nanotubos	50
4.7.1. Nanotubo de carbono (2,0)	50
4.7.2. Nanotubo de carbono (7,0)	51
4.7.3. Nanotubo de BN (6,0)	52
4.8. Conclusiones	55
5. Respuesta óptica no lineal	59
5.1. Introducción	59
5.2. Generación óptica de corriente	62
5.3. Corriente de inyección	62
5.4. Corriente de desplazamiento	63

5.5. Respuesta óptica no lineal	64
5.6. Método de cálculo	66
5.7. Espectros de los tensores de corriente	67
5.7.1. BN	67
5.7.2. WSe_2	68
5.7.3. Monocapa de BN	68
5.7.4. Monocapa de WSe_2	69
5.8. Conclusiones	70
6. Conclusiones	73
A. Método del triángulo	75
B. Lista de abreviaciones	79
C. Lista de símbolos	81
Referencias	83

Índice de figuras

1.1. Transistor de efecto de campo (FET) de nanotubo	2
2.1. Esquema de una celda unitaria de un cristal en tres dimensiones	6
2.2. Esquema de una celda unitaria de un cristal en dos dimensiones	7
2.3. Zona de Brillouin para una estructura hexagonal	8
2.4. Formas alotrópicas del carbono	10
2.5. Formas estructurales de los dos tipos de grafito	11
2.6. Celda unitaria del grafito	12
2.7. Celda unitaria del grafeno	12
2.8. Celda unitaria, en espacio recíproco, del grafeno, BN y WSe_2	13
2.9. Comparación entre las estructuras de grafito y BN	14
2.10. Celda unitaria del BN	14
2.11. Vista superior del BN	15
2.12. Clasificación de los nanotubos de carbono	16
2.13. Nanotubos semiconductores y metales	17

2.14. Vectores que definen la celda unitaria del nanotubo	18
2.15. Vector de simetría R	19
2.16. Zona de Brillouin para un nanotubo	20
2.17. Estructura del WSe_2	21
2.18. Vista superior de la estructura de la monocapa de WSe_2	22
3.1. Sistema de interacción entre electrones y núcleos(iones)	27
3.2. Supercelda geométrica	36
3.3. Pseudoelectrón y pseudo función de onda	38
3.4. Diagrama de flujo del cálculo de la energía total	40
4.1. Estructura de banda del grafito	42
4.2. Estructura de banda del BN	43
4.3. Estructura de banda de WSe_2	44
4.4. Convergencia de la estructura de banda del grafeno	46
4.5. Estructura de banda del grafeno	47
4.6. Convergencia de la estructura de banda de la monocapa de BN	48
4.7. Estructura de banda de la monocapa de BN	49
4.8. Convergencia de la estructura de banda de la monocapa de WSe_2	50
4.9. Estructura de banda de la monocapa de WSe_2	51
4.10. Convergencia de la estructura de banda del nanotubo de c (2,0)	52
4.11. Estructura de banda del nanotubo de c (2,0)	53

4.12. Convergencia de la estructura de banda del nanotubo de c (7,0)	54
4.13. Estructura de banda del nanotubo de C (7,0)	55
4.14. Convergencia de la estructura de banda del nanotubo de BN (6,0)	56
4.15. Estructura de banda del nanotubo de BN (6,0) ideal	57
4.16. Estructura de banda del nanotubo de BN (6,0) relajado	57
5.1. Diagrama experimental de la generación óptica de fotocorrientes	61
5.2. Proceso físico de la generación de corriente de inyección	63
5.3. Proceso físico de la generación de corriente de desplazamiento	63
5.4. Espectro del tensor de corriente de desplazamiento del BN	67
5.5. Espectro del tensor de corriente de desplazamiento del WSe_2	68
5.6. Espectro del tensor de corriente de desplazamiento de la monocapa de BN	69
5.7. Espectro del tensor de corriente de desplazamiento de la monocapa de WSe_2	70
A.1. Triángulo de ayuda para explicar el método del triángulo	77

Índice de tablas

2.1. En este cuadro se comparan los parámetros de red del grafito, BN y WSe_2 . 20

Agradecimientos

Agradezco la invaluable supervisión del *Dr. Norberto Arzate Plata*, para la realización de esta Tesis.

Agradezco al *Centro Universitario de Los Lagos, Universidad de Guadalajara*, México, por los apoyos brindados en mi época de estudiante.

Agradezco al *Centro de Investigaciones en Óptica, A. C.*, de León, Guanajuato, México, por las facilidades otorgadas para la realización de esta Tesis en sus instalaciones y por la beca otorgada para la realización de la misma.

Gracias al *Dr. Cesar Castillo Quevedo* por haberme dado la oportunidad de conocer este mundo de la investigación científica.

Capítulo 1

Introducción

En el presente trabajo de tesis se plantea el estudio de propiedades electrónicas de sistemas con simetría hexagonal. Entre algunos sistemas con simetría hexagonal tenemos: cristales de wurtzita, grafito, monocapas de grafito o sistemas que presentan estructura de grafito, fulerenos, nanotubos, etc.

En particular el grafito es un material tridimensional (3D) compuesto de capas carbono. En este material la interacción entre capas adyacentes es pequeña comparada con la interacción entre los átomos de cada capa. Esto se debe a que la separación entre capas es relativamente grande; de donde la estructura hexagonal bidimensional (2D) de grafito o grafeno es una aproximación a la estructura tridimensional. Así que si tenemos varias capas de grafeno tendremos la red tridimensional (3D) del grafito; si enrollamos la monocapa de grafeno se tendrá una estructura unidimensional (1D) llamada nanotubo o bien, se puede formar estructuras de carbono con forma de esfera ('buckyballs' en inglés) de cero dimensiones (0D).

Por años se había pensado que el grafeno no podría existir ya que no era estable. Sin embargo, recientemente Andre Geim y colaboradores lograron aislar una monocapa de grafito. Ellos encontraron que el grafeno sí era estable y químicamente inerte. Su estructura hexagonal, donde átomos de carbono se enlazan covalentemente, explica la rigidez del material. El grafeno puede transportar densidades de corriente en el orden de 10^8 A/cm², dos ordenes de magnitud mayor que el cobre.

La industria de la electrónica se encuentra en la era de la microelectrónica, basada

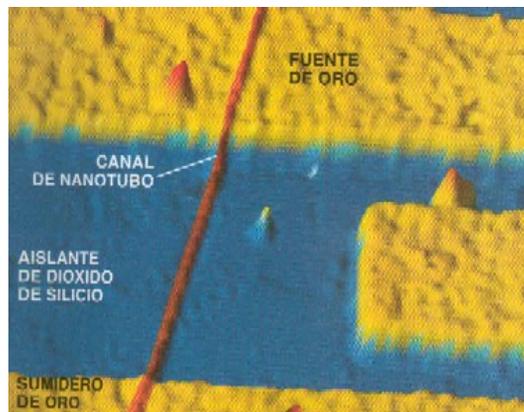


Figura 1.1: Transistor de efecto de campo (FET) de nanotubo. Los nanotubos semiconductores son utilizados como un canal a través del cual fluyen los electrones. Figura tomada de la referencia 1.

en el silicio principalmente. Basándonos en la ley de Moore, cada 18 meses la cantidad de transistores se va duplicando en un circuito integrado, pero esto nos dice que, dentro de pocos años, ya no va a ser posible que podamos fabricar circuitos integrados más pequeños, si se sigue empleando el silicio. Es por eso, que ha empezado a surgir una nueva era, la nanoelectrónica, donde se ha empezado a estudiar, por ejemplo, los nanotubos de carbono. Este tipo de tecnología, basada en el carbono, ya ha empezado a tener algunos avances. Algunos grupos de investigación, han construido, con éxito, dispositivos electrónicos a partir de nanotubos de carbono. Por ejemplo se han construido Transistores de Efecto de Campo (FET's) usando nanotubos semiconductores simples entre dos electrodos, como un canal a través del cual fluyen los electrones [1] (ver figura 1.1). La corriente que fluye, en este canal, puede activarse o desactivarse, aplicando voltaje a un tercer electrodo. Los dispositivos basados en nanotubos funcionan a temperatura ambiente con características eléctricas similares a los dispositivos comerciales de silicio. En teoría un FET de nanotubo podría llegar a conmutar a velocidades cercanas a los Terahertz, esto es 1000 veces más rápido que los procesadores disponibles hoy en día [1].

En los últimos años, el estudio de nanotubos de carbono ha sido un tema de estudio debido a sus novedosas propiedades electrónicas como, por ejemplo, el transporte balístico, el cual se puede observar a temperatura ambiente. Los nanotubos de carbono, en principio, pueden tomar el papel que el silicio tiene en electrónica pero a escala molecular. Además que los nanotubos de carbono pueden presentar propiedades semiconductoras como propiedades metálicas. Por lo tanto, los nanotubos de carbono se podrían utilizar como dispositivos activos y como conexiones [1]. Uno de los problemas alrededor de la tecnología de nanotubos es que aún no se ha desarrollado una forma de producir nano-

tubos en gran escala. Los nanotubos de BN, por otro lado, pueden proveer aplicaciones ópticas y optoelectrónicas que los nanotubos de carbono no ofrecen. En recientes experimentos indican que los nanotubos de BN tienen mayor resistencia a la oxidación a altas temperaturas, en comparación con los nanotubos de carbono [2].

En el siguiente trabajo de tesis, en el capítulo 2, primeramente, se da una introducción a lo que son las estructuras cristalinas; se ven sus tipos y los parámetros que distinguen un tipo de estructura cristalina de otra. Por otro lado, se realiza una revisión de algunas estructuras con simetría hexagonal como son grafito, grafeno y de estructuras hexagonales análogas como lo son las estructuras 3D y 2D de BN y WSe₂. De estas estructuras, se describe el valor de sus parámetros de red, sus vectores de translación, sus celdas unitarias, su zona de Brillouin y sus propiedades físicas mas significativas. Además, se describen los nanotubos de acuerdo a sus propiedades físicas y eléctricas, se clasifican de acuerdo a su geometría, se revisan los vectores de translación que generan su celda unitaria y se describe su zona de Brillouin. En el capítulo 3, se describe los fundamentos de la Teoría Funcional de la Densidad con el uso de pseudopotenciales para el cálculo de la estructura electrónica de sistemas atómicos. En el capítulo 4, se calcula la estructura de banda electrónica del grafito, grafeno y de estructuras hexagonales análogas como lo son las estructuras 3D y 2D de BN y WSe₂, de los nanotubos de carbono (2,0) y (7,0), y el nanotubo de BN (6,0). Se analizan los resultados obtenidos para cada material y se comparan con los resultados de otros autores. En el capítulo 5, se estudia la respuesta óptica no lineal de los materiales de BN, WSe₂, monocapa de BN y la monocapa de WSe₂. Se analizan los resultados obtenidos. Finalmente, se dan conclusiones generales del trabajo de tesis.

Capítulo 2

Estructuras hexagonales

2.1. Introducción

Los materiales sólidos, se dividen en dos categorías: los amorfos y los cristalinos. En las sustancias amorfas, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí; pero poseen poca o ninguna periodicidad geométrica en la forma en que los átomos están dispuestos en el espacio. Por otro lado, las sustancias cristalinas están compuestas de átomos en posiciones fijas y ordenadas, y se caracterizan por tener una periodicidad perfecta en su estructura atómica, la cual proporciona un cuadro conceptual sencillo de un cristal [3]. No todas las estructuras cristalinas tienen forma idéntica; sino que cada una de ellas se identifica por una simetría determinada. El análisis de su estructura cristalina se lleva a cabo mediante la difracción de los rayos X, los cuales son ondas electromagnéticas de corta longitud de onda y alta energía. El uso de esta técnica para analizar la estructura de los cristales data desde el descubrimiento de los efectos de difracción de los rayos X en muestras de un monocristal, efectuado por Von Laue en 1912. Laue predijo que los átomos de un monocristal producirían la difracción de un haz de rayos X monocromático originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura y la composición química del cristal [3]. La ciencia que estudia a las estructuras cristalinas es la cristalografía, cuyo objetivo es entender las propiedades de la materia que se encuentran bajo la influencia de arreglos atómicos espaciales específicos y las interacciones atómicas de los átomos que la forman [3].

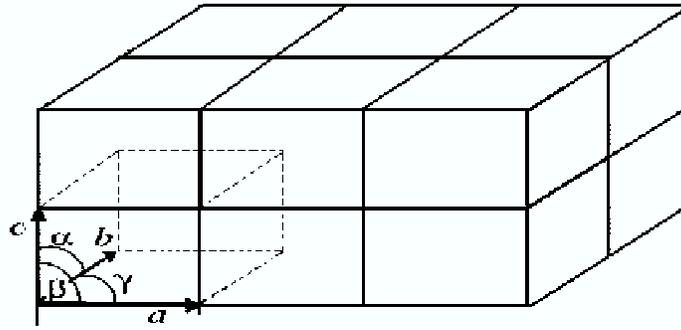


Figura 2.1: Esquema de una celda unitaria de un cristal en tres dimensiones, los vectores a , b y c y los ángulos α , β y γ definen la celda unitaria. Figura tomada de la referencia 4.

2.1.1. Estructuras cristalinas

Una estructura cristalina es un arreglo periódico de átomos, con simetría translacional; esto significa que desde cualquier punto del cristal podemos llegar, mediante una translación, a otro punto que es equivalente. Cualquier red cristalina la podemos generar completamente a partir de la translación de su celda unitaria [4]. Las celdas unitarias, son paralelogramos, en dos dimensiones (2D), o paralelepípedos, en tres dimensiones (3D), que constituyen la menor subdivisión de una red cristalina y que conserva las características generales de toda la red, de modo que, por simple translación de la misma, pueda reconstruirse la red por completo en cualquier punto. Una celda unitaria se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes de la celda; estos vectores son conocidos como vectores de translación. Entonces, se tienen seis parámetros de la red que son las magnitudes, a , b y c de los tres vectores de translación a , b y c respectivamente, y los ángulos α , β y γ que forman entre sí los vectores de translación, como se muestra en la figura 2.1. Los tres vectores forman una base del espacio tridimensional, de tal manera que las coordenadas de cada uno de los puntos de la red se pueden obtener a partir de ellos [4].

Existen 230 formas cristalinas que, en base a su simetría, se agrupan en 14 tipos de redes cristalinas o espaciales conocidas como redes de Bravais, las cuales se encuentran dentro de siete sistemas cristalográficos que son:

- Sistema cúbico $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

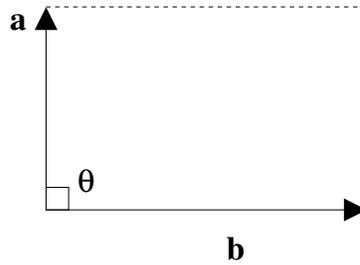


Figura 2.2: Esquema de una celda unitaria de un cristal en dos dimensiones para una red cuadrada. Los vectores a y b , y el ángulo θ definen la celda unitaria.

- Sistema hexagonal $a = b \neq c$ y $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$
- Sistema tetragonal $a = b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Sistema trigonal $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- Sistema ortorrómbico $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Sistema monoclinico $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
- Sistema triclinico $a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Las estructuras cristalinas, en dos dimensiones, se clasifican en cinco redes que son (ver figura 2.2):

- Red cuadrada $a = b$ y $\theta = 90^\circ$
- Red rectangular $a \neq b$ y $\theta = 90^\circ$
- Red hexagonal $a = b$ y $\theta = 120^\circ$

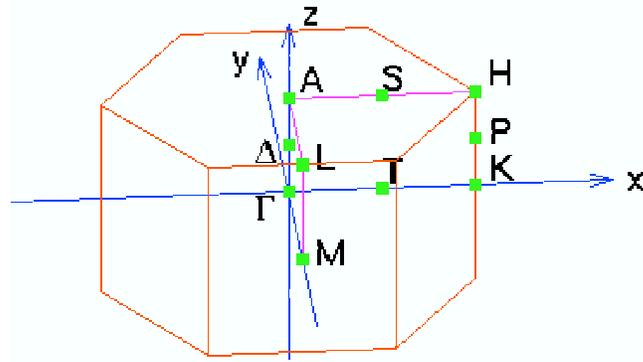


Figura 2.3: Zona de Brillouin para una estructura hexagonal. En la figura se muestran los puntos con alta simetría de la red. Figura tomada de la referencia 6.

- Red oblicua $a \neq b$ y $\theta \neq 90^\circ$
- Red rectangular centrada $a \neq b$ y $\theta = 90^\circ$

2.1.2. Zona de Brillouin

La celda Wigner Seitz, es una celda unitaria que toma en cuenta a los vecinos cercanos a los puntos de la red y preserva las simetrías de la red. Para construir esta celda, se toma cualquier punto de la red y se traza una recta a sus primeros vecinos; después, se traza un plano normal a estas rectas. El volumen más pequeño incluido dentro de estos planos es la celda Wigner Seitz. La celda Wigner Seitz, en el espacio recíproco, es conocida como la zona de Brillouin. En la figura 2.3, se muestra la zona de Brillouin para una estructura hexagonal [5].

2.1.3. Espacio recíproco

Consideremos un conjunto de puntos que constituyen una red de Bravais. El conjunto de todos los vectores de onda k que producen ondas planas con la periodicidad de una red de Bravais dada es conocida como su red recíproca. En cristalografía, la red recíproca

de una red de Bravais es el conjunto de todos los vectores k tales que:

$$e^{iK \cdot R} = 1. \quad (2.1)$$

Sean a_1 , a_2 y a_3 el conjunto de vectores primitivos de la red cristalina en espacio real. Entonces, el espacio recíproco puede generarse por tres vectores primitivos de translación de la red recíproca [5]:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (2.2)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (2.3)$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (2.4)$$

2.2. Formas alotrópicas del carbono

El carbono tiene tres formas alotrópicas que son el grafito, el diamante y los fullerenos (ver figura 2.4). El grafito presenta una estructura cristalografica hexagonal o romboédrica. Lo trataremos con mas detalle en la sección 2.3. El diamante, por otro lado, presenta una estructura cúbica y es en la actualidad, la joya más preciada del mundo. La explotación de mantos diamantíferos constituye un firme renglón para la minería y, la venta de estas gemas, constituye una fuente muy importante de ingresos. La dureza del diamante es tal que sobre él se basa la escala de dureza de Mohs, asignándole un valor de diez como máximo posible [7]. Su dureza se debe a sus enlaces carbono-carbono que son muy estables. Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, fueron descubiertos recientemente. Estos se han hecho muy populares entre los químicos, tanto por su belleza estructural como por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos, ya que se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros. Los fullerenos esféricos reciben el nombre de buckyesferas y los fullerenos cilíndricos reciben el nombre de buckytubos o nanotubos [7].

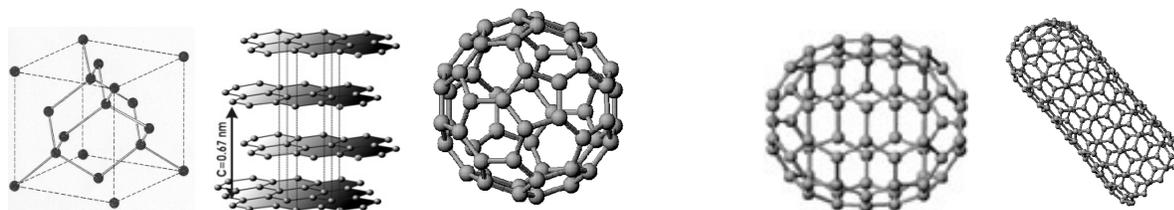


Figura 2.4: Formas alotrópicas del carbono: a) diamante, b) grafito, c) fulereno C_{60} , d) fulereno C_{70} y e) nanotubo. Figura tomada de la referencia 7.

2.3. Grafito

El grafito es un material 3D que se forma de capas paralelas de átomos de carbono, los cuales contienen arreglos hexagonales de átomos y, que a su vez, cada uno de ellos está conectado a tres átomos vecinos, dentro de las capas, por un enlace covalente. En este material la interacción entre capas adyacentes es pequeña comparada con la interacción entre los átomos de cada capa. Esto se debe a que la separación entre capas es relativamente grande de 3.35 \AA y la separación entre átomos en cada capa es de 1.42 \AA [8]. El tipo de enlace que se lleva a cabo entre átomos de capas adyacentes es de tipo Van der Waals [7], el cual es el tipo de enlace intermolecular más débil que puede darse en la naturaleza, necesitando un aporte energético de 0.1 a 35 kJ/mol para romper dicha interacción [9]. El grafito se utiliza como lubricante, aprovechando la peculiaridad de que sus capas se pueden deslizar muy fácilmente. Se utiliza también en la fabricación de lápices; de hecho, la palabra grafito proviene del latín *graphein*, que significa escritura. Además, se utiliza en la fabricación de electrodos [10]. El grafito se puede encontrar en dos diferentes formas conocidas: forma alfa (hexagonal) y forma beta (romboédrica). Esto se debe a que el acomodo de sus capas puede adoptar dos formas: una con un acomodo AB AB (hexagonal) y la otra con un acomodo ABC ABC (romboédrica), como se muestra en la figura 2.5. Estos dos tipos tienen propiedades físicas idénticas. El grafito natural contiene más del 30% de la forma romboédrica, mientras que el grafito sintético contiene únicamente la forma hexagonal [7]. El grafito que se estudia en este trabajo es el de la forma AB AB. En la figura 2.6, se puede ver la celda unitaria en 3D del grafito, en donde se pueden ver los vectores de translación que la definen:

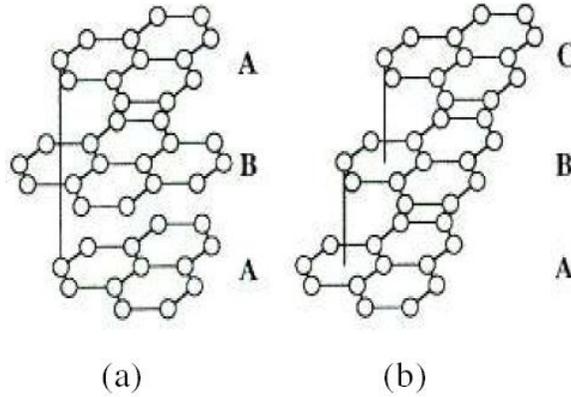


Figura 2.5: Formas estructurales de los dos tipos de grafito: (a) Forma alfa (hexagonal) (b) Forma beta (romboédrica). Figura tomada de la referencia 12.

$$a_1 = \left(\frac{a_0}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, 0 \right), \quad (2.5)$$

$$a_2 = \left(\frac{a_0}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_0, 0 \right), \quad (2.6)$$

$$c = (0, 0, c_0), \quad (2.7)$$

donde $a_0 = 1,42 \times \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$ que es la constante de red del grafeno (ver sección 2.4). Las dimensiones de la celda unitaria están dadas por $|a_1|=|a_2| = a_0 = 2,45 \text{ \AA}$, y $|c|=c_0 = 6,7 \text{ \AA}$ [8]. Cuatro átomos son los que se encuentran dentro de esta celda unitaria; dos átomos están en la primera capa y dos átomos en la segunda capa. Esta estructura está dentro de las estructuras hexagonales en el grupo espacial $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ con el número 194 de las tablas cristalográficas [11]. La zona de Brillouin para el grafito se muestra en la figura 2.3 en donde se muestra los puntos de alta simetría para una estructura hexagonal. Los vectores de translación de la red recíproca b_1 , b_2 y b_3 se obtienen con las ecuaciones (2.2)-(2.4).

2.4. Monocapa de grafito (grafeno)

La monocapa de grafito o grafeno es una estructura formada por átomos de carbono que forman una monocapa de grafito. Es decir un plano de átomos de carbono de la estructura del grafito (ver figura 2.7). En un principio, se pensó que el grafeno no podía

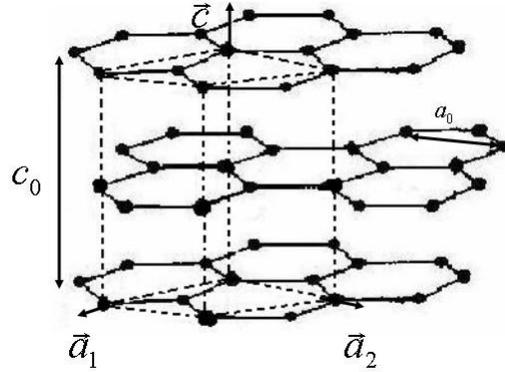


Figura 2.6: Celda unitaria del grafito, en donde se muestra los vectores que definen la celda unitaria. Figura tomada de la referencia 8.

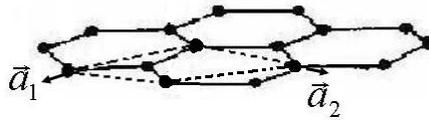


Figura 2.7: Celda unitaria del grafeno. a_1 y a_2 son los vectores de translación de la celda unitaria del grafeno en espacio real.

existir ya que no era estable, sin embargo, recientemente, Andre Geim de la Universidad de Manchester y colaboradores lograron aislar una monocapa de grafito [13]. Se ha encontrado que el grafeno puede transportar densidades de corriente en el orden de 10^8 A/cm^2 , dos ordenes de magnitud mayor que el cobre.

La celda unitaria del grafeno esta definida por los vectores de translación a_1 y a_2 , los cuales estan dados por las ecuaciones (2.5) y (2.6) y se muestran en la figura 2.7. En esta estructura solo se tienen dos átomos de carbono dentro de su celda unitaria. En la figura 2.8 se muestra la zona de Brillouin para el grafeno. En esta figura se muestran los puntos con alta simetría Γ , K, M y los vectores de translación de la red recíproca b_1 y b_2 , que estan dados por:

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}, \frac{2\pi}{a_0} \right), \quad (2.8)$$

$$b_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}, -\frac{2\pi}{a_0} \right). \quad (2.9)$$

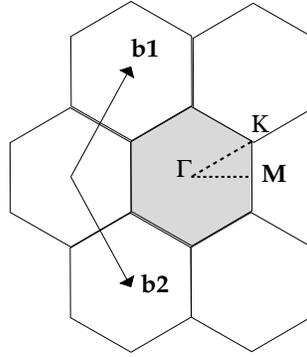


Figura 2.8: Celda unitaria, en espacio recíproco, del grafeno, BN y WSe_2 . b_1 y b_2 son los vectores de traslación de la red recíproca y el rombo sombreado es la zona de Brillouin para el grafeno, BN y WSe_2 .

2.5. Nitrato de Boro (BN)

El BN es un material que se forma de capas paralelas compuestas de forma alterna de átomos de Nitrógeno y Boro; cada capa contiene arreglos hexagonales de átomos y cada átomo tiene tres átomos vecinos dentro de las capas. El BN es un semiconductor y pertenece al grupo III-V de la tabla periódica de los elementos [14].

El BN ha sido tema de investigación, en parte, por la gran similitud con el grafito en su estructura, ambos de estructura hexagonal. Al igual que en el grafito, las capas del BN están muy separadas, a una distancia de 3.33 \AA ; mientras que la distancia entre átomos de cada capa es de 1.45 \AA , por lo que la fuerza de interacción entre sus capas es muy débil.

Una diferencia en la estructura entre el, grafito y BN, esta en el acomodo de sus capas [15]. El BN tiene un acomodo de sus capas AAA, es decir, las capas estan alineadas mientras que el grafito tiene un acomodo, como se dijo anteriormente, AB AB o ABC ABC. Esto se puede observar en la figura 2.9.

En la figura 2.10 se muestra la celda unitaria del BN que esta dada por los vectores de traslación a_1 , a_2 y c , las dimensiones de la celda unitaria están dadas por $a_0 = 2.504 \text{ \AA}$ y $c_0 = 6.66 \text{ \AA}$ [15]. Cuatro átomos son los que se encuentran dentro de esta celda unitaria. En la primera capa se encuentran un átomo de N y un átomo de B, y en la segunda un átomo de N y un átomo de B. Esta estructura esta dentro de las estructuras hexagonales en el grupo espacial $P6_3/mmc(D_{6h})$ con el número 194 de las tablas cristalográficas [11].

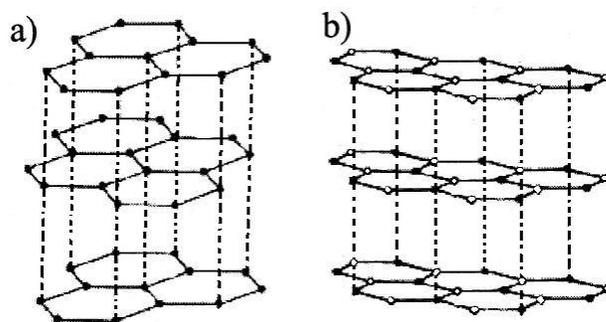


Figura 2.9: Comparación entre las estructuras del (a) grafito y el (b) BN. Figura tomada de la referencia 15.

La zona de Brillouin para el BN es la misma que para el grafito y se muestra en la figura 2.3.

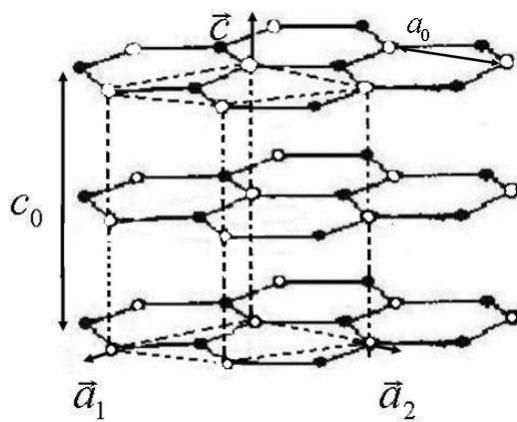


Figura 2.10: Celda unitaria del BN en donde se muestra los vectores que definen la celda unitaria.

2.6. Monocapa de BN

Considerando únicamente los átomos del primer plano de la figura 2.10, tendríamos la vista superior de una monocapa de BN, vista en la figura 2.11. En esta figura se pueden observar los vectores de translación a_1 y a_2 que definen su celda unitaria. Al igual que en el grafeno, solo se tienen dos átomos como parte de su celda unitaria. La zona de Brillouin de la monocapa de BN, al igual que para el grafeno se muestra en la figura 2.8, en donde se muestran los puntos con alta simetría Γ , K, M y los vectores de translación

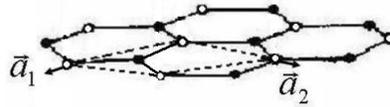


Figura 2.11: Vista superior del BN, los vectores a_1 y a_2 definen la celda unitaria en el plano x,y .

de la red recíproca, b_1 y b_2 .

2.7. Nanotubos

2.7.1. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs), fueron descubiertos por Sumio Iijima [16], en 1991, en el Laboratorio de Investigación Fundamental de NEC en Tsukuba, Japón. Iijima mientras estaba sentado ante su microscopio electrónico, observó unas extrañas fibras nanométricas constituidas por carbono, de forma tan regular y simétrica como los cristales. Estas fibras fueron llamadas nanotubos (ver figura 2.12). Desde su descubrimiento han sido tema de estudio [17, 18], debido a que se ha encontrado, varias de sus propiedades pueden llegar a revolucionar la tecnología que utilizamos hoy en día; algunas de estas propiedades son: su elasticidad, resistencia a la tracción y estabilidad térmica [1]. Los primeros productos que incorporan nanotubos, sin embargo, no lo hacen en razón de estas propiedades, sino que lo hacen en razón de sus propiedades eléctricas. Algunos automóviles de General Motors incluyen partes plásticas a las que se les añaden nanotubos; este material se carga eléctricamente durante la fase de pintura para que esta se adhiera mejor [1]. En un largo plazo, las aplicaciones más valiosas de los nanotubos se basarán en sus propiedades electrónicas, ya que estos pueden desempeñar el papel del silicio dentro de los circuitos electrónicos, pero a escala molecular, donde el silicio y otros semiconductores dejan de funcionar. Con los nanotubos se podrían fabricar los dispositivos activos, así como las conexiones (de un tamaño de 10 nm o menor), debido a que los nanotubos pueden tener un comportamiento metálico o semiconductor.

Los primeros nanotubos, que observó Iijima, se denominaron nanotubos de paredes múltiples (MWCN), los cuales contienen varias capas de átomos de carbono. Dos años después, Iijima y Donald Bethune, de IBM, crearon independientemente un nanotubo de

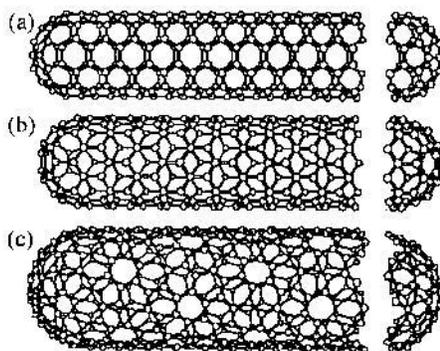


Figura 2.12: Clasificación de los nanotubos de carbono: (a) de sillón, (b) zigzag y (c) quirral. Figura tomada de referencia la [19](#).

pared simple (SWCN), que contiene una sola capa de átomos de carbono [\[1\]](#). Un SWCN se puede definir como una hoja de grafeno enrollada, lo que nos formaría un cilindro con un diámetro de 0.7 a 10 *nm*. Estos nanotubos pueden considerarse como nanoestructuras unidimensionales. Los nanotubos de pared única se clasifican en tres: nanotubo de sillón, de zigzag y quirral (ver figura [2.12](#)) [\[19\]](#). En la figura [2.12](#), se puede ver las terminaciones o cubiertas de cada uno de los tres nanotubos, las cuales forman un hemisferio de un fullereno [\[19\]](#).

2.7.2. Nanotubos de BN

Después del descubrimiento de los nanotubos de carbono, se empezó una carrera por investigar a nanoestructuras similares que podrían estar formadas por otros elementos. Por ejemplo, al principio, se predijo que con monocapas de BN se podrían formar nanotubos, una predicción que, después, se confirmó experimentalmente por la síntesis de tales nanotubos. Así es que ambos nanotubos, tanto de pared única como de pared múltiple, hoy en día, pueden sintetizarse. Los nanotubos de BN pueden llegar a ofrecer diferentes posibilidades de aplicación tecnológica. Los nanotubos de BN, por ejemplo, pueden proveer aplicaciones ópticas y optoelectrónicas, mientras que los nanotubos de carbono no. Recientes experimentos indican que los nanotubos de BN tienen mayor resistencia a la oxidación, a altas temperaturas, en comparación con los nanotubos de carbono [\[2\]](#). Los nanotubos de BN presentan propiedades únicamente semiconductoras, a diferencia de los nanotubos de carbono que pueden presentar propiedades metálicas o semiconduc-

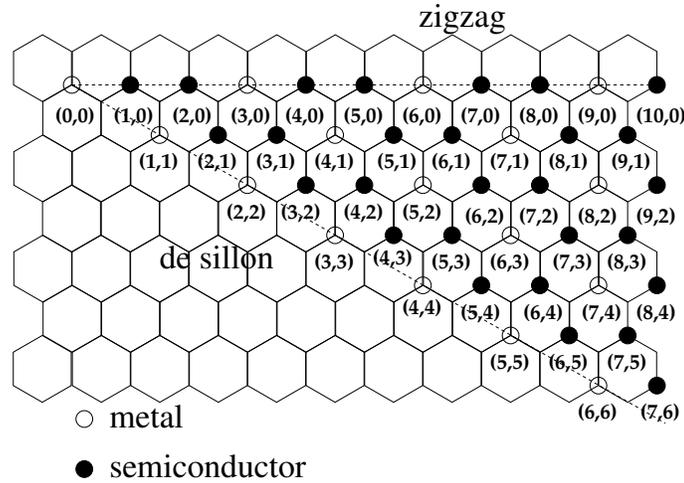


Figura 2.13: En esta figura, se muestran algunos nanotubos de zigzag, de sillón y quiral. Se denota con un círculo blanco los nanotubos metales y con un círculo negro los nanotubos semiconductores. La notación entre paréntesis define el vector quiral $C_h = (m, n)$.

toras [15].

2.7.3. Vectores que definen un nanotubo

La figura 2.14 muestra una hoja de grafeno, donde en cada vértice de los hexagons se encuentra un sitio atómico. Para generar el nanotubo a partir de la hoja de grafeno, definimos tres vectores: el vector quiral (C_h), el vector translacional (T) y el vector de simetría (R). Para formar el nanotubo, entonces, se enrolla la hoja de grafeno, haciendo coincidir los puntos O con A , y los puntos B con B' de la figura 2.14.

El vector quiral C_h puede expresarse por los vectores de translación a_1 y a_2 de la red hexagonal como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m), \quad (2.10)$$

donde n, m son enteros. Un nanotubo de sillón corresponde al caso $n = m$, esto es, $C_h = (n, n)$; un nanotubo de zigzag corresponde al caso de $m = 0$, ó $C_h = (n, 0)$ y para un nanotubo quiral se tiene $C_h = (n, m)$, es decir $n, m \neq 0$. El vector quiral de la figura 2.14 define a un nanotubo con $C_h = (4, 2)$. El diámetro de un nanotubo, d_t se obtiene por L/π , en donde L es la longitud de la circunferencia del nanotubo es decir [19],

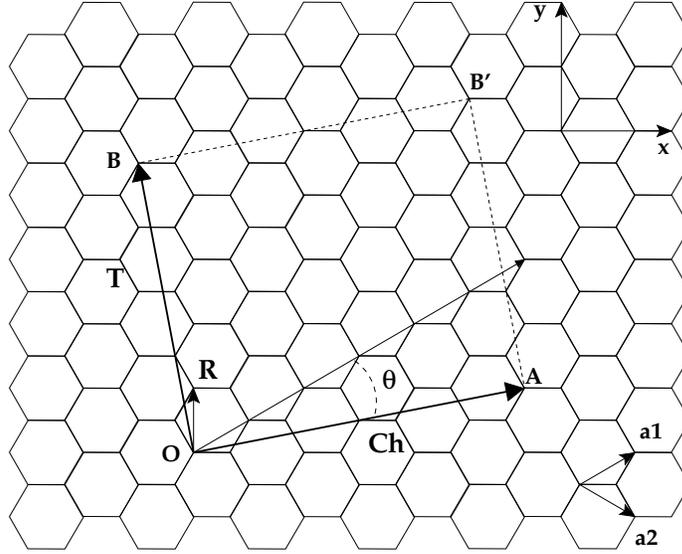


Figura 2.14: Esquema que muestra los vectores que definen la celda unitaria del nanotubo. Las líneas OA y OB definen el vector quiral C_h y el vector traslacional T del nanotubo respectivamente. El vector R es el vector de simetría. El rectángulo $OAB'B$ define la celda unitaria del nanotubo. Los vectores C_h y T corresponden a un nanotubo (4,2).

$$d_t = L/\pi, \quad L = |C_h| = a_0 \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (2.11)$$

donde a_0 es la constante de red. El ángulo quiral θ se define como el ángulo entre los vectores C_h y a_1 , con valores en el rango $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$, y está dado por:

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (2.12)$$

Para los nanotubos de zigzag y de sillón $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 30^\circ$, respectivamente.

Por otro lado, el vector traslacional T se define como el vector de translación a lo largo del eje del nanotubo. De donde, el vector T es paralelo al eje del nanotubo y es normal al vector quiral C_h , y puede expresarse en términos de los vectores de translación a_1 y a_2 como [19]:

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (2.13)$$

donde t_1 y t_2 , son enteros.

El vector de simetría R se usa para generar las coordenadas de los átomos del nanotubo. Es conveniente expresar el vector R en términos de sus proyecciones sobre los vectores

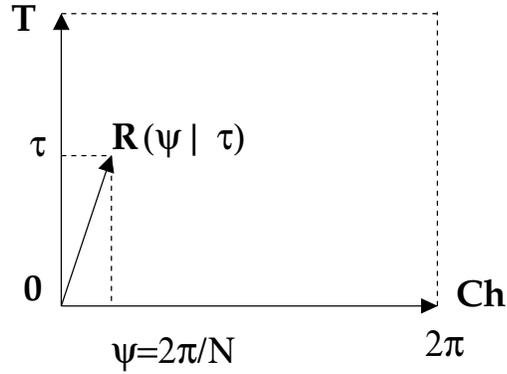


Figura 2.15: Vector de simetría R en términos de sus proyecciones sobre los vectores ortogonales C_h y T . Donde ψ denota el ángulo de rotación alrededor del eje del nanotubo y τ es la translación en la dirección de T .

ortogonales C_h y T de la celda unitaria del nanotubo, como se muestra en la figura 2.15. El vector de simetría R puede expresarse en términos de a_1 y a_2 como [19]:

$$R = pa_1 + qa_2 \equiv (p, q), \quad (2.14)$$

donde p y q , son enteros.

2.7.4. Celda unitaria y zona de Brillouin

La celda unitaria para un nanotubo, en espacio real, es el área encerrada por el rectángulo $OAB'B$ generado por el vector quiral C_h y el vector translacional T , como se muestra en la figura 2.14. Por otro lado, los vectores de translación K_1 y K_2 , en espacio recíproco, se expresan en términos de los vectores de translación en espacio recíproco de la estructura del grafeno, b_1 y b_2 , como:

$$K_1 = \frac{1}{N}(-t_2b_1 + t_1b_2), \quad (2.15)$$

$$K_2 = \frac{1}{N}(mb_1 - nb_2), \quad (2.16)$$

donde t_1 y t_2 son enteros y N es igual al número de hexágonos en el nanotubo. En la figura 2.16, se muestran los vectores de la red recíproca, K_1 y K_2 , para un nanotubo con vector quiral C_h (4,2) y la zona de Brillouin se muestra con la línea WW' [19].

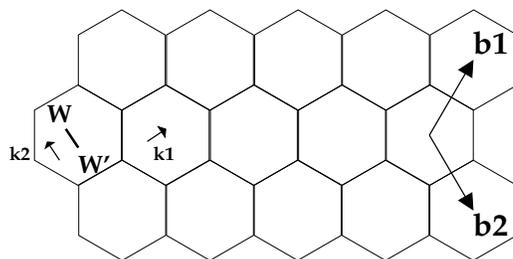


Figura 2.16: Zona de Brillouin para un nanotubo. La zona de Brillouin es representado por la línea WW' , que es paralela a K_2 .

2.8. Seleniuro de Tungsteno (WSe_2)

El seleniuro de tungsteno, también conocido como diseleniuro de tungsteno es un material con simetría hexagonal, en la que un átomo de tungsteno esta unido a otros cuatro átomos de selenio que se encuentran en un plano atómico adyacente (ver figura 2.17). El acomodo de las capas para el WSe_2 es del tipo AB AB [6]. Este material tiene un alto punto de fusión, tiene características fotovoltaicas útiles para remover átomos de una superficie, bajo bombardeo energético de iones para formar capas de películas delgadas. Además se usa como lubricante [20].

La celda unitaria del WSe_2 tiene, al igual que para la estructura hexagonal del grafito, los vectores de translación a_1 , a_2 y c , dados por las ecuaciones (2.5)-(2.7), con $a_0 = 3.28 \text{ \AA}$, y $c_0 = 12.95 \text{ \AA}$ [21].

Seis átomos son los que conforman esta celda unitaria: dos átomos de Selenio y un átomo de Tungsteno en la primera capa atómica, y dos átomos de Selenio y un átomo de Tungsteno en la segunda capa atómica. La estructura del WSe_2 esta dentro de las estructuras hexagonales, en el grupo espacial $P6_3/mmc(D_{6h})$ con el número 194 de las

Material	a_0 (\AA)	c_0 (\AA)
grafito	2,45	6,7
BN	2,504	6,66
WSe_2	3,28	12,95

Tabla 2.1: En este cuadro se comparan los parámetros de red del grafito, BN y WSe_2 .

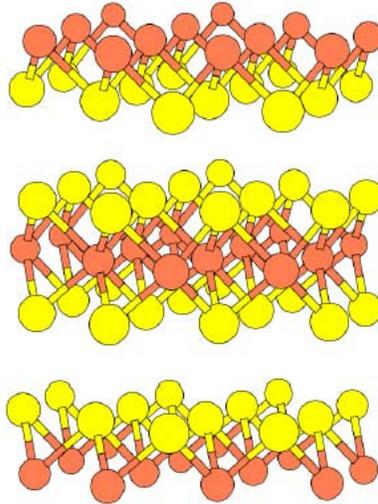


Figura 2.17: Estructura del WSe_2 . Se muestran los átomos de Selenio en color amarillo y los de Tungsteno en color rojo. Figura tomada de la referencia 6.

tablas cristalográficas [11]. La zona de Brillouin para el WSe_2 se muestra en la figura 2.3.

2.9. Monocapa de WSe_2

En la figura 2.18, se muestra una monocapa de WSe_2 . En esta figura, se observan los vectores de translación a_1 y a_2 que definen su celda unitaria. La monocapa de WSe_2 tiene tres átomos dentro de su celda unitaria: un átomo de Tungsteno y dos átomos de Selenio. Esto se puede observar mejor, si miramos los tres planos atómicos intermedios de la figura 2.17, donde se observa la unión de un átomo de Tungsteno (en rojo) con dos átomos de Selenio (en amarillo). La zona de Brillouin del WSe_2 se muestra en la figura 2.8, en donde se muestran los puntos con alta simetría Γ , K y M y los vectores de la red recíproca, b_1 y b_2 .

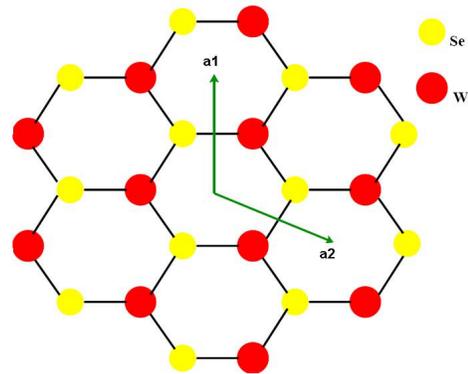


Figura 2.18: Vista superior de la estructura de la monocapa de WS_2 . Se muestran los vectores de translación a_1 y a_2 que definen la celda unitaria en 2D.

Capítulo 3

Estructura electrónica

3.1. Introducción

La naturaleza de los sistemas compuestos por átomos, como por ejemplo, moléculas, cristales, estructuras artificiales, etc, se basa en el estudio de la estructura electrónica. Las partículas que conforman a los átomos, los electrones y los núcleos, tienen un papel fundamental en las propiedades de la materia. Con el estudio de la estructura electrónica, es posible determinar muchas propiedades de los materiales a partir de las ecuaciones fundamentales de los electrones. La teoría de los electrones en la materia ha tenido los retos de desarrollar aproximaciones teóricas y métodos numéricos para resolver el problema mecánico-cuántico de un sistema compuesto de electrones y núcleos que interactúan entre sí [22]. Así que el estudio de la estructura electrónica de un sistema atómico es un problema de muchos cuerpos, cuya solución es posible únicamente con la aplicación de métodos numéricos.

Calcular la estructura electrónica de sólidos representa un gran reto debido al gran número de partículas interactuantes. Entre los primeros trabajos enfocados a este propósito, tenemos los de Paul Kall Drude quien definió a un metal, en 1906, como una caja en la cual se encontraba un gas de electrones libres circulando; Hendrick A. Lorentz aplicó el modelo de electrones libres de Drude y mostró que éste explicaba muchas propiedades de los metales, como la conducción eléctrica y el calor. El modelo de Drude-Lorentz, fué, sin embargo, inexacto en algunas de sus predicciones. En particular el valor teórico del calor específico era mayor que el valor experimental. Donde se equivocó fué en su suposición

de que los electrones tienen el mismo grado de libertad, como las moléculas en un gas clásico. La solución a este problema y a muchos otros vino cuando, en 1925, Wolfgang Pauli enunció su principio de exclusión, el cual explicó la distribución de electrones en un átomo. En 1926, Enrico Fermi y P. A. M. Dirac, independientemente aplicaron el mismo razonamiento a un gas de electrones. No más de dos electrones en el gas pueden tener la misma velocidad y dirección. A cierta velocidad, la función de distribución de velocidades de los electrones se anula repentinamente [23].

Sommerfield y Pauli aplicaron las ideas anteriores en su teoría de los metales y resolvieron el problema del valor pequeño del calor específico de un gas de electrones [23]. Los cálculos de Sommerfield concordaron con la mayoría de las propiedades medibles de los metales; sin embargo, fallaron para explicar particularmente lo que distingue a un conductor, de un semiconductor y de un aislante. La teoría de Sommerfield ignoró dos consideraciones: a) Los efectos de los iones en la red cristalina y b) La repulsión mutua entre los electrones, es decir, la teoría consideraba un sistema de electrones no interactuantes, o la llamada aproximación del electrón independiente [23]. El paso siguiente para entender el papel de los electrones en los cristales, lo realizó Felix Bloch, quien consideró un sistema de electrones no interactuantes e independientes que se mueven en un potencial periódico. Bloch formuló el concepto de bandas electrónicas en cristales. El se basó en lo que se conoce como teorema de Bloch: la función de onda en un cristal es un estado propio del momento del cristal. Esto resolvió el problema de la teoría de Sommerfield-Pauli de la conductividad de los metales [23]. La característica importante del modelo de Bloch fue la inclusión de la existencia de vacíos de energía. Fue poco después, que las consecuencias de la teoría de bandas se estudiaron.

En 1935, Kimball estudió la estructura electrónica de los cristales con estructura de diamante. Aunque su estudio fue cualitativo, Kimball dió las diferencias entre los cristales con estructura de diamante (que, ahora, sabemos que son semiconductores) y los metales. Esto llevó a la división entre aislantes y metales [23]. Los primeros estudios cuantitativos que se realizaron para un sistema atómico con muchos electrones fueron los de Hartree y Hillerass [22]. Hartree usó, por primera vez, el método de campo autoconsistente, en el cual resuelve el problema de los electrones moviéndose en un potencial central debido al núcleo y los demás electrones. La aproximación de Hartree fue un poco heurística y fue Fock, en 1930, quien realizó el primer cálculo que incorpora correctamente la simetría de permutación de las funciones de onda, que ahora se conoce como el método de Hartree-Fock [22]. La función de onda debe ser antisimétrica bajo un intercambio de electrones;

esto asegura que dos electrones no puedan tener el mismo conjunto de números cuánticos y por ende el principio de exclusión de Pauli se satisface.

En 1933 y 1934, Wigner y Seitz [24, 25], usando el método celular, calcularon, los estados electrónicos en el Na. Con el mismo método celular, en 1934, Slater [26] y Wigner [25] calcularon las bandas de energía electrónicas del Na. La dificultad que se tuvo al estudiar un sólido, en general, fué el tratar a los electrones tanto cerca del núcleo como en las regiones de enlace. Algunos trabajos trataron el punto anterior. Slater [27] introdujó el concepto de ondas planas aumentadas. Heiring [28] usó ondas planas ortogonales para tomar en cuenta los efectos de los núcleos en los electrones de valencia. Fermi [22] en 1934, introdujó el uso de potenciales efectivos para describir la dispersión de los electrones de los átomos. Hellmann [29, 30], en 1935 y 1936, desarrolló una teoría de electrones de valencia en metales.

Los primeros cálculos exactos de bandas electrónicas, en casos difíciles, como los semiconductores, se realizaron a principios de los años 1950's. Por ejemplo Herman y Callaway [31], en 1953, calcularon las bandas de energía del Ge, usando el método de ondas planas ortogonales. Aunque la teoría de bandas fué exitosa en describir los electrones en sólidos, correlacionados entre ellos, a través del principio de exclusión de Pauli e interactuando a través de un potencial promedio, no se conocían las interacciones electrón-electrón. El estudio del papel de la correlación entre electrones es uno de los grandes retos actuales de la estructura electrónica en la materia condensada. En las últimas décadas se han desarrollado métodos numéricos que han hecho posible estudiar sistemas reales e idealizados y, que ahora, son métodos que se usan actualmente en la mayoría de las investigaciones de estructura electrónica: a) Teoría Funcional de la Densidad (DFT) para el estado base y estados excitados, b) El método de Monte Carlo que usa diferentes técnicas basadas en el muestreo aleatorio para estudiar sistemas de muchos electrones interactuantes y c) Métodos perturbativos para estudiar espectros de excitaciones de un sistema electrónico.

Debido a la gran diferencia entre las masas del núcleo y de los electrones, y el hecho de que las fuerzas sobre las partículas son iguales, los electrones responden instantáneamente al movimiento de los núcleos. Así, los núcleos pueden tratarse adiabáticamente llevando a una separación de las coordenadas nucleares y electrónicas en la función de onda de varios cuerpos, la llamada aproximación de Born-Oppenheimer. Este principio adiabático reduce el problema de varios cuerpos a la solución de la dinámica de los electrones. Adicionalmente, otras simplificaciones deben hacerse para realizar el cálculo de la energía

total con precisión y eficientemente. Esto incluye la DFT para modelar las interacciones electrón-electrón, la teoría de pseudopotencial para modelar las interacciones electrón-ión, el uso de superceldas para modelar sistemas con geometrías amorfas y una minimización iterativa, técnica para relajar las coordenadas electrónicas [32].

En las secciones siguientes se describen las principales ideas de la DFT.

3.2. Hamiltoniano de un sistema atómico

El Hamiltoniano para un sistema mecánico, constituido de electrones (e) y núcleos o iones (I) es (ver figura 3.1):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ & - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

o bien,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-I} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_I + \hat{V}_{I-I}, \quad (3.2)$$

donde \hat{T}_e es la energía cinética de los electrones, dada por:

$$\hat{T}_e = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2, \quad (3.3)$$

\hat{V}_{e-I} es el potencial debido a la interacción electrón-ión, dado por:

$$\hat{V}_{e-I} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}, \quad (3.4)$$

siendo Z_I el número atómico del I -ésimo ión, r_i la posición del i -ésimo electrón. \hat{V}_{e-e} es el potencial debido a la interacción electrón-electrón, dado por:

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (3.5)$$

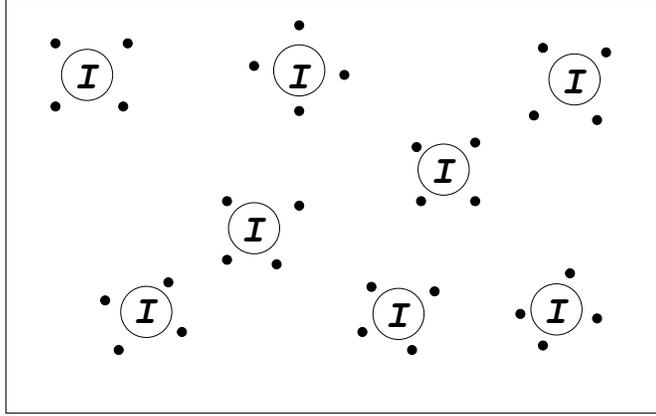


Figura 3.1: Sistema de interacción entre electrones (puntos negros) y núcleos o iones (círculos con una I). La interacción entre las partículas se lleva a cabo a través de la fuerzas de Coulomb.

\hat{T}_I es la energía cinética de los iones dada por:

$$\hat{T}_I = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2, \quad (3.6)$$

y \hat{V}_{I-I} es el potencial debido a la interacción ión-ión, dado por:

$$\hat{V}_{I-I} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}. \quad (3.7)$$

En la expresión (3.1), los efectos relativistas, campos magnéticos y efectos de electrodinámica cuántica no son incluidos.

3.3. Interacciones electrón-electrón

La parte más difícil en los cálculos de estructura electrónica se encuentra en los efectos de la interacción electrón-electrón. La repulsión de los electrones se debe a la interacción de Coulomb entre sus cargas. La energía de un sistema de electrones puede reducirse manteniendo los electrones separados espacialmente, sin embargo, debe balancearse la energía cinética deformando las funciones de onda electrónica para separar los electrones. Los efectos de la interacción electrón-electrón se describen enseguida [32].

3.3.1. Correlación e intercambio

La función de onda de un sistema de muchos electrones debe ser antisimétrica bajo el intercambio de dos electrones cualesquiera debido a que los electrones son fermiones. La antisimetría de la función de onda produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo espín, lo que reduce la energía de Coulomb del sistema electrónico. La reducción en la energía del sistema electrónico debido a la antisimetría de la función de onda se le llama energía de intercambio. Al incluir el intercambio de energía en el cálculo de energía total, se le conoce como la aproximación de Hartree-Fock.

La energía de Coulomb de un sistema electrónico puede reducirse debajo de su valor de Hartree-Fock, si los electrones que tienen espines opuestos se separan espacialmente. En este caso, la energía de Coulomb del sistema electrónico se reduce, si la energía cinética de los electrones aumenta. La diferencia entre la energía del problema de muchos cuerpos de un sistema electrónico y la energía de un sistema calculado bajo la aproximación de Hartree-Fock se le llama energía de correlación [32].

3.3.2. Teoría funcional de la densidad

La teoría funcional de la densidad (DFT), propuesta por Hohenberg y Kohn en 1964 y Kohn and Sham en 1965 [33], provee un método sencillo para describir los efectos de correlación e intercambio en un gas de electrones. Hohenberg and Kohn probaron que la energía total, incluyendo las energías de correlación e intercambio de un gas de electrones (aún en la presencia de un potencial externo estático), es funcional de la densidad electrónica. El valor mínimo de la funcional de la energía total es la energía del estado base del sistema, y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad del estado base de una sola partícula. Kohn and Sham mostraron como era posible reemplazar el problema de muchos electrones, por uno que forma un conjunto equivalente exacto de ecuaciones autoconsistentes de un solo electrón [32].

Energía total

La energía total de un sistema atómico con muchos electrones es el valor de expectación del Hamiltoniano (ecuación (3.1)), es decir,

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T}_e \rangle + \langle \hat{V}_{e-e} \rangle + \langle \hat{V}_{e-I} \rangle + \langle \hat{V}_{I-I} \rangle, \quad (3.8)$$

o bien

$$E = \langle \hat{T}_e \rangle + E_{XC} + E^{CC}, \quad (3.9)$$

siendo

$$E_{XC} = \langle \hat{V}_{e-e} \rangle - E_{Hartree}, \quad (3.10)$$

$$E^{CC} = E_{Hartree} + \langle \hat{V}_{e-I} \rangle + \langle \hat{V}_{I-I} \rangle, \quad (3.11)$$

donde $E_{Hartree}$ es la energía de Hartree calculada con el uso de la aproximación de Hartree-Fock.

Funcional de la energía de Kohn-Sham

La funcional de la energía total de Kohn-Sham para un conjunto de estados electrónicos ψ_i puede escribirse como:

$$E\{\psi_i\} = \langle \hat{T}_e \rangle + E_{XC}[n(r)] + E^{CC}[n(r)], \quad (3.12)$$

donde $\langle \hat{T}_e \rangle$ es el valor de expectación de la energía cinética de los electrones, es decir,

$$\langle \hat{T}_e \rangle = \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right] \nabla^2 \psi_i dr, \quad (3.13)$$

$E_{XC}[n(r)]$ es la funcional de la densidad de la energía de correlación e intercambio. Esta energía es la diferencia entre la energía de Coulomb $\langle \hat{V}_{e-e} \rangle$ de electrones interactuantes con densidad $n(r)$ y la energía de Hartree, de una distribución de carga clásica que tiene la misma densidad, es decir:

$$E_{XC} = \langle \hat{V}_{e-e} \rangle - E_{Hartree}[n(r)], \quad (3.14)$$

con

$$E_{Hartree}[n(r)] = \frac{e^2}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}. \quad (3.15)$$

Por otro lado,

$$E^{CC}[n(r)] = E_{Hartree}[n(r)] + \int dr V_{e-I}(r)n(r) + E_I(\{n_I\}), \quad (3.16)$$

donde E_I es la energía de Coulomb asociada con las interacciones entre los núcleos o iones en las posiciones $\{R_I\}$. Usando las ecuaciones (3.13)-(3.16), podemos escribir la funcional de la energía total de Kohn-Sham, para un conjunto de estados ψ doblemente ocupados, como:

$$\begin{aligned} E\{\psi_i\} &= 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \psi_i dr + E_{XC}[n(r)] \\ &+ \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int dr V_{e-I}(r)n(r) + E_I(\{R_I\}), \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde $n(r)$ es la densidad electrónica dada por:

$$n(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2. \quad (3.18)$$

Ecuaciones de Kohn-Sham

El conjunto de funciones de onda ψ_i que minimizan la funcional de energía de Kohn-Sham son las soluciones autoconsistentes a las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e-I}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad (3.19)$$

donde $\psi_i(r)$ es la función de onda del estado electrónico i , ε_i es el eigenvalor de Kohn-Sham. El potencial de correlación e intercambio, V_{XC} se obtiene por:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.20)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham remplazan el sistema de muchos electrones interactuantes, en un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo, debido a los demás electrones. Si se conoce la funcional de la energía de correlación e intercambio, entonces, se puede tomar la derivada con respecto a la densidad para ob-

tener el potencial de correlación e intercambio que incluye los efectos de correlación e intercambio exactamente.

Las ecuaciones de Kohn-Sham deben resolverse autoconsistentemente, de tal forma que los estados electrónicos generen una densidad de carga que produzca el potencial electrónico que se usó para generar las ecuaciones.

Aproximación de densidad local

El método más sencillo para describir la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico es conocido como aproximación de densidad local (LDA), la cual se usa en cálculos de la energía total con el uso de pseudopotenciales. En la aproximación de densidad local, la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico se calcula asumiendo que la energía de correlación e intercambio por electrón, en el gas de electrones, $\varepsilon_{XC}(r)$, es igual a la energía de correlación e intercambio por electrón, $\varepsilon_{XC}^{hom}[n(r)]$, en un punto r , en un gas de electrones homogéneo que tiene la misma densidad que el gas de electrones en el punto r . Así se tiene:

$$E_{XC}[n(r)] = \int \varepsilon_{XC}(r)n(r)dr, \quad (3.21)$$

y

$$\frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\partial [n(r)\varepsilon_{XC}(r)]}{\partial n(r)}, \quad (3.22)$$

con

$$\varepsilon_{XC}(r) = \varepsilon_{XC}^{hom}[n(r)]. \quad (3.23)$$

La aproximación de densidad local asume que la funcional de la energía de correlación e intercambio es puramente local [32].

3.4. Superceldas periódicas

En la sección anterior, se vió que el problema de varios cuerpos puede verse como un problema efectivo de una sola partícula. Sin embargo, todavía sigue existiendo el problema de manipular un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose

en el potencial estático de un número infinito de núcleos o iones. Dos dificultades deben superarse: una función de onda debe calcularse para un número infinito de electrones en el sistema y cada función de onda electrónica debe expandirse sobre todo el sólido. El conjunto base que se requiere para expandir cada función de onda es infinita. Ambos problemas pueden resolverse realizando cálculos sobre sistemas periódicos y aplicando el teorema de Bloch para las funciones de onda electrónicas [32].

3.4.1. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que, en un sólido periódico, cada función de onda electrónica puede escribirse como el producto de dos funciones: una función periódica, $f_i(r)$ y una función correspondiente a una onda plana [5],

$$\psi_i(r) = \exp(ik \cdot r) f_i(r), \quad (3.24)$$

donde k es el vector de onda. La parte periódica de la función de onda puede expandirse usando un conjunto base, que consiste de un conjunto discreto de ondas planas, cuyos vectores de onda son vectores de la red recíproca del cristal,

$$f_i(r) = \sum_G c_{i,G} \exp(iG \cdot r), \quad (3.25)$$

donde los vectores de la red recíproca G se definen por la relación $G \cdot l = 2\pi m$, para toda l , donde l es un vector de translación de la red del cristal y m es un entero. Por lo tanto, cada función de onda electrónica puede escribirse como una suma de ondas planas [32], en la forma:

$$\psi_i(r) = \sum_G c_{i,k+G} \exp(i(k+G) \cdot r). \quad (3.26)$$

3.4.2. Muestreo de los puntos k

Los estados electrónicos son permitidos solo para un conjunto de puntos k , determinado por las condiciones de frontera del sólido. La densidad de los puntos k es proporcional

al volumen del sólido. El número infinito de electrones, en el sólido, son considerados para un número infinito de puntos k y solamente un número finito de estados electrónicos son ocupados por cada punto k .

El teorema de Bloch cambia el problema de calcular un número infinito de funciones de onda electrónicas a un cálculo de un número finito de funciones de onda electrónicas en un número infinito de puntos k . Los estados ocupados, en cada punto k , contribuyen al potencial electrónico en el sólido, así que, en principio, un número infinito de cálculos son necesarios para calcular este potencial. Sin embargo, las funciones de onda electrónicas, en los puntos k que están muy cercanos, son casi idénticas. Por lo tanto, es posible representar las funciones de onda electrónicas sobre una región del espacio k por funciones de onda electrónicas en un solo punto k . En este caso, los estados electrónicos, de un número finito de puntos k , se requieren para calcular el potencial electrónico y por lo tanto, determinar la energía total del sólido. Se han generado métodos para obtener aproximaciones muy exactas para el potencial electrónico y la contribución a la energía total de una banda electrónica llena, calculando los estados electrónicos en conjuntos especiales de puntos k en la zona de Brillouin. Usando estos métodos, uno puede obtener una aproximación muy exacta para el potencial electrónico y la energía total de un conductor o un semiconductor, calculando los estados electrónicos en un número pequeño de puntos k [32].

3.4.3. Representación de ondas planas de las ecuaciones de Kohn-Sham

Cuando se usan ondas planas como un conjunto base para las funciones de onda electrónicas, las ecuaciones de Kohn-Sham asumen una forma particular. La ecuación de Kohn-Sham, ecuación (3.19), podemos escribirla en la forma,

$$\hat{H}_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r), \quad (3.27)$$

donde V_{eff} es el potencial efectivo dado por:

$$V_{eff} = V_{e-I}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(r). \quad (3.28)$$

Es conveniente que las funciones de onda electrónicas estén normalizadas y obedezcan condiciones de frontera en un volumen Ω . Entonces, la funciones de onda electrónicas

normalizadas se escriben como:

$$\psi_i(r) = \sum_q c_{i,q} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(iq \cdot r) \equiv \sum_q c_{i,q} |q \rangle, \quad (3.29)$$

donde $q = k + G$ y la base ortogonal de ondas planas $|q \rangle$ satisface la relación de ortogonalidad, es decir,

$$\langle q|q' \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} dr \exp(-iq' \cdot r) \exp(iq \cdot r) \equiv \delta_{q,q'}. \quad (3.30)$$

Sustituyendo la ecuación (3.29) en la ecuación (3.27), multiplicando por la izquierda por $\langle q'|$ e integrando con respecto a r , obtenemos la ecuación de Schrödinger en espacio recíproco, es decir,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eff} \sum_q c_{i,q} |q \rangle &= \varepsilon_i \sum_q c_{i,q} |q \rangle, \\ \sum_q \hat{H}_{eff} |q \rangle c_{i,q} &= \varepsilon_i \sum_q |q \rangle c_{i,q}, \\ \sum_q \langle q' | \hat{H}_{eff} |q \rangle c_{i,q} &= \varepsilon_i \sum_q \langle q' | q \rangle c_{i,q}, \end{aligned}$$

o bien,

$$\sum_q \left[\langle q' | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |q \rangle + \langle q' | V_{eff}(r) |q \rangle \right] c_{i,q} = \varepsilon_i c_{i,q'}. \quad (3.31)$$

Los elementos de matriz del operador de la energía cinética son:

$$\langle q' | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |q \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |q^2| \langle q' | q \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |q^2| \delta_{q,q'}. \quad (3.32)$$

Por otro lado, en un cristal, el potencial $V_{eff}(r)$ es periódico y puede expresarse como una suma de sus componentes de Fourier, en la forma,

$$V_{eff}(r) = \sum_G V_{eff}(G) \exp(iG \cdot r), \quad (3.33)$$

y

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{eff}(r) \exp(-iG \cdot r) dr. \quad (3.34)$$

Entonces, para los elementos de matriz del potencial tenemos:

$$\begin{aligned}
\langle q' | V_{eff}(r) | q \rangle &= \langle q' | \sum_G V_{eff}(G) \exp(iG \cdot r) | q \rangle \\
&= \sum_G V_{eff}(G) \langle q' | \exp(iG \cdot r) | q \rangle \\
&= \sum_G V_{eff}(G) \langle q' | \exp(i(q-k) \cdot r) | q \rangle \\
&= \sum_G V_{eff}(G) \langle (q' - q) | (q - k) \rangle \\
&= \sum_G V_{eff}(G) \delta_{q' - q, G} \\
&= \sum_G V_{eff}(G) \delta_{G' - G, G},
\end{aligned} \tag{3.35}$$

donde $q = k + G$, $q' = k + G'$ y $(q' - q) = (G' - G)$. Finalmente, sustituyendo las ecuaciones (3.35) y (3.32) en la ecuación (3.31), la ecuación de Schrödinger, para un punto k dado, puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
\sum_q \left[\frac{\hbar^2}{2m} |q|^2 \delta_{qq'} + \sum_G V_{eff}(G) \delta_{G' - G, G} \right] c_{i,q} &= \varepsilon_i c_{i,q'} \\
\sum_q \left[\frac{\hbar^2}{2m} |q|^2 \delta_{qq'} + V_{eff}(G' - G) \right] c_{i,q} &= \varepsilon_i c_{i,q'} \\
\sum_G \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{eff}(G' - G) \right] c_{i,k+G} &= \varepsilon_i c_{i,k+G'} \\
\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{eff}(G - G') \right] c_{i,k+G'} &= \varepsilon_i c_{i,k+G}
\end{aligned} \tag{3.36}$$

o bien,

$$\sum_{G'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{XC}(G - G') \right] c_{i,k+G'} = \varepsilon_i c_{i,k+G}. \tag{3.37}$$

La solución de la ecuación (3.37) se inicia con la diagonalización de una matriz Hamiltoniana cuyos elementos de matriz $H_{k+G,k+G'}$ se obtienen por los términos entre corchetes. El tamaño de la matriz se determina por la energía de corte $(\hbar^2/2m)|k + G_c|^2$. Esto es un problema difícil pero puede atacarse usando pseudopotenciales [32].

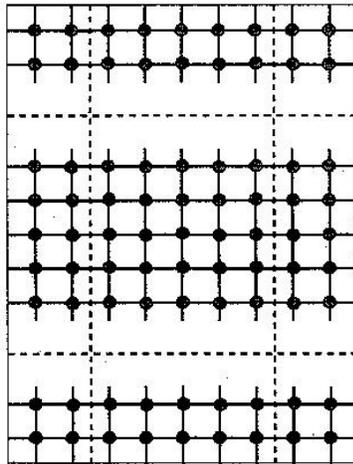


Figura 3.2: Supercelda geométrica para una superficie de un sólido. La supercelda es la región encerrada por las líneas punteadas. Figura tomada de la referencia [32](#).

3.4.4. Sistemas no periódicos

El teorema de Bloch no puede aplicarse a sistemas no periódicos, como un sistema que contiene un defecto o una superficie. En el primer caso, se requiere una base de ondas planas continua, mientras que en el segundo caso, aunque la base de ondas planas es discreta en el plano de la superficie, esta debe ser continua en la dirección perpendicular a la superficie. Por lo tanto, una base con un número infinito de ondas planas se requieren para este tipo de sistemas no periódicos. La única forma de realizar cálculos, usando como base ondas planas, es formar una supercelda periódica que represente a este tipo de sistemas. La supercelda para una superficie se describe a continuación: una superficie puede tener periodicidad en el plano de la misma y no tener periodicidad en la dirección perpendicular a la superficie. La supercelda para una superficie se muestra en la figura [3.2](#). La supercelda contiene una capa del cristal y una región de vacío. La supercelda se repite sobre todo el espacio y, entonces, se calcula la energía total de un arreglo de capas del cristal. Para asegurar que los resultados de los cálculos exactamente representan una superficie aislada, las regiones de vacío deben ser lo suficientemente anchas, de tal forma de que no haya ninguna interacción entre las capas adyacentes que están entre la región de vacío, y las capas deben ser lo suficientemente anchas, de tal forma que ambas caras de cada capa no interactúen a través del bulto del cristal [\[32\]](#).

3.5. Interacciones electrón-ión

Las interacciones electrón-ión en un sólido se deben a las fuerzas de repulsión coulombianas entre los electrones y los iones. El potencial de interacción electrón-ión respectivo, $V_{e-I}(r)$, produce orbitales iónicos que se encuentran fuertemente enlazados al núcleo y la función de onda, de los electrones de valencia oscila rápidamente en la región del núcleo; debido a este hecho, un número muy grande de ondas planas se requieren para realizar un cálculo de todos los electrones.

La aproximación de pseudopotencial permite que las funciones de onda electrónicas puedan expandirse usando un número relativamente pequeño de ondas planas. La mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen, principalmente de los electrones de valencia, que de los electrones que se encuentran en capas cerradas o electrones del núcleo. La aproximación de pseudopotencial explota este hecho para no considerar los electrones del núcleo y reemplazar el potencial de interacción electrón-ión por un pseudopotencial más débil que actúa sobre un conjunto de pseudo funciones de onda en lugar de las verdaderas funciones de onda de los electrones de valencia. La figura 3.3 muestra el potencial de interacción electrón-ión, la función de onda de los electrones de valencia, el correspondiente pseudopotencial y pseudo función de onda. La función de onda de los electrones de valencia oscila rápidamente en la región ocupada por el núcleo debido al potencial de interacción electrón-ión fuerte en esta región. Estas oscilaciones mantienen la ortogonalización entre las funciones de onda del núcleo y las funciones de onda de valencia.

El pseudopotencial se construye, de tal forma que sus propiedades de dispersión o cambios de fase, por las pseudo funciones de onda, sean idénticas a las propiedades del ión y electrones de capas cerradas y de tal forma de que las pseudo funciones de onda no tengan nodos radiales en la región del núcleo. El cambio de fase producido por el ión y los electrones de capas cerradas, en la región del núcleo, será mayor en un valor de π por cada nodo que tengan las funciones de onda de valencia en la región del núcleo, que el cambio de fase producido por el ión y los electrones de valencia. Fuera de la región del núcleo ambos potenciales son idénticos y las propiedades de dispersión de los dos potenciales es indistinguible [32].

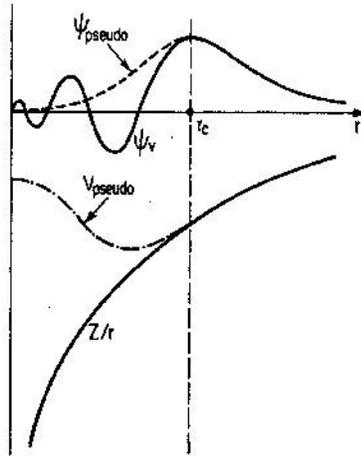


Figura 3.3: Figura donde se muestra los potenciales de interacción electrón-ión debidos a todos los electrones (líneas continuas) y del pseudo electrón (líneas discontinuas) y sus correspondientes funciones de onda. Figura tomada de la referencia 32.

3.6. Interacciones ión-ión

Es difícil obtener la energía de Coulomb de un sistema iónico calculando directamente la sumatoria en espacio real, debido a que la interacción de Coulomb es de largo alcance. La interacción de Coulomb, también, es de largo alcance en el espacio recíproco, entonces, el problema no se resuelve realizando la sumatoria de la ecuación (3.7) directamente en espacio recíproco. P. Ewald desarrolló un método para realizar sumatorias coulombianas que convergen rápidamente sobre redes periódicas [32]. El método de Ewald se basa en la identidad siguiente:

$$\sum_l \frac{1}{|R_1 + l - R_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_{\eta}^{\infty} \exp(-|R_1 + l - R_2|^2 \rho^2) d\rho + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_G \int_0^{\eta} \exp\left(-\frac{|G|^2}{4\rho^2}\right) \times \exp[i(R_1 - R_2) \cdot G] \frac{1}{\rho^3} d\rho, \quad (3.38)$$

donde l son los vectores de la red, G son los vectores de la red recíproca y Ω es el volumen de la celda unitaria. Esta identidad provee un método para describir la sumatoria de la energía de Coulomb, debido a la interacción ión-ión, es decir, entre un ión posicionado en R_2 y un conjunto de átomos posicionados en los puntos $R_1 + l$. Esta identidad es para

todo valor positivo de η . Observamos de la ecuación (3.38), que la sumatoria infinita de Coulomb (lado izquierdo de la ecuación), se ha reemplazado por dos sumatorias infinitas, una sobre los vectores de la red en espacio real y otra sobre los vectores recíprocos. Si se escoge un valor apropiado de η , ambas sumatorias convergen rápidamente en sus espacios respectivos.

3.7. Procedimiento computacional para el cálculo de la energía total

La secuencia de pasos requerida para el cálculo de la energía total usando pseudo-potenciales con diagonalización convencional se muestra en el diagrama de flujo de la figura 3.4. El procedimiento requiere de una aproximación inicial a la densidad de carga electrónica, a partir de la cual, el potencial de Hartree y el potencial de correlación e intercambio se calculan. Las matrices hamiltonianas para cada punto k incluido en el cálculo deben construirse, como en la ecuación (3.37) y deben diagonalizarse para obtener los eigenestados de Khon-Sham. Estos eigenestados, normalmente generan una densidad de carga diferente a la original que se usó para construir los potenciales electrónicos; por lo tanto, un nuevo conjunto de matrices hamiltonianas deben construirse usando los nuevos potenciales electrónicos. Entonces, se obtienen los eigenestados de los nuevos hamiltonianos y el proceso se repite hasta que la solución sea autoconsistente.

Para completar el cálculo de energía total, se deben realizar pruebas para asegurarse de que la energía total converge, en ambos casos, tanto en función del número de puntos k como en función de la energía de corte para el conjunto base de ondas planas [32].

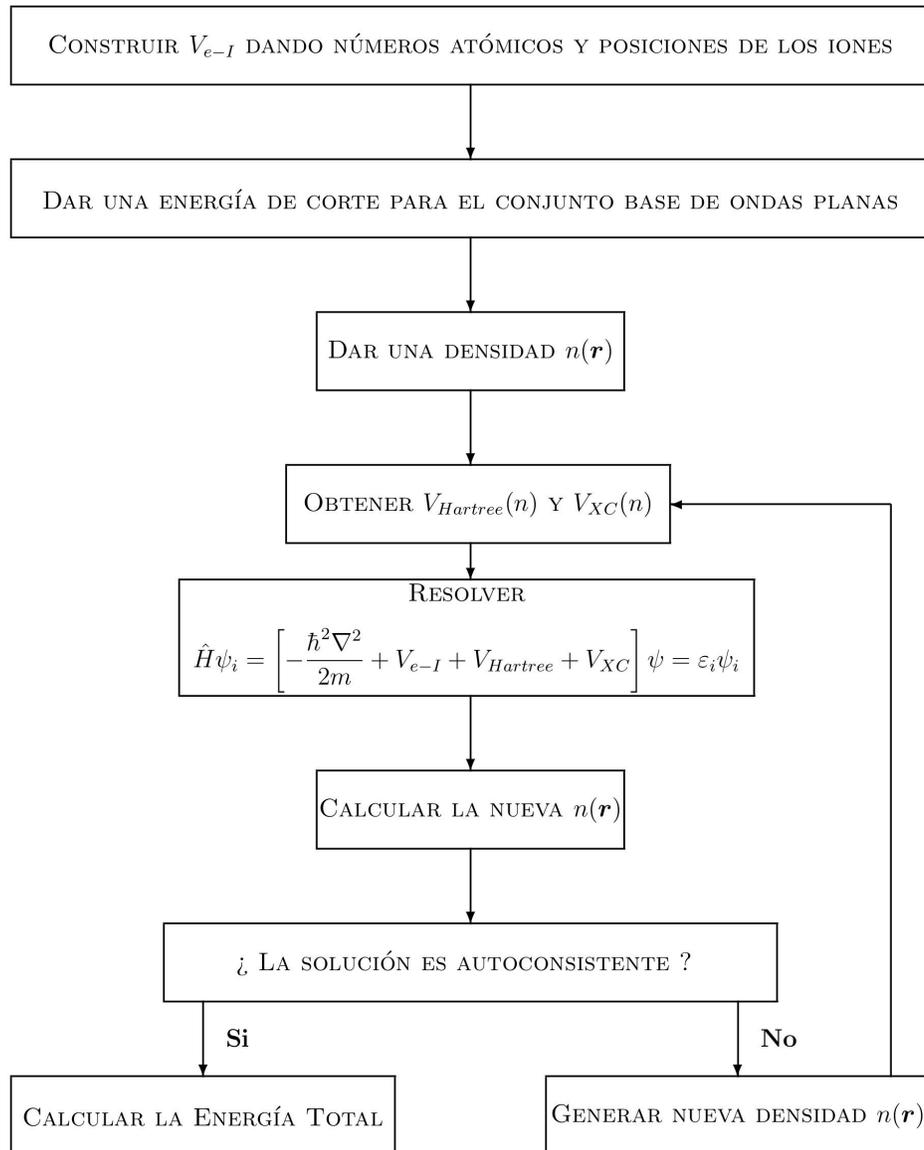


Figura 3.4: Diagrama de flujo que describe el procedimiento computacional para el cálculo de la energía total de un sólido, usando diagonalización convencional.

Capítulo 4

Cálculos de estructura de banda electrónica

En el presente capítulo, se presentan cálculos de estructura de banda electrónica de materiales con estructura hexagonal. Los materiales de estudio son: el grafito, BN, WSe_2 , grafeno, una monocapa de BN, una monocapa de WSe_2 y, también, los nanotubos de carbono (2,0) y (7,0) y el nanotubo de BN (6,0).

La estructura de banda de los materiales de estudio se obtuvo, a través del uso del código de *abinit* [34]. El cálculo se basa en el uso de la teoría funcional de la densidad (DFT) dentro de la aproximación de densidad local (LDA). Se utiliza, una base de ondas planas, el potencial de interacción electrón-ión se reemplazó por un pseudopotencial relativista y separable de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH). Los pseudopotenciales contienen únicamente electrones de valencia. En los cálculos no se consideran efectos no locales, ni interacción espín-orbita. Para compensar la subestimación del valor de la brecha de energía, que este tipo de cálculos genera, se utiliza el ajuste de tijera, el cual ajusta el valor teórico de la brecha de energía al valor experimental.

4.1. Grafito

En el cálculo de estructura de banda del grafito, se usó una energía de corte de 30 Ha, valor que corresponde a 1872 ondas planas. El grafito presenta 4 átomos como parte de

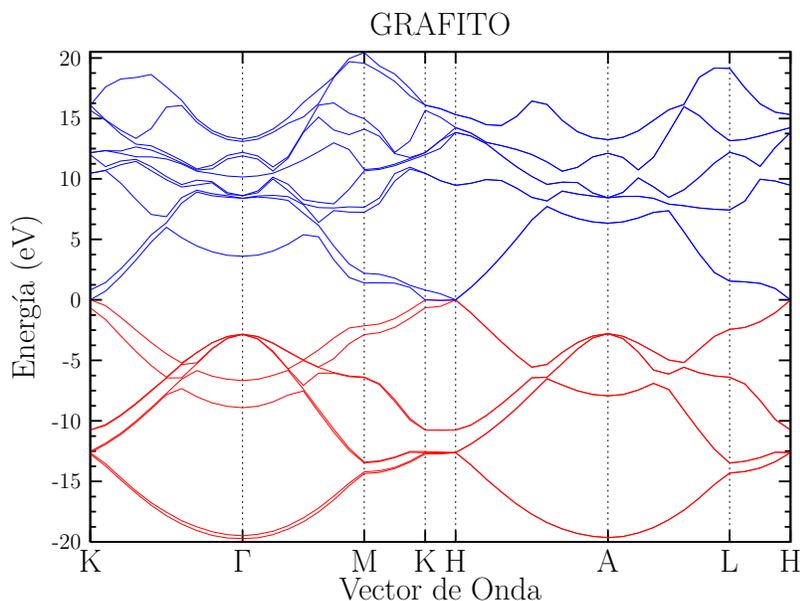


Figura 4.1: Estructura de banda del grafito a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

su celda unitaria, su constante de red es $a_0 = 2,45 \text{ \AA}$, el volumen de la celda unitaria es de 236.96 Bohr^3 *. En la figura 4.1, se muestra la estructura de banda electrónica para el grafito a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin, en donde las bandas de valencia están en color rojo y las bandas de conducción en color azul. Este material tiene 8 bandas de valencia. El mínimo de la mínima banda de valencia está en el punto Γ y el nivel máximo está en el punto K. El mínimo de la máxima banda de valencia está situado entre los puntos H y A, y el máximo está situado en el punto K. El ancho de la máxima banda de valencia es de 5.56 eV , y el ancho de la mínima banda de conducción es de 7.76 eV . El ancho de las bandas de valencia es de 19.9 eV . El valor de la energía total es de -22.37 Ha .

En la figura 4.1, se puede observar que el grafito tiene propiedades semimetálicas, ya que se puede ver que, en los puntos K y H, la máxima banda de valencia cruza a la mínima banda de conducción. Se puede observar que, a lo largo de la dirección H-A-L-H, ambas bandas, de valencia y de conducción, están degeneradas. Esto se comparará más adelante con la similitud que tiene con la estructura de banda del grafeno (ver figura 4.5). La estructura de banda del grafito se comparó con la calculada por J. C. Charlier [8], siendo nuestra estructura de banda muy aproximada a la calculada por Charlier.

* Un Bohr equivale a 0.529 \AA .

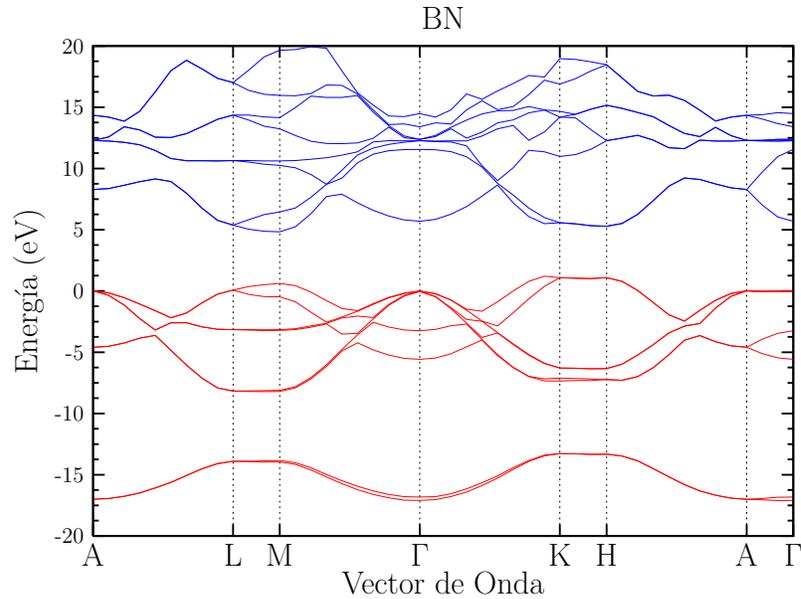


Figura 4.2: Estructura de banda del BN a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

4.2. BN

El BN presenta 4 átomos como parte de su celda unitaria con un volumen de 244.08 bohr³ y una constante de red es $a_0 = 2,504 \text{ \AA}$. En el cálculo de estructura de banda del BN, se usó una energía de corte de 30 Ha, valor que corresponde a 1934 ondas planas.

En la figura 4.2, se muestra la estructura de banda electrónica para el BN a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. El BN tiene 8 bandas de valencia. El mínimo de la mínima banda de valencia esta en el punto Γ y el máximo esta en el punto K. El mínimo de la máxima banda de valencia esta situado entre los puntos A y L, y el máximo esta situado cerca del punto K. El ancho de la máxima banda de valencia es de 4.4 eV, y el ancho de la mínima banda de conducción es de 4.39 eV. El ancho de las bandas de valencia es de 18.3 eV. El valor de la energía total es de -53.68 Ha. En la figura 4.2, se puede observar que este material tiene una brecha de energía entre la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción, por lo que este material es un semiconductor. La brecha de energía que se encontró para este material es de 4.52 eV, mientras que su brecha de energía experimental es de 5.7 eV [14]; por lo que se realizó el ajuste de tijera de 1.18 eV, para ajustar la brecha de energía teórica a su valor experimental. En la figura 4.2, se ajustó el máximo de la máxima banda de valencia

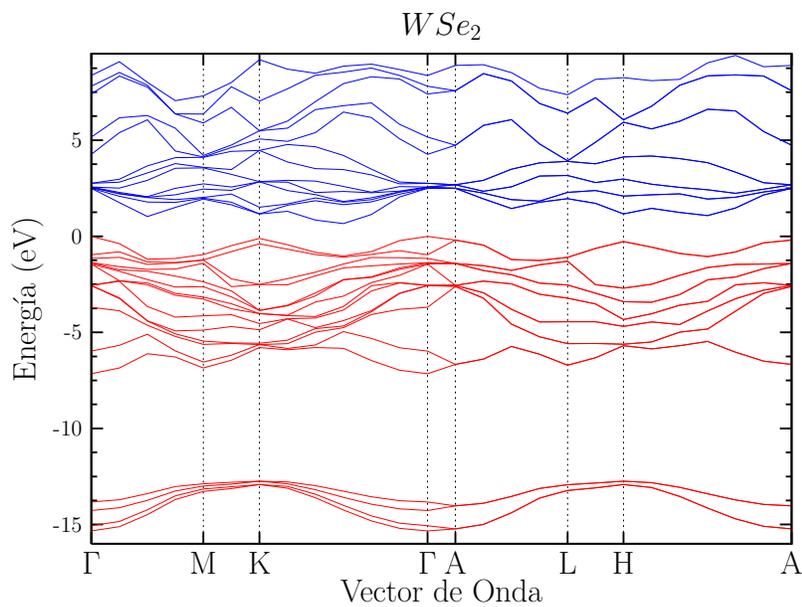


Figura 4.3: Estructura de banda del WSe_2 a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

a cero. Este material, aún, que tiene una brecha de energía muy grande para algunas aplicaciones se puede considerar semiconductor y para otras aplicaciones un aislante. Este material tiene un brecha de energía indirecta ya que el máximo de la máxima banda de valencia no coincide, en su localización en el punto K, con el mínimo de la mínima banda de conducción. La estructura de banda del BN se comparó con la calculada por A. Catellani [35], siendo nuestra estructura de banda muy aproximada a la calculada por Catellani.

4.3. WSe_2

El WSe_2 presenta 6 átomos como parte de su celda unitaria con un volumen de 814.22 Bohr³ y con una constante de red es $a_0 = 3,28 \text{ \AA}$. En el cálculo de estructura de banda del WSe_2 , se usó una energía de corte de 30 Ha, valor que corresponde a 6456 ondas planas.

En la figura 4.3, se muestra la estructura de banda electrónica para el WSe_2 a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. El WSe_2 presenta 18 bandas de valencia. El mínimo de la mínima banda de valencia esta en el punto Γ y el

máximo esta en el punto H. El mínimo de la máxima banda de valencia esta situado en el punto L y el máximo esta situado en el punto Γ . El ancho de la máxima banda de valencia es de 1.25 eV, y el ancho de la mínima banda de conducción es de 1.42 eV. El ancho de las bandas de valencia es de 15.32 eV. El valor de la energía total es de -53.63 Ha. En la figura 4.3, se puede observar, también, que este material tiene una brecha de energía entre la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción, por lo que este material es un semiconductor. El valor para la brecha de energía, que se encontró para este material, es de 2.7 eV. Al igual que el BN, este material tiene una brecha de energía indirecta, ya que el máximo de la máxima banda de valencia, situado en el punto Γ no coincide con el mínimo de la mínima banda de conducción, y se ajustó el máximo de la máxima banda de valencia a cero *. La estructura de banda del WSe_2 se comparó con la calculada por R. Coehoorn [21], siendo nuestra estructura de banda muy aproximada a la calculada por Coehoorn.

4.4. Grafeno

El grafeno presenta 2 átomos como parte de su celda unitaria. La celda unitaria para el grafeno tiene un volumen de 947.83 Bohr³ con una constante de red es $a_0 = 2,45 \text{ \AA}$. En el cálculo de la estructura de banda del grafeno, se usó una energía de corte de 15 Ha, valor que corresponde a 2656 ondas planas y se usó una supercelda con un vacío de 120.6 \AA entre capas.

En la figura 4.4, se muestra la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción para demostrar la convergencia de la estructura de banda para el grafeno, donde se observa que mientras aumenta el vacío, entre capa y capa, las bandas bajan su valor de energía, pero no cambian su forma; por lo que con un vacío de 120.6 \AA , podemos considerar que ya no hay ninguna interacción entre capas adyacentes.

En la figura 4.5, se muestra la estructura de banda electrónica para el grafeno a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. El grafeno presenta 4 bandas de valencia, la mitad de las que presenta el grafito ya que en este caso solo son dos átomos en su celda unitaria y en el grafito son cuatro átomos. El mínimo de la mínima banda de valencia esta en el punto Γ y su máximo en el punto K, al igual que el

* La brecha de energía no se ajustó a su valor experimental, en este caso, ya que no se tenía esta información.

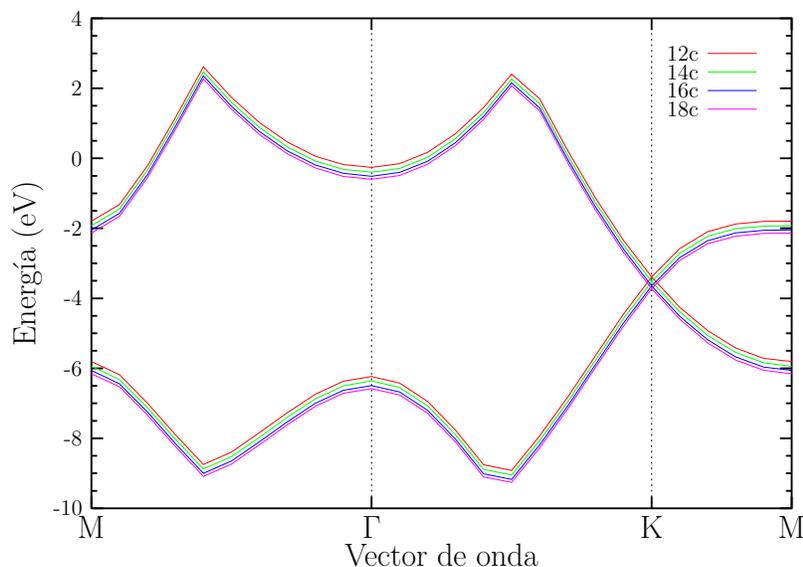


Figura 4.4: Convergencia de la estructura de banda electrónica del grafeno. Donde c es igual a 6.7 \AA

grafito. El mínimo de la máxima banda de valencia está situado entre los puntos M y Γ y el máximo está en el punto K. El ancho de la máxima banda de valencia es de 5.36 eV , y el ancho de la mínima banda de conducción es de 5.99 eV . El ancho de las bandas de valencia es de 19.82 eV , valor que es muy aproximado al valor del ancho de las bandas del grafito que es de 19.9 eV . El valor de la energía total -11.18 Ha . En la figura 4.5, se puede observar que el grafeno, al igual que el grafito, es un semimetal, ya que se puede ver que, en el punto K, se cruzan la máxima banda de valencia con la mínima banda de conducción y si la comparamos con la estructura de banda del grafito, a lo largo de la dirección H-A-L-H, se ve una gran similitud con la estructura de banda del grafeno. La estructura de banda del grafeno se comparó con la calculada por Masa Ishigami [15], siendo nuestra estructura de banda muy aproximada a la calculada por Ishigami.

4.5. Monocapa de BN

La monocapa de BN tiene 2 átomos como parte de su celda unitaria. La celda unitaria para la monocapa de BN tiene un volumen de 732.24 Bohr^3 con una constante de red es $a_0 = 2,504 \text{ \AA}$. En el cálculo de la estructura de banda de la monocapa de BN, se usó una energía de corte de 15 Ha , valor que corresponde a 2748 ondas planas y se usó una supercelda con un vacío de 119.88 \AA entre capas.

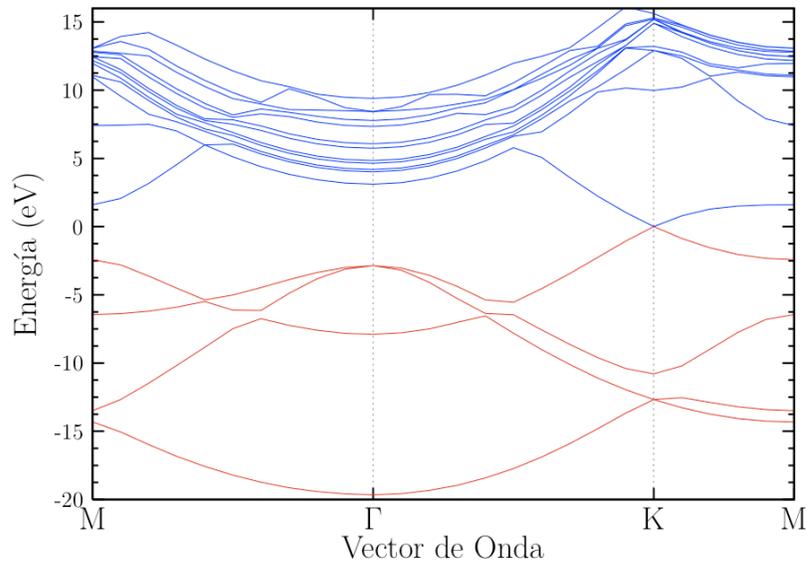


Figura 4.5: Estructura de banda del grafeno a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

En la figura 4.6, se muestra la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción para demostrar la convergencia de la estructura de banda para la monocapa de BN, donde se observa que mientras aumenta el vacío, entre capa y capa, las bandas bajan su valor de energía, pero no cambian su forma; por lo que con un vacío de 119.88 \AA , podemos considerar que ya no hay ninguna interacción entre capas adyacentes.

En la figura 4.7, se muestra la estructura de banda electrónica para la monocapa de BN a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. La monocapa de BN presenta 4 bandas de valencia al igual que en caso del grafeno. El mínimo de la mínima banda de valencia esta en el punto Γ y su máximo en el punto K, igual que en el grafeno. El mínimo de la máxima banda de valencia esta situado entre los puntos Γ y K, y el máximo esta en el punto K. El ancho de la máxima banda de valencia es de 3.48 eV , y el ancho de la mínima banda de conducción es de 3.0 eV . El ancho de las bandas de valencia es de 18.09 eV , valor que es muy aproximado al valor del ancho de las bandas del BN que es de 18.3 eV . El valor de la energía total es de BN es de -24.94 Ha . En la figura 4.7, se puede observar que la monocapa de BN, al igual que el BN, es un semiconductor, ya que se puede ver que hay una brecha de energía entre la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción. Para la monocapa de BN, se encontró que la brecha de energía tiene un valor de 4.75 eV , mientras que el valor experimental de la brecha de energía es de 4.5 eV [35]; por lo que se realizó el ajuste de tijera, el cual fué de 0.25 eV . Si comparamos esta estructura de banda con la estructura de banda del

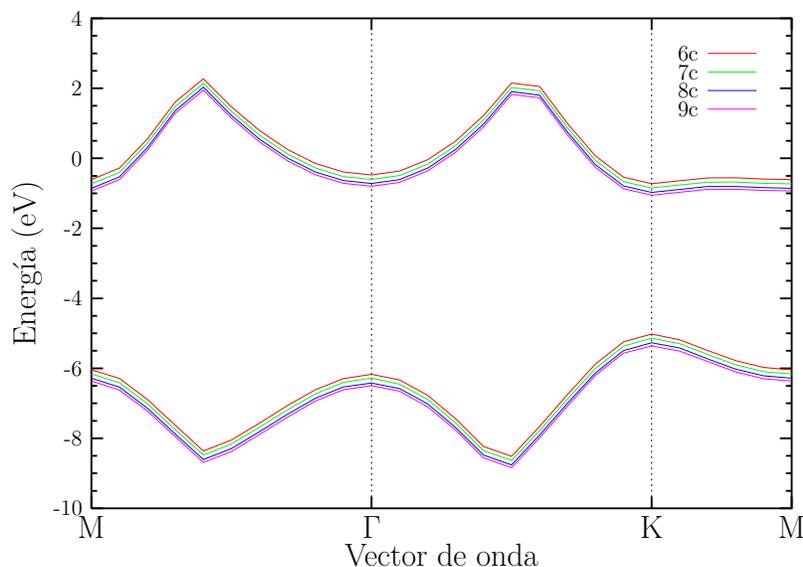


Figura 4.6: Convergencia de la estructura de banda electrónica de la monocapa de BN. Donde c es igual a 6.66 \AA .

grafeno, se puede observar una gran similitud, de hecho, lo único que los diferencia es que, en el grafeno, en el punto K, la máxima banda de valencia se cruza con la mínima banda de conducción y en la monocapa de BN no. Esto se puede ver mejor, si se ven las figuras de convergencia, figuras 4.4 y 4.6. La estructura de banda de la monocapa de BN se comparó con la calculada por Masa Ishigami [15], siendo nuestra estructura de banda muy aproximada a la calculada por Ishigami.

4.6. Monocapa de WSe_2

La monocapa de WSe_2 tiene 3 átomos como parte de su celda unitaria. La celda unitaria de la monocapa de WSe_2 tiene un volumen de 2442.67 Bohr^3 con una constante de red es $a_0 = 3,28 \text{ \AA}$. En el cálculo de la estructura de banda de la monocapa de WSe_2 , se usó una energía de corte de 15 Ha, valor que corresponde a 13807 ondas planas y se usó una supercelda con un vacío de 277.56 \AA entre capas.

En la figura 4.8, se muestra la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción para demostrar la convergencia de la estructura de banda para la monocapa de WSe_2 , donde se observa que mientras aumenta el vacío, entre capa y capa, las bandas

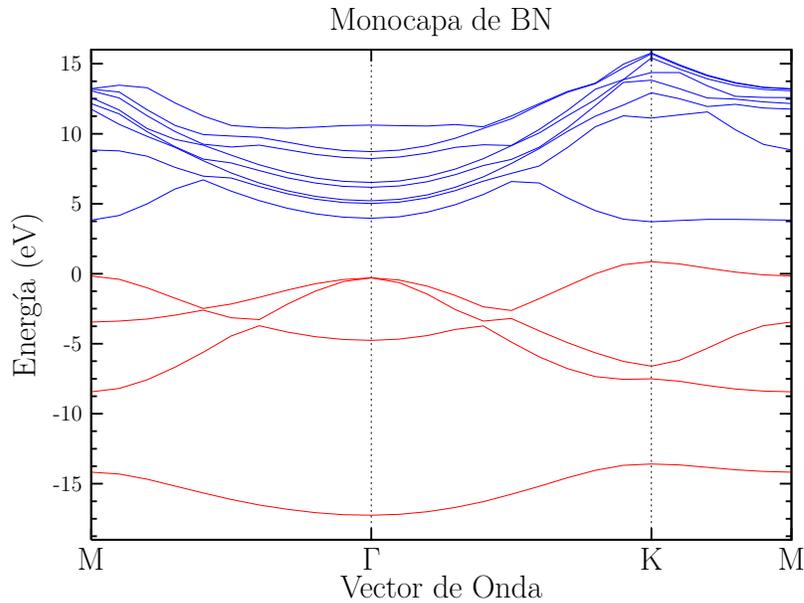


Figura 4.7: Estructura de banda de la monocapa de BN a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

bajan su valor de energía, pero no cambian su forma *.

En la figura 4.9, se muestra la estructura de banda electrónica para la monocapa de WSe_2 , a lo largo de diferentes puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. La monocapa de WSe_2 presenta 9 bandas de valencia. La mitad de las que presenta el WSe_2 , ya que, en este caso, solo se tienen tres átomos en su celda unitaria y en el WSe_2 son nueve átomos. El mínimo de la mínima banda de valencia está en el punto Γ y su máximo en el punto K. El mínimo de la máxima banda de valencia está situado entre los puntos M y Γ y el máximo está situado en el punto K. El ancho de la máxima banda de valencia es de 1.218 eV, y el ancho de la mínima banda de conducción es de 1.44 eV. El ancho de las bandas de valencia es de 14.94 eV, valor que es muy aproximado al valor del ancho de las bandas del WSe_2 que es de 15.32 eV. El valor de la energía total es de -26.81 Ha. En la figura 4.9, se puede observar que la monocapa de WSe_2 , al igual que el WSe_2 , es un semiconductor, ya que se puede ver que existe una brecha de energía entre la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción. Para este material, se encontró que la brecha de energía es indirecta y tiene un valor de 3.07 eV. La estructura de banda de la monocapa de WSe_2 se comparó con la calculada por R. Coehoorn [21], siendo nuestra estructura de banda muy aproximada a la calculada por Coehoorn.

* En el cálculo, se tuvo la limitante de que el código de *abinit* no corría para valores de vacío mayores a 6 veces el valor de c .

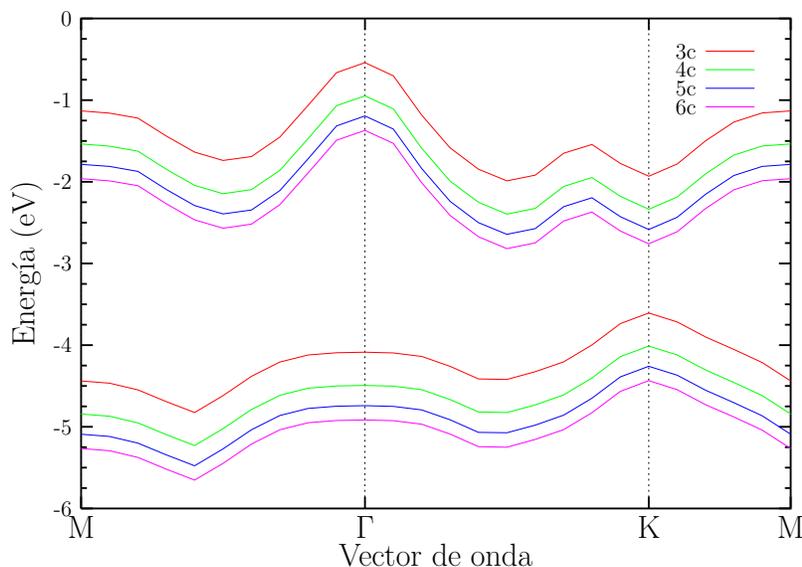


Figura 4.8: Convergencia de la estructura de banda electrónica de la monocapa de WSe_2 . Donde c es igual a 12.47 \AA .

4.7. Nanotubos

4.7.1. Nanotubo de carbono (2,0)

El nanotubo de carbono (2,0) tiene 8 átomos como parte de su celda unitaria, su diámetro es de 1.57 \AA , la magnitud del vector translacional es de 4.26 \AA y el volumen del nanotubo es de 55.41 Bohr^3 . En el cálculo de la estructura de banda del nanotubo de carbono (2,0), se usó una energía de corte de 10 Ha , valor que corresponde a $66,656$ ondas planas. Se usaron las posiciones ideales de los átomos y se usó una supercelda con un vacío, entre nanotubos, de 39.17 \AA .

En la figura 4.10 se muestra la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción para demostrar la convergencia de la estructura de banda para el nanotubo de carbono (2,0), donde se observa que mientras aumenta el vacío, entre nanotubo y nanotubo, las bandas bajan su valor de energía, pero no cambian su forma*.

En la figura 4.11 se muestra la estructura de banda electrónica del nanotubo de carbono (2,0), a lo largo de diferentes puntos de alta simetría de la zona de Brillouin.

* En el cálculo, se tuvo la limitante de que el código de *abinit* no corría para valores de vacío mayores a 25 veces d .

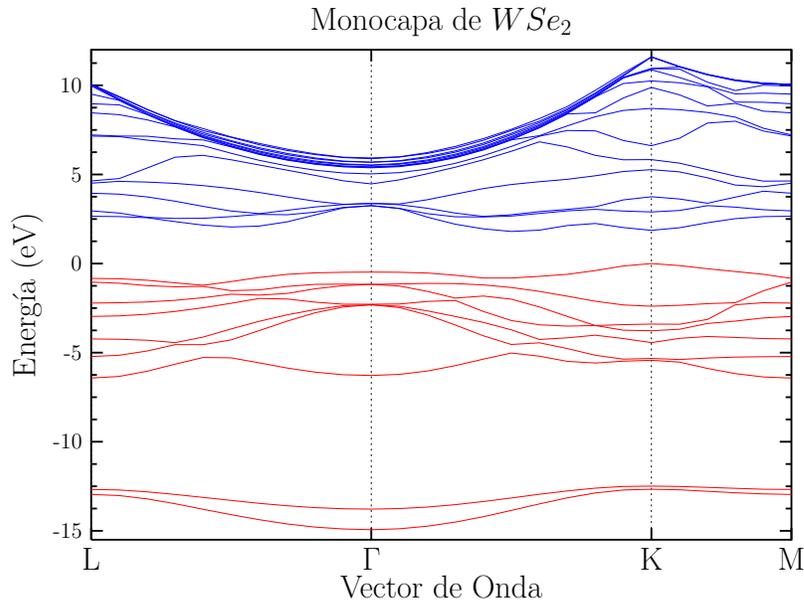


Figura 4.9: Estructura de banda de la monocapa de WSe_2 a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

El nanotubo de carbono (2,0) presenta 16 bandas de valencia. Con un ancho de 26.6 eV. El valor de la energía total es de -42.85 Ha. En la figura 4.11 se puede observar que este nanotubo es un semiconductor, ya que existe una brecha de energía entre la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción. Para este material, se encontró que la brecha de energía es directa y tiene un valor de 2.27 eV.

4.7.2. Nanotubo de carbono (7,0)

El nanotubo de carbono (7,0) tiene 28 átomos como parte de su celda unitaria, su diámetro es de 5.48 \AA , la magnitud del vector translacional es de 4.26 \AA y el volumen del nanotubo es de 678.77 Bohr^3 . En el cálculo de la estructura de banda del nanotubo de carbono (7,0), se usó una energía de corte de 10 Ha, valor que corresponde a 83,695 ondas planas. Se usaron las posiciones ideales de los átomos y se usó una supercelda con un vacío, entre nanotubos, de 43.87 \AA .

En la figura 4.12, se muestra la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción para demostrar la convergencia de la estructura de banda del nanotubo de carbono (7,0), donde se observa que mientras aumenta el vacío, entre nanotubo y nano-

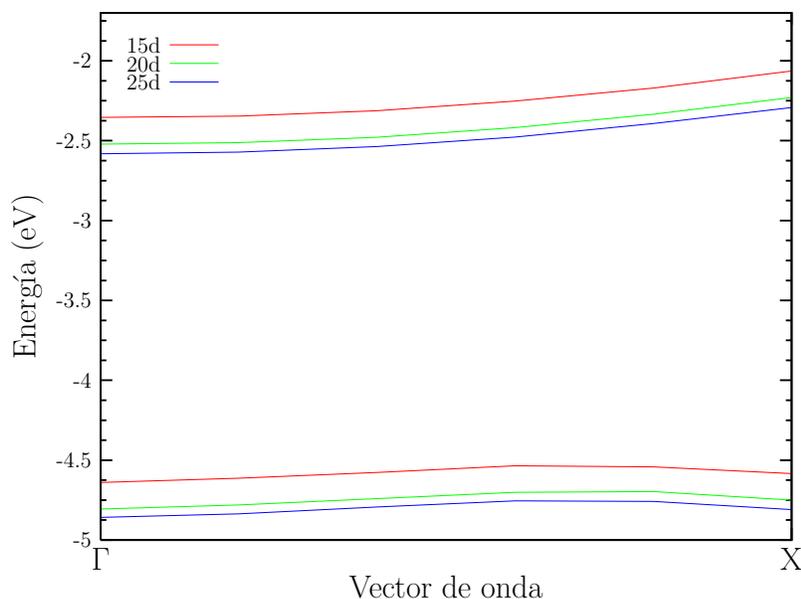


Figura 4.10: Convergencia de la estructura de banda electrónica del nanotubo de carbono (2,0). Donde d es el diámetro del nanotubo que es igual a 1.56\AA .

tubo, las bandas bajan su valor de energía, pero no cambian su forma. *

En la figura 4.13 se muestra la estructura de banda electrónica del nanotubo de carbono (7,0), a lo largo de diferentes puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. El nanotubo de carbono (7,0) presenta 56 bandas de valencia. Con un ancho de 29.1 eV . El valor de la energía total es de -152.75 Ha . En la figura 4.13 se puede observar que este nanotubo es un semiconductor, ya que se puede ver que existe una brecha de energía entre la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción. Para este material se encontró que la brecha de energía es directa y tiene un valor de 0.5 eV . Para este material no se tiene el valor de la brecha de energía experimental, pero si lo comparamos con el cálculo realizado por Miyake [36], el cual se obtuvo con DFT LDA, observamos que se obtuvo el mismo valor para la brecha de energía.

4.7.3. Nanotubo de BN (6,0)

El nanotubo de BN (6,0) tiene 24 átomos como parte de su celda unitaria, su diámetro es de 5.59 \AA , la magnitud del vector translacional es de 4.35 \AA y el volumen del nanotubo

* En el cálculo, se tuvo la limitante de que el código de *abinit* no corría para valores de vacío mayores a 8 veces d .

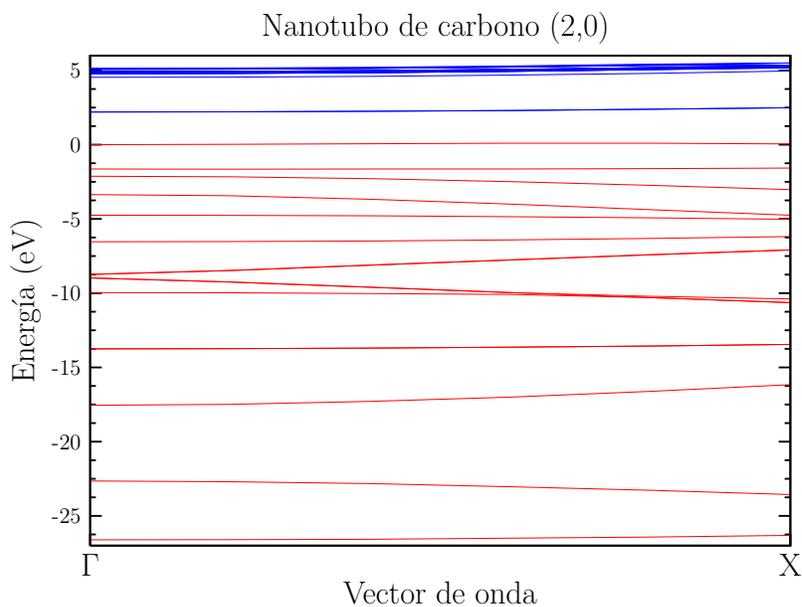


Figura 4.11: Estructura de banda del nanotubo de carbono (2,0) a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

es de 530.97 Bohr^3 . En el cálculo de la estructura de banda del nanotubo de BN (6,0), se usó una energía de corte de 10 Ha, valor que corresponde a 83,098 ondas planas. Se usaron, ambas, las posiciones ideales y las posiciones relajadas de los átomos y se usó una supercelda con un vacío, entre nanotubos, de 50.36 \AA .

En la figura 4.14, se muestra la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción para demostrar la convergencia de la estructura de banda para el nanotubo de BN (6,0), donde se observa que mientras aumenta el vacío, entre nanotubo y nanotubo, las bandas bajan su valor de energía, pero no cambiaban su forma*.

En la figura 4.15, se muestra la estructura de banda electrónica del nanotubo de BN (6,0) ideal, a lo largo de diferentes puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. El nanotubo de BN (6,0) presenta 48 bandas de valencia. Con un ancho de 29.94 eV . El valor de la energía total es de -145.61 Ha . En la figura 4.15, se puede observar que este nanotubo es un semiconductor, al igual que los otros nanotubos aquí estudiados, ya que se puede ver que existe una brecha de energía entre la máxima banda de valencia y la mínima banda de conducción. Para este material se encontró que la brecha de energía es directa y tiene un valor de 2.57 eV . Para este material no se tiene el valor de la brecha de

* En el cálculo, se tuvo la limitante de que el código de *abinit* no corría para valores de vacío mayores a 9 veces d .

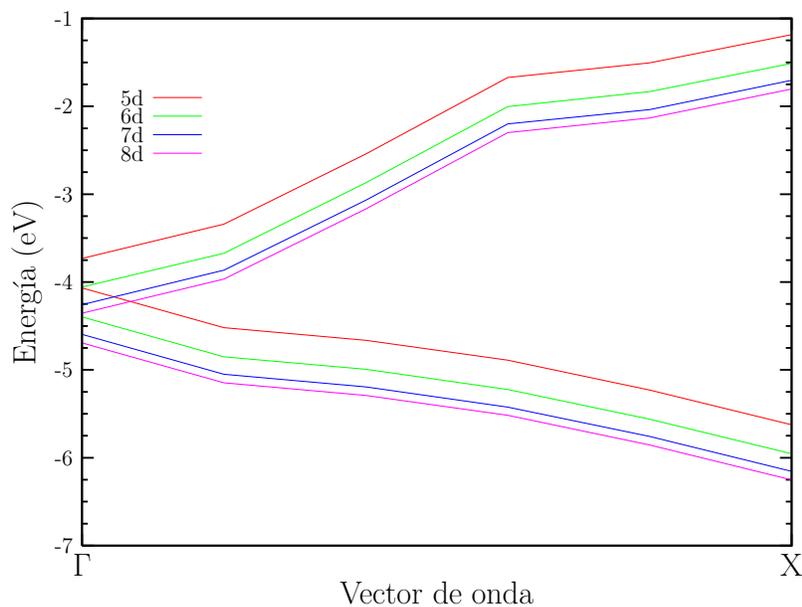


Figura 4.12: Convergencia de la estructura de banda electrónica del nanotubo de carbono (7,0). Donde d es el diámetro del nanotubo que es igual a 5.48\AA .

energía experimental, pero si lo comparamos con el cálculo realizado por G. Y. Guo [2], el cual se obtuvo usando DFT LDA, observamos que ellos obtuvieron un valor de 2.68 eV para la brecha de energía, valor muy aproximado al que nosotros obtuvimos en este trabajo.

En las figuras 4.16 y 4.15 se muestran la estructura electrónica del nanotubo de BN (6,0), con la estructura atómica relajada y con las coordenadas ideales respectivamente, donde se puede observar diferencias sobre todo en la forma de algunas bandas, como por ejemplo en la mínima banda de conducción; es decir, se puede observar que la correspondiente estructura de banda de la estructura ideal, figura 4.16, cruza la siguiente banda de conducción y mientras que la correspondiente a estructura relajada, figura 4.15, no la cruza.

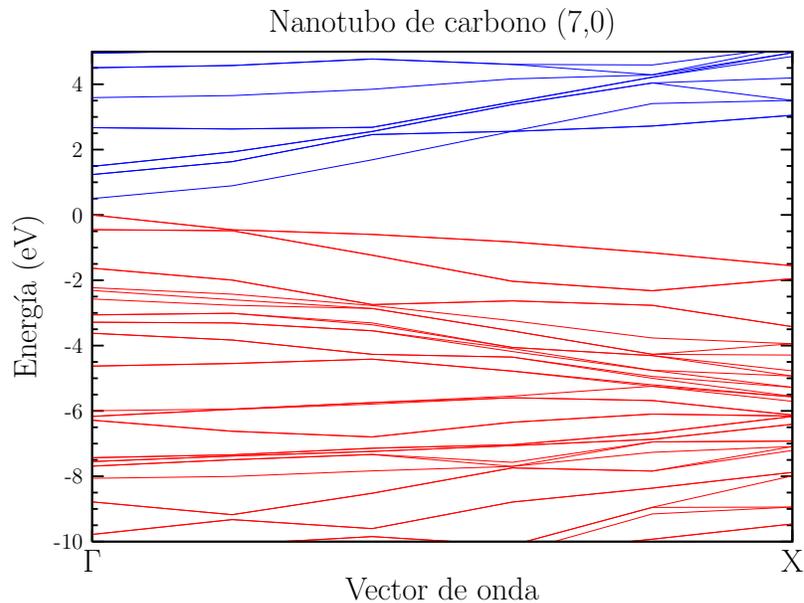


Figura 4.13: Estructura de banda del nanotubo de carbono (7,0) a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

4.8. Conclusiones

En este capítulo, se estudió la estructura de banda electrónica de materiales de bulto, capas y nanotubos. Se concluye que los materiales de grafito y grafeno presentan propiedades semimetálicas. Mientras que el BN, la monocapa de BN, el WSe_2 , la monocapa de WSe_2 , y además, los nanotubos de carbono (2,0) y (7,0), y el nanotubo de BN (6,0) presentan propiedades semiconductoras.

El valor de las brechas de energía de estos materiales se compararon con las obtenidas experimentalmente o, en su caso, con las obtenidas por otros autores. Los valores que se obtuvieron, en este trabajo, concuerdan con los de otras referencias.

Se demuestra que las monocapas, de los materiales aquí estudiados, son una muy buena primera aproximación del material en 3D. Por ejemplo, se observa de los resultados, que el grafeno y la monocapa de BN son materiales muy parecidos, en su estructura de banda electrónica. Esta similitud, también se observa entre el grafito y al BN de bulto. Algunas diferencias existen, como por ejemplo, en el grafeno, en el punto K, se cruzan la máxima banda de valencia con la mínima banda de conducción.

Por otro lado, además, el estudio de la estructura de banda electrónica de los nanotu-

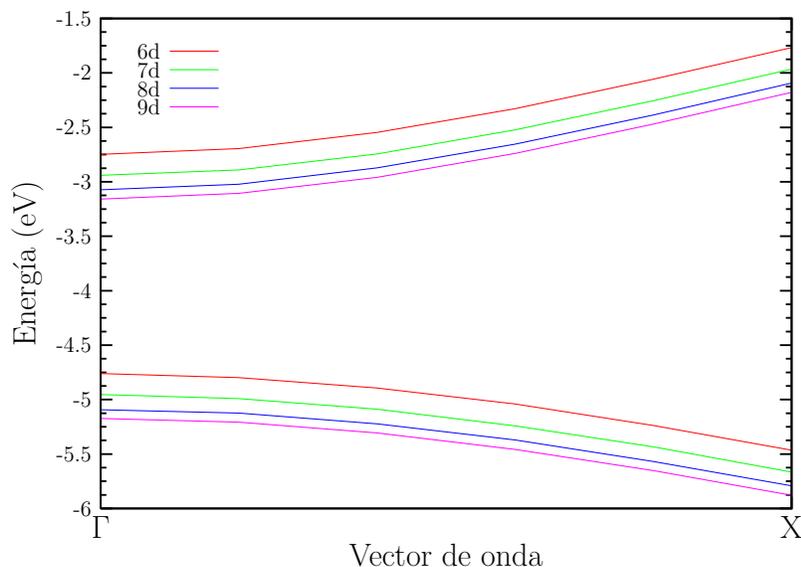


Figura 4.14: Convergencia de la estructura de banda electrónica del nanotubo de BN (6,0). Donde d es el diámetro del nanotubo que es igual a 5.59Å .

Los cálculos para el carbono y el BN, arrojaron resultados donde se observa que los nanotubos pueden tener propiedades semiconductoras. Este hecho, sugiere que, en unos años, cuando se desarrolle la tecnología para poder hacer nanotubos en grandes volúmenes y con precisión, los nanotubos podrían reemplazar al Silicio, dentro de la electrónica. Esto permitiría fabricar circuitos integrados, con nanotubos, con dimensiones de unos cuantos nanómetros (los nanotubos, aquí estudiados, tienen diámetros de 0.1 nm a 0.5 nm), contribuyendo al desarrollo de la nueva era en la electrónica, la era de la nanoelectrónica.

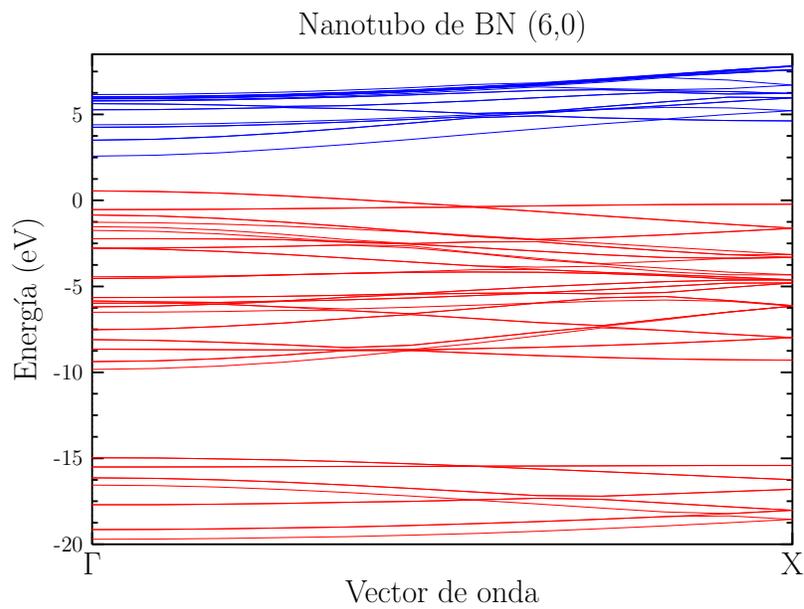


Figura 4.15: Estructura de banda del nanotubo de BN (6,0) ideal, a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

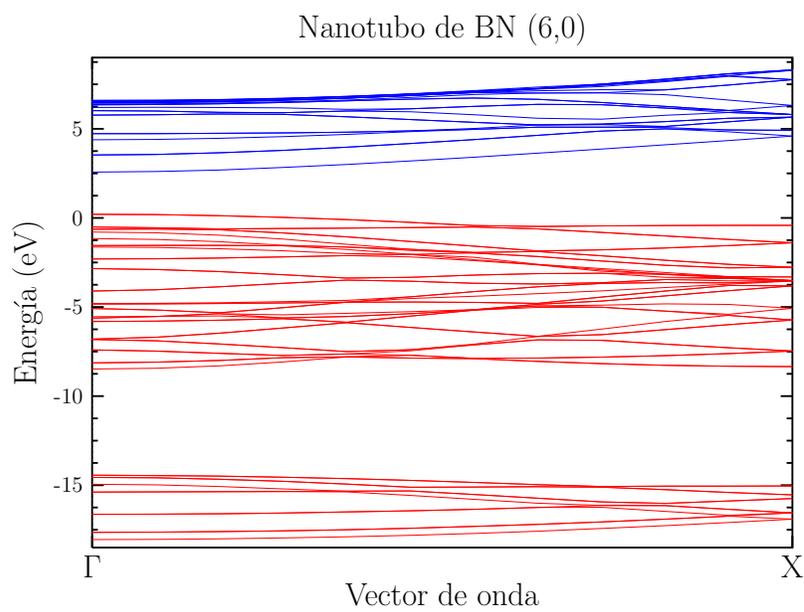


Figura 4.16: Estructura de banda del nanotubo de BN (6,0) relajado, a lo largo de diferentes puntos de alta simetría en la zona de Brillouin.

Capítulo 5

Respuesta óptica no lineal

5.1. Introducción

Los nuevos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, requieren del estudio, análisis y caracterización de materiales y estructuras de semiconductores con dimensiones nanométricas (nanoestructuras). En estos materiales, las superficies de semiconductores juegan un rol muy importante en la transferencia de carga. Sea que se tenga una superficie limpia o con absorción de átomos extraños (adsorbatos), su estructura atómica y electrónica óptima es esencial para el buen funcionamiento del dispositivo en cuestión. Así es que, se requiere el conocimiento de la geometría atómica, bandas de energía, así como de la transferencia de carga en dichas superficies.

Se han desarrollado pruebas para el estudio de superficies de semiconductores; entre ellas tenemos a las pruebas fotónicas que ofrecen grandes ventajas: no requieren de ultra alto vacío, son no invasivas, no destructivas y cubren un amplio ancho espectral. Las pruebas fotónicas serán muy sensibles a cambios superficiales, si éstas toman ventaja de la simetría del sistema. Por ejemplo, las pruebas que se basan en los procesos lineales se usan en materiales que son ópticamente isotrópicos en el bulto (por ejemplo los cristales cúbicos), pero anisotrópicos en la superficie. Aquí, la simetría del material hace que la señal del bulto se cancele pero hace, por otro lado, que la señal que proviene de la superficie sea finita. Mientras que las pruebas que se basan en los procesos no lineales de segundo orden se usan en materiales que tienen simetría de inversión (materiales centrosimétricos) pero que pierden esta centrosimetría en la superficie. En estos materiales, los

procesos de segundo orden, en la aproximación dipolar, no están permitidos. Sin embargo, la centrosimetría se pierde en la superficie o interface en principio, la discontinuidad de la interface es suficiente para romper la centrosimetría del sistema permitiendo, así, los procesos no lineales en la superficie.

Los procesos lineales y no lineales, en los cuales se basan las pruebas fotónicas, tienen su origen en: a) la discontinuidad estructural, como cambios en las posiciones atómicas, simetría, densidad electrónica, por la presencia de adsorbatos en la superficie, etc. y b) la discontinuidad o variación del campo en la superficie. Es así que el estudio de superficies, a través de los procesos ópticos lineales y no lineales, se vuelve importante en la ciencia de nuevos materiales, donde las superficies juegan un papel muy importante.

En particular, en el presente capítulo se estudian semiconductores de bulto de BN y WSe_2 y capas de semiconductores de BN y WSe_2 a través de la generación óptica de corrientes (GOC).

La prueba óptica no lineal GOC en semiconductores se ha propuesto recientemente, como alternativa para el estudio de superficies [37]. La prueba se basa en la generación óptica y control coherente de corrientes. Siendo ésta, una prueba que se ha propuesto recientemente, la introducimos con más detalle: La absorción de luz, en un sistema atómico, se lleva a cabo como respuesta del sistema cuando se inciden campos electromagnéticos con frecuencias cercanas a las frecuencias naturales asociadas con las transiciones atómicas. La transferencia de energía del campo electromagnético al sistema atómico se lleva a cabo si la intensidad del campo incidente no es muy grande, de tal manera que incrementalmente apreciablemente la población de electrones en estados excitados. En caso contrario, el coeficiente de absorción decrece y el medio se vuelve transparente.

Manykin y Afanas'ev [38], reportaron un tipo diferente de transparencia. Ellos consideraron un sistema atómico expuesto a determinado número de campos electromagnéticos. Aquí, el proceso se lleva a cabo mediante procesos donde intervienen n fotones con frecuencia ω y donde interviene un fotón con frecuencia $n\omega$. El proceso de transparencia, entonces, ocurre debido a que las diferentes trayectorias de absorción de uno y de varios fotones conectan los mismos estados inicial y final. En este proceso de interferencia cuántica, la cantidad de absorción depende de la diferencia de fase relativa de los haces incidentes. De donde, si se ajustan experimentalmente las fases de los haces incidentes se puede controlar coherentemente el proceso de absorción.

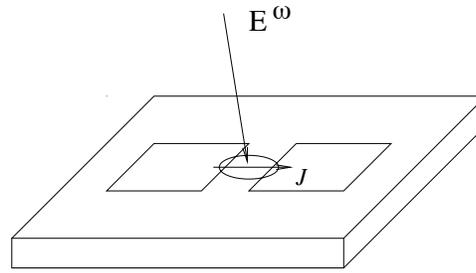


Figura 5.1: Diagrama experimental de la generación óptica de fotocorrientes, donde se hace incidir un campo electromagnético al material. No hay algún campo eléctrico cd externo. La respuesta no lineal del material al campo genera una fotocorriente.

Recientemente Fraser y colaboradores [39] propusieron y confirmaron, experimentalmente, en un semiconductor no centrosimétrico, un proceso de absorción análogo al de Manykin y Afanas'ev. Ellos demostraron que cuando un haz de frecuencia fundamental ω incide simultáneamente con haces con frecuencias ω_1 y ω_2 , tales que $\omega = \omega_1 + \omega_2$, el proceso de interferencia cuántica, entre uno y dos transiciones, incrementa o decrece la energía de los campos electromagnéticos es decir, la absorción de energía se controla coherentemente. Además del proceso de interferencia cuántica que puede controlar coherentemente la población de electrones en los niveles inicial y final, mediante la interferencia de varios haces de luz, se ha mostrado que pueden generarse y controlarse coherentemente corrientes macroscópicas en semiconductores de bulto a temperatura ambiente [39–41]. Más recientemente, se han hecho predicciones teóricas que indican de la posibilidad de generar y controlar coherentemente corrientes, polarizadas en espín, en semiconductores [42, 43]. Aquí, es el espín de los electrones que se utiliza como variable de control. Actualmente el control del espín, ha despertado gran interés en el desarrollo de la computación cuántica [44]. Se ha mostrado también, experimentalmente y teóricamente, que es posible la generación y control de corrientes en semiconductores no centrosimétricos [45], tales como semiconductores que cristalizan en la estructura cúbica, por medio de la interferencia cuántica de procesos simultáneos de absorción interbanda, de uno y dos fotones, y en semiconductores que cristalizan en la estructura hexagonal [46], mediante un solo haz, en rectificación óptica (ver figura 5.1). En este último caso, la interferencia cuántica se lleva a cabo entre las componentes linealmente polarizadas del campo electromagnético a frecuencia ω . En la interferencia cuántica, los procesos simultáneos de absorción regulan la energía de absorción y las corrientes que se generan, es decir, ambas cantidades físicas se controlan coherentemente. Durante este proceso, los electrones toman energía del haz láser y su momento se adquiere de la red cristalina.

5.2. Generación óptica de corriente

Recientemente, la generación coherente y control de fotocorrientes en semiconductores, también conocida como control coherente de la corriente, ha sido un tema de estudio debido a su importancia tecnológica. Este efecto, se ha observado experimentalmente a temperatura ambiente en materiales de bulto de GaAs y CdSe, a través del proceso simultáneo de absorción interbanda de uno y dos fotones [39–41], y en rectificación óptica [45, 47, 48].

Teóricamente, se ha demostrado que las transiciones interbanda, en semiconductores de bulto, a través de la absorción coherente de uno y dos fotones, generan corrientes eléctricas, cuya dirección se controla por la fase relativa de los haces incidentes [49]. El control coherente de la corriente se explica como el resultado de una divergencia física de la susceptibilidad de segundo orden en la frecuencia cero [50]. Sipe y Shkrebtii presentaron un formalismo para investigar la respuesta óptica de segundo orden de semiconductores dentro de la aproximación de la partícula independiente sin dispersión [51]. Tal formalismo evita la aparente divergencia de la susceptibilidad, demuestra no solo que la divergencia es verdadera sino que, también, esta asociada a la generación de dos tipos de fotocorrientes en semiconductores: a) corriente de inyección, conocida como fotocorriente circular y b) corriente de desplazamiento.

5.3. Corriente de inyección

La corriente de inyección se genera en el efecto foto-voltaico y existe con una polarización circular del campo, es por eso que, también, se le conoce con el nombre de fotocorriente circular. Físicamente, la corriente de inyección se origina debido a que, en el proceso de absorción, existe una asimetría polar, en espacio recíproco, de la inyección de portadores de carga a la banda de conducción. Este efecto ha sido recientemente visto experimentalmente en el CdSe con estructura hexagonal [45].

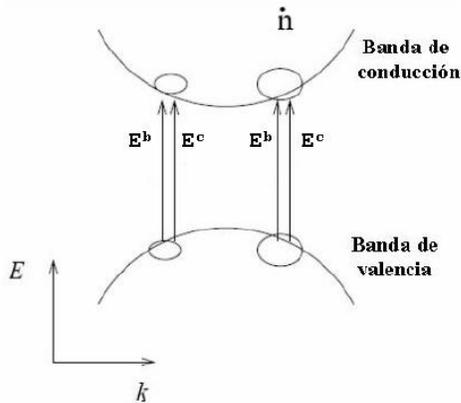


Figura 5.2: Esquema que muestra el proceso físico de la generación de la corriente de inyección.

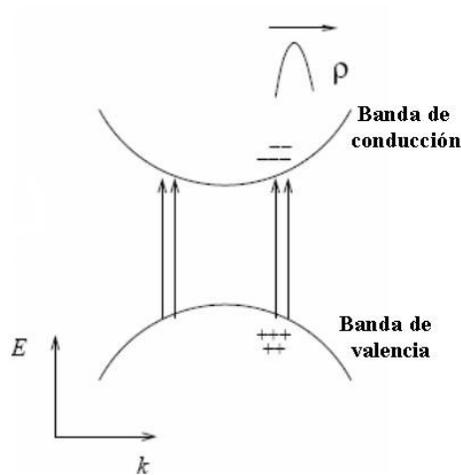


Figura 5.3: Esquema que muestra el proceso físico de la generación de la corriente de desplazamiento.

5.4. Corriente de desplazamiento

La corriente de desplazamiento se genera cuando existe un efecto foto-galvánico. Físicamente, este tipo de corriente se genera debido al hecho que, en el proceso de absorción, el centro de carga de los portadores de carga en la banda de valencia es diferente al correspondiente en la banda de conducción. Típicamente, entonces, para energías del fotón mayores a la brecha de energía, la luz es absorbida y los electrones se mueven de la banda de valencia a la de conducción, habiendo un movimiento de carga asociado con la absorción. Si el cristal tiene baja simetría, entonces, una corriente neta puede resultar debido al desplazamiento del centro de carga [51].

5.5. Respuesta óptica no lineal

El cálculo de la respuesta óptica no lineal puede incorporarse dentro del formalismo de la susceptibilidad de segundo orden, dentro de la aproximación de partícula independiente sin dispersión y no se incluye efectos de campo no locales. El operador de la densidad de corriente, puede escribirse, como la derivada del operador de la polarización, respecto al tiempo, [51], es decir,

$$\hat{J}(t) = \frac{d\hat{P}(t)}{dt}, \quad (5.1)$$

donde $\hat{P}(t)$, es el operador de polarización, el cual puede escribirse como la suma de los operadores de polarización intrabanda, $\hat{P}_{intra}(t)$, e interbanda, $\hat{P}_{inter}(t)$, en la forma:

$$\hat{P}(t) = \hat{P}_{intra}(t) + \hat{P}_{inter}(t). \quad (5.2)$$

Entonces, el valor de expectación de la densidad de corriente no lineal puede escribirse como la suma de los valores de expectación de las densidades de corriente no lineal intrabanda e interbanda en la forma:

$$\langle J \rangle^{(2)} = \langle J_{intra} \rangle^{(2)} + \langle J_{inter} \rangle^{(2)}. \quad (5.3)$$

El termino $\langle J_{inter} \rangle^{(2)}$ describe, en rectificación óptica, la polarización que surge debido a la polarización interbanda inducida por la interacción no lineal de los campos con frecuencias ω y $-\omega$. Por otro lado, el termino $\langle J_{intra} \rangle^{(2)}$ se asocia con términos intrabanda, en la forma:

$$\langle J_{intra} \rangle^{(2)} = \langle J_{inj} \rangle^{(2)} + \langle J_{shift} \rangle^{(2)}, \quad (5.4)$$

donde J_{inj} es la corriente de inyección y J_{shift} es la corriente de desplazamiento, los cuales escribimos en términos de los campos electromagnéticos en la forma:

$$\frac{d \langle J_{injection} \rangle}{dt} = \eta_2^{abc}(-\omega_\Sigma; \omega_\beta, \omega_\gamma) E_\beta^b E_\gamma^c e^{-i\omega_\Sigma t}, \quad (5.5)$$

$$\langle J_{shift} \rangle = \sigma_2^{abc}(-\omega_\Sigma; \omega_\beta, \omega_\gamma) E_\beta^b E_\gamma^c e^{-i\omega_\Sigma t}. \quad (5.6)$$

donde $\omega_\Sigma = \omega_\beta + \omega_\gamma$, E es el campo eléctrico, $\eta_2^{abc}(-\omega_\Sigma; \omega_\beta, \omega_\gamma)$ es el tensor de la corriente de inyección y $\sigma_2^{abc}(-\omega_\Sigma; \omega_\beta, \omega_\gamma)$ es el tensor de la corriente de desplazamiento. En recti-

ficación óptica, ($\omega = \omega_\beta = -\omega_\gamma$), los tensores de corriente de inyección y desplazamiento, pueden escribirse como:

$$\eta_2^{abc}(0; \omega, -\omega) = \frac{\pi e^3}{2\Omega\hbar} \sum_{nmk} f_{nm} \Delta_{mn}^a [r_{mn}^c, r_{nm}^b] \delta(\omega_{mn} - \omega), \quad (5.7)$$

$$\sigma_2^{abc}(0; \omega, -\omega) = -\frac{i\pi e^3}{2\Omega\hbar^2} \sum_{nmk} f_{nm} (r_{mn}^b, r_{nm;a}^c - r_{mn}^c r_{nm;a}^b) \delta(\omega_{mn} - \omega), \quad (5.8)$$

donde e es la carga del electrón, \hbar es la constante de Planck, $f_{nm} = f_n - f_m$, siendo f_n el factor de Fermi*, $\delta(\omega_{mn} - \omega)$, representa la delta de Dirac, $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ y Ω es un volumen de normalización. $\Delta_{mn}(k) = v_{mm}(k) - v_{nn}(k)$, siendo v_{mn} los elementos de la matriz de la velocidad, $[r_{mn}^c, r_{nm}^b] = r_{nm}^c r_{mn}^b - r_{nm}^b r_{mn}^c$, y $r_{nm;a}^a$ es la derivada generalizada, de la posición en el espacio k , que es obtenida por:

$$r_{nm;b}^a = -\frac{(r_{nm}^a \Delta_{nm}^b + r_{nm}^b \Delta_{nm}^a)}{\omega_{nm}} - \frac{1}{\omega_{nm}} \sum_p (v_{np}^a r_{pm}^b - r_{np}^b v_{pm}^a). \quad (5.9)$$

Observamos, entonces, que el cálculo de la respuesta no lineal, se obtiene mediante la evaluación de sumatorias, en la BZ, de una función que depende de las frecuencias (o energías) y de los elementos de matriz de la velocidad (o momento[†]) o de la posición[‡] de la red cristalina. Las sumas sobre k en las ecuaciones 5.7 y 4.8, deben realizarse sobre toda la BZ. Para ver más detalles, del formalismo (de Sipe y Shkrebtii) anterior, ver la referencia

* Se define el factor de Fermi como:

$$f_n = \begin{cases} 1 & ; \text{ si } n \in \text{Banda de valencia} \\ 0 & ; \text{ si } n \in \text{Banda de conducción} \end{cases}$$

† Considerando que las funciones de onda se expresan como una expansión de ondas planas (ver ecuación (3.26)), los elementos de matriz del momento se obtienen mediante la expresión:

$$P_{mn}^i(k) = \hbar \sum_G (k+G)_i c_{m,k+G}^* c_{n,k+G}. \quad (5.10)$$

donde $i = x, y, z$.

‡ Los elementos de matriz de la posición se relacionan con los elementos de matriz de la velocidad o momento en la forma:

$$r_{mn}^a(k) = \frac{v_{mn}^a(k)}{i\omega_{mn}} = -\frac{i}{m} \frac{P_{mn}^a(k)}{\omega_{mn}}. \quad (5.11)$$

[51]. El tensor de desplazamiento, η_2^{abc} , es puramente imaginario y antisimétrico en las componentes b y c . Mientras que el tensor de inyección, σ_2^{abc} , es puramente real y simétrico en las componentes b y c . Para capas y superficies, los tensores de desplazamiento e inyección se dividen entre el área de la celda unitaria, en lugar del volumen.

5.6. Método de cálculo

Se realizó un cálculo de *ab initio*, dentro el formalismo de Hohenberg-Kohn-Sham, con teoría funcional de la densidad (DFT) dentro de la aproximación de densidad local (LDA), basados sobre un conjunto base de ondas planas y con el uso de pseudopotenciales. Para el cálculo de los eigenvalores y funciones de onda del sistema, se usó el código de *abinit* [52]. El potencial del ión se reemplazó por un pseudopotencial relativista de Hartwigsen-Goedecker-Hutter [53]. Se usó una energía de corte de 30 Ha. Las funciones de onda calculadas se usaron para obtener los elementos de matriz del momento. La integración (o sumatoria) sobre la 2BZ, para la respuesta del material, se llevó a cabo mediante un muestreo, en la IBZ, de 405 puntos k , para en el caso de bulto, y un muestreo de 66 puntos k , para en el caso de las monocapas. Se usó el método del tetraedro, en el caso de bulto, y el método del triángulo, en el caso de las monocapas, para evaluar la respuesta no lineal del material*. Se usó la aproximación de tijera para corregir la subestimación de la brecha de energía† y los elementos de matriz del momento se renormalizaron‡. Los efectos de los campos locales y la interacción espín-orbita no fué incluida.

* En el apéndice A, se describe el método del triángulo que se usa para el cálculo de la respuesta óptica no lineal

† En la aproximación de tijera, la frecuencia de las transiciones se sustituye por: [54]

$$\omega_{mn} = \omega_{mn} + \frac{\Delta}{\hbar}(\delta_{mc} - \delta_{nc}). \quad (5.12)$$

donde, Δ es el desplazamiento de tijera, m, n pueden tomar los valores de valencia, v , y de conducción, c .

‡ Cuando se usa la aproximación de tijera, los elementos de matriz de la velocidad se deben renormalizar en la forma [54]:

$$\tilde{v}_{nm} = v_{nm} \frac{\omega_{nm} + (\Delta/\hbar)(\delta_{nc} - \delta_{mc})}{\omega_{nm}}. \quad (5.13)$$

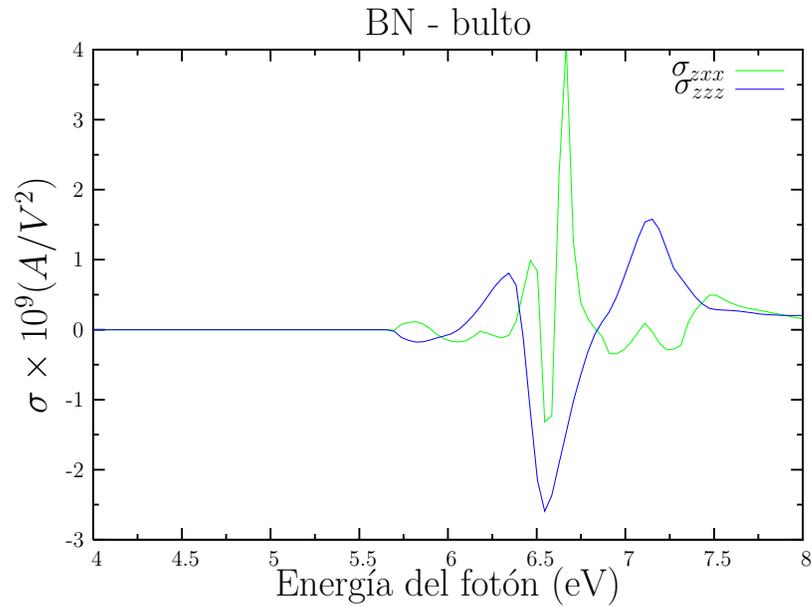


Figura 5.4: Espectro para el tensor de la corriente de desplazamiento del BN (de bulto).

5.7. Espectros de los tensores de corriente

5.7.1. BN

En la figura 5.4, se muestra el espectro de las componentes no nulas del tensor de corriente de desplazamiento, para el BN, donde se puede ver que para polarización lineal de campo a lo largo de x , la respuesta no lineal es a lo largo de z . Se puede observar, de la figura 5.4, que a partir de que se rompe la brecha de energía en 5.7 eV el tensor de la corriente de desplazamiento en el bulto del BN deja de ser cero, teniendo sus valores máximos en alrededor de 6.6 eV, y su valor mínimo en alrededor 6.5 eV. Para en el caso de polarización lineal de campo a lo largo de z , la respuesta no lineal es a lo largo de z al igual que para la polarización lineal del campo en x . Se puede observar que, a partir del valor de la brecha de energía, en 5.7 eV, el tensor de la corriente de desplazamiento, en el bulto, del BN deja de ser cero, teniendo su valor máximo en alrededor de 7.1 eV, y su valor mínimo en alrededor 6.5 eV. El tensor de la corriente de inyección para este material es nulo.

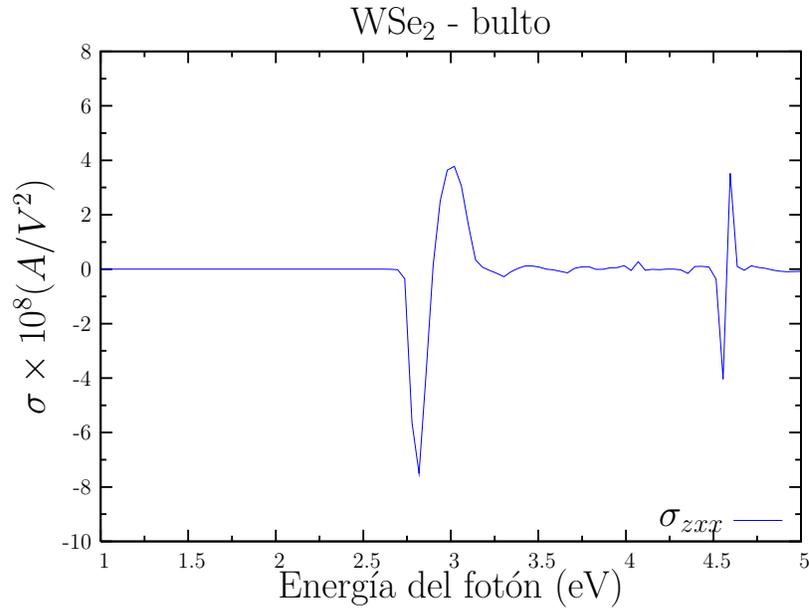


Figura 5.5: Espectro para el tensor de corriente de desplazamiento del WSe_2 (de bulto).

5.7.2. WSe_2

En la figura 5.5, se muestra el espectro de las componentes no nulas del tensor de corriente de desplazamiento para el WSe_2 , donde se puede ver que para polarización lineal de campo a lo largo de x , la respuesta no lineal es a lo largo de z . Se puede observar, de la figura 5.5, que a partir de que se rompe la brecha de energía en 2.7 eV, el tensor de la corriente de desplazamiento en el bulto del WSe_2 deja de ser cero, teniendo su valor máximo en alrededor de 3.1 eV, y su valor mínimo en alrededor 2.8 eV. Para el caso de polarización lineal de campo a lo largo de z , la respuesta no lineal es muy pequeña comparada con la respuesta no lineal para polarización de los campos a lo largo de x , por lo que no se muestra en la figura 5.5. El tensor de la corriente de inyección para este material es nulo.

5.7.3. Monocapa de BN

En la figura 5.6 se muestra el espectro de las componentes no nulas del tensor de corriente de desplazamiento para la monocapa de BN, donde se puede observar que para una polarización lineal de campo a lo largo de x , la respuesta no lineal es a lo largo de

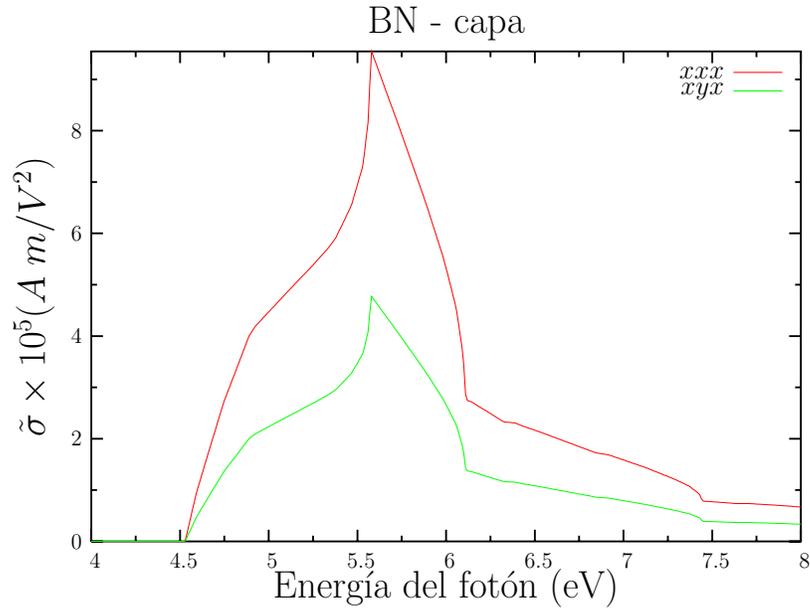


Figura 5.6: Espectro para el tensor de corriente de desplazamiento de la monocapa de BN.

x^* . Se puede observar, también, que a partir de que se rompe la brecha de energía en 4.5 eV, el tensor de la corriente de desplazamiento en la monocapa de BN deja de ser cero, teniendo su valor máximo en alrededor de 5.6 eV. A partir de que presenta su valor máximo, el tensor para la corriente de desplazamiento disminuye. Por otro lado, para polarización circular de campo, en el plano $x - y$, la respuesta no lineal es a lo largo de x . Al igual que el primer caso, se puede observar que a partir de que se rompe la brecha de energía en 4.5 eV, el tensor de la corriente de desplazamiento en la monocapa de BN deja de ser cero, teniendo su valor máximo en alrededor de 5.5 eV. A partir de que presenta su valor máximo, el tensor para la corriente de desplazamiento disminuye. El tensor de la corriente de inyección para este material es nulo.

5.7.4. Monocapa de WSe_2

En la figura 5.7, se muestra el espectro de las componentes no nulas del tensor de corriente de desplazamiento para la monocapa de WSe_2 , donde se puede ver que para polarización lineal de campo a lo largo de x , la respuesta no lineal es a lo largo de x . Se puede observar que a partir de que se rompe la brecha de energía en 3.0 eV, el tensor de la corriente de desplazamiento en la monocapa de WSe_2 deja de ser cero, teniendo un

* Se considera que la monocapa se encuentra en el plano $x - y$.

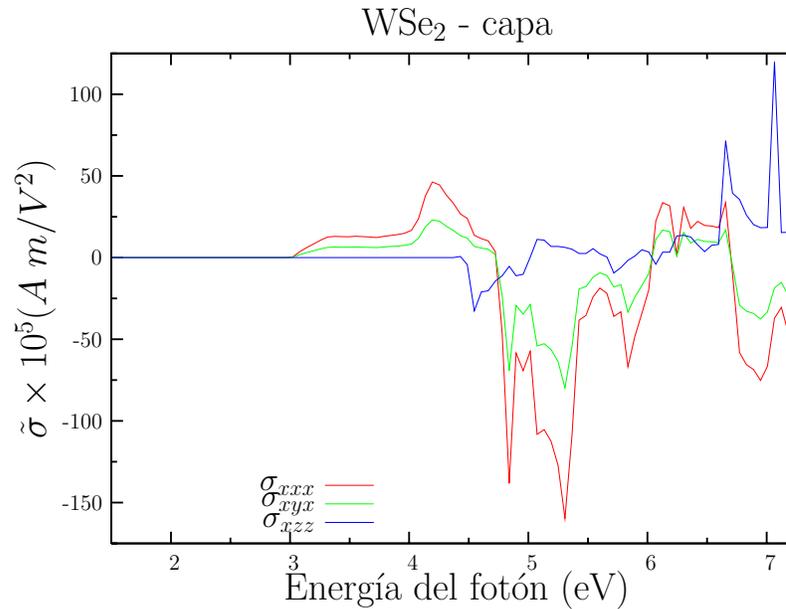


Figura 5.7: Espectro para el tensor de corriente de desplazamiento de la monocapa de WSe_2 .

valor máximo bien definido en alrededor de 4.2 eV, y su valor mínimo en alrededor 5.3 eV. Para en el caso de polarización lineal de campo a lo largo de z , la respuesta no lineal es a lo largo de x . Al igual que para la anterior polarización de campo, se puede observar que a partir de 4.5 eV el tensor de la corriente de desplazamiento en la monocapa de WSe_2 deja de ser cero, teniendo su valor máximo en alrededor de 6.9 eV, y su valor mínimo en alrededor 4.5 eV. Para en el caso de polarización circular de campo a lo largo del plano $x - y$, la respuesta no lineal es a lo largo de x . Se puede observar, también, que a partir de que se rompe la brecha de energía en 3.0 eV, el tensor de la corriente de desplazamiento, en la monocapa de WSe_2 , deja de ser cero, teniendo su valor máximo en alrededor de 4.1 eV, y su valor mínimo en alrededor 5.3 eV. El tensor de la corriente de inyección para este material es nulo.

5.8. Conclusiones

En este capítulo se calculó la respuesta óptica no lineal, en rectificación óptica, en los semiconductores BN y WSe_2 , tanto en bulto como en monocapas. Se encontró que el tensor de corriente de inyección, η_2^{abc} , para los materiales tanto de bulto como de monocapas, fue nulo; por lo tanto, no existe corriente de inyección en estos materiales. Se calcularon

los espectros de los tensores de corriente de desplazamiento, σ_2^{abc} , para los materiales de BN y WSe_2 , tanto de materiales de bulto como de monocapas. Los espectros indican que puede generarse coherentemente corriente de desplazamiento en sistemas hexagonales. Este efecto puede utilizarse para generar y controlar coherentemente flujos de carga en semiconductores, en ausencia de campos eléctricos cd externos. Además, podemos utilizar este efecto para estudiar la estructura geométrica y electrónica de materiales.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis, se cálculo la estructura de banda electrónica de materiales con simetría hexagonal como lo son: grafito, BN, WSe_2 , grafeno, monocapa de BN y monocapa de WSe_2 , y además, los nanotubos de carbono (2,0) y (7,0), y el nanotubo de BN (6,0). Por otro lado, se estudio la respuesta óptica no lineal de el BN, WSe_2 y las monocapas de BN, y WSe_2 .

Después de la realización de los cálculos de estructura de banda electrónica, podemos concluir que: tanto el grafito como el grafeno son materiales semimetálicos. Al haber estudiado estos dos materiales, se comprende mejor como es que los nanotubos de carbono pueden tener propiedades de conductores como de semiconductores. Los nanotubos de carbono que se estudiaron son: C (2,0) y C (7,0), los cuales presentan propiedades semiconductoras. El valor de las brechas de energía, para los nanotubos de carbono (2,0) y (7,0), son de 2.27 eV y 0.5 eV respectivamente. Estas brechas de energía, en ambos casos, son directas. Los diámetros de estos nanotubos son de 0.16 nm, para el nanotubo de carbono (2,0), y 0.55 nm, para el nanotubo de carbono (7,0). La longitud de sus vectores translacionales es de 0.426 nm, en ambos casos.

Con estos tamaños nanométricos, se espera que la tecnología de nanotubos se desarrolle rápidamente y se puedan construir nanotubos a nivel industrial. De esta forma, entonces, los nanotubos puedan reemplazar al Silicio como componente principal dentro de la electrónica. Esto contribuiría, de forma importante, el desarrollo de la llamada nanoelectrónica, donde, por ejemplo se podrían tener tendrían circuitos integrados, con tamaños de nanómetros, más eficientes y capaces de conmutar en las frecuencias de THz.

Ya hoy en día se fabrican transistores de efecto de campo (FET), experimentales que incorporan como elemento activo a los nanotubos de carbono. Por lo tanto, el estudio teórico de los nanotubos es importante.

Por otro lado, se estudio el BN. Para este material, se encontró que es un material semiconductor con un valor de brecha de energía de 4.52 eV. Además, se estudio la monocapa de BN, para la cual se encontró, que al igual que el material de bulto, es un semiconductor, con un valor de brecha de energía de 4.75 eV. La estructura de banda electrónica de la monocapa de BN tiene una gran similitud con la estructura de banda del grafeno.

El estudio de la estructura de banda electrónica de nanotubos de BN, tiene un gran interés en el campo de la electrónica, ya que estos nanotubos pueden presentar propiedades diferentes, en comparación con los nanotubos de carbono, por ejemplo, propiedades ópticas y optoelectrónicas. En este trabajo, se estudio la estructura de banda electrónica del nanotubo de BN (6,0), para este material se encontró que es un material semiconductor con un valor de brecha de energía de 2.57 eV, el diámetro para este nanotubo es de 0.56 nm, y la magnitud de su vector translacional es de 0.44 nm.

Se estudio, también, el WSe_2 y se encontró es un material semiconductor con un valor de brecha de energía de 2.7 eV. Así mismo, se estudio la monocapa de WSe_2 , encontrandose que, también, es un material semiconductor con un valor de brecha de energía de 3.07 eV.

Después de haber analizado los cálculos de estructura de banda electrónica, de los diferentes materiales, podemos concluir que las monocapas de los respectivos materiales son una buena aproximación del material en 3D, ya que las monocapas representan las principales propiedades del material de bulto. Entonces podríamos utilizar solamente una monocapa de estos materiales, para aprovechar sus principales propiedades.

Además, en este trabajo de tesis, se cálculo la respuesta óptica no lineal de los semiconductores de BN y WSe_2 , en ambos casos, en bulto como la monocapa. Se encontró que el tensor de la corriente de inyección, de estos materiales, fué nulo. Mientras que el espectro del tensor de la corriente de desplazamiento, indica que pueden generarse coherentemente corrientes de desplazamiento en sistemas hexagonales. Este efecto puede utilizarse para generar y controlar coherentemente flujos de carga en semiconductores en ausencia de campos eléctricos cd externos.

Apéndice A

Método del triángulo

En este apéndice, se revisa el método del triángulo [55] para calcular funciones de respuesta de la forma,

$$I(\omega) = \sum_{m,n} \int_{2DBZ} dk \mathcal{I}_{mn}(k, \omega) \delta(\varepsilon_{mn}(k) - \hbar\omega), \quad (\text{A.1})$$

donde ω es la frecuencia, k es el vector de onda, los índices m, n corresponden a los estados de valencia y conducción, $\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{mn}(k) = \varepsilon_m(k) - \varepsilon_n(k)$ y la integral se realiza sobre la zona de Brillouin (BZ) en dos dimensiones (2D). La función $\mathcal{I}_{mn}(k, \omega)$ puede ser un escalar o un tensor*. El método del triángulo en 2D es una modificación del método del tetraedro, [56] en 3D. Este método del triángulo es muy general y puede combinarse con cálculos de estructura electrónica, de primeros principios o semiempíricos para una superficie.

El método del triángulo se basa en dividir la 2DBZ en triángulos y calcular la integral, sobre la BZ, como una suma de integrales sobre cada triángulo γ [55], es decir,

$$I(\omega) = \sum_{\gamma} \sum_{mn} I_{mn}^{\gamma}(\omega), \quad (\text{A.2})$$

* En el caso de la parte imaginaria de la función dieléctrica, tenemos $I_{mn}(k, \omega) \propto P_{mn}P_{nm}$, donde P_{mn} son los elementos de matriz del momento entre los estados m, n .

o bien en términos de la energía,

$$I(\varepsilon) = \hbar \sum_{\gamma} \sum_{mn} I_{mn}^{\gamma}(\varepsilon), \quad (\text{A.3})$$

siendo,

$$\begin{aligned} I_{mn}^{\gamma}(\varepsilon) &= \int_{\gamma} dk \mathcal{I}_{mn}(k, \varepsilon) \delta(\varepsilon_{mn} - \varepsilon), \\ &= \int d\varepsilon_{mn} \int_{L_{\gamma}} dl \frac{\mathcal{I}_{mn}(k, \varepsilon)}{|\nabla_k \varepsilon_{mn}(k)|} \delta(\varepsilon_{mn} - \varepsilon), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

donde L_{γ} es el segmento de la línea, en el triángulo γ , en donde $\varepsilon_{mn}(k)$ es constante. No tomando en cuenta la variación de los elementos de matriz, $\mathcal{I}_{mn}(k, \varepsilon)$, sobre un triángulo, entonces, la ecuación A.4 cambia a:

$$I_{mn}^{\gamma}(\varepsilon) = \int d\varepsilon_{mn} \mathcal{I}_{mn}^{\gamma}(\varepsilon) \int_{L_{\gamma}} \frac{dl}{|\nabla_k \varepsilon_{mn}(k)|} \delta(\varepsilon_{mn} - \varepsilon). \quad (\text{A.5})$$

Para cada triángulo, y para cada par de bandas m, n , se calculan las energías $\varepsilon_{mn}(k_i)$, en los tres vértices k_i ($i = 0, 1, 2$) con el orden $\varepsilon_{mn}(k_0) \leq \varepsilon_{mn}(k_1) \leq \varepsilon_{mn}(k_2)$. Entonces, se linealiza la energía, para cada par de bandas, dentro de cada triángulo, es decir,

$$\varepsilon_{mn}(k) = \varepsilon_{mn}(k_0) + b \cdot (k - k_0), \quad (\text{A.6})$$

donde

$$b = \nabla_k \varepsilon_{mn}(k)|_{k_0}, \quad (\text{A.7})$$

o bien,

$$b = \sum_{i=1}^2 [\varepsilon_{mn}(k_i) - \varepsilon_{mn}(k_0)] a_{i0}. \quad (\text{A.8})$$

Los vectores a_{i0} satisfacen la condición $a_{i0} \cdot k_{j0} = \delta_{ij}$ y $k_{j0} = k_j - k_0$ ($i, j = 1, 2$). Por ejemplo, $a_{i0} = (1/A_{\gamma}^2)(k_{j0} \times k_{i0}) \times k_{j0}$, con A_{γ} igual a dos veces el área del triángulo satisface esta condición. Usando la ecuación A.7, reescribimos la ecuación A.5 como:

$$\begin{aligned} I_{mn}^{\gamma}(\varepsilon) &= \int d\varepsilon_{mn} \mathcal{I}_{mn}^{\gamma}(\varepsilon) \frac{L_{\gamma}}{|b|} \delta(\varepsilon_{mn} - \varepsilon), \\ &= \int d\varepsilon_{mn} \mathcal{I}_{mn}^{\gamma}(\varepsilon_{mn}) \frac{L_{\gamma}}{|b|} \delta(\varepsilon_{mn} - \varepsilon). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

La longitud $L_{\gamma}(\varepsilon_{mn})$, se obtiene dividiendo cada triángulo en dos regiones, (ver figura

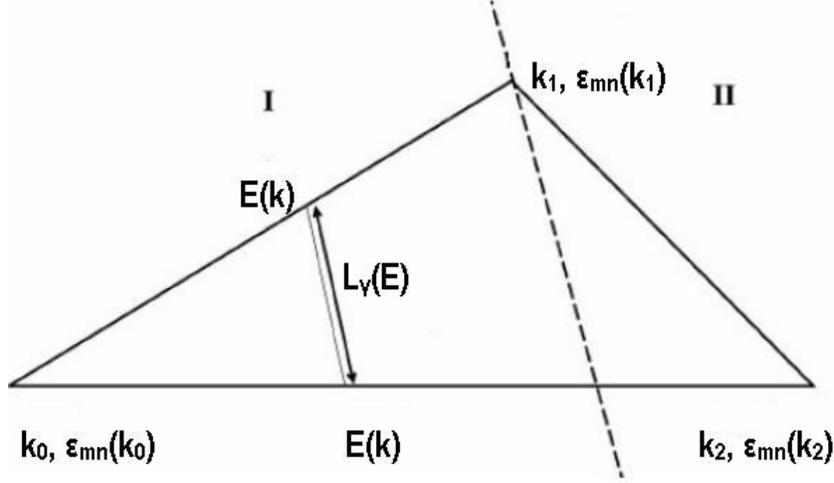


Figura A.1: Geometría que muestra la intersección de la línea L_γ , de energía constante $\varepsilon(k)$, con un triángulo γ , definido por los vectores k_0 , k_1 y k_2 . Se muestran las dos regiones en que se divide cada triángulo, regiones I y II. Figura tomada de la referencia 55.

A.1), definidas por:

$$\text{Region I:} \quad \varepsilon_{mn}(k_0) \leq \varepsilon_{mn}(k) \leq \varepsilon_{mn}(k_1),$$

$$\text{Region II:} \quad \varepsilon_{mn}(k_1) \leq \varepsilon_{mn}(k) \leq \varepsilon_{mn}(k_0).$$

La longitud L_γ que se obtiene para la región I es:

$$L_{\gamma 1} = \frac{A_\gamma[\varepsilon_{mn} - \varepsilon_{mn}(k_0)]}{[\varepsilon_{mn}(k_1) - \varepsilon_{mn}(k_0)][\varepsilon_{mn}(k_2) - \varepsilon_{mn}(k_0)]} |b|, \quad (\text{A.10})$$

y para la región II,

$$L_{\gamma 2} = \frac{A_\gamma[\varepsilon_{mn} - \varepsilon_{mn}(k_2)]}{[\varepsilon_{mn}(k_1) - \varepsilon_{mn}(k_2)][\varepsilon_{mn}(k_2) - \varepsilon_{mn}(k_0)]} |b|. \quad (\text{A.11})$$

Utilizando las propiedades de la función delta de Dirac, la ecuación A.9 la reescribimos como:

$$I_{mn}^\gamma(\varepsilon) = \frac{L_\gamma(\varepsilon)}{|b|} I_{mn}^\gamma(\varepsilon) \delta(\varepsilon_{mn} - \varepsilon), \quad (\text{A.12})$$

entonces, sustituyendo la ecuación A.12 en la ecuación A.3, tenemos,

$$I(\varepsilon) = \hbar \sum_{\gamma} \sum_{mn} \left\{ \tilde{L}_{\gamma 1} I_{mn}^{\gamma 1}(\varepsilon) + \tilde{L}_{\gamma 2} I_{mn}^{\gamma 2}(\varepsilon) \right\} \quad (\text{A.13})$$

con $\tilde{L}_{\gamma 1,2} = L_{\gamma 1,2}/|b|$.

Apéndice B

Lista de abreviaciones

0D	Cero dimensiones
1D	Una dimension
2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
2DBZ	Zona de Brillouin en dos dimensiones
3DBZ	Zona de Brillouin en tres dimensiones
cd	corriente directa
CNTs	Nanotubos de carbono
DFT	Teoria funcional de la densidad
FET	Transistor de efecto de campo
GOC	Generación óptica de corrientes
HGH	Pseudopotenciales Hartwigsen-Goedecker-Hutter
IBZ	Parte irreducible de la zona de Brillouin
LDA	Aproximación de densidad local
MWCN	Nanotubo de pared multiple
SWCN	Nanotubo de pared simple

Apéndice C

Lista de símbolos

α	Ángulo formado por los vectores a_2 y c_3
β	Ángulo formado por los vectores a_1 y c_3
γ	Ángulo formado por los vectores a_1 y a_2
δ	Delta de dirac
$\varepsilon_b(\omega)$	Función dieléctrica de bulto
ε_i	Eigenvalor de Kohn-Sham
$\varepsilon_{XC}(r)$	Energía de correlación e intercambio
η_2^{abc}	Tensor de corriente de inyección
θ	Ángulo quiral
σ_2^{abc}	Tensor de corriente de desplazamiento
τ	Translación en dirección de T
ψ	Ángulo de rotación alrededor del eje del nanotubo
$\psi_i(r)$	Función de onda del estado electrónico
Ω	Volumen de la celda unitaria
A_γ	Dos veces el área del triángulo
a_o	Constante de red
a_1	Vector de translación
a_2	Vector de translación
b_1	Vector de translación de la red recíproca
b_2	Vector de translación de la red recíproca
b_3	Vector de translación de la red recíproca
c_0	Constante interplanar
c_3	Vector de translación

C_h	Vector quiral
dt	Diámetro de un nanotubo
$E\{\psi_i\}$	Funcional de la energía total de Khon-Sham
E	Campo eléctrico
E_I	Energía de Coulomb de los iones
$erfc$	Función complementaria de error
$E\{\psi_i\}$	Funcional de la energía total de Kohn-Sham
$E_{XC}[n(r)]$	Funcional de la energía de correlación e intercambio.
$E_{Hartree}$	Energía de Hartree
G	Vectores de la red recíproca
\hat{H}	Hamiltoniano
$\Im \varepsilon_b(\omega)$	Parte imaginaria de la función dieléctrica
J	Densidad de corriente
J_{inj}	Densidad de corriente de inyección
J_{inter}	Densidad de corriente interbanda
J_{intra}	Densidad de corriente intrabanda
J_{shift}	Densidad de corriente de desplazamiento
k	Vector de onda
K_1	Vector de translación en espacio recíproco de un nanotubo
K_2	Vector de translación en espacio recíproco de un nanotubo
l	Vectores de la red
L	Longitud de la circunferencia de un nanotubo
L_γ	Segmento de la línea con energía constante en el triángulo γ
N	Número de hexagonos
$n(r)$	Densidad electrónica
R	Vector de simetría
\hat{T}_e	Energía cinética de los electrones
\hat{T}_I	Energía cinética de los iones
T	Vector translacional
\hat{V}_{e-I}	Interacción electrón-ión
\hat{V}_{e-e}	Interacción electrón-electrón
\hat{V}_{I-I}	Interacción ión-ión
V	Volumen de normalización
V_H	Potencial de Hartree
V_I	Potencial estático total electrón-ión
V_{XC}	Potencial de correlación e intercambio

Referencias

- [1] P. G. Collins and P. Avouris, *Nanotubes for electronics*, Scientific American (December), 35 (2000).
- [2] G. Y. Guo and J. C. Lin, *Systematic ab initio study of the optical properties of BN nanotubes*, Phys. Rev. B **71**, 165402 (2005).
- [3] J. P. Mckelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores* (Limusa, 1976), 6th ed.
- [4] http://www-fen.upc.es/wfib/virtualab/vivasleon/conceptos_fisicos.htm.
- [5] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976), 1st ed.
- [6] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice>.
- [7] <http://es.wikipedia.org/wiki/Carbono>.
- [8] J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaud, *First-principles study of the electronic properties of graphite*, Phys. Rev. B **43**(6), 4579 (1991).
- [9] http://es.wikipedia.org/wiki/Fuerzas_de_Van_der_Waals.
- [10] <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite>.
- [11] Edited by Th. Han, *International tables for crystallography* (Springer, 2001), 2nd ed.
- [12] J. C. Charlier, J. P. Michenaud, X. Gonze, and J. P. Vigneron, *Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite*, Phys. Rev. B **44**(24), 13237 (1991).

- [13] M. Wilson, *Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles*, American Institute of Physics p. 21 (January, 2006).
- [14] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems*, Phys. Rev. B **51**(11), 6868 (1995).
- [15] M. Ishigami, S. Aloni, and A. Zettl, in P. Koenraad and M. Kemerink, eds., *Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques: 12th International Conf.* (American Institute of Physics, 2003), p. 94.
- [16] S. Iijima, Nature (London), 354, 56 (1991).
- [17] G. Y. Guo, K. C. Chu, D. sheng Wang, and C. gang Duan, *Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first-principles calculations*, Phys. Rev. B **69**, 205416 (2004).
- [18] G. Stix, *Nanotubes in the clean room*, Scientific American p. 65 (2005).
- [19] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
- [20] <http://www.rosemill.com/default.asp?pageid=29057>.
- [21] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. J. F. Flipse, R. A. de Groot, and A. Wold, *Electronic Structure of MoSe₂, MoS₂ and WSe₂. I. Bandstructure calculations and photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **35**(12), 6195 (1987).
- [22] Richard M. Martin, *Electronic Structure, basic theory and practical methods* (Cambridge, 2004), 1st ed.
- [23] A. R. Mackintosh, *The fermi surface of metals*, Scientific American pp. 110–120 (1963).
- [24] E. P. Wigner and F. Seitz, *On the constitution of metallic sodium*, Phys. Rev. **43**, 804 (1933).
- [25] E. P. Wigner and F. Seitz, *On the constitution of metallic sodium II*, Phys. Rev. **46**, 509 (1934).
- [26] J. C. Slater, *Electronic energy bands in metals*, Phys. Rev. **45**, 794 (1934).
- [27] J. C. Slater, *Wavefunction in a periodic potential*, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).

- [28] W. C. Herring, *A new method for calculating wave functions in crystals*, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [29] H. Hellmann, *A new approximation method in the problem of many electrons*, The Journal of Chemical Physics **3**, 61 (1935).
- [30] H. Hellmann, *Metallic binding according to the combined approximation procedure*, The Journal of Chemical Physics **4**, 324 (1936).
- [31] F. Herman and J. Callaway, *Electronic structure of the germanium crystal*, Phys. Rev. **89**, 518 (1953).
- [32] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques from ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. **64**(4), 1045 (1992).
- [33] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140**(4A), A1133 (1965).
- [34] <http://www.abinit.org>.
- [35] A. Catellani, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B **36**(11), 6105 (1987).
- [36] T. Miyake and S. Saito, *Quasiparticle band structure of carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **68**, 155424 (2003).
- [37] (Adolph 2003) B. Adolph, A. I. Shkrebtii and J. E. Sipe, enviado a Phys. Rev. B.
- [38] (Manykin 1967) E. A. Manykin and A. M. Afanas'ev, Sov. Phys. JETP **25**, 828(1967).
- [39] J. M. Fraser, A. I. Shkrebtii, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, *Quantum interference in electron-hole generation in noncentrosymmetric semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **83**(20), 4192 (1999).
- [40] A. Haché, Y. Kostoulas, R. Atanasov, J. L. P. Hughes, J. E. Sipe, and H. M. V. Driel, *Observation of coherently controlled photocurrent in unbiased, bulk GaAs*, Phys. Rev. Lett. **78**(2), 306 (1997).
- [41] A. Haché, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, *Quantum interference control of electrical currents in GaAs*, IEEE J. Quantum Electronics **34**(7), 1144 (1998).

- [42] A. Najmaie, R. D. R. Bhat, and J. E. Sipe, *All-optical injection and control of spin and electrical currents in quantum wells*, Phys. Rev. B **68**(165348), 165348 (2003).
- [43] A. Najmaie, A. L. Smirl, and J. E. Sipe, *All-optical ejection and control of spin currents in quantum wells*, Phys. Rev. B **71**(075306), 075306 (2005).
- [44] David D. Awschalom, Robert A. Buhrman, James M. Daughton, Stephan von Molnár, and Michael L. Roukes, *Spin electronics* (Springer, 2004), 1st ed.
- [45] N. Laman, A. I. Shkrebtii, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, *Quantum interference control of currents in cdse with a single optical beam*, Appl. Phys. Lett. **75**(17), 2581 (1999).
- [46] (Arzate 2003) N. Arzate, F. Nastos and J. E. Sipe, en proceso.
- [47] D. Côte, N. Laman, and H. M. van Driel, *Rectification and shift currents in GaAs*, Appl. Phys. Lett. **80**(6), 905 (2002).
- [48] D. Côte, J. M. Fraser, M. DeCamps, P. H. Bucksbaum, and H. M. van Driel, *The emission from coherently controlled photocurrents in GaAs*, Appl. Phys. Lett. **75**(25), 3959 (1999).
- [49] R. Atanasov, A. Haché, J. L. P. Hughes, H. M. V. Driel, and J. E. Sipe, *Coherent control of photocurrent generation in bulk semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **76**(10), 1703 (1996).
- [50] C. Aversa and J. E. Sipe, *Coherent current control in semiconductors: A susceptibility perspective*, IEEE J. Quantum Electronics **32**, 1570 (1996).
- [51] J. E. Sipe and A. I. Shkrebtii, *Second-order optical response in semiconductors*, Phys. Rev. B **61**(8), 5337 (2000).
- [52] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, , G. Zerah, *et al.*, *First-principles computation of material properties : the abinit software project*, Computational Materials Science **25**, 478 (2002), (URL <http://www.abinit.org>).
- [53] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn*, Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [54] J. L. P. Hughes and J. E. Sipe, *Calculation of second-order optical response in semiconductors*, Phys. Rev. B **53**(16), 10751 (10751).

- [55] O. Pulci, B. Adolph, U. Grossner, and F. Bechstedt, *Ab initio calculation of the reflectance anisotropy of surfaces: The triangle method*, Phys. Rev. B **58**(8), 4721 (1998).
- [56] D. J. Moss, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, *Application of the linear-analytic tetrahedra method of zone integration to nonlinear response functions*, Phys. Rev. B **36**(2), 1153 (1987).

