



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**LOCALIZACIÓN Y TRANSPORTE DE FONONES EN
NANOESTRUCTURAS APERIÓDICAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

Oliver Isaac Barreto Quintanar



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Chumin Wang Chen**

Ciudad Universitaria, CD. MX., Julio 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos del Jurado

1.- Datos del alumno

Barreto
Quintanar
Oliver Isaac
56 08 20 13
Universidad Nacional Autónoma de
México
Facultad de Ciencias
Física
309013639

2.- Datos del tutor

Dr.
Chumin
Wang
Chen

3.- Datos del Sinodal 1

Dra.
Renela María
Valladares
Mc Nelis

4.- Datos del Sinodal 2

Dr.
Luis Antonio
Pérez
López

5.- Datos del Sinodal 3

Dra.
Lucía
Medina
Gómez

6.- Datos del sinodal 4

Dra.
Montserrat
Bizarro
Sordo

7.- Datos del trabajo escrito

Localización y transporte de fonones
en nanoestructuras aperiódicas
40 p
2019

A mi Familia

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su amor, sin el cual esta tesis no se hubiese podido terminar. A mis hermanas por llenar mi vida de muchos momentos increíbles. A mi hermano y mejor amigo, por las discusiones filosóficas y matemáticas que enriquecen mi conocimiento. Y a mis sobrinos quienes me recuerdan que la vida es más que solo trabajo.

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen, por haber dirigido mi trabajo de tesis, pues sin su apoyo este trabajo no se hubiese podido culminar en tiempo y forma, más aún por su valioso tiempo el cual dedicó en la revisión y corrección de esta tesis. Particularmente, por sus consejos tanto profesionales como personales y por impulsarme a entrar al posgrado.

A la Dra. Vicenta Sánchez Morales, por las sugerencias realizadas durante el desarrollo de mi trabajo de tesis. Y en especial, por animarme en los momentos difíciles, por su apoyo incondicional y por los buenos consejos.

A los profesores que integran mi jurado: Dra. Renela María Valladares Mc Nelis, Dr. Luis Antonio Pérez López, Dra. Lucía Medina Gómez y Dra. Monserrat Bizarro Sordo, por el tiempo y sus críticas que enriquecieron esta tesis.

A Alberto López, Alejandro Pompa y Yolanda Flores por el soporte técnico en cuestiones de cómputo.

También quiero aprovechar la oportunidad para agradecer a todos mis amigos de la Licenciatura por los buenos momentos compartidos y por su incondicional apoyo.

A los compañeros de cubículo que hicieron que las horas de trabajo fueran más amenas.

Al instituto de Investigación en Materiales por todas las facilidades, el espacio y el trato amable que me brindaron. Así como por la beca que recibí para terminar mi Tesis de Licenciatura del proyecto PAPIIT IN-106317. Además, al CONACYT por el apoyo recibido a través del proyecto CONACYT-252943. Finalmente, a la DGTIC por el uso de la supercomputadora Miztli, donde se llevaron a cabo los cálculos numéricos.

Resumen

Los fonones son cuantos de vibración de los átomos en un sólido, los cuales permiten una descripción de los movimientos de un número macroscópico de átomos en una manera simple de contar el número de fonones. Aún a temperatura cero Kelvin, los átomos oscilan alrededor de su posición de equilibrio de acuerdo con el principio de incertidumbre de la mecánica cuántica. Esta oscilación alrededor de la posición de equilibrio de cada átomo siempre puede modelarse usando la aproximación armónica, sin importar la complejidad de la interacción interatómica en cada material. Los modos colectivos de esa oscilación armónica se denominan fonones, los cuales son determinantes en el transporte de calor y de sonido, así como en la espectroscopía inelástica y en la superconductividad.

En sólidos cristalinos periódicos los estados cuánticos de las excitaciones son extendidos. Esta uniformidad en la ubicación de la cuasipartícula conduce a un transporte balístico, en otras palabras, el camino libre medio es mayor que la extensión del sistema. Por otro lado, se sabe que a temperatura finita los sólidos con desorden estructural constituyen un estado más estable, ya que el desorden genera una mayor entropía y disminuye la energía libre de Helmholtz. De hecho, la presencia de las impurezas y defectos estructurales puede ser determinantes en muchas propiedades físicas de los materiales, por ejemplo, los semiconductores tipo P y tipo N tienen propiedades electrónicas cualitativamente diferentes debido a que contiene una millonésima parte de impurezas.

En esta tesis se estudian los modos normales de vibración en nanoalambres con y sin impurezas o defectos planares dentro del modelo de Born incluyendo interacciones interatómicas centrales y no centrales, analizando el espectro de transmitancia fonónica y la razón de participación para cuantificar la localización de dichos modos vibracionales. Los nanoalambres con sección transversal finita son transformados a un problema equivalente de cadenas independientes, cuya transmitancia se calcula mediante el método de matriz de transferencia. Los resultados muestran que los modos de mayor frecuencia son más sensibles a la presencia de dichas impurezas o defectos locales, así como una buena consistencia entre los resultados de localización fonónica y su transmitancia. Finalmente, los resultados numéricos de la transmitancia son comparados con los analíticos incluyendo nanoalambres con una impureza o un defecto planar.

Contenido

Introducción	6
Capítulo 1 Modos Normales de Vibración	8
1.1 Aproximación armónica	8
1.2 Matriz dinámica	10
1.3 Cuantización de las ondas vibracionales	13
1.3 Modelo de Born	15
Capítulo 2 Localización y Transporte	19
2.1 Desorden estructural en sólidos	19
2.2 Teorías de transporte fonónico	21
2.3 Grado de localización	26
Capítulo 3 Modos Vibracionales en Nanoestructuras	28
3.1 Cadenas de átomos con una impureza central	28
3.2 Cadenas de átomos con un defecto estructural	32
3.3 Nanoalambres con un defecto planar	33
Conclusiones	38
Bibliografía	39

Introducción

El vertiginoso desarrollo tecnológico de las últimas décadas ha impulsado a una buena parte de la investigación científica mundial hacia la búsqueda de nuevos materiales con propiedades que mejoren la funcionalidad y eficiencia de sus dispositivos. No obstante, dicha búsqueda no es trivial ya que existen $110^{10^{23}}$ combinaciones posibles de materiales por cada cm^3 basados en los 110 elementos químicos que se conocen hasta la fecha. Además, las propiedades de estos materiales dependen sensiblemente de su ordenamiento atómico. Por ejemplo, el diamante y el grafito son formados por el mismo tipo de átomo de Carbono, sin embargo, ambos tienen propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas totalmente diferentes. Así que se vuelve impráctico buscar nuevos materiales analizando uno por uno la inmensa cantidad de combinaciones de ordenamientos y composiciones químicas que existen. Una manera orientada de esta búsqueda podría basarse en la física y química del estado sólido, por ejemplo, la mecánica cuántica nos brinda la posibilidad de predecir este vínculo entre el ordenamiento atómico y sus propiedades. La teoría tradicional de la física de estado sólido supone que los átomos se ordenan periódicamente generando un orden de largo alcance. En contraste, los dispositivos electrónicos actuales, tales como los diodos y transistores basados en los semiconductores tipo P o N, contienen una gran cantidad de defectos e impurezas, los cuales son determinantes en dichos dispositivos. Existen diversos tipos de desorden en sólidos, por ejemplo, el desorden sustitucional se debe a la introducción de un átomo impuro que se conoce como impureza, mientras que el desorden estructural en una red cristalina es causado por las desviaciones de las posiciones de equilibrio de los átomos que la conforman, tales como las dislocaciones y defectos planares.

Dado que el estudio de los sólidos puede mapearse a un problema de muchos cuerpos y no se conoce solución general de este problema en la mecánica cuántica. Una alternativa de abordar dicho problema es la introducción del concepto de las excitaciones elementales, las cuales por ejemplo permiten describir la dinámica de 10^{23} átomos a través de los modos normales de vibración (fonones) que expresa la dinámica colectiva de todos los átomos. Cabe mencionar que una descripción detallada requiere Yottabytes de memoria para simplemente almacenar las coordenadas instantáneas de cada átomo, lo cual rebasa significativamente la capacidad actual de cómputo mundial.

Una consecuencia importante de la presencia del desorden en sólidos es la localización de las excitaciones elementales, la cual fue introducida por Phillips W. Anderson [Anderson,1958] y premiado con el premio Nobel de física en 1977. Para el caso de los fonones, los modos normales de vibración localizados son aquellas ondas donde únicamente una pequeña fracción de átomos contribuye a su oscilación. Hoy en día, se sabe que si el desorden es aleatorio, todos los estados son localizados en sistemas de una y dos dimensiones, mientras que para sistemas tridimensionales existe un valor crítico de la intensidad de desorden, es decir, si el desorden aleatorio es mayor que dicho valor crítico todos los estados son localizados sino existe un borde de movilidad que separa estados localizados de los extendidos [Abrahams,1979]. Para el caso de desorden determinista existe aún controversias en la localización de las excitaciones. Se han encontrado estados tanto localizados como extendidos en sistemas de una y dos dimensiones. Más aún, se ha probado analíticamente la existencia de transporte balístico en sistemas aperiódicos multidimensionales [Sánchez,2018]. En general, la localización de los estados tiene un efecto profundo en su transporte, el cual involucra dispersiones múltiples entre la

excitación y las impurezas o defectos de la red. Existen diversas formas de cuantificar el grado de localización de una excitación elemental. En esta tesis, hemos utilizado la razón de participación, la cual cuantifica la cantidad de átomos que contribuyen a la onda vibracional, es decir, si el modo normal es extendido, todos los átomos participan con la misma magnitud de vibración y en consecuencia, el valor de razón de participación será igual al número total de átomos.

El transporte de excitaciones en sólidos es un fenómeno difícil de modelar, ya que el sistema se encuentra fuera de equilibrio y involucra dispersiones múltiples entre la excitación y la red. El transporte de fonones en sólidos aperiódicos es un problema menos estudiado en comparación con el transporte electrónico en el mismo sistema, a pesar de su importancia en diversos fenómenos físicos y mediciones experimentales, tales como la disipación de calor en la microelectrónica así como la termoelectricidad que es la base tanto para nuevas fuentes de energía eléctrica a partir de una diferencia de temperatura como para la nueva generación de refrigeradores de estado sólido sin ruidos ni vibraciones. En esta tesis, cuantificaremos el transporte fonónico mediante la fórmula de Landauer a través del cálculo de su transmitancia, inyectando una onda plana en un extremo del sistema y midiendo la onda saliente del otro extremo.

La presente tesis está organizada en tres capítulos. En el primer capítulo, revisaremos el formalismo de la dinámica de red a través de la matriz dinámica, cuyos eigen vectores se relacionan a los modos normales de vibración o fonones. Así mismo, se desarrolla la teoría cuántica de fonones dentro del formalismo de segunda cuantización a través de los operadores de creación y aniquilación. En la última sección del capítulo, se introduce el modelo de Born como el esquema semi empírico realista más simple que incluye interacciones tanto centrales como no centrales entre los vecinos más cercanos mediante únicamente dos parámetros.

En el segundo capítulo, se introducen los conceptos de desorden tanto sustitucional como estructural, así como la localización y el transporte haciendo énfasis en las excitaciones elementales fonónicas. Además, se desarrolla el formalismo de las matrices de transferencia y se deduce la transmitancia para cadenas lineales de átomos con saturadores periódicos semi infinitos conectados a sus extremos.

En el tercer capítulo presentamos los resultados de transporte y localización fonónica de una cadena de átomos conectada por los extremos a dos saturadores semi infinitos con y sin una impureza central con masa diferente, así como un defecto en la constante de fuerza. Se analiza la conductancia de Landauer mediante la transmitancia obtenida a partir de las matrices de transferencia y se investiga la localización por medio de la razón de participación. En la tercera sección extendemos el análisis a nanoalambres tridimensionales con un defecto planar ubicado en el centro del nanoalambre por medio del método de transformación unitaria a cadenas efectivas independientes. Hemos obtenido también resultados analíticos para dichos nanoalambres con una impureza o defecto planar.

Capítulo 1 Modos Normales de Vibración

Los sólidos contiene alrededor de 10^{23} átomos por cm^3 , es decir, se trata de un problema de muchos cuerpos determinado por 10^{23} ecuaciones de Schrödinger acopladas, cuya solución no es viable mediante la capacidad de cómputo actual, dado que el tiempo de cómputo en el proceso de diagonalización crece como N^3 , donde N es el grado de libertad del sistema.

Una alternativa de abordar este problema cuando el sistema se encuentra cercano a su estado base es introducir el concepto de excitaciones elementales en sólidos. Esta alternativa cambia la visión o enfoque del problema, en vez de describirlo como una colección de partículas individuales con posición y momento bien definido, lo estudia por medio de excitaciones elementales tales como fonones, magnones, plasmones, etc. Dichas excitaciones son cuasipartículas y un sistema compuesto de átomos interactuando puede describirse como un conjunto de dichas cuasipartículas independientes. Muchos experimentos involucran perturbaciones que colocan al sistema en uno de sus primeros estados excitados, el cual puede ser descrito simplemente contando el número de excitaciones elementales.

Un ejemplo de lo anterior es un sistema de masas puntuales todas conectadas por resortes con sus vecinos cercanos, dicho sistema representa un modelo sencillo de los átomos que componen un sólido: Haciendo uso de la mecánica clásica si el sistema tiene n grados de libertad se obtienen n osciladores armónicos acoplados los cuales se desacoplan introduciendo coordenadas normales, y de esta manera se obtienen n osciladores independientes, y se denominan *modos normales de vibración* [Greiner,1986]. A la cuantización de los modos normales de vibración se les llama fonones, los cuales constituyen un ejemplo de excitaciones elementales colectivas.

En las secciones de este capítulo se abordará el formalismo de la dinámica de red en un sólido. Primero se introducen las ecuaciones de movimiento dentro de la aproximación armónica obtenidas a partir de un potencial arbitrario de interacción entre átomos vecinos. Esto conduce a la definición de la matriz dinámica, cuyos elementos se obtienen de las segundas derivadas del potencial de interacción con respecto a los desplazamientos. En la sección tres, se introducen los operadores de creación y aniquilación de fonones que permiten reescribir el hamiltoniano del sistema como un conjunto de osciladores armonios independientes. En la última sección, discutiremos un modelo realista simple denominado el modelo de Born que incluye interacciones interatómicas tanto centrales como no-centrales entre vecinos más cercanos.

1.1 Aproximación armónica

Los átomos en un sólido oscilan entorno a sus posiciones de equilibrio a cualquier temperatura y dichas posiciones dan lugar a un arreglo de puntos discretos al cual se le denomina red. Si estos puntos presentan simetría traslacional entonces se tiene una red de Bravais. En el estudio de la dinámica de red es frecuente tener más de un átomo por punto de red, tal conjunto de átomos que asocia al mismo punto de red lo llamamos base [Ziman,1960].

Consideremos un sólido con N átomos y sea \mathbf{R}_i la posición de equilibrio del i -ésimo átomo en dicho sólido, entonces $\{\mathbf{R}_i | i=1, \dots, N\}$ es el conjunto de puntos que conforman la red. Sea $\mathbf{x}_i(t)$ la posición instantánea del i -ésimo átomo, por lo que los desplazamientos de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio están dados por $\mathbf{u}_i = \mathbf{x}_i - \mathbf{R}_i$. Sean m_i y \mathbf{p}_i la masa y el momento del i -ésimo átomo, entonces el hamiltoniano puede escribirse como [Rössler,2009]

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N). \quad (1.1)$$

Sean \mathbf{l} el vector del l -ésimo punto de la red y \mathbf{b} el vector del b -ésimo átomo asociado al punto l . Además, denotemos $\mathbf{R}_{l,b}(t)$, $\mathbf{p}_{l,b}$ y $M_{l,b}$ como la posición, el momento y la masa del (l,b) -ésimo átomo, entonces su desplazamiento respecto a su posición de equilibrio está dado por $\mathbf{u}_{l,b} = \mathbf{R}_{l,b} - (\mathbf{l} + \mathbf{b})$ y el hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$H = \sum_{l,b} \frac{p_{l,b}^2}{2M_{l,b}} + V(\{\mathbf{u}_{l,b}\}). \quad (1.2)$$

El estudio de la dinámica de red se lleva a cabo mediante el establecimiento y la solución de las ecuaciones de movimiento (1.2) para los vectores de desplazamientos $\mathbf{u}_{l,b}$. [Rössler,2009]

Sea $u_{l,b,\alpha}$ la componente α del vector $\mathbf{u}_{l,b}$ y el potencial de interacción en la ecuación (1.2) puede expandirse como [Ziman,1960]

$$V(\{u_{l,b,\alpha}\}) = V_0 + \sum_{l,b,\alpha} \frac{\partial V}{\partial u_{l,b,\alpha}} \Big|_0 u_{l,b,\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{l,b,\alpha} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l,b,\alpha} \partial u_{l',b',\alpha'}} \Big|_0 u_{l,b,\alpha} u_{l',b',\alpha'} + O(3), \quad (1.3)$$

donde la constante V_0 puede elegirse como el cero de la energía, mientras que los términos de la primera derivada se anulan ya que son evaluadas en las posiciones de equilibrio, por lo que

$$V(\{u_{l,b,\alpha}\}) = \frac{1}{2} \sum_{l,b,\alpha} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l,b,\alpha} \partial u_{l',b',\alpha'}} \Big|_0 u_{l,b,\alpha} u_{l',b',\alpha'} + O(3). \quad (1.4)$$

En esta tesis desarrollaremos nuestro estudio dentro de la aproximación armónica, la cual consiste en despreciar los términos de orden mayor que dos. En otras palabras, despreciaremos las interacciones entre fonones que son importantes en altas temperaturas y cuando el potencial es notablemente asimétrico alrededor de los mínimos. Por lo tanto,

$$V(\{u_{l,b,\alpha}\}) \cong \frac{1}{2} \sum_{l,b,\alpha} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l,b,\alpha} \partial u_{l',b',\alpha'}} \Big|_0 u_{l,b,\alpha} u_{l',b',\alpha'}. \quad (1.5)$$

Definimos la matriz dinámica Φ como el tensor en la ecuación (1.5) dado por

$$\Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial u_{l,b,\alpha} \partial u_{l',b',\alpha'}} \Big|_0. \quad (1.6)$$

El hamiltoniano correspondiente puede escribirse como

$$H = \sum_{l,b} \frac{p_{l,b}^2}{2M_{l,b}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,b,\alpha \\ l',b',\alpha'}} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} u_{l,b,\alpha} u_{l',b',\alpha'} . \quad (1.7)$$

La ecuación de movimiento obtenida de la ecuación de Hamilton $\dot{p}_{l,b,\alpha} = -\partial H / \partial u_{l,b,\alpha}$ es

$$\frac{\partial H}{\partial u_{l,b,\alpha}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l',b',\alpha' \\ l'',b'',\alpha''}} \Phi_{l',b',\alpha';l'',b'',\alpha''} \frac{\partial}{\partial u_{l,b,\alpha}} (u_{l',b',\alpha'} u_{l'',b'',\alpha''}) = \sum_{l',b',\alpha'} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} u_{l',b',\alpha'} . \quad (1.8)$$

Por lo que las ecuaciones de movimiento son

$$M_{l,b} \ddot{u}_{l,b,\alpha} = - \sum_{l',b',\alpha'} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} u_{l',b',\alpha'} , \quad (1.9)$$

donde las componentes de la matriz dinámica Φ son las constantes de fuerza.

1.2 Matriz dinámica

Como vimos en la sección anterior, las ecuaciones de movimiento dentro de la aproximación armónica (1.9) son determinadas por un operador lineal Φ llamada matriz dinámica. En esta sección presentaremos algunas de sus propiedades más importantes.

Sea N_S la cantidad de puntos de la red, cada uno con una base de N_C átomos, en total se tienen $N = N_S \times N_C$ átomos por lo que la matriz dinámica es de orden $3N \times 3N$, la cual puede expresarse como una matriz de matrices,

$$\Phi = \begin{bmatrix} \Phi_{l_1,l_1} & \cdots & \Phi_{l_1,l_{N_S}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{l_{N_S},l_1} & \cdots & \Phi_{l_{N_S},l_{N_S}} \end{bmatrix} , \quad (1.10)$$

cuyos elementos son matrices dinámicas entre celdas unitarias, dados por

$$\Phi_{l;l'} = \begin{bmatrix} \Phi_{l,b_1;l',b_1} & \cdots & \Phi_{l,b_1;l',b_r} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{l,b_r;l',b_1} & \cdots & \Phi_{l,b_{N_C};l',b_{N_C}} \end{bmatrix} , \quad (1.11)$$

las cuales a su vez están compuestas de matrices dinámicas entre átomos dentro de la celda unitaria dadas por

$$\Phi_{l,b;l',b'} = \begin{bmatrix} \Phi_{l,b,x;l',b',x} & \Phi_{l,b,x;l',b',y} & \Phi_{l,b,x;l',b',z} \\ \Phi_{l,b,y;l',b',x} & \Phi_{l,b,y;l',b',y} & \Phi_{l,b,y;l',b',z} \\ \Phi_{l,b,z;l',b',x} & \Phi_{l,b,z;l',b',y} & \Phi_{l,b,z;l',b',z} \end{bmatrix} . \quad (1.12)$$

A continuación discutiremos algunas propiedades de las matrices de (1.10)-(1.12). Estas propiedades permitirán reducir el número de constantes de fuerza independientes en la matriz dinámica global [Rössler,2009] [Born,1954].

Propiedad 1. La matriz dinámica es simétrica $\Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} = \Phi_{l',b',\alpha';l,b,\alpha}$.

Demostración. Asumimos que el potencial de interacción V es diferenciable y sus parciales son continuas entonces las parciales cruzadas conmutan. Cabe mencionar que esta propiedad es consistente con la tercera ley de Newton.

Propiedad 2. Invariancia ante traslación rígida $\sum_{l',b'} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} = 0$.

Demostración. Supongamos que todos los átomos se desplazan de su posición de equilibrio por el mismo vector $\mathbf{u}_{l,b}(t) = \mathbf{u}_0$, de esta forma el sólido experimenta una traslación rígida, la cual no altera la energía interna si el espacio es homogéneo e isotrópico. De la ecuación (1.9) tenemos que

$$M_{l,b} \ddot{\mathbf{u}}_{l,b,\alpha} = - \sum_{l',b',\alpha'} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} \mathbf{u}_{l',b',\alpha'} = - \sum_{\alpha'} \sum_{l',b'} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} \mathbf{u}_{0,\alpha'} = 0. \quad (1.13)$$

Entonces dado que \mathbf{u}_0 es arbitrario, la ecuación (1.13) conduce a

$$\sum_{l',b'} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} = 0. \quad (1.14)$$

Propiedad 3. Si las celdas l de una red de Bravais satisfacen la condición a la frontera cíclica entonces $\Phi(l,l') = \Phi(l+l'',l'+l'')$, para todos los vectores l'' de la red de Bravais.

Demostración. Dado que la condición a la frontera cíclica remueve la coordenada absoluta en la red de Bravais, las matrices dinámicas $\Phi(l,l')$ dependen únicamente de coordenadas relativas.

- **Solución de la ecuación dinámica y modos normales**

La ecuación de movimiento (1.9) es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden lineal y homogénea, cuya solución puede asumirse como

$$\mathbf{u}_{l,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_b}} \tilde{\mathbf{u}}_{l,b} e^{-i\omega t}, \quad (1.15)$$

donde $\tilde{\mathbf{u}}_{l,b}$ es independiente del tiempo. Sustituyendo (1.15) en (1.9) se tiene

$$-\omega^2 (M_b)^{1/2} \tilde{\mathbf{u}}_{l,b,\alpha} e^{-i\omega t} = M_b \ddot{\mathbf{u}}_{l,b,\alpha} = - \sum_{l',b',\alpha'} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} (M_{b'})^{-1/2} \tilde{\mathbf{u}}_{l',b',\alpha'} e^{-i\omega t} \quad (1.16)$$

entonces

$$\omega^2 \tilde{\mathbf{u}}_{l,b,\alpha} = \sum_{l',b',\alpha'} (M_b M_{b'})^{-1/2} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} \tilde{\mathbf{u}}_{l',b',\alpha'} \quad (1.17)$$

y definiendo

$$\tilde{\Phi}_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} \equiv (M_b M_{b'})^{-1/2} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} \quad (1.18)$$

tenemos que

$$\omega^2 \tilde{\mathbf{u}}_{l,b,\alpha} = \sum_{l',b',\alpha'} \tilde{\Phi}_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} \tilde{\mathbf{u}}_{l',b',\alpha'}. \quad (1.19)$$

Si definimos el vector de desplazamientos del sistema $\tilde{\mathbf{u}} \equiv (\tilde{u}_{l,b,\alpha})$ que posee tantas entradas como grados de libertad del sistema, esto es, $3Ns$ y sustituimos en (1.19) obtenemos

$$\tilde{\Phi} \tilde{\mathbf{u}} = \omega^2 \tilde{\mathbf{u}} \quad (1.20)$$

que es una ecuación de eigenvalores para el operador lineal $\tilde{\Phi}$. Los eigenvalores ω^2 se encuentran a partir de la ecuación secular

$$|\tilde{\Phi} - \omega^2 \mathbf{I}| = 0 \quad (1.21)$$

El número de soluciones de (1.20) es igual al número $3N$ de grados de libertad del sistema.

Aprovechando la periodicidad del sistema podemos hacer uso del teorema de Bloch de acuerdo al cual el desplazamiento en sitios de red diferentes difiere sólo por un factor de fase, es decir,

$$\tilde{u}_{b,\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_l \tilde{u}_{l,b,\alpha} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}}, \quad (1.22)$$

donde \mathbf{q} está en la primera zona de Brillouin. Si además aplicamos condiciones a la frontera cíclica se tiene

$$q_\alpha = \frac{2\pi}{N_\alpha a_\alpha} n_\alpha, \quad n_\alpha = 0, \dots, N_\alpha - 1, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (1.23)$$

tal que $N_s = N_1 N_2 N_3$ es el número de celdas unitarias en el cristal. Sustituyendo (1.15) y (1.22) en (1.9), multiplicando por $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}}$ y sumando sobre l , se tiene

$$\frac{\omega^2}{\sqrt{N_s}} \sum_l \tilde{u}_{l,b,\alpha} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{l',b',\alpha'} \tilde{u}_{l',b',\alpha'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}'} \sum_l e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{l} - \mathbf{l}')} \Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'} (M_b M_{b'})^{-1/2}. \quad (1.24)$$

Por la propiedad 3 antes discutida, la matriz dinámica $\Phi_{l,b,\alpha;l',b',\alpha'}$ depende únicamente de $\mathbf{l} - \mathbf{l}'$ por lo que se puede definir una nueva matriz dinámica en espacio recíproco $D_{b,\alpha;b',\alpha'}(\mathbf{q})$ como

$$D_{b,\alpha;b',\alpha'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\Delta} \Phi_{\Delta,b,\alpha;0,b',\alpha'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta} (M_b M_{b'})^{-1/2}, \quad (1.25)$$

donde $\Delta = \mathbf{l} - \mathbf{l}'$, por lo que la ecuación (1.24) puede reescribirse como

$$\omega^2 \tilde{u}_{b,\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{b',\alpha'} D_{b,\alpha;b',\alpha'}(\mathbf{q}) \tilde{u}_{b',\alpha'}(\mathbf{q}), \quad (1.26)$$

en otras palabras,

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{q}) = \omega^2 \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{q}), \quad (1.27)$$

que es una ecuación de eigenvalores para la matriz dinámica en espacio recíproco $\mathbf{D}(\mathbf{q})$, cuyas soluciones se obtienen de la ecuación secular.

$$|\mathbf{D}(\mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{I}| = 0. \quad (1.28)$$

El número de soluciones de (1.28) para cada \mathbf{q} en la primera zona de Brillouin (1.23) es $3N_c$ que es el número de grados de libertad en cada celda. De la ecuación (1.28) se obtienen las eigenfrecuencias ω_s^2 con $s = 1, \dots, 3N_c$ y los eigenvectores correspondientes $\tilde{\mathbf{u}}^s(\mathbf{q})$ de amplitud de desplazamiento, los

cuales pueden corresponder a la misma frecuencia (degeneración) o diferentes frecuencias. Los desplazamientos de (1.15) puede expresar en términos de los eigenvectores de (1.22) como

$$u_{l,b,\alpha}^s(t) = \frac{1}{\sqrt{M_b} \sqrt{N_s}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) e^{i[\mathbf{q}l - \omega_s(\mathbf{q})t]}. \quad (1.29)$$

El conjunto de soluciones (1.29) describe *modos colectivos o excitaciones* que llamamos *modos normales de vibración*, para los cuales todos los átomos de la red se mueven con la misma dependencia temporal pero con diferente amplitud.

1.3 Cuantización de las ondas vibracionales

Los eigenmodos de vibración, forman un conjunto completo de soluciones que pueden ser usadas como una base para representar un movimiento arbitrario de los átomos individuales de la red. Sea $\mathbf{u}(t)$ un estado de vibración del sistema, entonces existen únicos $c_s(\mathbf{q}) \in \mathbb{C}$ con $s = 1, \dots, 3N_c$ tales que

$$u_{l,b,\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_b} \sqrt{N}} \sum_{s,\mathbf{q}} c_s(\mathbf{q}) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) e^{i[\mathbf{q}l - \omega_s(\mathbf{q})t]}, \quad (1.30)$$

donde $u_{l,b,\alpha}(t)$ son las componentes de $\mathbf{u}(t)$. Introducimos la coordenada generalizada correspondiente al modo normal (s, \mathbf{q}) como

$$Q_s(\mathbf{q}, t) = c_s(\mathbf{q}) e^{-i\omega_s(\mathbf{q})t}. \quad (1.31)$$

Sustituyendo (1.31) en (1.30), se obtiene

$$u_{l,b,\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_b} \sqrt{N}} \sum_{s,\mathbf{q}} Q_s(\mathbf{q}, t) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}l}. \quad (1.32)$$

El momento $p_{l,b,\alpha}(t)$ del movimiento vibracional está dado por

$$p_{l,b,\alpha}(t) = M_b \dot{u}_{l,b,\alpha}(t) = \sqrt{\frac{M_b}{N}} \sum_{s,\mathbf{q}} \dot{Q}_s(\mathbf{q}, t) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}l}, \quad (1.33)$$

y el lagrangiano del sistema es [Rössler,2009]

$$L = \frac{1}{2N} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\substack{l,b,\alpha \ s,s' \\ \mathbf{q},\mathbf{q}'}} \dot{Q}_s(\mathbf{q}, t) \dot{Q}_{s'}(\mathbf{q}', t) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) \tilde{u}_{b,\alpha}^{s'}(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')l} \\ - \sum_{\substack{l,b,\alpha \ s,s' \\ b',\alpha' \ \mathbf{q},\mathbf{q}'}} D_{b,\alpha;b',\alpha'}(\mathbf{q}') Q_s(\mathbf{q}, t) Q_{s'}(\mathbf{q}', t) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) \tilde{u}_{b',\alpha'}^{s'}(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')l} \end{array} \right\}, \quad (1.34)$$

donde la sumatoria sobre las celdas unitarias l se puede realizar de la siguiente manera

$$\frac{1}{N} \sum_l e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')l} = \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{q}', -\mathbf{q}+\mathbf{G}}, \quad (1.35)$$

donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca. Dado que \mathbf{q} y \mathbf{q}' son vectores de la primera zona de Brillouin, el único vector \mathbf{G} que participa en la ecuación (1.35) es $\mathbf{G} = \mathbf{0}$, por lo tanto $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$. Además, como los desplazamientos de la ecuación (1.32) son reales, entonces

$$Q_s(-\mathbf{q}, t) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(-\mathbf{q}) = Q_s^*(\mathbf{q}, t) \tilde{u}_{b,\alpha}^{s*}(\mathbf{q}), \quad (1.36)$$

por lo que la ecuación (1.34) puede reescribirse como

$$L = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{s,s',\mathbf{q}} \dot{Q}_s(\mathbf{q}, t) \dot{Q}_{s'}^*(\mathbf{q}, t) \sum_{b,\alpha} \tilde{u}_{b,\alpha}^{s'*}(\mathbf{q}) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) - \sum_{s,s',\mathbf{q}} Q_s(\mathbf{q}, t) Q_{s'}^*(\mathbf{q}, t) \sum_{b,\alpha,b',\alpha'} \tilde{u}_{b',\alpha'}^{s'*}(\mathbf{q}) D_{b,\alpha;b',\alpha'}(-\mathbf{q}) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) \right\}. \quad (1.37)$$

Como $\tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q})$ son soluciones de la ecuación de eigenvalores (1.26), se tiene

$$\sum_{b,\alpha} \tilde{u}_{b,\alpha}^{s'*}(\mathbf{q}) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) = \delta_{s,s'} \quad \text{y} \quad \sum_{b,\alpha,b',\alpha'} \tilde{u}_{b',\alpha'}^{s'*}(\mathbf{q}) D_{b,\alpha;b',\alpha'}(-\mathbf{q}) \tilde{u}_{b,\alpha}^s(\mathbf{q}) = \omega_s^2(\mathbf{q}) \delta_{s,s'}, \quad (1.38)$$

y en consecuencia la ecuación (1.37) se simplifica a

$$L = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{s,\mathbf{q}} \dot{Q}_s(\mathbf{q}, t) \dot{Q}_s^*(\mathbf{q}, t) - \sum_{s,\mathbf{q}} \omega_s^2(\mathbf{q}) Q_s(\mathbf{q}, t) Q_s^*(\mathbf{q}, t) \right\}. \quad (1.39)$$

El momento canónico conjugado $P_s(\mathbf{q}, t)$ de $Q_s(\mathbf{q}, t)$ se obtiene de $P_s(\mathbf{q}, t) = \partial L / \partial \dot{Q}_s(\mathbf{q}, t) = \dot{Q}_s^*(\mathbf{q}, t)$ y el hamiltoniano correspondiente es

$$H = \frac{1}{2} \sum_{s,\mathbf{q}} \left\{ P_s^*(\mathbf{q}) P_s(\mathbf{q}) + \omega_s^2(\mathbf{q}) Q_s^*(\mathbf{q}) Q_s(\mathbf{q}) \right\}, \quad (1.40)$$

el cual describe $3N$ osciladores armónicos desacoplados y cada uno representa un modo normal de vibración del sistema o una excitación elemental (fonón).

La dinámica de red puede extenderse al lenguaje de la mecánica cuántica convirtiendo las coordenadas normales $Q_s(\mathbf{q})$ y sus momentos canónicos conjugados $P_s(\mathbf{q})$ en los operadores $\hat{Q}_s(\mathbf{q})$ y $\hat{P}_s(\mathbf{q})$, los cuales satisfacen las siguientes relaciones de conmutación derivadas de los paréntesis de Poisson [Goldstein,2000],

$$\left[\hat{Q}_s(\mathbf{q}), \hat{P}_{s'}(\mathbf{q}') \right] = i\hbar \delta_{s,s'} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad \text{y} \quad \left[\hat{Q}_s(\mathbf{q}), \hat{Q}_{s'}(\mathbf{q}') \right] = \left[\hat{P}_s(\mathbf{q}), \hat{P}_{s'}(\mathbf{q}') \right] = 0 \quad (1.41)$$

Para cada modo (s, \mathbf{q}) se introducen los operadores de creación $\hat{a}_s^\dagger(\mathbf{q})$ y aniquilación $\hat{a}_s(\mathbf{q})$ como

$$\begin{cases} \hat{a}_s^\dagger(\mathbf{q}) = [2\hbar\omega_s(\mathbf{q})]^{-1/2} [\omega_s(\mathbf{q}) \hat{Q}_s(-\mathbf{q}) - i\hat{P}_s(\mathbf{q})] \\ \hat{a}_s(\mathbf{q}) = [2\hbar\omega_s(\mathbf{q})]^{-1/2} [\omega_s(\mathbf{q}) \hat{Q}_s(\mathbf{q}) + i\hat{P}_s(-\mathbf{q})] \end{cases}, \quad (1.42)$$

los cuales obedecen las relaciones de conmutación para bosones dadas por

$$\left[\hat{a}_s(\mathbf{q}), \hat{a}_{s'}^\dagger(\mathbf{q}') \right] = \delta_{s,s'} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad \text{y} \quad \left[\hat{a}_s(\mathbf{q}), \hat{a}_{s'}(\mathbf{q}') \right] = \left[\hat{a}_s^\dagger(\mathbf{q}'), \hat{a}_s^\dagger(\mathbf{q}') \right] = 0. \quad (1.43)$$

A partir de (1.42) y de $\omega_s(\mathbf{q}) = \omega_s(-\mathbf{q})$, se pueden expresar $\hat{Q}_s(\mathbf{q})$ y $\hat{P}_s(\mathbf{q})$ en términos de los operadores de acenso y descenso como

$$\begin{cases} \hat{Q}_s(\mathbf{q}) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_s(\mathbf{q})} \right)^{1/2} [\hat{a}_s^\dagger(-\mathbf{q}) + \hat{a}_s(\mathbf{q})] \\ \hat{P}_s(\mathbf{q}) = i \left(\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{2} \right)^{1/2} [\hat{a}_s^\dagger(\mathbf{q}) - \hat{a}_s(-\mathbf{q})] \end{cases} \quad (1.44)$$

Usando las relaciones (1.44), el hamiltoniano (1.40) se expresa como

$$\hat{H} = \sum_{s,\mathbf{q}} \left(\hat{a}_s^\dagger(\mathbf{q})\hat{a}_s(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\mathbf{q}), \quad (1.45)$$

donde $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$ es un cuanto de energía para el modo colectivo (s,\mathbf{q}) . A estos estados excitados cuantizados se les llama fonones y a $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$ la energía fonónica. Dado que los operadores de creación y aniquilación fonónicos obedecen las relaciones de conmutación (1.43), el número de fonones $n_s(\mathbf{q})$ en el modo (s,\mathbf{q}) satisface la distribución de Bose-Einstein,

$$n_s(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1}. \quad (1.46)$$

1.3 Modelo de Born

Las fuerzas interatómicas están gobernadas por la estructura electrónica de los átomos involucrados y en caso simple es posible derivar constantes de fuerza a partir de primeros principios. Por otro lado, existen modelos fenomenológicos para las fuerzas interatómicas [Bruesch,1982], cuyos parámetros se ajustan a resultados experimentales. La elección del modelo depende del tipo de enlace entre los átomos del problema y del número de parámetros, los cuales preferentemente tengan sentido físico.

En esta tesis usaremos el modelo de Born, el cual tiene solo dos parámetros que describen las fuerzas centrales y no centrales del enlace entre los vecinos más cercanos. Este modelo es particularmente importante para el estudio de los semiconductores [Alfaro,2010].

Este modelo describe los enlaces interatómicos entre primeros vecinos mediante un potencial de interacción central,

$$\frac{1}{2} \alpha \left| (\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i,j} \right|^2 \quad (1.47)$$

y un potencial de interacción no central

$$\frac{1}{2} \beta \left| \left[\hat{\mathbf{r}}_{i,j} \times (\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)) \right] \times \hat{\mathbf{r}}_{i,j} \right|^2, \quad (1.48)$$

donde $\mathbf{u}(i)$ es el desplazamiento del átomo i respecto a su posición de equilibrio, α y β son respectivamente las constantes de fuerza central y no central, $\hat{\mathbf{r}}_{i,j}$ es un vector unitario que apunta en la dirección de enlace del átomo i al j . Usando la identidad del doble producto vectorial $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{C} = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{A}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$, la ecuación (1.48) se puede reescribe como

$$\frac{1}{2} \beta \left[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j) \right]^2 - \frac{1}{2} \beta \left| \left[\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j) \right] \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i,j} \right|^2. \quad (1.49)$$

La energía de interacción de Born entre los átomos i y j está dada por

$$V_{i,j} = \frac{1}{2}(\alpha - \beta) \left| [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)] \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i,j} \right|^2 + \frac{1}{2}\beta [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]^2. \quad (1.50)$$

La matriz dinámica $\Phi_{i\mu,j\nu}$ dada por (1.6) es la segunda derivada del potencial con respecto a $u_\mu(i)$ y $u_\nu(j)$, es decir,

$$\frac{\partial V_{i,j}}{\partial u_\nu(j)} = -(\alpha - \beta)(\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i,j} [\hat{\mathbf{r}}_{i,j}]_\nu - \beta [\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)]_\nu, \quad (1.51)$$

entonces,

$$\Phi_{i\mu,j\nu} = \frac{\partial^2 V_{i,j}}{\partial u_\mu(i) \partial u_\nu(j)} = -(\alpha - \beta) [\hat{\mathbf{r}}_{i,j}]_\mu [\hat{\mathbf{r}}_{i,j}]_\nu - \beta \delta_{\mu,\nu}. \quad (1.52)$$

La ecuación (1.52) se puede reescribir como,

$$\Phi_{i,j} = -(\alpha - \beta) \hat{\mathbf{r}}_{i,j} \hat{\mathbf{r}}_{i,j}^t - \beta \mathbf{I}, \quad (1.53)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}_{i,j}$ es un vector columna y $\hat{\mathbf{r}}_{i,j}^t$ es su vector transpuesto. \mathbf{I} es la matriz identidad de orden 3.

• Ejemplo del modelo de Born en redes cúbicamente estructuradas

Para una red ortogonal de masas idénticas, los vectores $\hat{\mathbf{r}}_{i,j}$ se alinean a los ejes x , y ó z . Los vecinos cercanos de cualquier átomo i -esimo se ubican en las direcciones canónicas, es decir, $\hat{\mathbf{r}}_{i,j} = \pm \hat{x}, \pm \hat{y}$ ó $\pm \hat{z}$. Por lo que la matriz dinámica (1.53) adquiere una de las siguientes tres formas

$$\Phi_x = -(\alpha - \beta) \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{x}}^t - \beta \mathbf{I} = -(\alpha - \beta) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \beta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \quad (1.54)$$

análogamente,

$$\Phi_y = - \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \Phi_z = - \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}. \quad (1.55)$$

De la propiedad de la matriz dinámica, sus elementos diagonales pueden escribirse como

$$\Phi_0 = -2(\Phi_x + \Phi_y + \Phi_z) = \begin{pmatrix} 2\alpha + 4\beta & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha + 4\beta & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha + 4\beta \end{pmatrix} \quad (1.56)$$

Si se tiene una red cúbica perfecta, se puede hacer uso del formalismo en espacio recíproco desarrollado en la sección anterior. Como todos los átomos tienen seis primeros vecinos, el átomo ubicado en el origen tiene sus vecinos en las posiciones

$$\mathbf{R}_{\pm x} = \pm a(1,0,0), \quad \mathbf{R}_{\pm y} = \pm a(0,1,0), \quad \mathbf{R}_{\pm z} = \pm a(0,0,1), \quad (1.57)$$

donde a es la distancia interatómica. Entonces, la transformada de Fourier de la matriz dinámica del espacio real al espacio recíproco dada por (1.25) conduce a

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}(\mathbf{q}) &= \sum_l \Phi_{0;l} e^{iq \cdot l} = \Phi_{0;0} + \Phi_{0;\mathbf{R}_x} e^{iq \cdot \mathbf{R}_x} + \Phi_{0;-\mathbf{R}_x} e^{iq \cdot (-\mathbf{R}_x)} + \Phi_{0;\mathbf{R}_y} e^{iq \cdot \mathbf{R}_y} + \Phi_{0;-\mathbf{R}_y} e^{iq \cdot (-\mathbf{R}_y)} + \Phi_{0;\mathbf{R}_z} e^{iq \cdot \mathbf{R}_z} + \Phi_{0;-\mathbf{R}_z} e^{iq \cdot (-\mathbf{R}_z)} \\
&= \Phi_{0;0} + \Phi_{0;\mathbf{R}_x} e^{iq \cdot \mathbf{R}_x} + \Phi_{0;-\mathbf{R}_x} e^{-iq \cdot \mathbf{R}_x} + \Phi_{0;\mathbf{R}_y} e^{iq \cdot \mathbf{R}_y} + \Phi_{0;-\mathbf{R}_y} e^{-iq \cdot \mathbf{R}_y} + \Phi_{0;\mathbf{R}_z} e^{iq \cdot \mathbf{R}_z} + \Phi_{0;-\mathbf{R}_z} e^{-iq \cdot \mathbf{R}_z} \\
&= \Phi_0 + \Phi_x e^{iaq \hat{x}} + \Phi_x e^{-iaq \hat{x}} + \Phi_y e^{iaq \hat{y}} + \Phi_y e^{-iaq \hat{y}} + \Phi_z e^{iaq \hat{z}} + \Phi_z e^{-iaq \hat{z}} \\
&= \Phi_0 + 2\Phi_x \cos(q_x a) + 2\Phi_y \cos(q_y a) + 2\Phi_z \cos(q_z a) \\
&= \begin{pmatrix} 2\alpha + 4\beta & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha + 4\beta & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha + 4\beta \end{pmatrix} - 2 \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} \cos(q_x a) - 2 \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} \cos(q_y a) - 2 \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \cos(q_z a)
\end{aligned} \tag{1.58}$$

$$\Rightarrow D_{\mu,\nu}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} 2\alpha + 4\beta - 2f_x & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha + 4\beta - 2f_y & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha + 4\beta - 2f_z \end{pmatrix}, \tag{1.59}$$

donde

$$\begin{cases} f_x = \alpha \cos(q_x a) + \beta \cos(q_y a) + \beta \cos(q_z a) \\ f_y = \beta \cos(q_x a) + \alpha \cos(q_y a) + \beta \cos(q_z a) \\ f_z = \beta \cos(q_x a) + \beta \cos(q_y a) + \alpha \cos(q_z a) \end{cases} \tag{1.60}$$

En la primera zona de Brillouin dada por $-\pi/a < q_\mu \leq \pi/a$ con $\mu = x, y, z$, las frecuencias tienen un ancho de banda,

$$0 \leq \omega_\mu^2 \leq \frac{4\alpha + 8\beta}{M}. \tag{1.61}$$

En general, para cada modo vibracional \mathbf{q} dado, los desplazamientos siempre pueden escribirse como una combinación lineal de un modo longitudinal y dos modos transversales con respecto a \mathbf{q} . Para el modo longitudinal, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$, las eigenfrecuencias de vibración armónica cuando \mathbf{q} se encuentra en las direcciones canónicas son

$$M\omega^2 = 2\alpha - 2\alpha \cos(qa), \tag{1.62}$$

donde M es la masa de los átomos en la red y q es la magnitud del vector de onda. Mientras que para los dos modos transversales $\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$ con \mathbf{q} a lo largo de las direcciones canónicas, las relaciones de dispersión están dada por

$$M\omega^2 = 2\beta - 2\beta \cos(qa). \tag{1.63}$$

En la Figura 1.1 se muestra la relación de dispersión fonónica $\omega(\mathbf{q})$ en la primera zona de Brillouin obtenida a partir de las ecuaciones (1.59) y (1.60) con $q_z = 0$ para una red cuadrada, es decir, en $-\pi < q_x a \leq \pi$ y $-\pi < q_y a \leq \pi$. Observe la existencia de dos superficies $\omega_L(\mathbf{q}) \geq \omega_T(\mathbf{q})$, donde $\omega_L(\mathbf{q})$ y $\omega_T(\mathbf{q})$ son respectivamente las frecuencias del modo longitudinal ($\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$) y transversal ($\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$). Estas superficies cruzan en las líneas $|q_x| = |q_y|$.

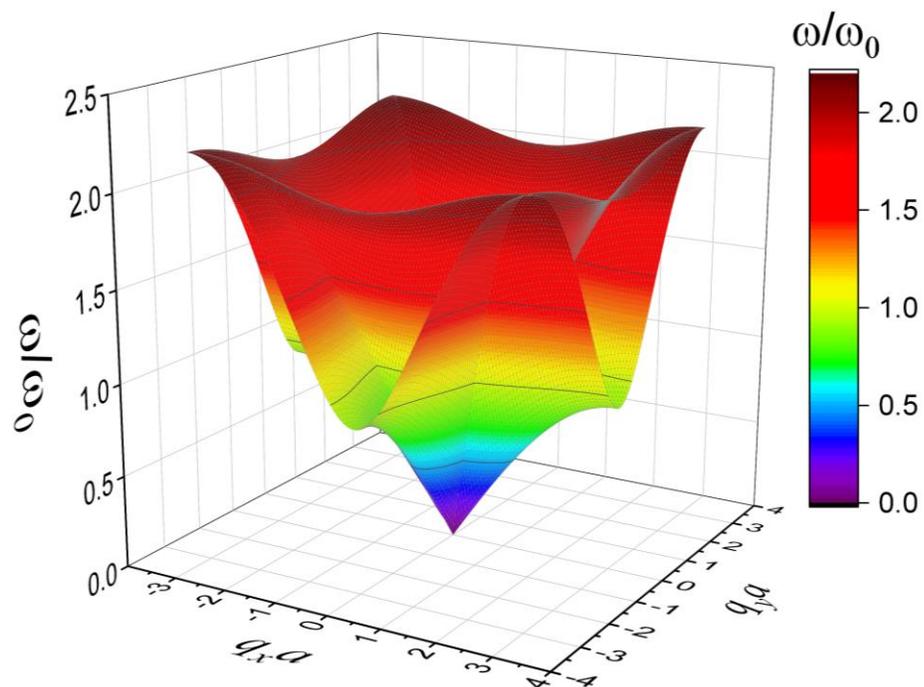


Figura 1.1. Relación de dispersión fonónica $\omega(\mathbf{q})$ para un red cuadrada, donde $-\pi < q_x a \leq \pi$, $-\pi < q_y a \leq \pi$ y $\omega_0 = \sqrt{\alpha/M}$.

Capítulo 2 Localización y Transporte

El concepto de localización originalmente propuesto por Phillips W. Anderson [Anderson,1958] es una propiedad fundamental de los estados en sistemas desordenados, cuya manifestación experimental más importante se refleja en la capacidad de transporte. En particular, usando la teoría de escalamiento se ha demostrado que en un potencial aleatorio todos los estados de partículas independientes son siempre localizados para $d \leq 2$ dimensiones [Abrahams,1979]. Para sólidos tridimensionales existe un valor crítico en la intensidad de desorden; cuando el desorden de un sistema rebasa dicho valor crítico todos sus estados son localizados y cuando el desorden está por debajo del valor crítico coexisten estados localizados y extendidos, donde los estados generalmente se localizan a partir de los bordes de la banda [Mott,1967]. Las partículas que ocupan estados exponencialmente localizados están restringidas a una región finita del espacio, en consecuencia, no contribuyen al transporte a temperatura cero. Cuando la temperatura es diferente de cero, el transporte es posible debido a la conducción por saltos entre estados localizados, la cual involucra una energía de activación y ha sido observada experimentalmente [Mott,1979].

2.1 Desorden estructural en sólidos

Para caracterizar los tipos de sistemas desordenados, se procede definiéndolos a partir de la desviación que presentan respecto del sistema ideal perfectamente ordenado. El grado más alto de orden espacial (aparte del vacío) se encuentra en un cristal periódico. Físicamente lo pensamos como un arreglo de un número macroscópico e idénticos átomos o moléculas, dispuestos uniformemente en renglones y planos regulares llenando todo el espacio disponible. Matemáticamente nos referimos a esto como una invariancia ante operaciones de traslación, mientras que la situación física en un punto dado en el espacio es reproducida exactamente en cualquier otro punto dentro de la red. A continuación, discutiremos en detalle dos tipos de desorden comúnmente presentes en materia condensada.

- **Desorden sustitucional**

Una de las formas más comunes de desorden en sólidos es el desorden sustitucional. Se genera debido al reemplazo de un átomo A que forma una estructura cristalina, denominada cristal huésped, por un átomo de otro elemento digamos B, sin casi ninguna perturbación de la red cristalina subyacente. Este fenómeno que ocurre para muchos tipos de elementos en metales, semiconductores y cristales iónicos, es de la mayor importancia en metalurgia y en otras ramas de la ciencia de materiales. Por ejemplo, los semiconductores de silicio tipo N y tipo P son comúnmente dopados por átomos de arsénico y boro respectivamente.

El átomo impuro puede no ser exactamente del mismo tamaño que el átomo al que reemplaza, de tal manera que la red en la vecindad de dicho átomo puede ser distorsionada. Dado que dicha distorsión es generalmente pequeña comparada con la distancia interatómica y afecta únicamente a la fase relativa de las ondas de vibración derivada de dicha posición para los átomos cercanos, en esta tesis nos interesan los desplazamientos de átomos con respecto a su posición de equilibrio e ignoraremos a primera aproximación esta distorsión estructural debido a la presencia de átomos de impureza, mientras

que los efectos principales de dicha impureza son tomados en cuenta a través de los parámetros de interacción y de su masa.

Un ejemplo de desorden substitucional en nanoestructuras puede hallarse en nanoalambres de ZnO para generar dispositivos nanométricos que mejoren su transporte eléctrico y disminuyan el fonónico debido a la presencia de interfaces. Concretamente podemos citar los nanoalambres de ZnO evaporados por metales como Fe, Ga e In así como su posterior recocido para su difusión hacia el interior del nanoalambre cuyo resultado se presenta en la Figura 2.1, donde se observan un arreglo desordenado de planos de átomos metálicos [Andrews,2011].

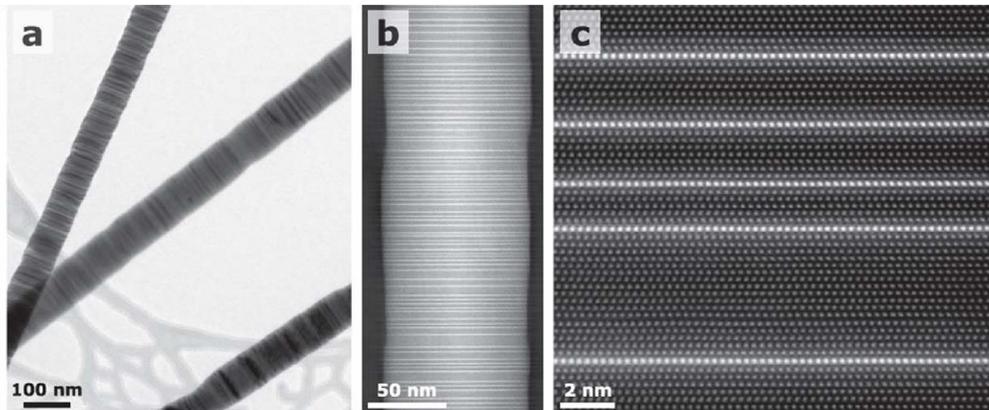


Figura 2.1. (a,b) Imágenes TEM de nanoalambres de ZnO+In a diferentes escalas. (c) Imagen de HRTEM del nanoalambre ZnO+In, donde se aprecian las capas monoatómicas de indio en forma aperiódica a lo largo del nanoalambre.

• Desorden topológico

En un sólido puede presentar diversos tipos de desorden topológico, tales como estructuras amorfas (vidrio o fluido denso), dislocaciones y fronteras de granos. En el primer tipo, las posiciones de los átomos son casi aleatorias y además dependen del tiempo como sucede en un líquido denso con un alto coeficiente de viscosidad. Otra clase de desorden topológico en un cristal son las dislocaciones, en la cual los átomos se desalinean. Las dislocaciones de borde Figura 2.2 se generan por la introducción de un plano extra. Por adelante de la dislocación los átomos tienden a juntarse, y atrás a separarse. Alrededor de ésta, la red tiene una distorsión, cuya magnitud tiende a disminuir con la distancia, en posiciones muy lejanas la red cristalina es prácticamente perfecta [Callister,2007]. En general, las fronteras de grano en un cristal periódico son formados por defectos estructurales.

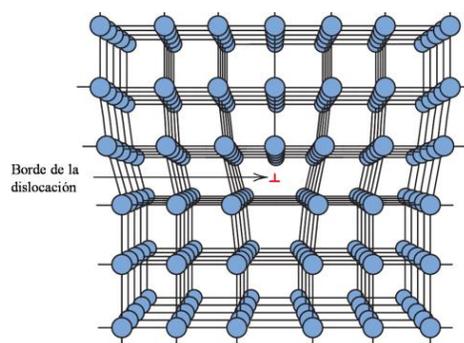


Figura 2.2. Representación esquemática de una dislocación de borde.

Otra clase de desorden topológico son los defectos planares, es decir, las fallas de apilamiento. Un ejemplo de dicho defecto se muestra en la Figura 2.3, donde se observa la existencia de un defecto estructural de tipo zigzag, en otras palabras, un segmento del nanoalambre sufrió un deslizamiento con respecto a la dirección cristalográfica del sólido. Parece que este tipo de defecto es bastante frecuente en nanoalambres delgados, ya que su presencia tiene costo energético pequeño.

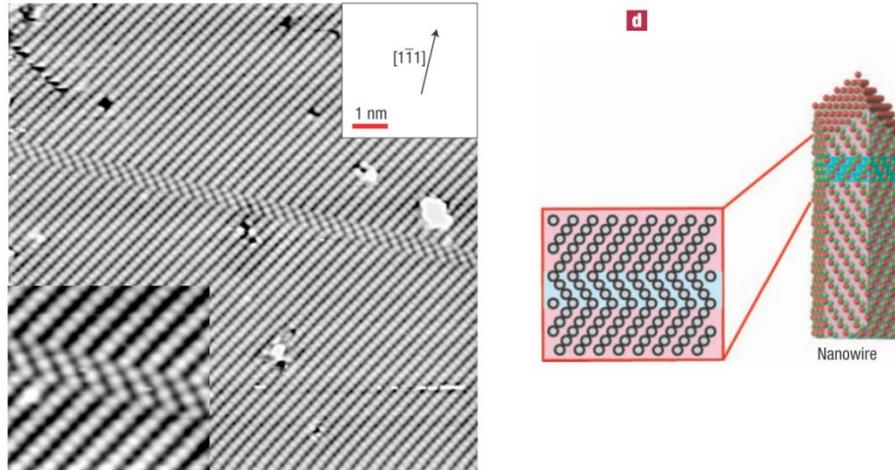


Figura 2.3. (Panel izquierdo) Imagen de la microscopia de tunelaje de barrido (STM) obtenido de un nanoalambre de GaAs. (Panel derecho) Representación esquemática de un defecto topológico planar [Mikkelsen,2004].

2.2 Teorías de transporte fonónico

La conducción térmica en sólidos tiene dos contribuciones principales, una debida a los electrones y la otra a los fonones. Para materiales metálicos la conducción eléctrica y térmica por electrones están directamente relacionadas a través de la ley empírica de Wiedemann-Franz [Ashcroft,1976], la cual establece que el cociente entre la conductividad térmica por electrones (κ_{el}) y la eléctrica (σ) es directamente proporcional a la temperatura y el factor de proporcionalidad es una constante universal independiente del material, es decir,

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad (2.1)$$

Para materiales aislantes y semiconductores, la conductividad térmica a bajas temperaturas se debe principalmente a los fonones. En general, el transporte térmico de un material dieléctrico está determinado por diferentes factores: (1) Las imperfecciones de la red o las impurezas que actúan como centros de dispersión para los fonones; (2) los bordes del material que eventualmente dispersaran fonones haciendo la conductividad finita y (3) las interacciones anarmónicas que provocan la transición de un estado propio armónico a otro llevado consigo la creación, destrucción y dispersión de fonones, es decir, el número de ocupación de fonones no se conserva con el tiempo [Salazar,2007]. Esta última contribuye significativamente en el régimen de altas temperaturas en comparación con la temperatura de Debye del sistema [Ashcroft,1976]. La presencia de los términos cúbico y/o cuártico en el potencial de interacción interatómica dan lugar a procesos que involucran tres y/o cuatro operadores de creación o aniquilación de fonones, respectivamente. Cabe mencionar que dentro de la aproximación armónica la conductividad térmica en un cristal perfecto es balística [Callaway,1974].

En general, la densidad de corriente térmica (\mathbf{S}) definida como el flujo de calor por unidad de tiempo y por unidad de área perpendicular al flujo es proporcional al gradiente de temperatura (∇T) cuando éste es pequeño. La constante de proporcionalidad se denomina la conductividad térmica (κ), es decir,

$$\mathbf{S} = -\kappa \nabla T, \quad (2.2)$$

donde $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ tiene contribuciones tanto del transporte electrónico como del fonónico. Existen diversas maneras de abordar el problema de transporte fonónico, por ejemplo, (1) la ecuación de Boltzmann (una ecuación integro diferencial) que permite determinar la función de distribución fuera de equilibrio y a partir de la cual se calcula la conductividad [Ashcroft,1976]; (2) la formulación de Landauer que relaciona el transporte con la probabilidad de transmisión de las partículas y (3) la fórmula de Kubo que se basa en la regla de oro de Fermi y se encuentra dentro de la aproximación de respuesta lineal [Bruus,2004]. A continuación, discutiremos el formalismo de Landauer con detalle partiendo del método de matriz de transferencia.

• Matrices de transferencia

El coeficiente de transmisión es la probabilidad de que una onda monocromática pasé a través de un conjunto de átomos y la transmitancia se define como el cuadrado del coeficiente de transmisión. Ésta se relaciona con el grado de localización del sistema, es decir, la transmitancia es uno si el estado es extendido, mientras que si es localizado ésta tiende a cero.

Una manera de calcular la transmitancia de una cadena de átomos es a través del formalismo de la matriz de transferencia, la cual conecta las componentes de desplazamientos a lo largo de todos los átomos en la cadena por medio de una fórmula multiplicativa. Dicho formalismo permite estudiar los efectos del desorden estructural ya que el método de matriz de transferencia está formulado en espacio real.

Dentro del modelo de amarre fuerte a primeros vecinos, la matriz dinámica de una cadena de átomos es una matriz tridiagonal y por lo tanto se le puede asociar matrices de transferencia 2×2 . El cálculo de transmitancia requiere que el sistema esté conectado a dos reservorios en sus extremos a través de saturadores constituidos por redes periódicas semi infinitas. Consideremos una cadena lineal de N átomos, entonces la matriz dinámica incluyendo los saturadores periódicos, está dada por

$$\tilde{\Phi} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \phi_0 & \frac{-\alpha_0}{\sqrt{M_0 M_1}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \ddots & \frac{-\alpha_0}{\sqrt{M_0 M_1}} & \phi_1 & \frac{-\alpha_1}{\sqrt{M_1 M_2}} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & \frac{-\alpha_1}{\sqrt{M_1 M_2}} & \ddots & \ddots & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \frac{-\alpha_{N-1}}{\sqrt{M_{N-1} M_N}} & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & \frac{-\alpha_{N-1}}{\sqrt{M_{N-1} M_N}} & \phi_N & \frac{-\alpha_N}{\sqrt{M_N M_{N+1}}} & \ddots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-\alpha_N}{\sqrt{M_N M_{N+1}}} & \phi_{N+1} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

donde los átomos $j=1, \dots, N$ corresponden al sistema y $j=0, -1, -2, \dots$ al reservorio izquierdo mientras que $j=0, 1, 2, \dots$ corresponden al reservorio derecho. Sea $\tilde{\mathbf{u}} = (\tilde{u}_j)$ un eigenestado del sistema con eigenfrecuencia ω^2 , $\tilde{\Phi} \tilde{\mathbf{u}} = \omega^2 \tilde{\mathbf{u}}$, entonces para cualquier sitio j del sistema se obtiene

$$\omega^2 \tilde{u}_j = -\frac{\alpha_{j-1}}{\sqrt{M_{j-1}M_j}} \tilde{u}_{j-1} + \tilde{\phi}_j \tilde{u}_j - \frac{\alpha_j}{\sqrt{M_j M_{j+1}}} \tilde{u}_{j+1} \quad (2.4)$$

y despejando \tilde{u}_{j+1} tenemos que

$$\tilde{u}_{j+1} = \frac{\sqrt{M_j M_{j+1}}}{\alpha_j} (\tilde{\phi}_j - \omega^2) \tilde{u}_j - \frac{\alpha_{j-1}}{\alpha_j} \sqrt{\frac{M_{j+1}}{M_{j-1}}} \tilde{u}_{j-1}. \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) se puede escribir en representación matricial de la forma siguiente

$$\mathbf{U}_{j+1} = \mathbf{T}_j \mathbf{U}_j, \quad (2.6)$$

siendo el vector de amplitud

$$\mathbf{U}_j \equiv \begin{pmatrix} \tilde{u}_j \\ \tilde{u}_{j-1} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

y la matriz de transferencia

$$\mathbf{T}_j \equiv \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{M_j M_{j+1}}}{\alpha_j} (\tilde{\phi}_j - \omega^2) & -\frac{\alpha_{j-1}}{\alpha_j} \sqrt{\frac{M_{j+1}}{M_{j-1}}} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

A partir de (2.6) se puede demostrar, por inducción matemática, que la correlación entre los átomos extremos del sistema está dada por

$$\mathbf{U}_{N+1} = \mathbf{T}_N \mathbf{T}_{N-1} \dots \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 \mathbf{U}_1 = \mathbf{T} \mathbf{U}_1, \quad (2.9)$$

donde

$$\mathbf{T} \equiv \prod_{j=1}^N \mathbf{T}_j = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Por otro lado, el determinante de la j -ésima matriz de transferencia (2.8) es

$$\det(\mathbf{T}_j) = \frac{\alpha_{j-1}}{\alpha_j} \sqrt{\frac{M_{j+1}}{M_{j-1}}}, \quad (2.11)$$

como el determinante de matrices es el producto de los determinantes entonces el determinante del producto de matrices de transferencia \mathbf{T} es

$$\det(\mathbf{T}) = c_{11}c_{22} - c_{21}c_{12} = \prod_{j=1}^N \frac{\alpha_{j-1}}{\alpha_j} \sqrt{\frac{M_{j+1}}{M_{j-1}}} = \frac{\alpha_0}{\alpha_N} \sqrt{\frac{M_{N+1}M_N}{M_1M_0}}. \quad (2.12)$$

Si las masas de los átomos en los reservorios periódicos son iguales ($M_0 = M_{N+1}$), las masas en los átomos extremos del sistema son las mismas ($M_1 = M_N$) y las constantes de fuerza que conectan el sistema con los reservorios también son iguales ($\alpha_0 = \alpha_N$), se tiene

$$\det(\mathbf{T}) = 1. \quad (2.13)$$

Por otra parte, la solución general de los desplazamientos en los saturadores y en las fronteras del sistema es

$$u_n(q) = \begin{cases} A e^{i q n a} + B e^{-i q n a}, & \text{si } n \leq 1 \\ C e^{i q n a} + D e^{-i q n a}, & \text{si } n \geq N \end{cases}, \quad (2.14)$$

donde a es la distancia interatómica. Si el fonón incide por el lado izquierdo numerado por los átomos cero y uno, tenemos que $q > 0$, $A = 1$, $B = r$, $C = t$ y $D = 0$, donde r y t son respectivamente los coeficientes de reflexión y transmisión que satisfacen la relación. Si sustituimos la solución (2.14) en la ecuación (2.9), se obtiene

$$\begin{pmatrix} t e^{i q (N+1)a} \\ t e^{i q N a} \end{pmatrix} = \mathbf{U}_{N+1} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} \\ c_{2,1} & c_{2,2} \end{pmatrix} \mathbf{U}_1 = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} \\ c_{2,1} & c_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i q a} + r e^{-i q a} \\ 1 + r \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

donde \mathbf{U}_1 y \mathbf{U}_{N+1} se pueden reescribir de la siguiente forma

$$\mathbf{U}_1 = \begin{pmatrix} e^{i q a} + r e^{-i q a} \\ 1 + r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i q a} & e^{-i q a} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{U}_{N+1} = \begin{pmatrix} t e^{i q (N+1)a} \\ t e^{i q N a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i q a} & e^{-i q a} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t e^{i q N a} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

La inversa de la matriz en (2.16) puede reescribirse como

$$\begin{pmatrix} e^{i q a} & e^{-i q a} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{2i \sin(qa)} \begin{pmatrix} 1 & -e^{-i q a} \\ -1 & e^{i q a} \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Por lo que sustituyendo (2.16) en (2.15) y multiplicando ambos lados por (2.17) se obtiene

$$\begin{pmatrix} t e^{i q N a} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{c}_{1,1} & \tilde{c}_{1,2} \\ \tilde{c}_{2,1} & \tilde{c}_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

donde

$$\begin{cases} \tilde{c}_{1,1} = [c_{1,2} - c_{2,1} + c_{1,1} e^{i q a} - c_{2,2} e^{-i q a}] / 2i \sin(qa) \\ \tilde{c}_{1,2} = [(c_{1,1} - c_{2,2}) e^{-i q a} - c_{2,1} e^{-2i q a} + c_{1,2}] / 2i \sin(qa) \\ \tilde{c}_{2,1} = [(c_{2,2} - c_{1,1}) e^{i q a} + c_{2,1} e^{2i q a} - c_{1,2}] / 2i \sin(qa) \\ \tilde{c}_{2,2} = [c_{2,1} - c_{1,2} + c_{2,2} e^{i q a} - c_{1,1} e^{-i q a}] / 2i \sin(qa) \end{cases}. \quad (2.19)$$

Resolviendo las ecuaciones (2.18) para t y r , se obtiene que

$$r = -\frac{\tilde{c}_{2,1}}{\tilde{c}_{2,2}} = -\frac{(c_{2,2} - c_{1,1}) e^{i q a} + c_{2,1} e^{2i q a} - c_{1,2}}{c_{2,1} - c_{1,2} + c_{2,2} e^{i q a} - c_{1,1} e^{-i q a}} \quad (2.20)$$

y

$$t = (\tilde{c}_{1,1} + r \tilde{c}_{1,2}) e^{-iqNa} = \frac{2i \sin(qa) e^{-iqNa} [\det(\mathbf{T})]^2}{c_{1,2} + c_{1,1} e^{-iqa} - (c_{2,1} + c_{2,2}) e^{iqa}}. \quad (2.21)$$

De (2.20) y (2.21) se obtienen la transmitancia

$$|t|^2 = \frac{4 \sin^2(qa) [\det(\mathbf{T})]^2}{[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2}) \cos(qa)]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 \sin^2(qa)} \quad (2.22)$$

y la reflectancia

$$|r|^2 = \frac{[c_{1,1} - c_{2,2} + (c_{1,2} - c_{2,1}) \cos(qa)]^2 + (c_{1,2} + c_{2,1})^2 \sin^2(qa)}{[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2}) \cos(qa)]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 \sin^2(qa)}. \quad (2.23)$$

Sumando el numerador de (2.22) al numerador de (2.23) y restando el denominador de (2.23) se obtiene

$$\begin{aligned} & 4 \sin^2(qa) [\det(\mathbf{T})]^2 + [c_{1,1} - c_{2,2} + (c_{1,2} - c_{2,1}) \cos(qa)]^2 + (c_{1,2} + c_{2,1})^2 \sin^2(qa) \\ & - [c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2}) \cos(qa)]^2 - (c_{1,1} + c_{2,2})^2 \sin^2(qa) = 4 \det(\mathbf{T}) [1 - \det(\mathbf{T})] \sin(qa), \end{aligned} \quad (2.24)$$

por (2.13) se tiene que (2.24) es igual a cero y entonces

$$|t|^2 + |r|^2 = 1 \quad (2.25)$$

Dado que la relación de dispersión $\omega(q)$ para el modo longitudinal de las excitaciones fonónicas en los saturadores periódicos es

$$\omega^2 = \frac{2\alpha_{sat}}{M_{sat}} [1 - \cos(qa)], \quad (2.26)$$

donde M_{sat} y α_{sat} son respectivamente la masa de los átomos y la constante de fuerza central en los saturadores periódicos, al sustituir (2.26) y (2.13) en (2.22) y (2.23) se obtienen la transmitancia

$$\mathbf{T} \equiv |t|^2 = \frac{(M_{sat} \omega^2 / \alpha_{sat}^2) (4\alpha_{sat} - M_{sat} \omega^2)}{[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2}) [(1 - M_{sat} \omega^2) / 2\alpha_{sat}]]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 (M_{sat} \omega^2 / 4\alpha_{sat}^2) (4\alpha_{sat} - M_{sat} \omega^2)} \quad (2.27)$$

y la reflectancia

$$\mathbf{R} \equiv |r|^2 = \frac{[c_{1,1} - c_{2,2} + (c_{1,2} - c_{2,1}) [(1 - M_{sat} \omega^2) / 2\alpha_{sat}]]^2 + (c_{1,2} + c_{2,1})^2 (M_{sat} \omega^2 / 4\alpha_{sat}^2) (4\alpha_{sat} - M_{sat} \omega^2)}{[c_{1,2} - c_{2,1} + (c_{1,1} - c_{2,2}) [(1 - M_{sat} \omega^2) / 2\alpha_{sat}]]^2 + (c_{1,1} + c_{2,2})^2 (M_{sat} \omega^2 / 4\alpha_{sat}^2) (4\alpha_{sat} - M_{sat} \omega^2)}. \quad (2.28)$$

Observemos que la transmitancia (2.27) depende de la masa y constante de fuerza de los saturadores periódicos así como de los elementos de la matriz de transferencia global.

- **Formalismo de Landauer**

La fórmula de Landauer relaciona la conducción de partículas con la probabilidad de transmisión de éstas, suponiendo que el número de partículas se conserva. Consideremos un sistema unidimensional conectado a dos reservorios L y R con temperaturas T_L y T_R , respectivamente. El flujo o corriente de calor que atraviesa el sistema puede calcularse mediante la fórmula de Landauer dada por [Rego,1998]

$$I = \frac{1}{2\pi} \sum_s \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq \hbar \omega_s(q) v_s(\omega) [n_R(\omega_s, T_R) - n_L(\omega_s, T_L)] \mathbf{T}_s(\omega), \quad (2.29)$$

donde ω y $v_s(\omega) = d\omega_s/dq$ son respectivamente la frecuencia y la velocidad de grupo del modo s que podría ser longitudinal o transversal, mientras que $n_L(\omega, T_L)$ es la función de distribución fonónica que indica el número de fonones con frecuencia ω en el reservorio L a temperatura T_L . La ecuación (2.29) puede reescribirse como

$$I = \frac{1}{2\pi} \sum_s \int_0^\infty d\omega \hbar \omega [n_R(\omega, T_R) - n_L(\omega, T_L)] \mathbf{T}_s(\omega). \quad (2.30)$$

Por otro lado, la conductancia térmica del reservorio L al reservorio R es

$$\mathbf{K} \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{I}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{I}{T_R - T_L} \quad (2.31)$$

y sustituyendo (2.30) en (2.31) se obtiene

$$\mathbf{K} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \hbar \omega \frac{\partial n(\omega, T)}{\partial T} \mathbf{T}_s(\omega), \quad (2.32)$$

donde $n(\omega, T)$ es la función de distribución de Bose-Einstein. La ecuación (2.32) será el punto de partida para el cálculo de transporte fonónico en nanoestructuras.

2.3 Grado de localización

Dado que la localización es una característica de la función de onda de diversas excitaciones elementales en sólidos, es necesario cuantificar el grado de localización para cada modo normal de vibración. A continuación, introduciremos dos cantidades físicas que caracterizan el grado de localización.

- **Razón de participación inversa**

Una manera de distinguir entre los estados localizados y los estados extendidos es a través del segundo momento de la densidad de probabilidad [Kramer,1993], es decir, la razón de participación inversa (*IPR*) fonónica del modo s definida como

$$IPR^s(\omega) = \sum_j |u_j^s(\omega)|^4 / \left(\sum_j |u_j^s(\omega)|^2 \right)^2, \quad (2.33)$$

mientras que la razón de participación (*PR*) definida como la inversa de *IPR* nos indica el número de átomos que contribuyen al modo normal de vibración. Si el eigenvector de desplazamientos $\mathbf{u} = [u_j^s(\omega)]$ está completamente extendido implica que todos los átomos tienen la misma amplitud de vibración

dada por $u_j^s(\omega) = cte$ para un sólido de N átomos y por lo tanto $PR = N$. En otras palabras, este modo normal de vibración es un estado fonónico extendido donde la amplitud de oscilación es la misma en los N átomos de la red. Por el contrario, si el eigenvector \mathbf{u} está localizado en un solo átomo de la red, es decir, si únicamente un átomo tiene amplitud de vibración y todos los demás tienen desplazamiento igual a cero en este modo normal de vibración, entonces se tiene $PR = 1$.

- **IPR generalizada y dimensionalidad fraccionaria**

Se puede definir la razón de participación inversa generalizada de orden n como

$$IPR_n^s(\omega) = \sum_j |u_j^s(\omega)|^{2n} / \left(\sum_j |u_j^s(\omega)|^2 \right)^n, \quad (2.34)$$

donde n es un número entero mayor que 1. Así mismo, se puede introducir la dimensionalidad fraccionaria correspondiente D_n a partir del IPR_n a través de la teoría de escalamiento [Chakrabarti,2019]

$$IPR_n \propto N^{-(n-1)D_n}. \quad (2.35)$$

Si el estado está localizado su amplitud de vibración en un solo átomo se tiene que para cualquier $n > 1$ $IPR_n = 1$ entonces $D_n = 0$, mientras que si el estado es totalmente extendido se tiene $IPR_n = 1/N^{n-1}$ por lo que la dimensionalidad del modo normal de vibración es $D_n = 1$.

- **Coficiente de Lyapunov**

En el contexto del formalismo de matrices de transferencia \mathbf{T}_j definida en (2.8) se define el número γ_N como

$$\gamma_N = \frac{\ln \|\mathbf{T}(N)\|}{N}, \quad (2.36)$$

donde $\|\mathbf{T}(N)\| = \sqrt{|c_{1,1}|^2 + |c_{1,2}|^2 + |c_{2,1}|^2 + |c_{2,2}|^2}$ es la norma matricial de Frobenius y $c_{i,j}$ son los elementos de $\mathbf{T}(N)$ definida como el producto de las primeras N matrices de transferencia (2.9). Se puede probar que el limite cuando $N \rightarrow \infty$ de (2.36) existe y se denomina coeficiente de Lyapunov (γ) definido como

$$\gamma = \lim_{N \rightarrow \infty} \gamma_N, \quad (2.37)$$

este número se relaciona con la longitud de localización (ξ_0) dada por

$$\xi_0 \sim |\gamma|^{-1}. \quad (2.38)$$

En resumen, hemos revisado en este capítulo los conceptos de localización y transporte fonónico en sólidos, así como su cuantificación para sistemas periódicos y aperiódicos.

Capítulo 3 Modos Vibracionales en Nanoestructuras

En este capítulo estudiaremos la localización y transporte de fonones en nanohilos y nanoalambres con impurezas de masa atómica diferente y defectos estructurales con variación en la constante de enlace interatómico. Estas nanoestructuras se conectan en sus extremos a dos saturadores semi infinitos y son abordados mediante la razón de participación inversa para el caso de la localización mientras que el transporte se analiza usando la fórmula de Landauer a través de la transmitancia fonónica.

3.1 Cadenas de átomos con una impureza central

Cuantificaremos los efectos de una impureza con diferentes masas en el transporte y localización de fonones en una cadena periódica unidimensional calculando la transmitancia (2.27) y la razón de participación inversa (2.33). Para este problema de sitios, consideremos una cadena periódica de 10001 átomos idénticos con masa M y constante de fuerza α con saturadores semi infinitos de mismos átomos. El átomo central de dicha cadena puede ser reemplazado por una impureza de masa M_{imp} . En la Figura 3.1 se muestra la transmitancia (T) definida en la ecuación (2.27) para el modo longitudinal obtenida de dicha cadena con y sin impureza central.

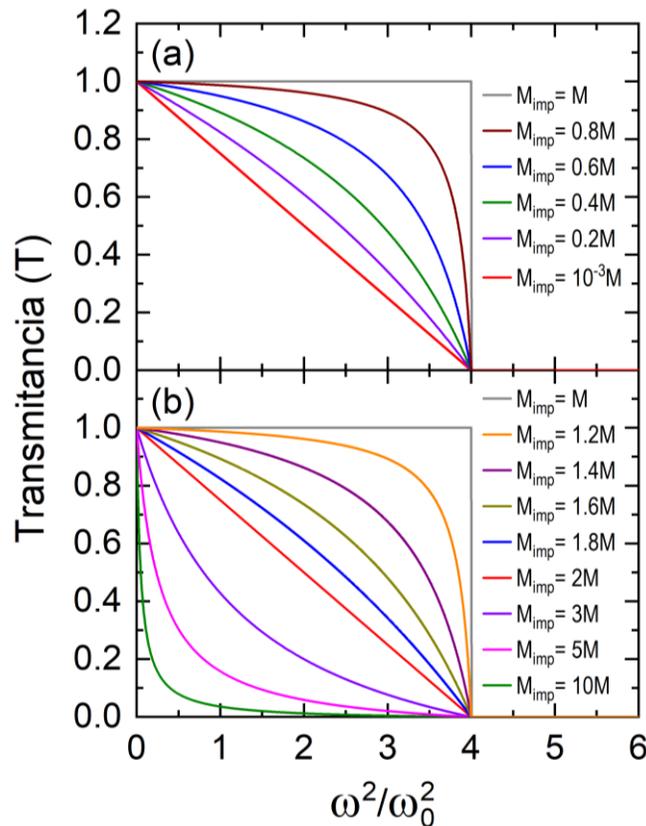


Figura 3.1. Transmitancia fonónica (T) como función de la frecuencia (ω) para una cadena de 10001 átomos de masa M y constante de fuerza α -conectados a dos reservorios semi infinitos en sus extremos- con una impureza central de masa (a) $M_{imp} \leq M$ y (b) $M_{imp} \geq M$, donde $\omega_0^2 = \alpha/M$

Nótese en la Figura 3.1 que la transmitancia es uno para la cadena periódica sin impurezas en el intervalo $\omega^2 \leq 4\omega_0^2$ siendo $\omega_0^2 = \alpha/M$, lo cual corresponde a un transporte balístico donde la excitación fonónica a traviesa el sistema sin sufrir colisiones. Así mismo, al introducir la impureza se observa una disminución importante de la transmitancia del sistema, donde esta disminución aumenta para frecuencias mayores. Este hecho puede entenderse a partir de que los modos fonónicos a bajas frecuencias poseen una longitud de onda larga que siente poco la presencia de impurezas locales, mientras que los modos con longitud de onda corta son dispersados fuertemente por dichas impurezas. Las curvas de transmitancia de la Figura 3.1 puede determinarse en forma analítica dada por

$$T(\omega^2) = \frac{4\omega_0^2 - \omega^2}{4\omega_0^2 - 2\omega^2 m_{imp} + \omega^2 m_{imp}^2} \quad (3.1)$$

para $\omega^2 \leq 4\omega_0^2$, siendo $m_{imp} = M_{imp}/M$.

Con respecto a la localización de los modos fonónicos en presencia de una impureza central analizada en la Figura 3.1, hemos calculado la razón de participación (PR) a partir de la ecuación (2.33) que cuantifica números de átomos que participan en cada modo normal de vibración, cuyos resultados se presentan en la Figura 3.2.

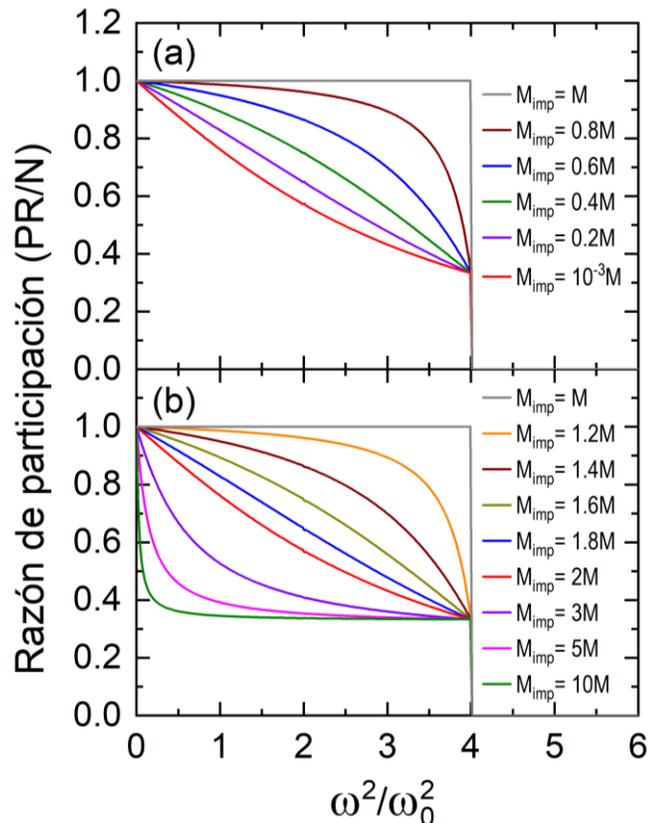


Figura 3.2. Razón de participación (PR) versus la frecuencia (ω) para la misma cadena de la Figura 3.1.

Observe que de forma análoga a la transmitancia de la Figura 3.1, la razón de participación (PR) es uno en el intervalo $\omega^2 \leq 4\omega_0^2$ para cadena periódica sin impureza, debido a que todos los modos son extendidos habiendo la misma amplitud de vibración para todos los átomos de la cadena. Así también,

observamos que conforme la frecuencia aumenta el número de átomos que contribuyen a los modos vibracionales disminuye, es decir, modos fonónicos más localizados, en consistencia con lo observado en la transmitancia (Figura 3.1). Por el contrario, cuando las frecuencias son pequeñas la longitud de onda es muy larga y la impureza pasa desapercibida, tal que los átomos contribuyen de forma extendida a los desplazamientos.

A continuación, trataremos de reproducir analíticamente el valor límite de PR de aproximadamente 0.33 observado en la Figura 3.2, cuando $\omega^2 \rightarrow 4\omega_0^2$ y $M_{imp} \gg M$. En particular, analizaremos en detalle para el caso de $\omega^2 = 3\omega_0^2$, $M_{imp} = 10M$ y $N = 10001$ átomos. En términos de los desplazamientos u_j que obedece la ecuación de movimiento (1.9), las matrices de transferencia son

$$\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

para todos los átomos, excepto por el átomo de impureza ubicada en la posición 5001 cuya matriz de transferencia es

$$\begin{pmatrix} -28 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Para una impureza ubicada en el centro de la cadena, las razones de participación correspondientes al caso transitorio y al estacionario tienen el mismo valor, donde en el primer caso se omite la consideración de la onda reflejada. Por simplicidad, estudiaremos el caso transitorio con la onda incidente

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ u_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i2\pi/3} \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

entonces se tienen $u_{5000} = -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}$ y $u_{5001} = 1$, los cuales conducen a

$$\begin{pmatrix} u_{5002} \\ u_{5001} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -28 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{55}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

De esta forma, se tienen $u_{5003} = \frac{53}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}$, $u_{5004} = 1$, $u_{5005} = -\frac{55}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$, $u_{5006} = \frac{53}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}$, $u_{5007} = 1$, \dots , $u_{9999} = 1$, $u_{10000} = -\frac{55}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$ y $u_{10001} = \frac{53}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}$. Por lo que tenemos un comportamiento oscilatorio en el desplazamiento local de los átomos con un período de $3a$ después de la impureza. Esto conduce a una razón de participación dada por

$$\frac{PR}{N} = \frac{\left(\sum_{j=1}^{10001} |u_j|^2 \right)^2}{10001 \times \sum_{j=1}^{10001} |u_j|^4} = \frac{(757 \times 1667 + 703 \times 1667 + 1 \times 6667)^2}{10001 \times (757^2 \times 1667 + 703^2 \times 1667 + 1 \times 6667)} \approx 0.3347. \quad (3.6)$$

En general, la presencia de una impureza en una cadena periódica puede inducir un estado exponencialmente localizado fuera de la banda del sistema periódico. Este estado no participa en el transporte fonónico cuando la longitud del sistema tiende a infinito. Para nuestro caso de una cadena de

10001 átomos con condición a la frontera libre (sin saturadores) y una impureza de $M_{imp} = 0.8M$ ubicada en su centro, la densidad de estados fonónica (DOS) definida como

$$DOS(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left(\text{Tr} \frac{1}{(\omega^2 + i\eta)\mathbf{I} - \tilde{\Phi}} \right) \quad (3.7)$$

tiene su expresión local ($LDOS$) en el átomo j dada por

$$LDOS_j(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left(\sum_s \frac{\langle j | \tilde{u}_s \rangle \langle \tilde{u}_s | j \rangle}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\eta} \right) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left(\sum_s \frac{|\tilde{u}_j^s|^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\eta} \right). \quad (3.8)$$

La Figura 3.3 muestra la densidad de estados local ($LDOS$) del átomo impuro central (línea roja) con $j = 5001$ en comparación con $LDOS$ de la misma cadena sin impureza (línea gris), en la cuales una parte imaginaria de $\eta = 0.001\omega_0^2$ fue incluida.

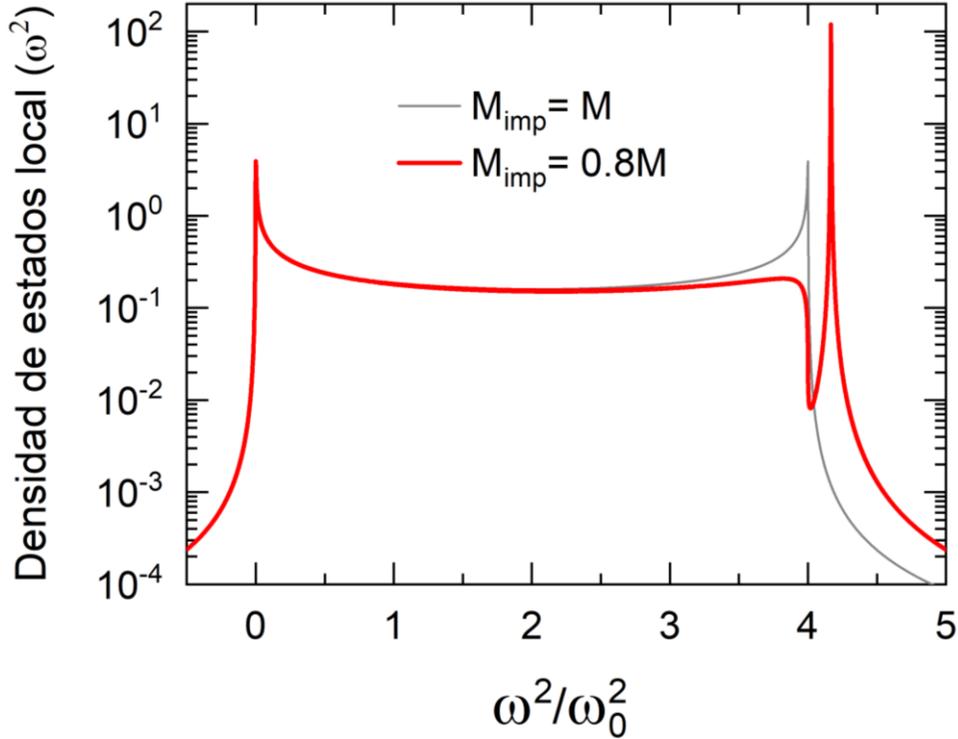


Figura 3.3. Densidad de estados fonónica local de la impureza central $j = 5001$ en una cadena periódica de 10001 átomos con una parte imaginaria de $\eta = 0.001\omega_0^2$.

Observe en la Figura 3.3 la presencia de un pico alrededor de $\omega^2 = 4.2\omega_0^2$, el cual se debe a la impureza con $M_{imp} = 0.8M$ cuyo amplitud decae exponencialmente en la densidad de estados local de sus vecinos, por lo que no contribuye al transporte fonónico del sistema cuando la longitud de la cadena tiende a infinito. Este pico de impureza se aleja de la banda al disminuir la masa de la impureza y para masas de impureza mayores que la de la cadena dicho pico se encuentra dentro de la banda fonónica. A pesar de su ausencia explícita en el espectro de transmitancia, sus efectos pueden notarse a través de la variación de transmitancia en los modos de alta frecuencia vibracional.

3.2 Cadenas de átomos con un defecto estructural

Ahora estudiaremos las modificaciones en la localización y transporte fonónico en una cadena causado por un defecto estructural caracterizado por la constante de fuerza α_d . Este problema se conoce en la literatura como el fuera de diagonal. Para este estudio consideraremos una cadena periódica de 10000 átomos idénticos con masa M y constante de fuerza α cuyos extremos se conectan con saturadores semi infinitos de mismos átomos y constantes de fuerza. El defecto estructural se introduce en el enlace central, es decir, la constante de fuerza entre el átomo 5000 y el 5001 es α_d . En la Figura 3.4 se muestra la transmitancia (T) de los modos longitudinales como una función de la frecuencia (ω) para (a) $\alpha_d \geq \alpha$ y (b) $\alpha_d \leq \alpha$.

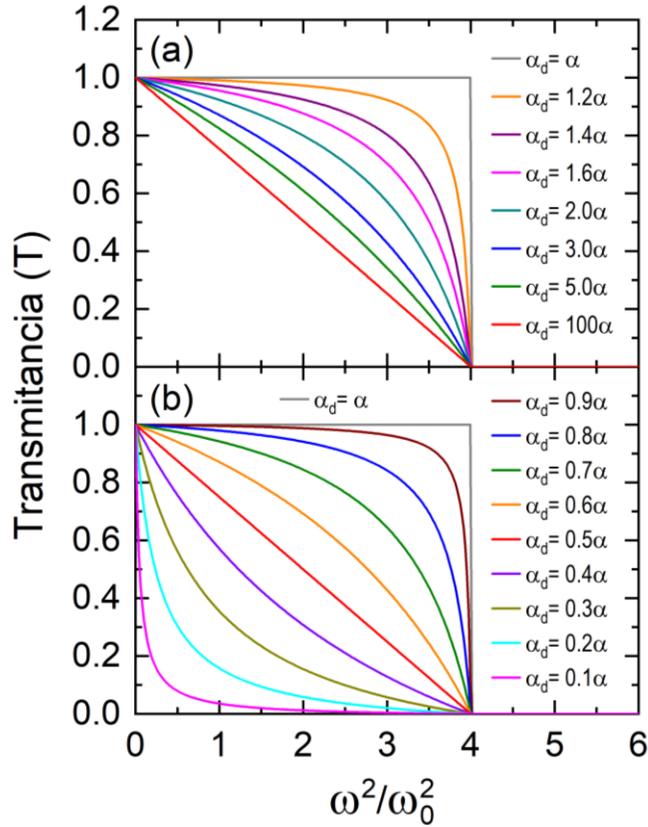


Figura 3.4. Transmitancia fonónica (T) como función de la frecuencia (ω) para una cadena de 10000 átomos de masa M y constante de fuerza α - conectados a dos reservorios semi infinitos en sus extremos- con una impureza central de enlace (a) $\alpha_d \geq \alpha$ y (b) $\alpha_d \leq \alpha$, donde $\omega_0^2 = \alpha/M$.

Nótese la similitud entre las Figuras 3.1 y 3.4, donde el comportamiento $M_{imp} \rightarrow 0$ se asemeja a $\alpha_d \rightarrow \infty$ y viceversa. Para el caso límite de $\alpha_d = 0$ se tiene dos cadenas desconectadas, por lo que la transmitancia del sistema completo es cero. La Figura 3.5 muestra la razón de participación (PR) versus la frecuencia (ω) para misma cadena de la Figura 3.4 con un defecto estructural central caracterizado por la constante de fuerza α_d . Una vez más, se observa una clara similitud entre las Figuras 3.2 y 3.5 con la misma correspondencia entre los casos límites.

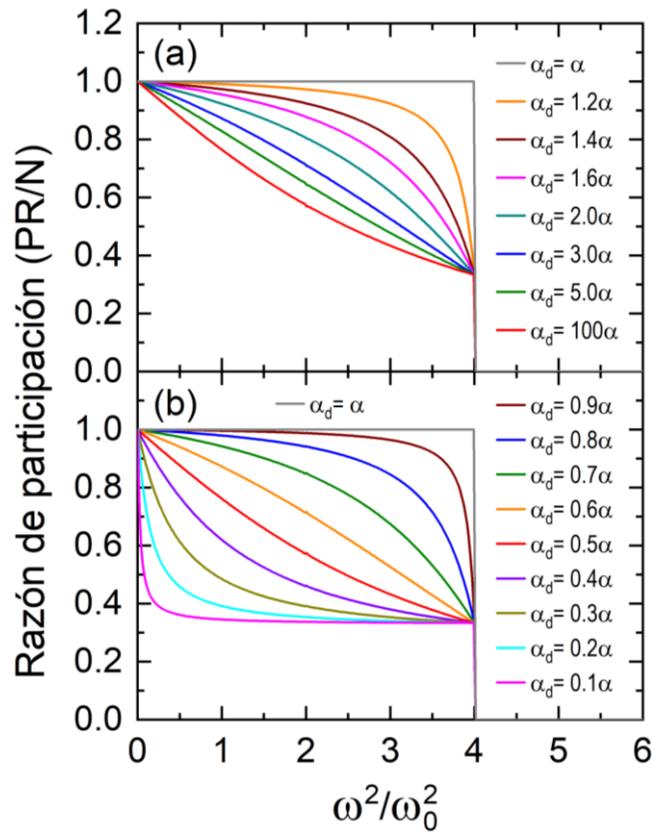


Figura 3.5. Razón de participación (PR) contra la frecuencia (ω) para la misma cadena de la Figura 3.4.

3.3 Nanoalambres con un defecto planar

A continuación, se extiende el estudio de los modos normales de vibración longitudinal a nanoalambres cúbicamente estructurado con una sección transversal finita de $N_x \times N_y$ átomos, como se muestra en la Figura 3.6 para el caso de $N_x = N_y = 3$ y un defecto estructural planar caracterizado por una constante de fuerza α_d .

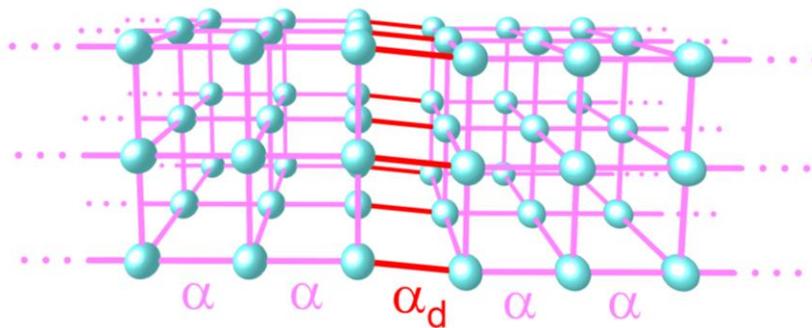


Figura 3.6. Nanoalambre de masas idénticas y constantes de fuerza central α y no central β con una sección transversal de 3×3 átomos y un defecto planar en la mitad del alambre caracterizado por una constante de fuerza central α_d para los modos longitudinales.

La matriz dinámica (Φ) del nanoalambre dentro del modelo de Born puede escribirse como

$$\Phi = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \phi_1 & \tau_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \tau_1 & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \tau_{N-1} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \tau_{N-1} & \phi_N & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

donde ϕ_j y τ_j son respectivamente las submatrices que describen las interacciones dentro del j -ésimo disco y entre discos j y $j+1$. Para el caso de modos longitudinales en un nanowire con sección transversal de 2×2 átomos, dichas submatrices pueden escribirse como

$$\phi_j = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta}{M_j} & \frac{-\beta}{M_j} & 0 & \frac{-\beta}{M_j} \\ \frac{-\beta}{M_j} & \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta}{M_j} & \frac{-\beta}{M_j} & 0 \\ 0 & \frac{-\beta}{M_j} & \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta}{M_j} & \frac{-\beta}{M_j} \\ \frac{-\beta}{M_j} & 0 & \frac{-\beta}{M_j} & \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta}{M_j} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \tau_j = \begin{pmatrix} \frac{-\alpha_j}{\sqrt{M_j M_{j+1}}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\alpha_j}{\sqrt{M_j M_{j+1}}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\alpha_j}{\sqrt{M_j M_{j+1}}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\alpha_j}{\sqrt{M_j M_{j+1}}} \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

donde β es la constante de fuerza no central, M_j es la masa de los átomos en el j -ésimo disco y α_j es la constante de interacción central entre los átomos del j -ésimo disco y los del $(j+1)$ -ésimo disco. Las submatrices ϕ_j puede diagonalizarse como

$$\epsilon_j = \mathbf{w}^T \phi_j \mathbf{w} = \begin{pmatrix} \epsilon_{j,1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{j,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{j,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{j,4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta}{M_j} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j + 2\beta}{M_j} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j + 4\beta}{M_j} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\alpha_{j-1} + \alpha_j}{M_j} \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

donde la matriz de transformación unitaria es

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

En consecuencia, la matriz de transformación para la matriz dinámica del sistema es

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \mathbf{w} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{w} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

y entonces la matriz dinámica Φ se convierte a

$$\Theta = \mathbf{W}^T \Phi \mathbf{W} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \boldsymbol{\varepsilon}_1 & \boldsymbol{\tau}_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots \\ \ddots & \boldsymbol{\tau}_1 & \ddots & \ddots & \mathbf{0} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \ddots & \ddots & \boldsymbol{\tau}_{N-1} & \ddots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \boldsymbol{\tau}_{N-1} & \boldsymbol{\varepsilon}_N & \ddots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

la cual contiene únicamente elementos diferentes de cero en la diagonal principal y dos no-diagonales. Esta nueva matriz dinámica (Θ) puede reescribirse como

$$\Xi = \mathbf{V}^T \Theta \mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{B}_2 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{B}_3 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{B}_4 \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

donde \mathbf{V} es la matriz de remuneración de los átomos [Sánchez,2019] y las submatrices resultantes de Ξ son

$$\mathbf{B}_k = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \ddots & \boldsymbol{\varepsilon}_{1,k} & \frac{-\alpha_1}{\sqrt{M_1 M_2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \ddots & \frac{-\alpha_1}{\sqrt{M_1 M_2}} & \ddots & \ddots & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & \ddots & \ddots & \frac{-\alpha_{N-1}}{\sqrt{M_{N-1} M_N}} & \ddots \\ \cdots & 0 & 0 & \frac{-\alpha_{N-1}}{\sqrt{M_{N-1} M_N}} & \boldsymbol{\varepsilon}_{N,k} & \ddots \\ \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

las cuales corresponde a la k -ésima cadena efectiva independiente con elementos diagonales determinados por la ecuación (3.11).

En la Figura 3.7 se muestra el espectro de transmitancia (\mathbf{T}) de los modos longitudinales como una función de la frecuencia (ω) para una nanoalambre de átomos cúbicamente estructurados con 10000 discos transversales de 3×3 átomos idénticos con masa M , constantes de fuerza central α y no central $\beta = 0.5\alpha$, donde se introduce un defecto estructural caracterizado por la constante de fuerza $\alpha_d = 0.9\alpha$ (línea roja) entre los átomos del disco 5000 y el 5001. Este espectro es comparado con el del mismo nanoalambre sin el defecto estructural (línea gris). Nótese primero que el espectro de transmitancia para el nanoalambre periódico tiene una estructura piramidal con 6 escalones en cada lado, cuyas posiciones se ubican del lado izquierdo en $\omega^2/\omega_0^2 = 0, \frac{\beta}{\alpha}, \frac{\beta}{\alpha}, 2\frac{\beta}{\alpha}, 3\frac{\beta}{\alpha}, 3\frac{\beta}{\alpha}, 4\frac{\beta}{\alpha}, 4\frac{\beta}{\alpha}$ y $6\frac{\beta}{\alpha}$ y del lado derecho en $\omega^2/\omega_0^2 - 4 = 0, \frac{\beta}{\alpha}, \frac{\beta}{\alpha}, 2\frac{\beta}{\alpha}, 3\frac{\beta}{\alpha}, 3\frac{\beta}{\alpha}, 4\frac{\beta}{\alpha}, 4\frac{\beta}{\alpha}$ y $6\frac{\beta}{\alpha}$, los cuales se derivan de los eigenvalores obtenidos de la matriz dinámica de 9×9 para cada disco similar a la ϕ_j de 4×4 mostrada en la ecuación (3.10). El espectro de transmitancia de la Figura 3.7 (línea roja) se puede obtener analíticamente como

$$\mathbf{T} = \sum_{k=1}^{N_x \times N_y} \frac{\alpha_d^2 (4\alpha - M\omega^2 + \varepsilon_{j,k})}{\alpha [4\alpha_d^2 + (\alpha - 2\alpha_d)(M\omega^2 - \varepsilon_{j,k})]}, \quad (3.17)$$

donde $\varepsilon_{j,k}$ se define en la ecuación (3.11) para cualquier j y $0 \leq M\omega^2 - \varepsilon_{j,k} \leq 4\alpha$.

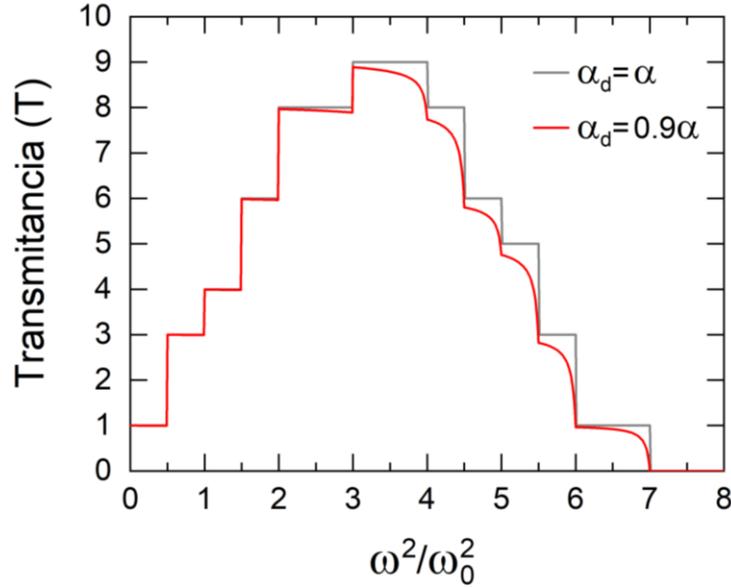


Figura 3.7. Transmitancia de modos longitudinales (T) como función de la frecuencia (ω) para un nanoalambre de 10000 discos transversales de 3×3 átomos con masa M , constantes de fuerza central α y no central β y un defecto estructural con $\alpha_d = 0.9\alpha$ (línea roja) en comparación con el caso sin defecto (línea gris).

En la Figura 3.8 se muestra la razón de participación (PR) de los modos longitudinales como una función de la frecuencia (ω) para el mismo nanoalambre de la Figura 3.7. Observe que los modos acústicos de larga longitud de onda son poco perturbados por la existencia del defecto estructural planar.

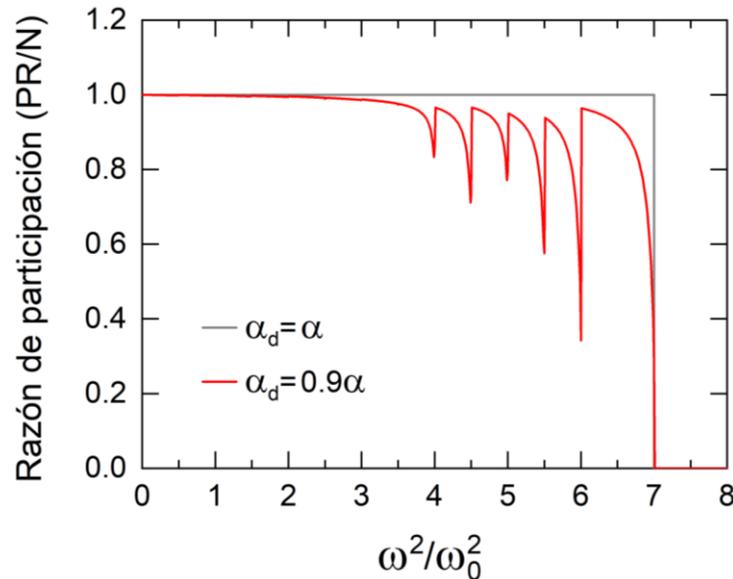


Figura 3.7. Razón de participación (PR) contra la frecuencia (ω) para el mismo nanoalambre de la Figura 3.7.

Cabe mencionar que el defecto estructural de deslizamiento entre discos analizado en esta sección tiene una ocurrencia frecuente en nanoalambres, ya que la energía requerida para la generación de dicho defecto es pequeña en comparación con la energía total del sistema.

Conclusiones

A lo largo de esta tesis hemos estudiado los modos vibracionales en nanoalambres con impurezas y defectos estructurales dentro del modelo de Born que incluye interacciones interatómicas tanto centrales como no centrales. Analizamos la localización fonónica a través de la razón de participación y el transporte por la fórmula de Landauer vía transmitancia calculada a partir de las matrices de transferencia. Para nanoalambres con sección transversal finita hemos desarrollado una transformación unitaria que convierte el problema vibracional tridimensional a un conjunto de cadenas independientes. Esta transformación es exacta y puede combinarse con el método de renormalización en el espacio real [Sánchez,2001] para abordar nanoalambres de longitud macroscópica. Los principales resultados obtenidos en la presenta tesis pueden resumirse de la siguiente forma.

- (1) La introducción de una impureza con una masa diferente (M_{imp}) en una cadena de átomos provoca la localización de los modos normales de vibración reduciendo el número de átomos que participan en dichos modos.
- (2) Esta localización tiene sus consecuencias en el transporte fonónico siendo los fonones de menor longitud de onda más afectados por las impurezas locales.
- (3) Hemos encontrado una disminución en forma lineal de la transmitancia con respecto al cuadrado de la frecuencia para los casos de $M_{imp}=2M$ y $M_{imp} \rightarrow 0$.
- (4) Hallamos un valor mínimo de la razón de participación, el cual fue confirmado por cálculos analíticos.
- (5) Para el caso de un defecto estructural caracterizado por un enlace interatómico diferente (α_d), encontramos escenarios muy similares del caso de impureza, excepto por ejemplo el mencionado comportamiento lineal aparece si $\alpha_d=0.5\alpha$ o $\alpha_d \rightarrow \infty$.
- (6) El espectro de transmitancia fonónica para nanoalambres con sección transversal finita tiene una forma piramidal y la presencia de un defecto planar suaviza los escalones de mayor frecuencia, en consistencia con los resultados de cadenas individuales.
- (7) Hemos obtenido soluciones analíticas del espectro de transmitancia para nanoalambres con un defecto planar.

Por último, quisiera comentar que la metodología presentada en esta tesis puede extenderse para el estudio de los problemas de dos impurezas o defectos, así como desorden de largo alcance tales como impurezas o defectos ordenados siguiendo la secuencia de Fibonacci.

Bibliografía

- [Abrahams,1979] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello y T. V. Ramakrishnan, Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673-676 (1979).
- [Anderson,1958] P. W. Anderson, Absence of diffusion in certain random lattices, *Phys. Rev.* **109**, 1492-1505 (1958).
- [Ashcroft,1976] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (W.B. Saunders Co., 1976). p. 20-23.
- [Born,1954] M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, 1st edition (Oxford University Press, 1954) p. 214-226.
- [Bruus,2004] H. Bruus y K. Flensberg, *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics* (Oxford University Press,2002) p. 95-100.
- [Brüesch,1982] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I*, 1st edition (Springer, 1982) p. 100-106.
- [Callister,2007] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering*, 7th edition (John Wiley & Sons, 2007) p. 81-88.
- [Callaway,1974] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press, 1974) p. 1-10.
- [Chakrabarti,2019] A. Chakrabarti, Electronic states and charge transport in a class of low dimensional structured systems, *Phys. E* **114**, 113616 (18 pp) (2019).
- [Greiner,1986] G. Reinhardt, *Field Quantization* (Springer,1986) p. 3-18.
- [Goldstein,2000] H. Goldstein, C. Poole y J. Safko, *Classical Mechanics*, 3rd edition (Addison Wesley, 2000) p. 388-412.
- [Kramer,1993] B. Kramer y A. MacKinnon, Localization: Theory and experiment, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1469-1564 (1993).
- [Mott,1967] N. F. Mott, Electrons in disordered structures, *Adv. Phys.* **16**, 49-144 (1967).
- [Rego,1998] L. G. C. Rego y G. Kirczenow, Quantized thermal conductance of dielectric quantum wires, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 232-235 (1998).
- [Rössler,2009] U. Rössler, *Solid State Theory: An Introduction*, 2nd edition (Springer, 2009) p. 37-68.
- [Salazar,2007] F. Salazar, *Localización y Transporte Fonónico en Sistemas Cuasiperiódicos*, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (2007) p. 16.
- [Sánchez,2001] V. Sánchez, L. A. Pérez, R. Oviedo-Roa y C. Wang, Renormalization approach to the Kubo formula in Fibonacci systems, *Phys. Rev. B* **64**, 174205 (11pp) (2001).
- [Sánchez,2018] F. Sánchez, V. Sánchez y C. Wang, Ballistic transport in aperiodic Labyrinth tiling proven through a new convolution theorem, *Eur. Phys. J. B* **91**, 132 (12pp) (2018).

- [Sütő,1994] A. Sütő, en *Beyond Quasicrystal*, editado por F. Axel y D Gratias (Les Editions de Physique, France, 1994) pp. 483-498.
- [Ziman,1960] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, (Oxford, 1960) p. 1-38.
- [Ziman,1979] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, (Cambridge University Press,1979) p. 5-17, 36-56.