



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

**“ESTUDIO DE NANO CINTAS DE SILICENO DOPADAS CON
HIDRÓGENO PARA DETERMINAR LAS RESPUESTAS ÓPTICAS
Y PLASMÓNICAS EN LA FRECUENCIA DE TERAHERTZ A UV-
VIS”**

TRABAJO DE TITULACIÓN
TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Trabajo de titulación presentado previo a la obtención del título de

BIOFISICA

AUTOR: GABRIELA BELÉN UREÑA CALLAY
TUTOR: Dr. RICHARD PACHACAMA

Riobamba - Ecuador

2018

© 2018, **Gabriela Belén Ureña Callay**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FISICA Y MATEMATICA

El tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El trabajo técnico: **“ESTUDIO DE NANO CINTAS DE SILICENO DOPADAS CON HIDRÓGENO PARA DETERMINAR LAS RESPUESTAS ÓPTICAS Y PLASMÓNICAS EN LA FRECUENCIA DE TERAHERTZ A UV-VIS”**, de responsabilidad de la señorita egresada Gabriela Belén Ureña Callay, ha sido prolijamente revisado por los Miembros del Tribunal de Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

NOMBRE

FIRMA

FECHA

Dr. Richard Pachacama

DIRECTOR DE TESIS

Biof. Dalinda Quingatuña

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Gabriela Belén Ureña Callay, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Riobamba, marzo de 2018

Gabriela Belén Ureña Callay

C.I. 060393453-0

Yo, Gabriela Belén Ureña Callay, soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en este Trabajo de Titulación; y el patrimonio intelectual del Trabajo de Titulación, pertenece a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO.

Gabriela Belén Ureña Callay

C.I. 060393453-0

DEDICATORIA

El presente trabajo quiero dedicar a mis padres, Francisco y Fabiola, quienes han sido el eje fundamental en mi vida, a mi esposo Jorge y a mi hija que son mi fortaleza para seguir adelante; cada logro y meta alcanzada es a ellos que les debo todo.

Gaby

AGRADECIMIENTO

En primer lugar quiero agradecer a mis padres y a Dios por darme la vida y siempre cuidar de mí, en segundo lugar quiero agradecer a mis abuelos y hermanos quienes han sido mi mayor inspiración para cumplir mis metas. De manera especial quiero agradecer a los miembros de Physics Research Group quienes me han impulsado con el desarrollo de mi tesis y en particular al Dr. Cristian Vacacela por ser el mentor de mi tema y a mi tutor de tesis Dr. Richard Pachacama quien me ha ayudado en mi carrera superior y finalmente agradezco a mis amigos incondicionales que han estado junto a mí en las buenas y malas apoyándome, aconsejándome y sobre todo sacando la mejor versión de mí hacia los demás.

Gaby

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE ANEXOS	XIV
RESUMEN.....	XV
SUMMARY	XVI
INTRODUCCIÓN	XVII
CAPÍTULO I.....	19
1. MARCO REFERENCIAL	19
1.1. Planteamiento del Problema.....	19
1.2. Justificación	20
1.3. Antecedentes.....	20
1.4. Objetivos	22
1.4.1. Objetivo General	22
1.4.2. Objetivos Específicos.....	22
CAPÍTULO II	23
2. MARCO TEÓRICO.....	23
2.1. Silicio	23
2.2. Siliceno.....	24
2.3. Descripción cuántica del sistema en estudio.....	26
2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	27
2.4. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	28
2.4.2. Teoremas de Hohenberg-Khon	29
2.4.2.1. Primer Teorema.....	29
2.4.2.2. Segundo Teorema.....	30
2.4.3. Método de Kohn-Sham	30
2.4.4. Aproximaciones para el Funcional de Correlación e Intercambio	31
2.4.4.1. Aproximación de Densidad Local.....	31
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo en la aproximación de la Fase Aleatoria (TDDFT-RPA).....	32

CAPÍTULO III.....	35
3. MARCO METODOLÓGICO.....	35
3.1 Obtención del modelo molecular	35
3.1.1 Descripción de la celda unitaria	36
3.2 Cálculo de vectores primitivos ortogonales	37
3.3 Cálculos de las Propiedades electrónicas	38
3.3.1 Cálculo de la densidad de estados y estructura de bandas	39
3.5 Cálculo de propiedades dieléctricas: ópticas y plasmónicas	39
CAPÍTULO IV.....	41
4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	41
4.1 Propiedades Electrónicas en el estado fundamental.....	41
4.2 Propiedades Dieléctricas: Ópticas y Plasmónicas.....	42
4.2.1 Caso Intrínseco.....	42
4.2.2 Caso Extrínseco.....	49
4.3 Hipótesis.....	55
4.4 Demostración de la Hipótesis.....	55
CAPITULO V.....	56
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	58
BIBLIOGRAFIA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-3:	Distancias Interatómicas consideradas para el cálculo de los vectores ortogonales.....	37
Tabla 2-3:	Valores de las coordenadas para los vectores primitivos de la nano cinta de siliceno, considerando la posición X en el espacio.....	38
Tabla 3-3:	Valores de la variable a_{cell} , mismos que determinan las distancias específicas de replicación de la nano cinta para formar la matriz de estudio.....	38
Tabla 1-4:	Variaciones consideradas para el nivel de Fermi, adicionando (+) o quitando (-) electrones por celda unitaria cada uno con las concentraciones de portadores de carga positivo o negativo (n_s).....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2: Esquematización de la estructura del átomo de silicio con los electrones correspondientes en cada órbita de valencia.	23
Figura 1-3: Estructura de la matriz que se genera en el estudio para selección de la celda unitaria.	35
Figura 2-3: Elección de la celda unitaria, una nano cinta de siliceno.	35
Figura 3-3: Especificación de las longitudes de enlace, ancho y ángulos de la estructura molecular de la nano cinta de siliceno.	36
Figura 4-3: Descripción de la nano cinta respecto a su quiralidad y familia perteneciente. ...	36
Figura 5-3: Descripción del cálculo de la distancia en el espacio entre átomos de silicio mediante Teorema de Pitágoras.	37
Figura 1-4: Estructura de bandas de 5ASiNR, donde las bandas por debajo del nivel de Fermi a 0eV son las llamadas bandas de valencia y las que se encuentran por encima pertenecen a las bandas de conducción.	41
Figura 2-4: Densidad de estados (DOS) para 5ASiNR.	42
Figura 3-4: Representación del espectro de excitaciones a energías de 20eV para el caso intrínseco de la nano cinta de siliceno.	43
Figura 4-4: Representación de la respuesta dieléctrica (E_{loss}) para el caso intrínseco a temperatura de 300K (superior) y la parte ($Re \epsilon M$) e imaginaria ($Im \epsilon M$) de la permitividad macroscópica.	44
Figura 5-4: Respuestas ópticas y plasmónicas de 5ASiNR con una variación de temperatura desde los 300K hasta los 900K	45
Figura 6-4: Respuesta dieléctrica para 300K (gráfica superior) con su respectiva (E_{loss}), parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).	46

Figura 7-4: Respuesta dieléctrica para 500K (gráfica superior) con su respectiva (E_{loss}), parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).....	47
Figura 8-4: Respuesta dieléctrica para 700K (gráfica superior) con su respectiva (E_{loss}), parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).....	48
Figura 9-4: Respuesta dieléctrica para 900K (gráfica superior) con su respectiva (E_{loss}), parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).....	49
Figura 10-4: Resultado de la variación en la concentración de portadores de carga respecto al aumento o disminución de electrones por dopaje.....	51
Figura 11-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.0125eV y -0.0125eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.....	52
Figura 12-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.025eV y -0.025eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.....	52
Figura 13-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.0125eV y -0.0125eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.....	53

Figura 14-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.075eV y -0.075eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente..... 54

Figura 15-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.0125eV y -0.0125eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \in M$) e imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente..... 55

ÍNDICE DE ANEXOS

- Anexo A.** INPUT Cálculo de densidades de estado en 5ASiNR (DOS)
- Anexo B.** INPUT Cálculo de estructura de bandas en 5ASiNR (BAND)
- Anexo C.** INPUT Cálculo de Khon-Sham en 5ASiNR (KSS)
- Anexo D.** INPUT Cálculo respuesta dieléctrica en 5ASiNR

RESUMEN

En el presente trabajo se investiga las propiedades electrónicas y ópticas de matrices periódicas de nano cintas de siliceno usando la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) y la Aproximación en Fase Aleatoria (RPA). Condiciones intrínsecas (sin dopaje) y extrínsecas (con dopaje electrónico y temperatura) son analizadas a energías menores a 20 eV. El efecto del dopaje electrónico es estudiado mediante un desplazamiento positivo o negativo del nivel de Fermi, lo cual permite emular la inyección o eyección de portadores de carga. Los niveles de temperatura considerados van desde 300 K a 900 K. Las nano cintas de siliceno bajo estudio pertenece a la familia $3p+2$, denotado como 5ASiNR. Nuestros resultados muestran que las nano cintas de siliceno con quiralidad armchair presentan propiedades semiconductoras, con un band gap de aproximadamente 80 meV. Respecto a las propiedades ópticas de este nanosistema, 5ASiNR se caracteriza por dos estructuras plasmónicas análogas a los plasmones interbanda π y $\pi - \sigma$ detectados en el siliceno bidimensional. Estos se encuentran a energías menores a 4.5 eV. En la región de energías menores a 1 eV, se detectaron dos nuevas estructuras plasmónicas similares a las detectas en nano cintas de grafeno y llamados como plasmón confinado (interbanda) y plasmón de superficie (intra banda). Este última muestra una excelente sensibilidad al dopaje o temperatura. Nuestros resultados revelan que las matrices de nano cintas de siliceno pueden ser empleadas en el diseño de nuevos nanodispositivos ultra-compactos con un amplio rango de aplicaciones.

Palabras clave: <CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES>, <TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD>, <SILICENO>, <NANOCINTAS>, <MECÁNICA CUÁNTICA>, <PLASMONES>, <TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO>.

SUMMARY

The present work investigates the electronic and optic properties of periodic arrays of silicene nanorribbons using the Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT) and the random phase approximation (RPA). The intrinsic conditions (without doping) and extrinsic conditions (with electronic doping and temperature) are analyzed at lower energies at 20 eV. The effect of the electronic doping is studied through a positive or negative displacement of the Fermi level, which allows emulating the injection or ejection of load carriers. The considered temperature levels range from 300K to 900K. The silicene nanorribbons under study belong to the $3p+2$ family, denoting as 5ASiNR. The results show that the silicene nanorribbons with armchair chirality have semiconducting properties, with a band gap of 80 meV approximately. Regarding the optical properties of this nano-system, 5ASiNR is characterized by two plasmonic structures analog to interband plasmons π and $\pi - \sigma$ identified in the two-dimensional silicene. These are at lower energies at 4.5 eV. In the region of lower energies at 1 eV, two new plasmonic structures similar to the detected in graphene nanorribbons called plasmon confinement (interband) and surface plasmon (intraband). The latter shows excellent sensitivity to doping or temperature. The findings indicate that silicene nanorribbons arrays can be implemented in the design of ultra-compact nano-devices with a wide range of applications.

Keywords: <NATURAL SCIENCE>, <DENSITY FUNCTIONAL THEORY>, <SILICENE>, <NANORRIBBONS>, <QUANTUM MECHANICS>, <PLASMONS>, <TIME DEPENDENT DENSITY FUNCTIONAL THEORY>

INTRODUCCIÓN

El estudio de nuevos materiales a escala nanométrica han incursionado en el área de plasmónica mediante la generación de plasmones, mismo que no son más que excitaciones colectivas de electrones presentes en la banda de valencia, los cuales ganan suficiente energía sintiendo aun la atracción de una fuerza restauradora, la atracción del núcleo y por tanto regresan a su estado base. Al excitar de manera intermitente al sistema mediante un rayo láser, una luz o un rayo de electrones con la frecuencia adecuada, el sistema empieza a generar una oscilación en los electrones de valencia, produciendo campos electromagnéticos y generando amplias frecuencias, todo esto dependerá del nanomaterial (Vidal y Moreno, 2008, p. 66-76).

Al igual que en el campo de la tecnología electrónica, la industria semiconductor inicia la búsqueda de nueva tecnología en transistores que se enmarquen dentro del rango de los nanómetros, reduciendo de esta manera el tamaño del chip y a su vez aumentando el número de funciones que puede cumplir este con un mayor número de transistores (Cudazzo et al., 2016, p. 1-6), por lo que al tener una mayor densidad los chips, los electrones recorrerán menor distancia para lograr su determinada función haciendo del proceso más eficiente y eficaz con bajo consumo de energía. En la actualidad existen ciertos nuevos materiales que presentan propiedades consideradas en el campo de la plasmónica y la industria semiconductor así como el grafeno, siliceno y germaneno con sus posibles configuraciones (Rubio y Takeuchi, 2013, p. 35-44).

El siliceno es el material que en los primeros años del siglo XXI dio un giro en investigaciones dentro del campo de la tecnología electrónica y es por ello que se lo considera como el futuro reemplazo del grafeno en el área de la microelectrónica, con las mismas características y estructura del grafeno en el siliceno abriendo de esta manera nuevos campos de aplicación (Chávez-Castillo, Rodríguez-Meza y Meza-Montes, 2013, p. 148-152). El silicio al formar una estructura bidimensional forma enlaces triples tetraédricos, dando origen a una pequeña deformación presente en su estructura, provocando que sus enlaces sean con mayor longitud y más débiles (Chávez-Castillo, Rodríguez-Meza y Meza-Montes, 2013, p. 148-152). Además investigaciones teóricas referentes al siliceno mencionan que las propiedades estructurales de nano cintas de silicio presentan estabilidad a temperatura ambiente, al igual que las hojas de siliceno presentan propiedades estructurales y termodinámicas muy estables a altas temperaturas (Recio Sánchez y Gonzalo, 2013). El siliceno considerado como un nanomaterial presenta un carácter semiconductor y en consecuencia los semiconductores con un gap de energía prohibida estrecha son prometedores candidatos para la fabricación de transistores utilizados en la industria

de los semiconductores, reemplazando a la industria del silicio y germanio (Rubio y Takeuchi, 2013, p. 35-44).

Los materiales semiconductores presentan ciertas propiedades específicas, mismas que dan las características especiales para su utilización en la industria semiconductor, dentro de las propiedades, se debe considerar que no son ni conductores ni aislantes, poseen electrones libres y se caracterizan por los llamados “huecos” (García-Carmona y Criado, 2011, p. 89-100). Esto permite modificar su resistividad dentro de un amplio margen, dándose gracias a la distancia interatómica de sus átomos en la red y el tipo de enlace atómico, que depende del número de electrones de valencia de los átomos que forman dicho enlace y su electronegatividad (Huaman y Mar, 2014). Estos materiales tienen dos tipos de comportamiento como aislantes cuando se encuentran a bajas temperaturas y como conductores a altas temperaturas, esto es porque los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus núcleos atómicos respectivamente (Santos, 2015, p. 330), pero no lo están lo suficiente, ya que al aumentar energía mediante un incremento de temperatura son capaces de abandonar el átomo circulando por la red atómica del material, dejando un hueco que puede ocuparse por otro electrón que se halle circulando por la red (García-Carmona y Criado, 2011, p. 89-100).

Además dichos materiales pueden presentar propiedades especiales mediante ciertos fenómenos físicos como la interacción de la materia con la luz y la energía óptica, generando plasmones que a su vez pueden ser manipulados de acuerdo a las necesidades previstas para estos nuevos materiales y de esta manera podríamos lograr transmitir la información necesaria, ya que se sabría la velocidad en lo que se mueve los fotones, empezando a transmitir lo que se conoce como la información cuántica necesarias en la industria semiconductor y en la tecnología de la microelectrónica.

Siendo así en la esta investigación se presenta en el capítulo I una descripción breve del marco teórico basado en el fundamento mecano-cuántico a través de TDDFT, en el capítulo II describimos la metodología empleada para el estudio de las nano cintas de siliceno con los parámetros necesarios para realizar la simulación en el Abinit, capítulo III se presenta los resultados y discusiones y por último en el capítulo IV mostramos las conclusiones a las que llegamos luego del análisis y comparación de resultados en el sistema estudiado.

CAPÍTULO 1

1. MARCO REFERENCIAL

1.1. Planteamiento del Problema

La industria de semiconductores basada en Silicio se rige por la “*Ley de Moore*”, la cual dice: que cada dos años se duplica el número de transistores en un microprocesador. Esto permite mejorar el rendimiento de un dispositivo electrónico y velocidad de procesamiento de la información. Sin embargo, reducir el tamaño de los dispositivos electrónicos actuales y controlar sus propiedades físicas (e.j., el confinamiento de las cargas), representa un gran reto tecnológico y científico. Además, se debe considerar la estructura cristalina tridimensional del silicio, cuya reducción controlada a escala de nanómetros, no es viable. Una posible solución para la nueva generación de nanodispositivos, es el uso de su nanoestructura bidimensionales recientemente sintetizada, llamada siliceno. Este nuevo nanomaterial presenta propiedades físicas únicas similares al grafeno. Por ejemplo, se ha reportado la fabricación exitosa de un transistor basado en siliceno, el cual presenta una alta velocidad de transmisión de señales eléctricas.

El problema al usar el siliceno son las propiedades físico-cuánticas detectadas cuando se trabaja a escala de nanómetros (1-10 nm) y su nanoestructura bidimensional cambia a un caso monodimensional, comúnmente llamado nano cintas de siliceno. En particular, un gran problema es el control y manipulación de su respuesta electromagnética (óptica y plasmónica) cuando el siliceno es sometido a una perturbación ocasionada por un haz fotones o electrones incidente. En el presente proyecto de titulación, se propone el estudio de este problema (desde la frecuencia de THz a UV-VIS), desde un punto de vista teórico y computacional mediante la teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT, siglas en inglés). La cual da acceso al análisis de las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y plasmónicas de las nano cintas de siliceno considerando sus características intrínsecas (no dopada) o extrínsecas (dopadas con hidrógeno).

1.2. Justificación

A medida del descubrimiento del grafeno en el año 2004, ha prevalecido el estudio de nuevos nanomateriales bidimensionales, semiconductores y con propiedades similares a las del grafeno, todo esto conlleva a la mejora de la industria semiconductora basada en silicio mediante la implementación del siliceno para renovar y mejorar la electrónica actual, además que este nuevo nanomaterial abre nuevos campos de aplicación, debido a sus nuevas propiedades y la presencia de un diferente comportamiento.

Como se ha mencionado anteriormente, la industria semiconductora necesita ser provista de nuevos nanomateriales que tengan compatibilidad con los dispositivos electrónicos actuales. Un paso previo a la síntesis experimental de nuevos nanomateriales, es su estudio a nivel teórico y computacional, lo que convierte en una potente herramienta para explorar la estabilidad estructural y la caracterización de las propiedades físicas de estos.

De manera particular, en Ecuador no se ha realizado por el momento ninguna investigación a nivel experimental o teórico del siliceno, es por ello que, el presente proyecto de titulación es el primer trabajo de investigación del siliceno en la Escuela de Física y Matemática de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH) que pretende motivar a la comunidad científica ecuatoriana en el estudio y descripción de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de materiales y dispositivos electrónicos basados en siliceno

1.3. Antecedentes

El presente proyecto de titulación se basa en investigaciones previas de los últimos años, trabajos teóricos y computaciones llevadas a cabo en grafeno, siliceno, y sus conformaciones estructurales en forma de nano cintas. Particularmente, usando la teoría del funcional de densidad (DFT, siglas en inglés) y la Aproximación de Densidad Local (LDA, siglas en inglés).

Efectos de forma en el borde y ancho dentro de las propiedades estructurales y electrónicas en nano cintas de siliceno se estudian bajo la teoría del funcional de la densidad con la aproximación de gradiente generalizada (GGA, siglas en inglés) (Song et al., 2010, p. 6313-6317), demostrando que en estructuras con quiralidad zigzag, armchair y micro concentraciones de silicio aparecen una energía de Fermi más amplia en ZSiNR, no viéndose lo mismo para ASiNR, este último presenta una característica periódica y los enlaces Si-Si presentan enlaces covalentes (Song et al., 2010, p. 6313-6317). En el año 2013 Zborecki et al., (Zborecki et al., 2013, p. 1-12), realizan investigaciones sobre los efectos termoeléctricos en nano cintas de siliceno con quiralidad zigzag

mediante el método *ab initio* y observaron que los bordes presentaron magnetización, además, las propiedades termoeléctricas tienen gran dependencia con la estructura de banda y esta se mejora cuando el nivel de Fermi se encuentra dentro del band gap. Otro estudio previo, ha mostrado que el Siliceno bidimensional dopado con átomos de aluminio (Al), fósforo (P) y aluminio fósforo (Al-P), posee también los plasmones π y $\pi - \sigma$, sin embargo, no se ha observado cambios significativos (Das et al., 2015, p. 1-14).

Estudios sobre propiedades ópticas y magneto-electrónicas en nano cintas de siliceno con quiralidad zigzag, han demostrado que mediante el método tight-binding con acoplamiento spin-orbita (SOC) e interacción del campo eléctrico de manera perpendicular aumenta el band gap de la estructura, mientras que el campo eléctrico paralelo provoca una superposición entre banda de valencia y conducción (Shyu, 2017, p. 178-185).

Vacacela Gomez C., en 2016, mediante cálculos cuanto-mecánicos con la TDDFT, ha reportado que el Siliceno bidimensional en el caso intrínseco posee dos respuestas electromagnéticas llamadas plasmones π y $\pi - \sigma$ a 1.8 eV y 4 eV, respectivamente. En el caso extrínseco, el Siliceno es caracterizado por otras dos respuestas plasmónicas (> 0.5 eV) llamadas plasmón de superficie y plasmón acústico. Estas respuestas electromagnéticas son análogas a los modos plasmónicos encontrados en Grafeno. Se demostró así que las propiedades plasmónicas del Siliceno y Grafeno son independientes de su configuración química. Estas propiedades pueden ser explotadas para el diseño y fabricación de la próxima generación de nanodispositivos que funcionen a frecuencia de THz.

En la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, se ha realizado tres tipos de estudios teóricos computacionales, basados en la Teoría del Funcional de Densidad pero no relacionados con siliceno o nano cintas de siliceno: (i) el estudio de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno y óxido de grafeno, para evaluar la capacidad de almacenamiento y transporte del hidrógeno molecular.(De et al., 2014), (ii) remoción de metales pesados usando óxido de grafeno, donde se demostró que el óxido de grafeno puede adsorber el Plomo mediante interacciones de Van der Waals.(De et al., 2014), y (iii) una detallada comparación de las propiedades estructurales y electrónicas entre Grafeno y Germaneno, donde se demostró que el Germaneno posee una estructura corrugada y no plana como el Grafeno (Guayllas Sarango y Haro, 2016, p. 92) .

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Realizar un estudio de nano cintas de Siliceno dopadas con hidrógeno para determinar las respuestas ópticas y plasmónicas en la frecuencia de Terahertz a UV-VIS

1.4.2. Objetivos Específicos

- Estudiar las propiedades estructurales de nano cintas de siliceno dopadas con hidrógeno.
- Estudiar las propiedades electrónicas de nano cintas de siliceno dopadas con hidrógeno.
- Obtener cualitativamente la respuesta electromagnética de nano cintas de siliceno dopadas con hidrógeno cuando son sometidas a la interacción con la luz.
- Determinar la respuesta electromagnética de nano cintas de siliceno dopadas con hidrógeno cuando son sometidas a la interacción con la luz.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Silicio

Este material es considerado como un metaloide, con número atómico 14, su símbolo Si y su masa atómica es 28.086 u.m.a (unidad de masa atómica). Es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre (27% en peso). Se puede presentar en su forma amorfa y cristalizada. Se caracteriza por tener propiedades intermedias entre las del carbono y germanio, en su forma cristalina es duro y muy poco soluble, presentando un cierto brillo metálico con coloración grisácea. Este material transmite más del 95% de las longitudes de onda de la radiación infrarroja. A temperatura ambiente el silicio no es alterado por el aire, mientras que a altas temperaturas llega a reaccionar con el oxígeno impidiendo continuar con la reacción mediante la formación de una capa de sílice (Schuler, 2002, pp.8-10).

El silicio es un material semiconductor, siendo en los tiempos actuales su mayor aplicación en diodos, transistores y circuitos integrados. Las orbitas alrededor del núcleo están descritas por los electrones. La primera órbita tiene dos electrones, la segunda ocho y la más externa o última cuatro, llamada también órbita de valencia (Schuler, 2002, pp.8-10).

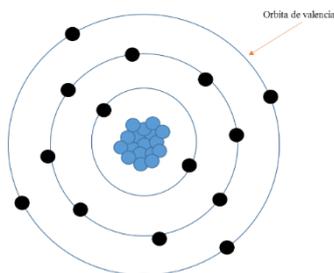


Figura 1-2: Esquematación de la estructura del átomo de silicio con los electrones correspondientes en cada orbita de valencia.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018.

El silicio al presentar sus cuatro átomos de valencia no presenta estabilidad y tiende a combinarse químicamente con otros elementos, llegando a un estado más estable. Su estructura electrónica ($3s^23p^2$), actúa de manera análoga al carbono, con valencia cuatro. Las propiedades eléctricas difieren de los metales y aislantes, a su vez pueden modificarse al incorporar átomos de diferentes elementos químicos en formas muy reducidas (Mart, 2013).

Según su estructura interna se puede clasificar en: i) Monocristalino: el lingote crece como un único cristal, ii) Multicristalino: la estructura interna está formada por multitud de granos o monocristales de gran tamaño, se aprecian a simple vista y su orientación cristalina es de manera aleatoria, el silicio en su forma cristalina es material fundamental en la industria microelectrónica y fotovoltaica, iii) Amorfo: este tipo de estructura cristalina no tienen un orden establecido (Mart, 2013).

Las características estructurales de sistemas bidimensionales a base de silicio fueron estudiadas en 1994 por Takeda y Shiraishi (Osborn et al., 2011, p. 101-105) usando cálculos ab initio, encontrando que el silicio puede presentar una estructura bidimensional y que esta a su vez presentaba una ligera deformación, esto debido al potencial de red que presentaba.

2.2. Siliceno

El siliceno es un alótropo bidimensional del silicio de estructura hexagonal que aventaja en propiedades al grafeno, siendo este una lámina de silicio de un solo átomo de grosor formando un panal de abejas similar a la estructura del grafeno, que gracias a su estructura de banda de Dirac y la sensibilidad de su estructura, da un potencial que puede ser manipulable. Al aplicar campos externos o interacciones externas se puede modificar las propiedades fundamentales como el band gap (Peng, Wen y De, 2013, p. 13772).

En el año 2007 LewLok Yan Voon, acuñó el nombre de siliceno a su descubrimiento de una estructura similar a la del grafeno, con átomos de silicio. Luego de dos años en el 2009, se obtuvieron las primeras nano cintas de siliceno. Este material en sus primeras investigaciones observan que posee un band gap manipulable, esto debido a que ciertos electrones posean estados de energía relativamente diferentes (Lew y Voon, 2016).

El siliceno presenta una hibridación sp^2 , con sus átomos enlazados mediante enlaces covalentes correspondientes a los enlaces sigma y pi entre sus orbitales atómicos (Rubio y Takeuchi, 2013,

p. 35-44). Presenta una conductividad térmica de alrededor 9.4 W/mK a 300K en la monocapa de siliceno, llegando a ser más pequeño que la del grafeno (Xie, Hu y Bao, 2014). Todo esto se da a partir de su estructura de panal de abejas y la disposición de los átomos en el espacio llegando a brindar mayor actividad química. Presenta una superconductividad quiral, magneto resistencia amplia.

Cálculos teóricos realizados en el 2009 por Cahangiroz y colaboradores mediante la teoría del funcional de la densidad, presentaron que el siliceno podría presentar tres configuraciones para una estructura bidimensional, la primera como red plana, la segunda como una red no plana con bajo grado de deformación (LB), y resulta ser una estructura estable mientras que la última con una red no plana con alto grado de deformación (HB) y su estructura no es estable (Rubio y Takeuchi, 2013, p. 35-44)

Por lo mencionado anteriormente, el conjunto de sus propiedades nos permite pensar que este nuevo tipo de material revolucionará el mundo de los microcomponentes, así como su uso en circuitos electrónicos siendo base para la creación de procesadores con mayor velocidad que los existentes en la actualidad, mientras que por la presencia de extraordinarias propiedades electrónicas abre las puertas para la fabricación de ciertos dispositivos electrónicos flexibles, siendo parte fundamental en el mercado de productos de alta tecnología.

2.2.2. Síntesis de Siliceno

El siliceno en sus principios fue fabricado sobre superficies de Ag (110), Ir (111) y Ag (111), lográndose identificar una red parecida al de nido de abeja, con una cierta estructura de deformación(Xie, Hu y Bao, 2014). Mediante métodos químicos a base de soluciones dieron paso a la sintonización de las primeras nanoestructuras de silicio bidimensional. La parte experimental consistió en la exfoliación de disiliciuro de calcio (CaSi_2), mismo que se encuentra formado por estructuras hexagonales de Ca y Si en forma alternada y apilada. El resultado fue la obtención de nanoestructuras enlazadas con oxígeno (Chávez-Castillo, Rodríguez-Meza y Meza-Montes, 2013, p. 148-152).

Algunos investigadores con el propósito de sintetizar hojas de siliceno, lo realizaron mediante otros tipos de métodos de exfoliación partiendo de compuestos como el polisilano (Rubio y Takeuchi, 2013, p. 35-44). También existe investigaciones mediante el crecimiento de silicio en medios físicos en ciertos sustratos seleccionados, como es el caso de la plata, es por ello que en el año 2012 Chun-Liang, muestran estudios experimentales y teóricos de este método, dicha

experimentación fue realizada en una cámara de ultra alto vacío empleando la técnica de depósito de vapores por medios físicos (Rubio y Takeuchi, 2013, p. 35-44).

2.2.3 Aplicaciones de Siliceno

El estudio del siliceno en las últimas décadas ha impulsado la industria electrónica, siendo así la utilización de este en dispositivos nano electrónicos, proporcionando una forma más sencilla de su implementación, para mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos, siendo esta una gran ventaja en la disminución de costos, además se lo considera como un candidato con gran potencial para la alta eficiencia de los materiales termoeléctricos. Dentro de la informática el siliceno presenta grandes ventajas en la creación de chips con mayor velocidad, con grandes capacidades y tamaños reducidos.

2.3. Descripción cuántica del sistema en estudio

El sistema bajo estudio, nano cintas de siliceno dopadas con hidrógeno, es un sistema compuesto de varios cuerpos, mismo que se conforman de electrones y núcleos en gran porcentaje, presentes con movimientos acoplados por las interacciones coulombiana entre ellos (Rivera-julio Jagger, 2012, p.18). Por ello, es necesario resolver el problema mecano-cuántico constituido por interacciones de un gran número de partículas (en el orden del número de Avogadro), sin embargo, en la actualidad existen métodos con capacidad para describir dichos sistemas, como los métodos ab initio (Rivera-julio Jagger, 2012, p.18). El Hamiltoniano que describe un sistema de varios cuerpos conformado por N_e electrones y N_i núcleos se encuentra conformados por la energía cinética de todas las partículas en el sistema y por sus energías de interacción:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Donde m es la masa del electrón, M_I y Z_I es la masa y el número atómico del núcleo I , respectivamente, R_I y r_i son las coordenadas respectivas del núcleo I y el electrón i . El primer y segundo término representa las energías cinéticas de los núcleos y electrones, el tercero y cuarto término es la representación de la repulsión coulombiana entre los

núcleos y entre electrones, mientras que el último término corresponde a la atracción coulombiana entre electrones y núcleos (Rivera-julio Jagger, 2012, p.18).

En un comienzo, todas las propiedades del estado base de nuestro sistema de N_e electrones y N_i núcleos, se puede determinar dando solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, descrita de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}), \quad (2.2)$$

Donde $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$ es la función de onda del sistema de N_e electrones y N_i núcleos y E es la energía total del sistema (Rivera-julio Jagger, 2012, p.19). Para dar solución al problema planteado en la ecuación (2.2) hay que recordar que nuestro sistema está compuesto por varias partículas interactuantes entre si y es por ello que la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos, por la existencia de correlaciones coulombianas, por tanto que la ecuación (2.2) no se puede descomponer en ecuaciones independientes entre sí y por tanto es de gran ayuda introducir la aproximación de Born-Oppenheimer, dando solución a la complejidad de nuestro problema.

2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer permite simplificar la solución a la ecuación (2.2), desacoplando los grados de libertad nucleares y electrónicos del sistema. Dicha aproximación, se justifica por el hecho de tienen masa distintas entre núcleos y electrones. La masa de los núcleos es mucho mayor que de los electrones y es por ello que logran moverse más rápidamente que los electrones, por tanto se, puede considerar que los electrones se ajustan de forma instantánea a dicha posición determinada de los núcleos. De cierta manera, se supone que los núcleos permanecen en un estado estacionario, lo que permite describir el sistema electrónico en presencia de un potencial externo V_{ext} debido a la interacción coulombiana con los núcleos (Guayllas Sarango y Haro, 2016, p. 92). La función de onda $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$ puede desacoplarse de la siguiente manera:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})x(\{R_I\}) \quad (2.3)$$

Donde $\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$ es la función de onda electrónica y $x(\{R_I\})$ es la función de onda de los núcleos. La función de onda electrónica es solo función de $\{r_i\}$, con coordenadas $\{R_I\}$ como parámetros, lo que supone que el movimiento electrónico tiene lugar en el potencial creado por

los núcleos estacionarios (Rivera-julio Jagger, 2012, p.19). De forma que la función de onda electrónica satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo cuando los núcleos no presentan ningún tipo de movimiento:

$$\widehat{H}_e \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.4)$$

Donde el Hamiltoniano para el sistema electrónico, viene dado por la expresión:

$$\widehat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (2.5)$$

El movimiento de los núcleos en el campo promedio generado por electrones ($\langle E_e(\{R_I\}) \rangle$) se describe por medio del Hamiltoniano expresado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \langle E_e(\{R_I\}) \rangle \\ &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{R_I\}) \quad (2.6) \end{aligned}$$

$$U(\{R_I\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \langle E_e(\{R_I\}) \rangle \quad (2.7)$$

Donde la función $U(\{R_I\})$ representa una superficie de energía potencial. Por tanto, en la aproximación de Born-Oppenheimer los núcleos presentan un movimiento independiente al de los electrones, siguiendo la superficie de energía potencial dada por la ecuación (2.7), dicha que obtenemos al resolver el problema electrónico (ecuación 2.4). Siendo la mayor dificultad el gran número de grados de libertad presentes y en la interacción entre los electrones individuales. Es por ello que, para dar solución a este inconveniente se emplea el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) como método ab initio actual.

2.4. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Para dar solución a la ecuación electrónica (2.4), se lo realiza mediante la densidad electrónica $\rho(r)$ en sustitución de funciones de onda polietrónica. Las tres variables espaciales (x, y, z)

depende la densidad electrónica, en relación a las variables necesarias para funciones de onda polielectrónicas dependerá de cada uno de los N_e electrones del sistema. El fundamento de la teoría del funcional de la densidad se establece con los trabajos realizados por Hohenbeg-Kohn (1964) y Kohn-Sham (1965) (Rivera-julio Jagger, 2012, p.19).

2.4.2. Teoremas de Hohenberg-Khon

La teoría del funcional de la densidad tiene su base en dos importantes teoremas matemáticos, permitiendo la construcción de una teoría exacta para sistemas complejos compuestos de varios cuerpos (Zaminpayma y Nayebi, 2016, p. 555-563), aplicable a cualquier sistema de interacción electrónica cuyo Hamiltoniano tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.8)$$

2.4.2.1. Primer Teorema

Este teorema establece que para cualquier sistema de partículas que interactúen en dicho potencial externo, determinado V_{ext} , se determina únicamente por la densidad de estado fundamental $n(r)$ (Rivera-julio Jagger, 2012, p.20). Por tanto, existe una relación entre la densidad electrónica y el potencial externo.

$$n(r) \rightarrow V_{ext}(r) \quad (2.9)$$

De acuerdo con el primer teorema, ahora se puede escribir la energía explícitamente como una función de la densidad electrónica $n(r)$:

$$E[n(r)] = F_{HK}[n(r)] + V_{ext}[n(r)] \quad (2.10)$$

En donde V_{ext} , no es más que el potencial externo, $F_{HK}[n]$ se le conoce como funcional universal debido a la no dependencia del potencial externo y es a su vez la suma de las energía cinéticas tanto de los electrones como de las interacciones electrón - electrón y viene dada por:

$$F_{HK}[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (2.11)$$

2.4.2.2. Segundo Teorema

Para cada potencial externo V_{ext} la energía total $E[n(r)]$ denotada por (2.10), alcanza su mínimo para la densidad del estado fundamental n_o y el valor de $E[n_o]$ que es la energía del estado fundamental del sistema (Rivera-julio Jagger, 2012, p.21).

De forma que el funcional de la energía total, por definición universal del funcional de Hohenberg-Kohn.

$$F_{HK}[n] = T_{[n]} + E_{int}[n] \quad (2.12)$$

Por universal, se entiende que (2.12) es la misma para cualquier sistema de varios electrones, independientemente del potencial externo que actué sobre ellos. Es importante notar que los teoremas de Hohenberg-Kohn y toda la teoría DFT se puede aplicar a los problemas que involucren varios cuerpos (no solo a problemas de electrones) siempre que el funcional universal F_{HK} sea cambiado (Vacacela Gomez, 2017, pp.7-10).

2.4.3. Método de Kohn-Sham

La ecuación de Kohn-Sham es:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.13)$$

La solución a las ecuaciones de Kohn-Sham son funciones de onda de un solo electrón que dependerán únicamente de tres variables espaciales (Rivera-julio Jagger, 2012, p.19). El potencial del electrón viene definido por el primer término dentro del corchete, la energía de interacción entre electrón- núcleo por el segundo término, mismo que ya están incluidos dentro de la energía conocida (Of, Structural y Properties, 2012, p. 149-158), mientras que el potencial de Hartree viene definido por el tercer término:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (2.14)$$

El potencial descrito en ecuación (2.14), describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado por las ecuaciones de Kohn-Sham y la densidad electrónica total definida por los demás electrones no considerados en el problema. Este potencial describe la interacción que siente

el electrón como un promedio de las fuerzas de repulsión generadas por los electrones cercanos en el espacio. La contribución del potencial de intercambio y correlación de un solo electrón está descrita por el cuarto término en la ecuación (2.13), V_{xc} , mismo que puede ser definido como un funcional derivado de la energía de correlación e intercambio (Haro Fernández., 2014).

Para dar solución a la ecuación de Kohn-Sham, es necesario definir la ecuación (2.14) correspondiente al potencial efectivo de Hartree y para definir este es necesario definir la densidad electrónica, recordando que ya se debe conocer las funciones de onda de los electrones individuales mediante la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 1.13). Esta nueva formulación del problema permite establecer una investigación iterativa de la densidad del estado fundamental mediante un ciclo autoconsistente (1 pág. 19)

2.4.4. Aproximaciones para el Funcional de Correlación e Intercambio

El funcional de correlación e intercambio, $E_{xc}[\rho(r)]$, formula su primera aproximación en los trabajos iniciales de la DFT y asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, por ello, se puede considerar de manera local como el gas homogéneo de electrones, por tales razones, se lo conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) (Rivera-julio Jagger, 2012, p.23).

2.4.4.1. Aproximación de Densidad Local

La aproximación de densidad local expresada para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int dx \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (2.15)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón del gas homogéneo de electrones con densidad uniforme $\rho(r)$. La esquematización utilizada de manera común del LDA conlleva la expresión necesaria para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac y para la energía de correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger (Perdew y Zunger, 1981, p. 5048-5079). En varios casos dicha aproximación considera las grandes fluctuaciones locales de la densidad electrónica existentes en los sistemas moleculares llegando a concordar con la parte experimental. Mediante la LDA se puede predecir la constante de red concordantes con la parte experimental para ciertos metales, llegando a subestimar el valor experimental en materiales aislantes y semiconductores, considerando para estos últimos la energía de cohesión y el band gap, respecto a los valores obtenidos en la experimentación.

2.3. Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo en la aproximación de la Fase Aleatoria (TDDFT-RPA)

La TDDFT extiende la teoría del funcional de la densidad para el estado fundamental (DFT) a fenómenos que dependen del tiempo, permitiendo el estudio de excitaciones electrónicas. Esta teoría se puede considerar como una alternativa a la mecánica cuántica dependiente del tiempo, donde la variable básica será la densidad de un cuerpo del sistema, es decir $n(r, t)$, dependiendo del vector tridimensional r .

La TDDFT se fundamenta matemáticamente a través de la generalización del teorema de Hohenberg-Khon y la esquematización de Khon-Sham, dicho teorema es denominado teorema de Runge-Gross (Vacacela Gomez et al., 2017).

La DFT se caracteriza ya que sirve para geometrías 3D periódicas, recordemos que nuestra estructura periódica tiene sus planos replicados con direcciones fuera del plano, esto se debe considerar ya que juega un importante papel para caracterizar a los electrones. Es por ello que para no considerar dichos efectos artificiales y tratar nuestra matriz de nano cintas de siliceno como un material en 2D, se presenta un nuevo enfoque basado en (1 pág. 36):

- i) Considerar el estado fundamental electrónico del sistema, considerando la inclusión de la estructura de banda y la interacción entre sus capas, este sistema se resuelve bajo un sistema autoconsistente con ecuación similar a Dyson, mismo que nos permite calcular la respuesta de densidad para varios electrones .
- ii) Para eliminar fenómenos físicos no considerados ni deseados en las réplicas periódicas fuera del plano, se considera una corrección 2D.

Una vez obtenido respuesta del ciclo de Khon-Sham, los eigenvalores y eigenfunciones, mismos que nos permiten el cálculo de la función de respuesta de densidad en un sistema 3D de varios electrones sin interacciones en el espacio recíproco (1 pág. 36), definiéndose de la siguiente manera:

$$X_{GG'}^0(q, \omega) = \frac{2}{\Omega} \sum_{k,v,v'} \frac{(f_{vk} - f_{v'k+q}) \rho_{vv'}^{kq}(G) \rho_{vv'}^{kq}(G')}{\omega + \varepsilon_{vk} - \varepsilon_{v'k+q} + i\eta} \quad (2.16)$$

Siendo $\rho_{vv'}^{kq}(G)$ una matriz, sus elementos tiene la forma:

$$\rho_{vv'}^{kq}(G) = \langle vk | e^{-i(q+G)r} | v'k + q \rangle \quad (2.17)$$

La distribución de Fermi-Dirac f_{vk} es:

$$f_{vk} = \frac{1}{1 + e^C} \quad (2.18)$$

Donde $C = \varepsilon_{vk} - u/kT$, siendo T la temperatura y u el potencial químico, para nuestro caso el nivel de dopaje.

En la ecuación (2.16), se junta la suma entre los vectores de onda y los índices de banda que se producen dentro de la primera zona de Brillouin, ya sea en los niveles desocupados y ocupados, su población se establece por la ecuación (2.18), y el factor 2 correspondiente a la degeneración del spin y η con valor positivo ($\eta = 0.02eV$) (1 p. 13).

La ecuación (2.19) es la principal ecuación de la TDDFT y a través de su cálculo obtenemos la función respuesta de interacción densidad-densidad:

$$X_{GG'} = X_{GG'}^0 + \sum_{G_1 G_2} X_{GG_1}^0 v_{G_1 G_2} X_{G_2 G'} \quad (2.19)$$

Siendo $v_{G_1 G_2}$ los coeficientes de Fourier de la interacción efectiva electrón-electrón.

Según la teoría de respuesta lineal, la dispersión inelástica de la selección transversal corresponde a un proceso de excitación de los vectores de onda $q + G$ y ω (energía) que se crea en sistema 3D que es proporcional a la parte imaginaria de la matriz dieléctrica inversa.

$$(\varepsilon^{-1})_{GG'} = \delta_{GG'} + \sum_{G_1} v_{GG_1}^0 X_{GG_1 G'} \quad (2.20)$$

Siendo $v_{GG_1}^0$ la representación de coeficientes de Fourier de interacciones coulombiana simples, escrita de la siguiente manera:

$$v_{GG_1}^0 = \frac{4\pi\delta_{GG_1}}{|q + G|^2} \quad (2.21)$$

La interacción efectiva e-e, en RPA, se la considera para la coincidencia de la parte simple de Coulomb $v_{G_1 G_2} = v_{G_1 G_2}^0$ y entonces tenemos:

$$\epsilon_{GG'} = \delta_{GG'} - \sum_{G_1} v_{GG_1}^0 * X_{G_1G'}^0 \quad (2.22)$$

Efectos locales en el cristal, se los considera tomando en cuenta a la matriz completa $\epsilon_{GG'}$ cuando nos encontramos hallando la parte diagonal de la matriz dieléctrica inversa $(\epsilon^{-1})_{GG'}$. Para tomar en cuenta los efectos de campo local del cristal se debe verificar mediante el uso de vectores G , considerando $\{0,0,G_z\}$, para cada momento q y ω energías que se estén considerando (1 pág. 15).

Los plasmones (excitaciones colectivas) se determinan por los ceros creados en la parte real de la función de permitividad dieléctrica macroscópica, en la cual la parte imaginaria tiende a cero y en ciertos casos es casi cero (1 pág. 15). Es por ello que para considerar la existencia de un plasmón debe cumplirse con:

$$\epsilon^M = \frac{1}{(\epsilon^{-1})_{00}} \quad (2.23)$$

Y por tanto la función de pérdida de energía se relaciona con la parte imaginaria de la permitividad macroscópica dieléctrica inversa (1 pág. 16).

$$E_{LOSS}(q, \mathcal{W}) = -Im \left[\frac{1}{\epsilon^M(q, \mathcal{W})} \right] \quad (2.24)$$

El tratamiento de materiales 2D, en este caso, nano cintas de siliceno en matrices, se debe considerar el comportamiento de las interacciones coulombianas entre planos. Se considera una distancia razonable de $\sim 20\text{\AA}$ entre las réplicas de los planos, dejando de lado la interacción entre nano cintas. Esto debido a que la respuesta electrónica y los modos colectivos de un sistema 2D con planos replicados, de manera artificial, son similares a un verdadero sistema 3D periódico.

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1 Obtención del modelo molecular

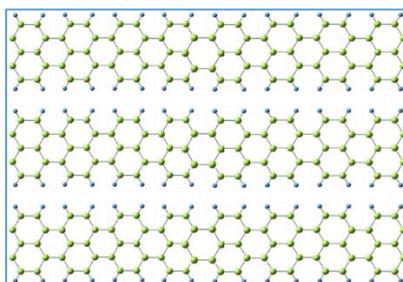


Figura 1-3: Estructura de la matriz que se genera en el estudio para selección de la celda unitaria.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018.

La obtención del modelo molecular se llevó a cabo primero con la elección de la celda unitaria de un arreglo de la matriz, es decir elegir del espacio real el espacio recíproco en el cual se va a trabajar, teniendo en consideración los factores físicos recordando que nuestra estructura debe ser semiconductor y factores químicos como estabilidad de la misma.

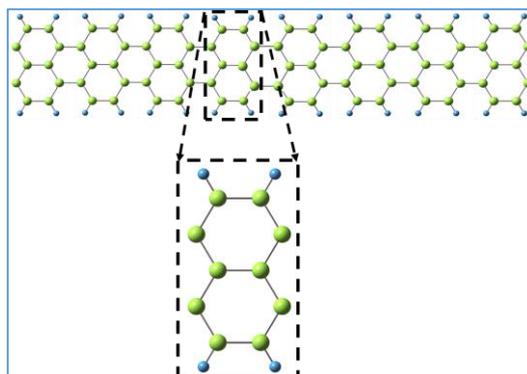


Figura 2-3: Elección de la celda unitaria, una nanocinta de siliceno.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

3.1.1 Descripción de la celda unitaria

La celda unitaria es denominada espacio recíproco, misma que consta de diez átomos de silicio con cuatro hidrógenos en los extremos, esto para dar mayor estabilidad a nuestra estructura. El procedimiento de construcción se realizó de manera manual, con distancias entre Si-Si de 2.25Å, Si-H de 1.48Å, buckled de 0.45Å y considerando un ángulo de 116° y 119° respectivamente como se observa en la figura 3-3.

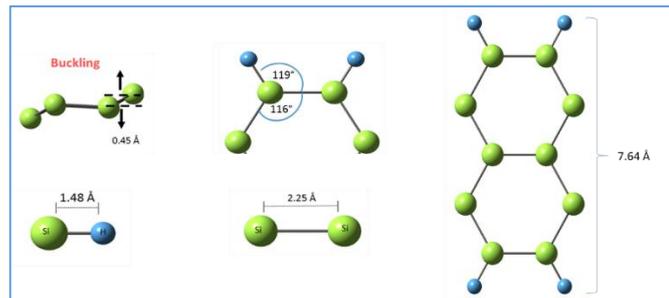


Figura 3-3: Especificación de las longitudes de enlace, ancho y ángulos de la estructura molecular de la nanocinta de siliceno.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

La celda unitaria para nuestro caso es una Nanocinta de Siliceno con quiralidad armchair, está conformada por cinco líneas de dímeros y por tanto pertenece a la familia $3p+2$ con p igual a uno (número real), perteneciendo al grupo de semiconductores y por lo mencionado anteriormente se la denominará 5ASiNR (5 armchair silicene nanoribbon).

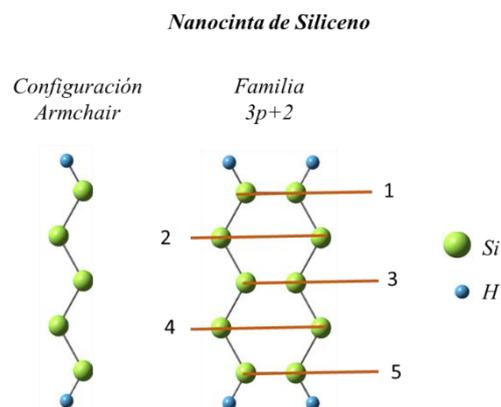


Figura 4-3: Descripción de la nano cinta respecto a su quiralidad y familia perteneciente.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

La visualización molecular de la nanocinta de siliceno como se presentan en las gráficas anteriores se lo ejecutó mediante Gauss View, obteniendo las coordenadas necesarias para los archivos de entrada ejecutados en Abinit.

3.2 Cálculo de vectores primitivos ortogonales

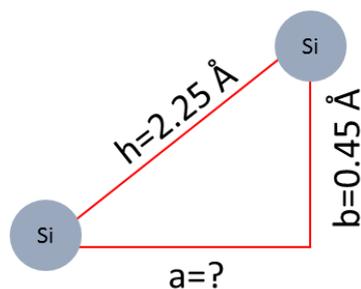
El cálculo de los vectores primitivos y sus direcciones se lo realiza mediante teorema de Pitágoras, en nuestro caso al ser una estructura no plana y que presenta cierto buckled, se debe considerar las siguientes medidas descritas en la tabla 1-3 para el cálculo de la distancia silicio-silicio en el espacio.

Tabla 1-3: Distancias Interatómicas consideradas para el cálculo de los vectores ortogonales.

<i>Distancias Interatómicas</i>		
Silicio-Silicio (en el plano)	Silicio- Silicio (en el espacio)	Buckled
2.25 Å	<i>a</i>	0.45 Å

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

En la figura 5-3 representamos el teorema de Pitágoras donde la hipotenusa es la distancia en el plano de silicio a silicio, el cateto opuesto representa el buckled del silicio y hallamos la distancia en el espacio entre silicios.



$$a = 2.25 \text{ \AA} \times \cos(60^\circ) = 2.20 \text{ \AA}$$

Figura 5-3: Descripción del cálculo de la distancia en el espacio entre átomos de silicio mediante Teorema de Pitágoras.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

De esta manera el valor de \mathbf{a} corresponde a nuestro vector primitivo para la posición en X, como se muestra en la tabla 2-3.

Tabla 2-3: Valores de las coordenadas para los vectores primitivos de la Nano cinta de siliceno, considerando la posición X en el espacio.

<i>Valores para la variable rprim en Abinit de 5ASiNR</i>		
X	Y	Z
3 x (2.25 Å)	0.0	0.0
0.0	1.0	0.0
0.0	0.0	1.0

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

Mientras que para el cálculo de la variable acell, que no es más que las direcciones de los vectores primitivos corresponde a los ejes X, Y y Z, respectivamente, permitiendo la formación de nuestra matriz y sus réplicas en el espacio, como se muestra en la tabla 3-3.

Tabla 3-3: Valores de la variable acell, mismos que determinan las distancias específicas de replicación de la Nanocinta para formar la matriz de estudio.

<i>Valores variable acell en Abinit</i>		
X	Y	Z
1.0 Å	30.20 Å	15 Å

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

3.3 Cálculos de las propiedades electrónicas

Las propiedades en el estado fundamental de nuestra Nanocinta se calculó mediante la aplicación de la DFT, esto se llevó a cabo con un conjunto de ondas planas (PW) de 26000, para generar una muestra uniforme de la primera Zona de Brillouin (BZ) unidimensional (segmento $\Gamma - X$), se utilizó un mallado Monkhorst-Pack (MP). Para eliminar las interacciones Coulombicas electrón-

núcleo se consideró los pseudopotenciales de tipo Troullier-Martins y un corte de energía de 25 Ha.

En el cálculo de las propiedades electrónicas, densidad de estados y estructura de bandas, se tomó en cuenta el potencial de intercambio y correlación electrónica (principio de exclusión de Pauli) requeridos en los cálculos computacionales de la DFT, mismos que se realizaron a nivel de la aproximación de la densidad local (LDA, siglas en inglés). La periodicidad tridimensional que es requerida por cálculos DFT se llevó a cabo utilizando una distancia de separación entre los planos de las nano cintas de siliceno de 20 Å.

3.3.1 Cálculo de la densidad de estados y estructura de bandas

En el cálculo de la densidad de estados se consideró un mallado MP de 60 x 1 x 1, refiriéndose a la división del segmento $\Gamma - X$ en 60 puntos a lo largo del eje X, eje donde se replica nuestra Nanocinta. Para nuestro caso no se recomienda un mallado de tipo más denso, esto se debe a que el cálculo de la densidad de estados (DOS) y sus respectivas gráficas no necesita de una infinidad de puntos para su representación y la generación de datos.

En la estructura de bandas se consideró un número aproximado de 30 bandas, mismas que pueden estar ocupadas o desocupadas, permitiendo el cálculo de funciones de ondas con sus respectivos valores propios, todo esto dependerá de la energía a la que puede llegar nuestra Nanocinta.

El cálculo de la estructura electrónica de Khon-Sham de la Nanocinta de siliceno, se consideraron dos casos por motivo de obtener una mayor y mejor estadística, es por ello que para el caso de altas energías se usó un mallado de 320 x 1 x 1 = 320 puntos K y con un número de bandas de 160, mientras que para bajas energías se usó un mallado de 720 x 1 x 1 = 720 puntos K y un número de bandas de 40.

3.5 Cálculo de propiedades dieléctricas: ópticas y plasmónicas

El cálculo de las propiedades ópticas y plasmónicas de nuestras nano cintas de siliceno se lo realizó mediante la utilización de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT, siglas en inglés), considerando los resultados obtenidos en la estructura electrónica de Khon-Sham mediante la DFT correspondientes a los valores propios y vectores propios.

En materiales sólidos como estructuras cristalinas, se obtienen plasmones gracias a la incidencia de un haz de luz, fotones incidentes o algún campo de radiación sobre dicha superficie con pocos electronvoltios. Para nuestro caso se simuló la interacción de un haz de radiación sobre la superficie, nanocinta, con una frecuencia de 4.83 THz. Para el caso de bajas energía (5eV) se consideró un momentum $q=0.000698 \text{ \AA}^{-1}$, mientras que para altas energías (20eV) el momentum fue $q=0.00157 \text{ \AA}^{-1}$.

Una vez establecido los parámetros iniciales para el cálculo de las propiedades dieléctricas, se consideró para el caso intrínseco a bajas energías variaciones en la temperatura de 300K, 500K, 700K y 900K con un nivel de Fermi constante igual a 0.0 y variaciones para el caso extrínseco con valores del nivel de Fermi correspondientes a 0.0125, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1 con sus respectivos intervalos en el rango de los negativos. En el caso intrínseco a altas energías solo se consideró las nano cintas a temperatura ambiente 300K y con un nivel de Fermi en 0.0.

CAPÍTULO IV

4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

El análisis y discusión de resultados obtenidos a través de los métodos mencionados y ejecutados en Abinit, se presenta a continuación, en primera instancia el cálculo densidades de estado y estructura de bandas mediante DFT en el estado fundamental de la celda unitaria, nanocinta de siliceno, con ello se procedió al cálculo de las respuestas ópticas y plasmónicas para el caso intrínseco a altas y bajas energías y para el caso extrínseco a bajas energías.

4.1 Propiedades Electrónicas en el estado fundamental

Las nano cintas de siliceno no son más que un corte en una dirección determinada de un arreglo de silicio como se mostró en la figura 2-3 con sus bordes bien definidos y con hidrógenos en sus extremos para mayor estabilidad y presentan un carácter metálico o semiconductor el cual dependerá del ancho de la nanocinta, además su gap tiende a cero cuando su anchura va aumentando. Los resultados de la estructura de bandas de la nanocinta de siliceno, con cinco líneas de dímeros, es decir forma parte de la familia $3p+2$, nos permitió la terminación del valor de band gap.

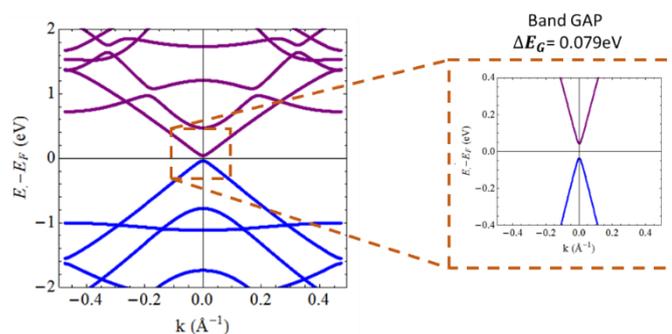


Figura 1-4: Estructura de bandas de 5ASiNR, donde las bandas por debajo del nivel de Fermi a 0eV son las llamadas bandas de valencia y las que se encuentran por encima pertenecen a las bandas de conducción.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

La densidad de estados propuesta en la figura 2-4 observamos la probabilidad de encontrar ciertos números de estados electrónicos en cada intervalo de energía, para nuestra nanocinta 5ASiNR, desde energías $-0.4eV$ a $-0.03eV$ donde se encuentran electrones de valencia y desde $0.04eV$ a $0.4eV$ encontramos los electrones de conducción.

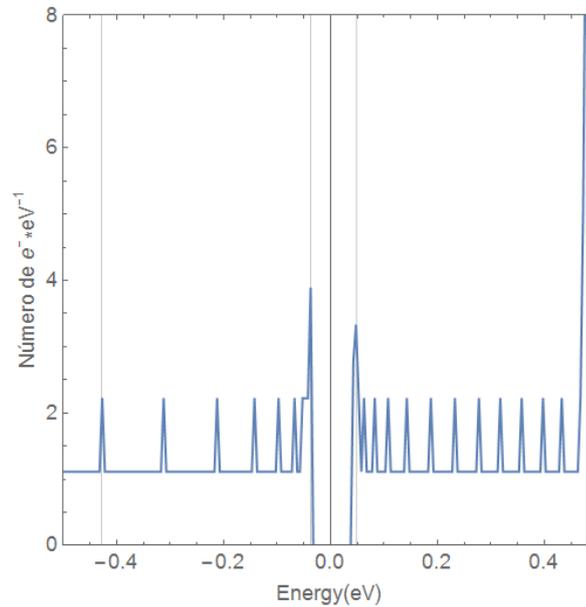


Figura 2-4: Densidad de estados (DOS) para 5ASiNR

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

En la gráfica de densidad de estados se observó en primera instancia que el band gap se encuentra en torno al nivel de Fermi y en segunda instancia se vio varios picos sobresalientes que no son más que las representaciones de los estados energéticos con una mayor probabilidad de densidad electrónica y sus energías están alrededor de $-0.03eV$, $\sim 0.04eV$ y $\sim 0.4eV$.

4.2 Propiedades Dieléctricas: Ópticas y Plasmónicas

4.2.1 Caso Intrínseco

Estudios teóricos computacionales en siliceno han demostrado que en dicho material no dopado se observa la presencia de dos modos interbanda a energías superiores a $2eV$, un plasmón π -like y un plasmón π - σ (2). Esto debido a los electrones que compiten con estados sp^2 y sp^3 , para el primer caso, mientras que para el segundo ocurre mediante oscilaciones colectivas, obteniendo similares resultados para las nano cintas de siliceno.

El cálculo de las propiedades dieléctricas para el caso intrínseco, es decir con un nivel de Fermi en 0.0eV, se realizó dos tipos de cálculos el primero a altas energías donde se consideró una temperatura de 300K y a energía de 20eV y el segundo a bajas energías donde se tomó en cuenta las siguientes temperaturas 300K-500K-700K-900K y con energía de 5eV, se consideraron dichas energías en ambos casos para observar la generación de todas las excitaciones en el espectro, como se detalla a continuación.

- Altas Energías

A energías superiores a 2 eV, para el caso del siliceno se encuentra dos plasmones interbanda, análogos los plasmones π y $\sigma + \pi$, observados en el grafeno y grafito, y un plasmón intrabanda correspondiente a 2DP (bidimensional plasmón, siglas en inglés), mismo que es activado por efecto de la temperatura (1 pág. 24).

Es importante señalar que en la figura 3-4, se puede encontrar el espectro de excitaciones hasta 20eV, mismo que nos muestra que a partir de 10eV, no podemos observar ningún tipo de respuesta óptica o plasmónica, es por ello que para este caso se considera un espectro con energías menores a 10eV, para una mejor visualización de las respuestas y transiciones presentes en las nano cintas de siliceno.

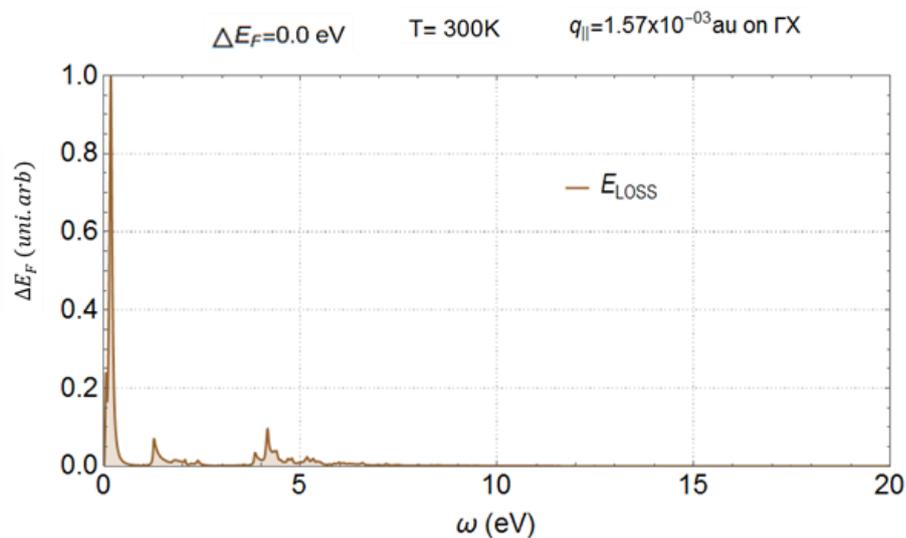


Figura 3-4: Representación del espectro de excitaciones a energías de 20eV para el caso intrínseco de la nanocinta de siliceno.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

Para este caso tenemos la presencia del modo interbanda característico para el siliceno a $\omega = \sim 0.18eV$ y un pico pequeño a $\sim 0.05eV$ que nos indica el modo intrabanda con muy baja intensidad como se observa en la parte superior de la figura 3-4.

El análisis de la gráfica inferior de la figura 3-4, donde se encuentra la parte real ($Re \epsilon^M$) y la parte imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica se afirmó que la primera excitación mencionada anteriormente corresponde a una respuesta plasmónica, siendo esta una oscilación de electrones de valencia colectiva, mientras que la segunda corresponde a una excitación óptica, refiriéndose a una oscilación no colectiva ya que la parte real e imaginaria no convergen a 0, es decir, no cumple con la condición de plasmón escrita en la ecuación (2.23)

Recordemos que la generación solo de excitaciones ópticas, se debe al pequeño momentum $q = 0.00157 Bohr^{-1}$ en nuestro caso. Según (3) menciona en su trabajo que las transiciones electrónicas pueden comportarse de dos maneras, esto dependerá de la dimensión del momentum, ya que cuando q es pequeño o tienen tendencia a 0 llega a generar transiciones interbandas puras, mientras que si q va creciendo las transiciones generan plasmones debido a que adquieren cierto carácter colectivo.

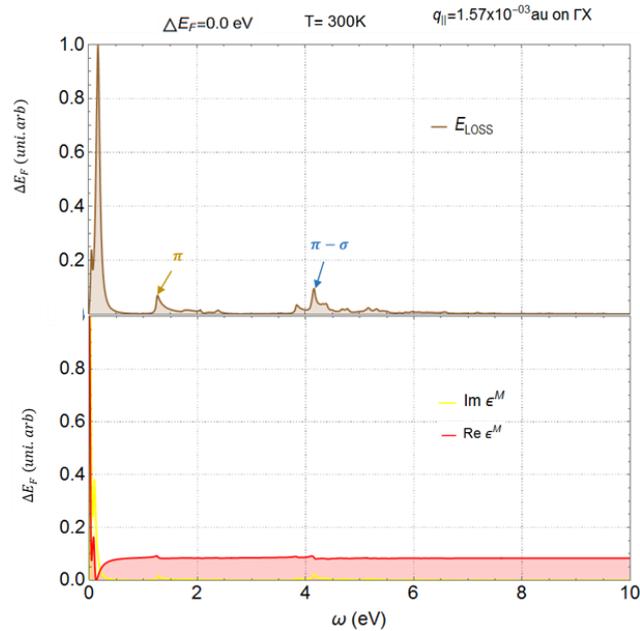


Figura 4-4: Representación de la respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) para el caso intrínseco a temperatura de 300K (superior) y la parte ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

- Bajas Energías

En investigaciones recientes acerca del siliceno se han reportado dos respuestas plasmónicas cercanos a la energía de Fermi, la primera corresponde a un plasmón π y una segunda respuesta π^* en el punto M, esto como consecuencia de la hibridación mixta $sp^3 - sp^2$ y su la consideración de un buckled bajo, estos picos a energías de 3-4 eV por encima y debajo de la energía de Fermi juegan un rol importante en las propiedades plasmónicas del siliceno (1 págs. 24-26)

En las nano cintas de siliceno a energías menores a 1eV se encuentran dos tipos de excitaciones conocidos como plasmón de superficie (interbanda), este aparece como consecuencia de las excitaciones colectivas alrededor del nivel de Fermi y el plasmón de borde (intrabanda), mismos que van a depender del nivel de temperatura en este caso. Para este caso se mantuvo el nivel de Fermi en 0.0eV, se tomó en cuenta un momentum $q_{\parallel} = 6.98 \times 10^{-04} \text{ Bohr}^{-1}$, presentando una dispersión lineal y con una variación de temperatura, es decir solo se afecta al aumento de la energía cinética para el movimiento de los electrones hacia niveles más altos a través de un haz de fotones.

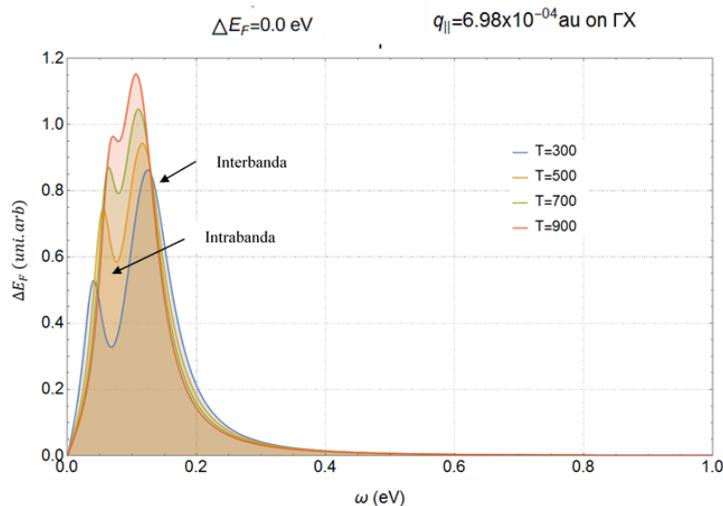


Figura 5-4: Respuestas ópticas y plasmónicas de 5ASiNR con una variación de temperatura desde los 300K hasta los 900K

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

La figura 5-4 muestra el efecto en la respuesta dieléctrica a través de un aumento de temperatura, se observa la presencia de un modo plasmónico intrabanda mismo que se va combinando con el modo plasmónico interbanda, se observa que el efecto de la temperatura influye sobre un ligero movimiento hacia la derecha para el modo intrabanda y hacia la izquierda para el modo interbanda

y sobre su intensidad es proporcional al aumento de temperatura que sufre la nanocinta de siliceno.

❖ Temperatura a 300K

A 300K considerada en el estudio como temperatura ambiente, se observó de manera clara dos excitaciones correspondientes a un modo intrabanda y a uno interbanda, considerando que el modo interbanda presente corresponde a una excitación colectiva, es decir, se considera como una respuesta plasmónica, debido a la convergencia hacia cero de la parte real e imaginaria de la permitividad macroscópica, pero para el modo intrabanda se lo considera únicamente como un efecto óptico, esto se da debido a que el momentum q es pequeño.

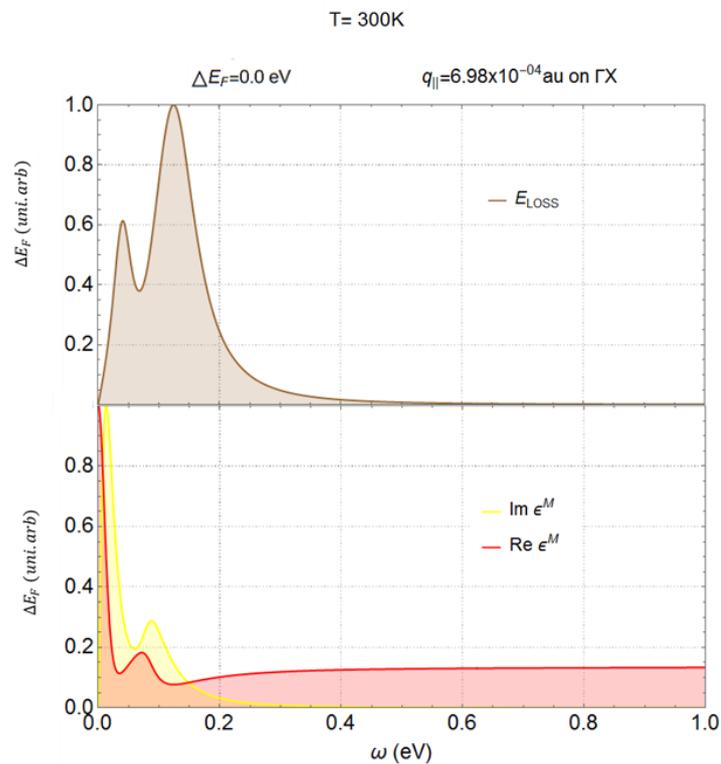


Figura 6-4: Respuesta dieléctrica para 300K (gráfica superior) con su respectiva E_{LOSS} , parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

❖ Temperatura a 500K

A temperaturas de 500K, se observó que aún se mantienen los dos modos mencionados a 300K, es decir se encuentra un modo intrabanda el cual no se puede considerar como respuesta plasmónica, si no solo como respuesta óptica, mientras que el modo interbanda se sigue considerando como un plasmón, respecto a las intensidad del modo intrabanda, respuesta óptica, aumenta en relación a los 300K.

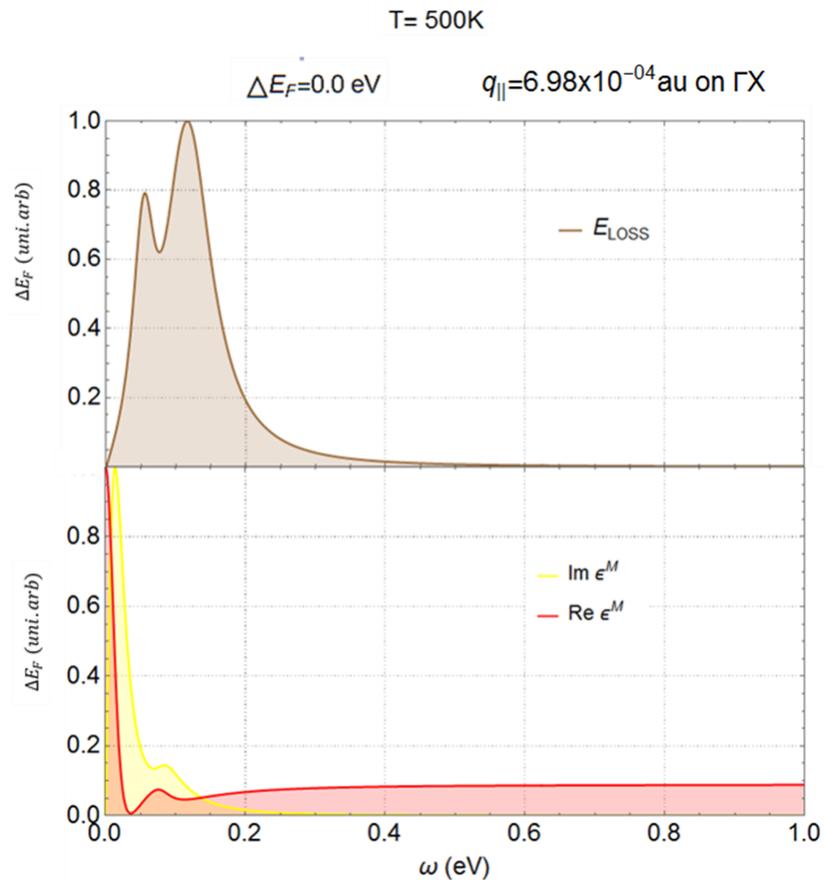


Figura 7-4: Respuesta dieléctrica para 500K (gráfica superior) con su respectiva E_{LOSS} , parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

❖ Temperatura a 700K

En el resultado de la nanocinta con una temperatura de 700K presentada en la figura 8-4 se sigue observando el modo intrabanda que se sigue considerando como una respuesta óptica ya que la parte real e imaginaria no convergen a cero, además respecto a la intensidad para este modo sigue aumentando en comparación al modo intrabanda obtenido a 500K, mientras que el modo interbanda se lo considera como un plasmón auténtico por la tendencia a cero de la parte real e imaginaria de la permitividad macroscópica, cumpliendo con la ecuación 2.23

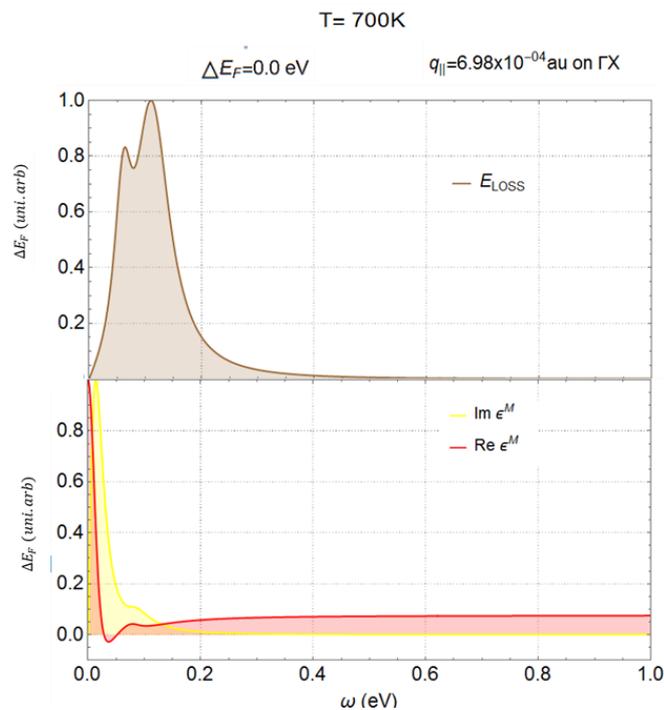


Figura 8-4: Respuesta dieléctrica para 700K (gráfica superior) con su respectiva E_{LOSS} , parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

❖ Temperatura a 900K

Por último a una temperatura de 900K se observa que el modo intrabanda se une o solapa al modo interbanda, además se sigue considerando al modo interbanda como una respuesta plasmónica por dar cumplimiento con la ecuación 2.23 y al modo intrabanda como una respuesta óptica, además sigue en aumento la intensidad del modo intrabanda.

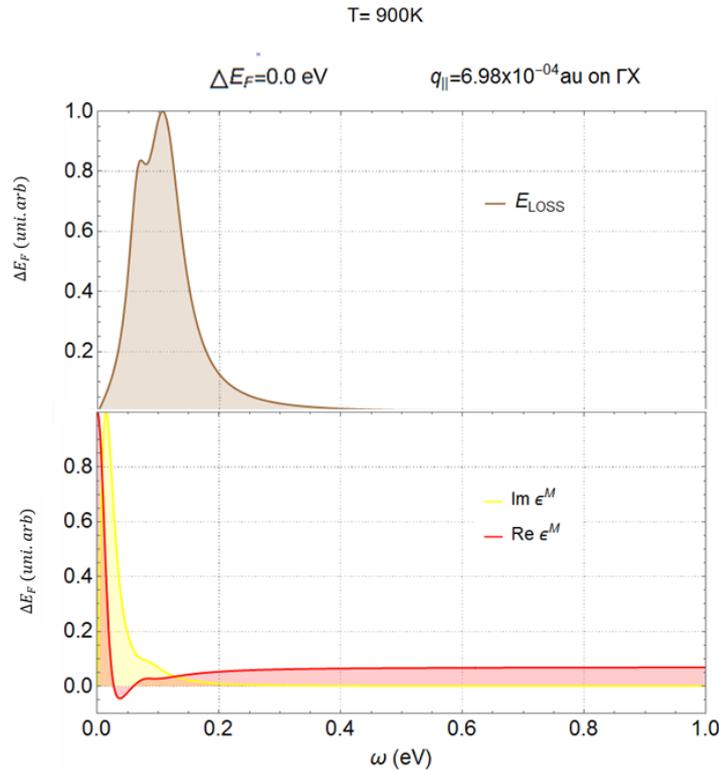


Figura 9-4: Respuesta dieléctrica para 900K (gráfica superior) con su respectiva E_{LOSS} , parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica (gráfica inferior).

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

4.2.2 Caso Extrínseco

Las respuestas ópticas y plasmónicas de nuestra nanocinta, para este caso se estudió mediante la adición o extracción de electrones, es decir que se generó una alteración de los electrones en las bandas de valencia. Las alteraciones generaron un dopaje positivo dejando a la nanocinta con carga negativa, mientras que un dopaje negativo cargo a la nanocinta positivamente, debido a la falta de ciertos números de electrones.

En esta investigación el efecto mencionado anteriormente se efectuó mediante la simulación del cambio de las poblaciones en niveles KS (2). Es decir logramos dicho efecto mediante la variación de los valores de energía del nivel de Fermi con una temperatura constante de 300K.

La tabla 1-4 presenta los niveles de Fermi considerados para el estudio en la nanocinta de siliceno, además se especifica los electrones por celda unitaria y con sus respectivas concentraciones. La

tabla muestra que a nuestra nanocinta no se podría inyectar un electrón ya que la concentración de portadores de carga no estarían dentro del factor de 10^{12} .

Tabla 1-4: Variaciones consideradas para el nivel de Fermi, adicionando (+) o quitando (-) electrones por celda unitaria cada uno con las concentraciones de portadores de carga positivo o negativo n_s .

ΔE_F (eV)	$e^-/\text{unit cell}$	n_s (cm^{-2})	n_V (cm^{-3})
-0.1	-0.113889	-1.59589×10^{12}	-5.31964×10^{18}
-0.075	-0.0416667	-5.83863×10^{11}	-1.94621×10^{18}
-0.05	-0.0416667	-5.83863×10^{11}	-1.94621×10^{18}
-0.025	0.	0.	0.
-0.0125	0.	0.	0.
0	0.	0.	0.
0.0125	0.	0.	0.
0.025	0.0305556	4.28166×10^{11}	1.42722×10^{18}
0.05	0.0305556	4.28166×10^{11}	1.42722×10^{18}
0.075	0.102778	1.4402×10^{12}	4.80065×10^{18}
0.1	0.102778	1.4402×10^{12}	4.80065×10^{18}

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

- Bajas Energías

En investigaciones sobre siliceno han mostrado la existencia de dos modos intrabanda a energías menores a 1eV (2) como se presenta a continuación en los diferentes niveles de Fermi considerados, además de aprecia el incremento en intensidad de modo intrabanda y a medida que aumenta el nivel de energía de Fermi se observó la formación de un solo modo intrabanda.

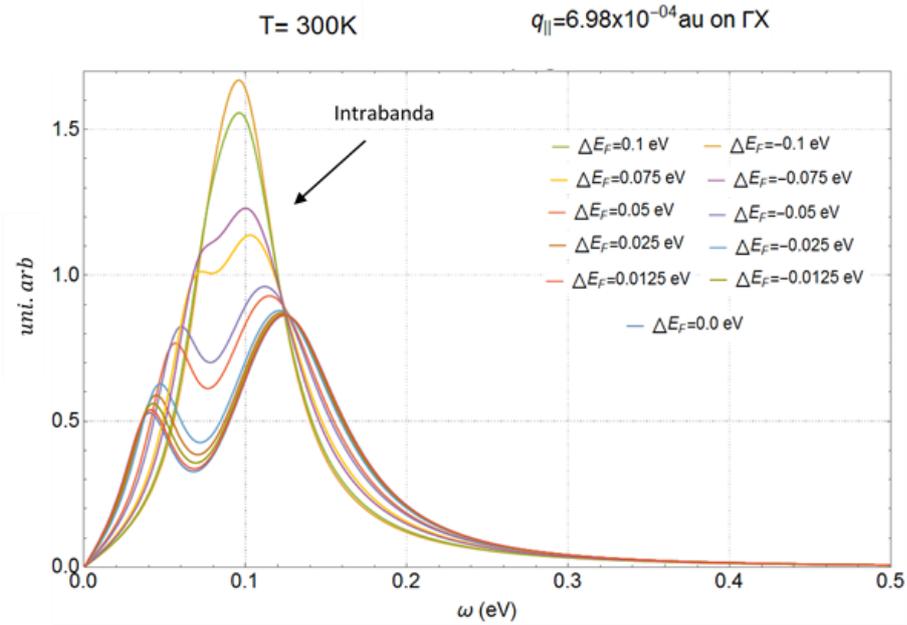


Figura 10-4: Resultado de la variación en la concentración de portadores de carga respecto al aumento o disminución de electrones por dopaje.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

❖ **Resultados del Dopaje $\Delta E_F = 0.0125 eV$ y $\Delta E_F = -0.0125 eV$; $\Delta E_F = 0.025 eV$ y $\Delta E_F = -0.025 eV$; $\Delta E_F = 0.05 eV$ y $\Delta E_F = -0.05 eV$**

Como se ha predicho en investigaciones relacionadas con siliceno el efecto que tiene los niveles de dopaje y la alteración de los portadores de carga n_s dieron paso a activaciones de los dos modos intrabanda el cual como se muestran en la figura 11-4, 12-4 y 13-4 correspondientes a cada nivel de Fermi de $\Delta E_F = 0.0125 eV$ y $\Delta E_F = -0.0125 eV$; $\Delta E_F = 0.025 eV$ y $\Delta E_F = -0.025 eV$; $\Delta E_F = 0.05 eV$ y $\Delta E_F = -0.05 eV$. En las tres gráficas se puede observar que tanto en el dopaje positivo y negativo existe la presencia de ambos modos, donde el pico pequeño para los tres casos no se los considera como una respuestas plasmónicas, sino más bien como respuestas ópticas, mientras que el pico grande localizado a $\sim 0.13 eV$, ~ 0.12 y ~ 0.11 respectivamente se los considera como un plasmón amortiguado, esto debido a que tanto la parte real como la parte imaginaria tiende a 0, cumpliendo con la ecuación (2.23). Respecto a las intensidades, se observó que cuando realizamos un dopaje negativo, es decir cargamos positivamente a la nanocinta la intensidad del pico del modo intrabanda pequeño en comparación al dopaje positivo aumenta, efecto que se observa en los tres casos.

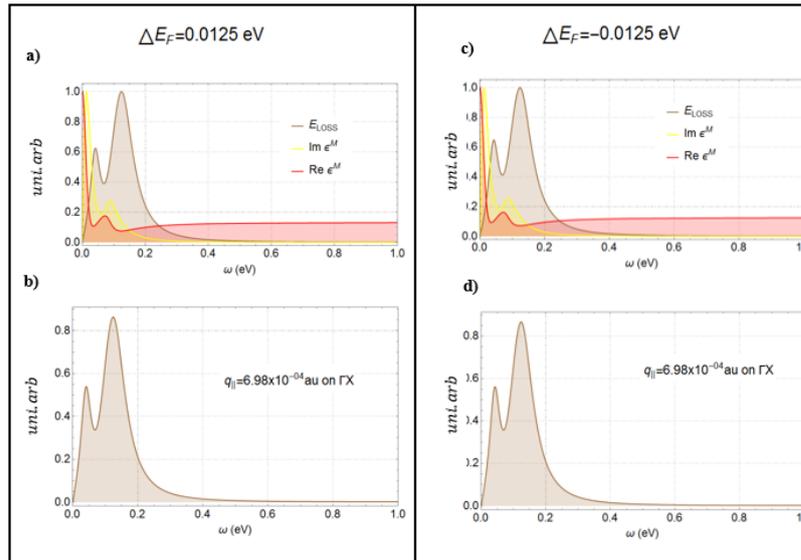


Figura 11-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.0125eV y -0.0125eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

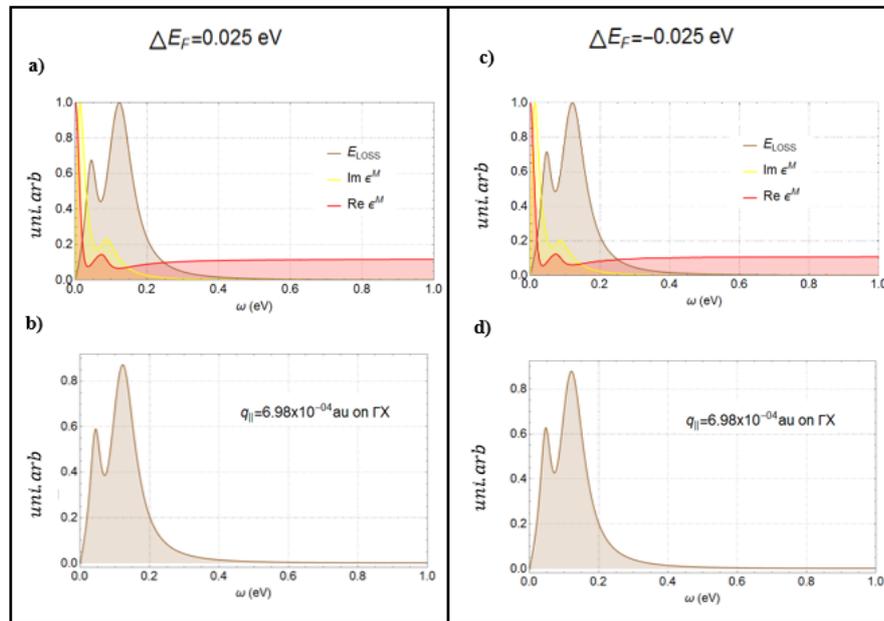


Figura 12-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.025eV y -0.025eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica

convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

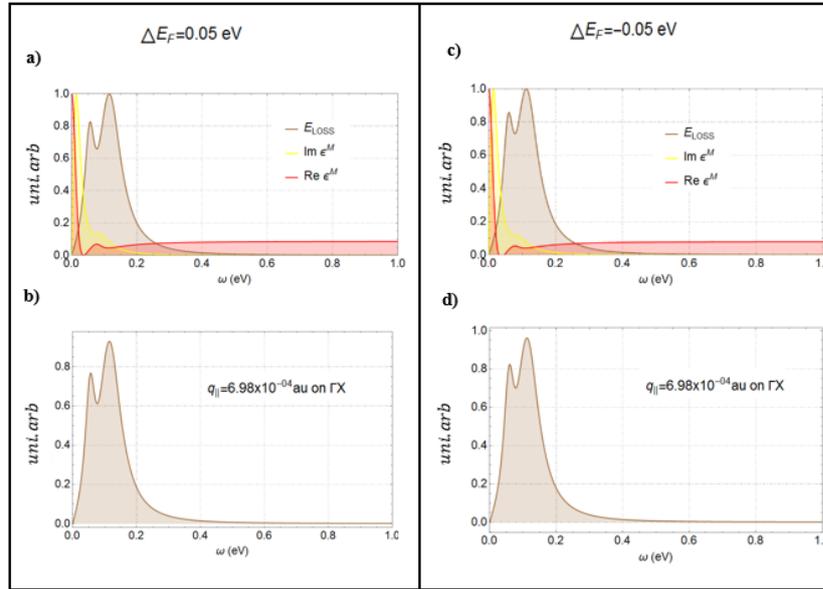


Figura 13-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.0125eV y -0.0125eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

❖ **Dopaje $\Delta E_F = 0.075eV$ y $\Delta E_F = -0.075eV$**

En la Figura 14-4, se muestra los resultados obtenidos a $\Delta E_F = 0.075eV$ y $\Delta E_F = -0.075eV$, donde se observa de manera ya no muy clara la presencia de los dos modos intrabanda, es decir existe una unión entre ellos, llegando a observarse un solo pico, para el caso del doping negativo es imperceptible la aparición de pico pequeño en relación al doping positivo que aún se observa la presencia del mismo, mientras que el pico grande se encuentra a $\sim 0.10eV$ para ambos casos y son considerados como una respuesta plasmónica, es decir un plasmón amortiguado casi bien definido, respecto a la intensidad a incrementado en comparación de las figuras vistas anteriormente.

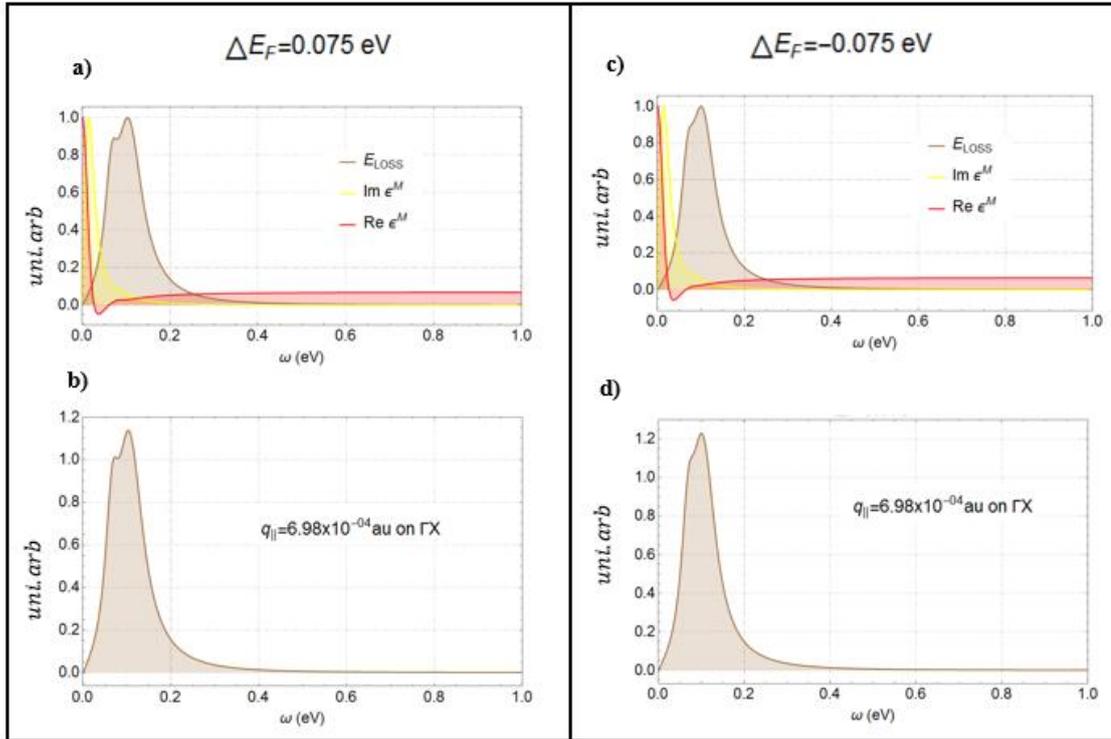


Figura 14-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.075eV y -0.075eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

❖ **Dopaje $\Delta E_F = 0.01eV$ y $\Delta E_F = -0.01eV$**

Finalmente tenemos los resultados a un dopaje de $\Delta E_F = 0.01eV$ y $\Delta E_F = -0.01eV$, donde se muestra y observó que solo existe la presencia de un modo intrabanda, es decir que al inyectar o eyectar una décima parte de electrones con un numero de portadores de carga de 1.4402×10^{12} y -1.59589×10^{12} obtenemos una respuesta plasmónica, es decir la presencia del plasmón amortiguado a $\sim 0.09eV$, se la considera de como respuesta ya que tanto la parte real como la parte imaginaria de la función E_{LOSS} convergen a cero, cumpliendo a cabalidad con la ecuación (2.23), respecto a su intensidad con dichos dopajes aumenta de manera rápida en comparación con las gráficas de los dopajes vistos anteriormente.

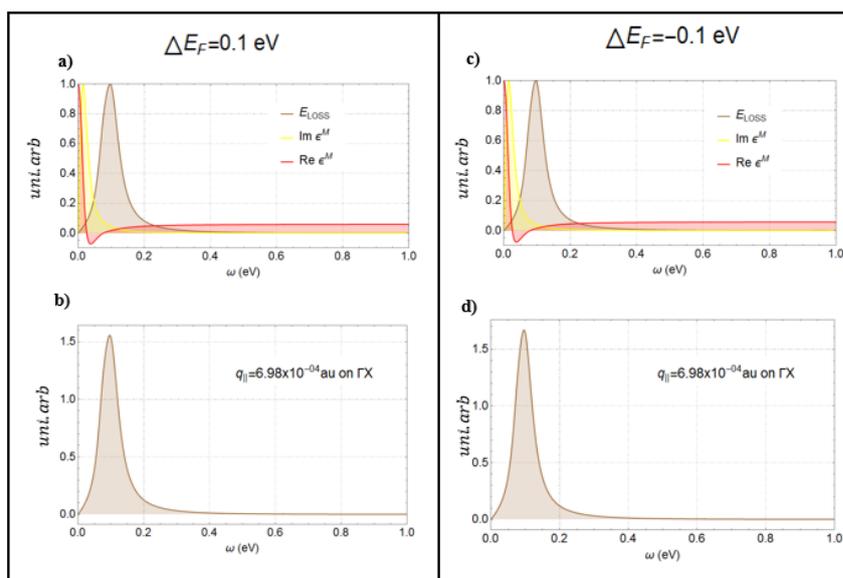


Figura 15-4: Efecto del dopaje con un nivel de Fermi de 0.0125eV y -0.0125eV donde la parte a) y c) muestra la parte real ($Re \epsilon^M$) e imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad macroscópica convergiendo a cero para el modo intrabanda con pico grande y la parte b) y d) muestran las respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) para un dopaje positivo y negativo respectivamente.

Realizado por: Gabriela Ureña, 2018

4.3 Hipótesis

El estudio de las propiedades ópticas de las nano cintas de siliceno dopadas con hidrógeno permitirá conocer las respuestas ópticas y plasmónicas en la frecuencia de Terahertz a UV-VIS.

4.4 Demostración de la Hipótesis

La demostración de nuestra hipótesis se la desarrollo mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo en el nivel de Aproximación en la Fase Aleatoria (RPA, siglas en inglés) mediante Abinit, mismo que nos permitió la determinación de las respuestas electrónicas, ópticas y plasmónicas en función a los casos intrínsecos, variación de temperatura y para el caso extrínseco, variación del dopaje en la nanocinta de siliceno 5ASiNR, obteniéndose para cada caso plasmones amortiguados y respuestas ópticas.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Bajo la influencia de los cuatro átomos de hidrógenos presentes en los bordes de las nano cintas de siliceno, permitió concluir que dichos átomos no afectan de manera relevante a las propiedades electrónicas y estructurales de nuestro nanosistema, esto quiere decir, que al tener presente átomos de hidrógeno y estar ubicado de manera igual en la nanocinta solo va a proporcionar una mayor estabilidad y una saturación a la estructura en estudio.
- La aplicación de la Aproximación de Densidad Local (LDA, siglas en inglés) en la Teoría del Funcional de la Densidad y que a través de cálculos cuanto-mecánicos y la densidad electrónica nos permitió el análisis de las propiedades electrónicas, de manera específica la estructura de bandas y densidad de estados, en el nivel fundamental para la nanocinta de siliceno denominada como 5ASiNR, a su vez obtuvimos la distribución de estados energéticos con las densidades de probabilidad electrónica. Dichos cálculos nos permitieron la cuantificación de band gap de nuestra estructura bidimensional obteniendo un valor de $\sim 0.079eV$ dando la característica de semiconductor a nuestra estructura.
- El estudio de las propiedades ópticas y plasmónicas para el caso intrínseco mediante TDDFT+RPA, nos permitió determinar que en el espectro a altas energías se observa que a energías $< 20eV$ la estructura presentó dos tipos de excitaciones π y $\pi - \sigma$ clásicas de siliceno a $\sim 1.3eV$ y $\sim 4.2eV$ respectivamente y a energías $< 1eV$ presentan dos excitaciones, una intrabanda a $\sim 0.05eV$ y una interbanda a $\sim 0.18eV$ para el caso intrínseco. A bajas energías para el caso intrínseco se observó que el efecto de la temperatura genera respuestas ópticas a $\sim 0.04eV$, $\sim 0.05eV$, $\sim 0.06eV$ y $\sim 0.08eV$ y respuestas plasmónicas a $\sim 0.14eV$, $\sim 0.13eV$, $\sim 0.12eV$ y $\sim 0.11eV$ considerados como plasmones genuinos.
- El estudio del efecto de los niveles de dopaje (caso extrínseco), concentración de electrones y portadores de carga, mediante TDDFT+RPA nos mostraron que para dopajes de $\Delta E_F = \pm 0.0125eV$, $\Delta E_F = \pm 0.025eV$, $\Delta E_F = \pm 0.05eV$ y $\Delta E_F = \pm 0.075eV$ se obtienen modos intrabanda e interbanda, estos últimos son considerados plasmones amortiguados a $\sim 0.13eV$, $\sim 0.12eV$, $\sim 0.11eV$ y $\sim 0.10eV$ respectivamente a excepción de $\Delta E_F = \pm 0.01eV$ en el cual se observa un solo modo interbanda a $\sim 0.09eV$ considerado como un plasmón.

- Mediante los cálculos aplicados a nuestra estructura 5ASiNR se obtuvo para cada uno de los casos, la presencia de dos tipos de excitaciones, las más pequeñas ubicadas en la parte izquierda de cada figura corresponden a los modos intrabanda y las más grandes ubicadas a continuación de las anteriores corresponden a modos intrabanda, que para el caso del efecto de la temperatura los dos modos se observaron de manera clara, mientras que para el efecto del dopaje el modo intrabanda se fue ensamblando al modo interbanda considerado como plasmón amortiguado, llegando a formarse un solo plasmón y dando como conclusión que tanto la temperatura como el nivel de dopaje se puede manipular para obtener respuestas plasmónicas necesarias para la aplicación en la microelectrónica.

RECOMENDACIONES

- Debido a estudios relacionados a la dimensión del momentum q y los efectos que estos producen, se recomienda trabajar con q más altos, ya que tienen gran influencia en la obtención de las respuestas plasmónicas.
- Impulsar a los estudiantes de la carrera a realizar investigaciones en el área de nanotecnología de manera teórica ya que es la base para la experimentación.
- Se realice similares investigaciones con diferentes estructuras que presenten características similares al siliceno o siliceno, materiales que en la actualidad son utilizados en la microelectrónica.

BIBLIOGRAFÍA

CHÁVEZ-CASTILLO, M.D.R., et al. Grafeno y Siliceno: una nueva vida gracias a la sutileza de los materiales bidimensionales. *CIENCIA ergo-sum* [en línea], 2013. p. 148-152. ISSN 2395-8782. Disponible en: <http://cienciaergosum.uaemex.mx/index.php/ergosum/article/view/311/297>.

CUDAZZO, P. et al., Exciton band structure in two-dimensional materials. *Physical Review Letters*, 2016. p. 1-6. ISSN 10797114. DOI 10.1103/PhysRevLett.116.066803.

DAS, R. et al., Optical Properties of P and Al doped Silicene : A first Principles Study. *RSC Advances*, 2015. p. 1-14. ISSN 2046-2069. DOI 10.1039/C5RA23394A.

DE, F. et al., Escuela Superior Politécnica De Chimborazo. Posible aplicación del óxido de grafeno para la remoción de plomo (pb): aplicando la teoría del funcional de la densidad (dft) [en línea], 2014. Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/4803>.

GARCÍA-CARMONA, A. & CRIADO, A.M., Física de semiconductores en la enseñanza básica de la electrónica: primeros pasos de un proceso de transposición didáctica. *Ensenanza de las Ciencias*, 2011. p. 89-100. ISSN 02124521.

GUAYLLAS SARANGO, J.L. & HARO, A., Estudio Teórico computacional de las propiedades estructurales y electrónicas de Grafeno y Germaneno con el enfoque de la teoría del funcional de la densidad. *Facultad de Ciencias* [en línea], 2016. p. 92. Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/5122>.

HUAMAN, J.L. & MAR, B., Estrutura Eletrônica e Propriedades de Transporte Quântico em Nanoestruturas de Grafeno e Siliceno Quântico em Nanoestruturas de Grafeno e Siliceno. , 2014.

LEW, L.C. & VOON, Y., *Silicene* [en línea]. S.l.: s.n. 2016. ISBN 978-3-319-28342-5. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-28344-9>.

MART, Z., Estudio de las propiedades mecánicas de obleas de silicio. , 2013.

OF, D., STRUCTURAL, T.H.E. PROPERTIES, O., Determinación de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del óxido de estroncio mediante la teoría de densidad funcional. , 2012. p. 149-158.

OSBORN, T.H. et al., Ab initio simulations of silicene hydrogenation. *Chemical Physics Letters* [en línea], 2011. p. 101-105. ISSN 00092614. DOI 10.1016/j.cplett.2011.06.009. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.009>.

PENG, Q., WEN, X. & DE, S., Mechanical stabilities of silicene. *RSC Advances* [en línea], 2013. p. 13772. ISSN 2046-2069. DOI 10.1039/c3ra41347k. Disponible en: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra41347k>.

PERDEW, J.P. & ZUNGER, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 1981. p. 5048-5079. ISSN 01631829. DOI 10.1103/PhysRevB.23.5048.

RECIO SÁNCHEZ, G. & GONZALO, Aplicaciones fotónicas y biomédicas de silicio poroso nanoestructurado. [en línea], 2013. Disponible en: <https://repositorio.uam.es/handle/10486/14120>.

RIVERA-JULIO JAGGER, W.L.P., Universidad del Norte. , [sin fecha].

RUBIO, P. & TAKEUCHI, N., Siliceno, una nueva mirada al silicio en dos dimensiones. *Mundo Nano*, 2013. p. 35-44.

SANTOS, V.H., Estudio de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos mediante catodoluminiscencia. , 2015. p. 330.

SHYU, F.L., Magneto-electronic and optical properties of zigzag silicene nanoribbons. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* [en línea], 2017. p. 178-185. ISSN 13869477. DOI 10.1016/j.physe.2016.12.005. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2016.12.005>.

SONG, Y.L. et al., Effects of the edge shape and the width on the structural and electronic properties of silicene nanoribbons. *Applied Surface Science* [en línea], 2010. p. 6313-6317. ISSN 01694332. DOI 10.1016/j.apsusc.2010.04.009. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.009>.

VACACELA GOMEZ, C. et al., Plasmon properties and hybridization effects in silicene. *Physical Review B*, 2017. ISSN 24699969. DOI 10.1103/PhysRevB.95.085419.

VACACELA GÓMEZ, C., 2017. *Plasmon Phenomena in Graphene-related and Graphene-beyond Materials: a Time Dependent Density Functional Theory Approach*. Recuperado el 20 Julio de 2017, de http://www.infn.it/thesis/thesis_dettaglio.php?tid=11279.

VIDAL, F. & MORENO, L., Plasmones superficiales. *Investigación y ciencia* [en línea], 2008. p. 66-76. Disponible en: <http://iyc.whads.com/files/8619.pdf>.

XIE, H., HU, M. & BAO, H., Thermal conductivity of silicene from first-principles. *Applied Physics Letters*, 2014. ISSN 00036951. DOI 10.1063/1.4870586.

ZAMINPAYMA, E. & NAYEBI, P., Band gap engineering in silicene: A theoretical study of density functional tight-binding theory. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* [en línea], 2016. p. 555-563. ISSN 13869477. DOI 10.1016/j.physe.2016.06.016. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2016.06.016>.

ZBERECKI, K. et al., Thermoelectric effects in silicene nanoribbons. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2013. p. 1-12. ISSN 10980121. DOI 10.1103/PhysRevB.88.115404.

ANEXOS

Anexo A.

INPUT Cálculo de densidades de estado en 5ASiNR (DOS)

```
acell 1.0 57.076225512 30
chksymbreak 0
rprim 12.503239723 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0
ntypat 2
znucl 14 1
ixc 1
natom 14
typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2
xangst 1.10247 0.00 -0.225
        -1.10247 0.00 0.225
         2.20548 1.91 0.225
        -2.20548 1.91 -0.225
        -2.20548 -1.91 -0.225
         2.20548 -1.91 0.225
         1.10247 3.82 -0.225
        -1.10247 3.82 0.225
        -1.10247 -3.82 0.225
         1.10247 -3.82 -0.225
         1.84247 5.10172 -0.225
        -1.84247 5.10172 0.225
        -1.84247 -5.10172 0.225
         1.84247 -5.10172 -0.225
occopt 7
tsmear 0.01
ecut 25
nstep 450
diemac 12.0
kptopt 1
ngkpt 60 1 1
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
prtwf 0
toldfe 1.0e-11
prtdos 2
```

Anexo B.

INPUT Cálculo de estructura de bandas en 5ASiNR (BAND)

```
acell 1.0 57.076225512 30
chksymbreak 0
rprim 12.503239723 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0
ntypat 2
znucl 14 1
ixc 1
natom 14
typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2
xangst 1.10247 0.00 -0.225
        -1.10247 0.00 0.225
        2.20548 1.91 0.225
        -2.20548 1.91 -0.225
        -2.20548 -1.91 -0.225
        2.20548 -1.91 0.225
        1.10247 3.82 -0.225
        -1.10247 3.82 0.225
        -1.10247 -3.82 0.225
        1.10247 -3.82 -0.225
        1.84247 5.10172 -0.225
        -1.84247 5.10172 0.225
        -1.84247 -5.10172 0.225
        1.84247 -5.10172 -0.225
occopt 7
tsmear 0.01
ecut 25
nstep 450
diemac 12.0
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
prtwf 0
iscf -2
```

```
nband 30
tolwfr 1.0e-11
getden -1
kptopt -1
prtden 1
prteig 1
prtvol 3
kptbounds 0 0 0
1/2 0 0
ndivk 100
enunit 1
```

Anexo C.

INPUT Cálculo de Khon-Sham en 5ASiNR (KSS)

```
acell 1.0 57.076225512 30
chksymbreak 0
rprim 12.503239723 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0
ntypat 2
znucl 14 1
ixc 1
natom 14
typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2
xangst 1.10247 0.00 -0.225
        -1.10247 0.00 0.225
        2.20548 1.91 0.225
        -2.20548 1.91 -0.225
        -2.20548 -1.91 -0.225
        2.20548 -1.91 0.225
        1.10247 3.82 -0.225
        -1.10247 3.82 0.225
        -1.10247 -3.82 0.225
        1.10247 -3.82 -0.225
        1.84247 5.10172 -0.225
        -1.84247 5.10172 0.225
        -1.84247 -5.10172 0.225
        1.84247 -5.10172 -0.225
occopt 7
tsmear 0.01
mkmem 0
nstep 450
diemac 12.0
kssform 3
npwkss 26000
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
iscf -2
nband 160
nbandkss 160
tolwfr 1.0d-11
```

getden -1
prteig 1
prtwf 0
prtvol 3
enunit 1
kptopt 3
ngkpt 360 1 1

Anexo D.

INPUT Cálculo respuesta dieléctrica en 5ASiNR

```
1          : KLAH (número entero)
0          : WKP (número entero)
1          : KIN (número entero)
1          : KPMX (número entero)
0.00      : HA (Real*8)
5.00      : HB (Real*8)
4001      : NW (número entero)
0.02      : DA1 (Real*8)
145       : NLQ (número entero)
3         : NDIM (número entero)
1         : NBS (número entero)
0         : NBF (número entero)
5ASiRLE   : FOUN (Char*10)
500001    : FNOMR (Char*6)
sym.in    : FSYM (Char*10)
300.      : TEL (Real*8)
1         : NEFER (número entero)
0.0       : EFERM_EV (Real*8 (NEFER))
```