



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Modelo de amarre fuerte para calcular la
resistividad intrínseca en grafeno

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Luis Enrique Soria Rubio

TUTOR

Andrés Rafael Botello Méndez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021



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.

1. Datos del alumno
Soria
Rubio
Luis Enrique
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
2. Datos del tutor
Doctor
Andrés Rafael
Botello
Méndez
3. Datos del sinodal 1
Doctor
Doroteo
Mendoza
López
4. Datos del sinodal 2
Doctor
Raúl Patricio
Esquivel
Sirvent
5. Datos del sinodal 3
Doctor
José Eduardo
Barrios
Vargas
6. Datos del sinodal 4
Doctor
Francisco
Sánchez
Ochoa
7. Datos del trabajo escrito
Modelo de amarre fuerte para calcular la resistividad intrínseca en grafeno
86 p.
2021

Agradecimientos

Agradezco profundamente al Dr. Andrés Rafael Botello Méndez por haberme guiado en la elaboración de este trabajo, por su paciencia y grandes enseñanzas, por ser un profesionalista ejemplar y con gran ética de trabajo.

Agradezco a mi familia por su paciencia y amor infinito.

Agradezco el apoyo de mis sinodales por sus correcciones y sus comentarios constructivos.

Agradezco a la UNAM por proveerme todo tipo de facilidades, así como el estímulo económico que me fue brindado gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT).

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Grafeno	5
1.2. Resistividad Intrínseca	6
1.3. Objetivo	7
2. Dinámica de la red de primeros principios	8
2.1. Principio Adiabático	8
2.2. Matriz Dinámica	10
2.3. DFT	11
2.3.1. Teorema de Hohenberg-Kohn	11
2.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	12
2.3.3. Aproximación de la densidad local (LDA)	14
2.4. DFPT	15
3. Bases localizadas	20
3.1. Modelo de amarre fuerte	20
3.2. Funciones de Wannier	24
4. Interacción electrón-fonón	27
4.1. Teoría cuántica del cristal armónico	27
4.2. Segunda cuantización	29
4.3. Términos de acoplamiento	31
4.4. Ecuación de Boltzmann	35
5. Resultados	40
5.1. Fonones	40
5.2. Modelo efectivo para bandas π	44
5.3. Interacción electrón fonón en el modelo efectivo	49
5.4. Ancho de banda de fonones	53

5.5. Correcciones GW	57
5.6. Resistividad intrínseca	61
6. Discusión y Conclusiones	65
7. Anexos	68
7.1. Norma del acoplamiento	68
7.2. Programa	73
8. Bibliografía	82

Capítulo 1

Introducción

1.1. Grafeno

El grafeno es un material bidimensional constituido por átomos de carbono en un arreglo hexagonal. Fue aislado por primera vez por Andre Geim y Kostantin Novoselov en 2004 [1], desmintiendo así argumentos de Landau y Peierls sobre la inestabilidad de este tipo de materiales a temperatura ambiente [2] [3]. A pesar de su reciente descubrimiento experimental, los primeros estudios teóricos se realizaron en 1947 por P.R. Wallace, en donde se derivan propiedades electrónicas únicas resultantes de su configuración electrónica [4].

En el diamante en configuración fcc, cada átomo de carbono posee 4 primeros vecinos correspondientes a los 4 enlaces covalentes que permite una configuración electrónica sp^3 por lo que todos los electrones de valencia en cada átomo están hibridizados. En contraste, en la configuración hexagonal de grafeno cada átomo posee solamente 3 primeros vecinos lo que resulta en una configuración sp^2+p_z , es decir, una hibridación sp^2 excluyendo el orbital p_z comúnmente denotado por $|\pi\rangle$ lo que a nivel de bandas electrónicas resulta en las llamadas bandas π (correspondientes a los estados enlace y antienlace producto de la interacción entre orbitales p_z). La relación de dispersión en vecindades de los puntos \mathbf{K} y \mathbf{K}' de la Primera Zona de Brillouin (PZB) tiende a la relación lineal $E(\mathbf{k}) = \hbar v_F |\mathbf{k}|$, lo que resulta en una densidad de estados también lineal de la forma $D(E)/S = E/\pi \hbar^2 v_F^2$. Esto implica, en primer lugar, que formalmente el grafeno es clasificado como un semimetal pues su densidad de estados en el nivel de Fermi es exactamente cero al igual que su brecha energética, lo que aunado a sus sobresalientes propiedades mecánicas producto de sus enlaces covalentes (resistencia a deformaciones del más del 20 %) lleva a interesantes aplicaciones en el campo de la electrónica pues existe la posibilidad de abrir una brecha energética bajo cierto tipo de deformaciones potencialmente abriendo un nuevo campo denotado comúnmente como “Straintronics” [5].

Otra implicación directa de la relación de dispersión lineal es que a bajas energías sus

portadores de carga (electrones o huecos) se asemejan a partículas relativistas por lo que son descritas más naturalmente por la ecuación de Dirac en dimensión (2+1) con una velocidad efectiva $v_F \approx 10^6 m \cdot s^{-1}$, en vez de la ecuación de Schrödinger, por lo que comúnmente son llamados *fermiones de Dirac*.

Otra propiedad excepcional del grafeno y la cual será explorada en esta tesis es la de sus propiedades de transporte electrónico.

1.2. Resistividad Intrínseca

La movilidad de portadores μ cuantifica que tan rápido un electrón (o agujero) puede viajar a través de un metal o semiconductor cuando se aplica un campo eléctrico externo al mismo. En general, la movilidad es un tensor que relaciona el vector de densidad de corriente \mathbf{J} inducido por un campo eléctrico externo \mathbf{E} aplicado al sistema, de manera que si $n_{e,h}$ representa la densidad de electrones (o huecos), y $\alpha, \beta = x, y, z$, se tendrá entonces:

$$J_\alpha = e(n_e \mu_{e,\alpha\beta} + n_h \mu_{h,\alpha\beta}) E_\beta \quad (1.2.1)$$

Otras cantidades asociadas son la conductividad $\sigma_{\alpha\beta} = e(n_e \mu_{e,\alpha\beta} + n_h \mu_{h,\alpha\beta})$ y su inverso, la resistividad $\rho = 1/\sigma$. La movilidad juega un papel central en dispositivos basados en semiconductores: determina, por ejemplo, la frecuencia de conmutación (switching frequency) en transistores, la ganancia fotoconduktiva en fotosensores, así como propiedades de transporte en celdas solares y dispositivos emisores de luz, de manera que es muy natural el interés en encontrar nuevos materiales útiles en estos aspectos [6] [7] [8]. Además, con la llegada del cómputo de alto rendimiento, ha sido posible en años recientes el cálculo de primeros principios de la movilidad en distintos materiales con una precisión acorde a los resultados experimentales [9]. La base teórica sobre la que se sustentan estos cálculos es la llamada interacción electrón-fonón, descrita por primera vez por Bloch [10], en donde discute cómo las fluctuaciones del potencial cristalino asociadas a vibraciones de la red actúan como el principal mecanismo de dispersión de electrones viajantes a través de la red.

El interés particular en grafeno es que, en contraste con el silicio ($1400 \text{ cm}^2/(V \cdot s)$ [11]), las movilidades electrónicas medidas exceden los $15,000 \text{ cm}^2/(V \cdot s)$ [1],[12],[13] a temperatura ambiente, esto es, al menos un orden de magnitud más alta. Además, este valor, reportado en 2004 [1], se encuentra que es casi independiente de la temperatura, lo que indicaba que la movilidad en su muestra estaba siendo limitada principalmente por impurezas y se esperaba que la movilidad en una muestra más pura pudiese exceder los $200,000 \text{ cm}^2/(V \cdot s)$, lo cual fue confirmado en 2008 en [14] a densidades de $n \approx 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ en una muestra suspendida. Más aún, se encuentra también que la movilidad permanece casi constante aún a densidades más

altas ($n > 10^{12} \text{cm}^{-2}$) en muestras dopadas química o eléctricamente [15], lo que se traduce en un transporte balístico en la escala submicrométrica (por encima de los $\approx 0.3 \mu\text{m}$ a 300K), lo que podría llevar finalmente a la creación del primer transistor balístico a temperatura ambiente. [5]. Sin embargo, la dependencia de la resistividad respecto a la temperatura es altamente debatido en básicamente dos regiones que a bajas densidades electrónicas están separadas por la llamada temperatura de Bloch-Grüneisen (BG) Θ_{BG} [16] [17]. Para $T \ll \Theta_{\text{BG}}$ y para $T > \Theta_{\text{BG}}$ se espera una tendencia lineal $\rho(T) \sim T$ (que refleja una distribución clásica de fonones en éste último). En la transición entre ambas regiones se espera un decaimiento de la forma $\rho(T) \sim T^5$ y $\rho(T) \sim T^4$ para sistemas bidimensionales [18]. Mediciones experimentales han mostrado una discrepancia en la tendencia lineal esperada a altas temperaturas que está asociada a dispersión por fonones ópticos activados en el sustrato, o a fonones flexurales excitados dentro de ondulaciones (ripples) de las muestras [19] [20].

1.3. Objetivo

El objetivo de esta tesis es la descripción de un modelo efectivo para el cálculo de la resistividad intrínseca en grafeno dependiente de la temperatura. Siguiendo un procedimiento de primeros principios, los parámetros del modelo efectivo son extraídos a partir de cálculos DFT (Density Functional Theory) y DFPT (Density-Functional Perturbation Theory), y los resultados finales son comparados con los cálculos obtenidos con el software EPW (Electron-Phonon interpolation using Wannier functions) [21] el cual es utilizado como un método más robusto para comparar los resultados de este trabajo. Para ello, los capítulos 2, 3 y 4 se centran en la descripción de la teoría detrás de la interpolación del acoplamiento electrón fonón a partir de funciones de Wannier (que es la base teórica detrás de EPW), así como su relación con el modelo de amarre fuerte en el capítulo 3. En este último se da también el enlace entre la teoría cuántica del transporte de cargas con la teoría semiclásica (*i.e.*, la relación de la ecuación 1.2.1 con la teoría de la interacción electrón fonón) a través de la ecuación de transporte de Boltzmann.

Capítulo 2

Dinámica de la red de primeros principios

En este capítulo se describen los principios fundamentales sobre los que se basan la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual fue utilizada para el cálculo de las propiedades vibracionales de grafeno. Para ello, se explica primero el principio adiabático y la aproximación de Born-Oppenheimer, y en base a ello, la definición de matriz dinámica. Después, una breve introducción a la Teoría del Funcional de la Densidad para finalmente crear el vínculo con DFPT.

2.1. Principio Adiabático

Una primera aproximación hecha al tratar el problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica es la de desacoplar la dinámica de núcleos y electrones, aproximación sugerida por la vasta diferencia de masas entre ambas partículas. El principio conceptual que permite este desacoplamiento de variables electrónicas y nucleares es el llamado *principio adiabático*, que puede ser resumido de la siguiente manera:

En una primera etapa, las posiciones de los núcleos se suponen fijas en cierta configuración espacial de manera que los eigenvalores del sistema electrónico como función de las coordenadas nucleares definen lo que es conocido como *superficies adiabáticas de energía potencial*. En general, la superficie de más baja energía (estado base del sistema electrónico) es de mayor interés.

Las superficies electrónicas de diversos sistemas electrónico-nuclear pueden o no exhibir diversos puntos de degeneración. Los sistemas en que la superficie nuclear base sea no degenerada sobre todo el dominio de las coordenadas nucleares son denominados *sistemas Born-Oppenheimer ordinarios*.

Una vez que las superficies potenciales $E_i(\mathbf{R})$ son determinadas como función de las coordenadas nucleares (indicadas de manera colectiva como \mathbf{R}) la dinámica nuclear puede ser estudiada. Para ello, es conveniente pensar en el sistema electrónico-nuclear como consistente en una parte masiva que varía relativamente lento en el tiempo (subsistema nuclear) y por otra parte que varía rápidamente (subsistema electrónico) y que se ajusta rápidamente a la configuración nuclear. De esta manera, tomando el Hamiltoniano no relativista del sistema:

$$\begin{aligned} H_{\text{TOT}} &= T_{\text{N}} + T_{\text{e}} + V_{\text{ee}} + E_{\text{eN}} + V_{\text{NN}} \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{e_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

donde los índices i, j se refieren a los electrones y los índices I, J a los núcleos. Este Hamiltoniano es separado ahora en la forma:

$$T_{\text{TOT}} = T_{\text{N}}(\mathbf{R}) + T_{\text{e}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1.2)$$

donde T_{N} es el operador cinético nuclear, T_{e} el operador cinético electrónico y $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ denota la suma de todas las interacciones electrostáticas entre partículas. Así, la ecuación de Schrödinger que debe resolverse para el sistema de electrones y núcleos con interacción es:

$$[T_{\text{N}}(\mathbf{R}) + T_{\text{e}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = W \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1.3)$$

Los eigenvalores W y las eigenfunciones $\psi(r, R)$ del sistema electrónico-nuclear son llamados *energías vibrónicas* y *funciones de onda vibrónicas*, respectivamente. Puede demostrarse que la energía cinética media de los núcleos es del orden de $m/M \approx 10^{-3}$ más pequeña que la energía cinética media de los electrones. Por tanto, en la *aproximación de red fija*, se ignora por completo el operador cinético nuclear por lo que la dinámica queda únicamente definida por el llamado *Hamiltoniano electrónico adiabático*, dado por:

$$E_{\text{e}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = T_{\text{e}} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1.4)$$

En este Hamiltoniano, las variables \mathbf{R} aparecen únicamente como parámetros (en lugar de operadores cuánticos). Su ecuación de eigenvalores es:

$$E_{\text{e}} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.1.5)$$

donde \mathbf{R} no es necesariamente la configuración de equilibrio \mathbf{R}_0 . Conforme se varían los parámetros \mathbf{R} , los eigenvalores $E_n(\mathbf{R})$ definen las superficies adiabáticas potenciales y $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ define el conjunto de funciones de onda electrónicas adiabáticas.

2.2. Matriz Dinámica

Considerando un cristal 3D general, con N celdas unitarias, vectores de traslación \mathbf{t}_n , y una base de átomos en las posiciones $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_{\kappa_b}$. Las posiciones de los átomos se especificarán con los índices $(n\kappa)$, en donde el índice n denota la celda unitaria y κ los átomos dentro de cada celda unitaria. Usando la aproximación adiabática, se considera inicialmente los núcleos fijos en las posiciones $\mathbf{t}_n + \mathbf{d}_\kappa + \mathbf{u}_{n\kappa}$, donde $\mathbf{u}_{n\kappa}$ denota la desviación respecto a la configuración de equilibrio, de tal manera que la expansión a segundo orden (aproximación armónica) de la energía del estado base del sistema electrónico-nuclear $E_0(\{\mathbf{u}_\kappa\})$ es:

$$E^{\text{armónico}} = E_0(0) + \frac{1}{2} \sum_{n\kappa\alpha, n'\kappa'\alpha'} \Phi_{n\kappa, n'\kappa'}^{\alpha\alpha'} u_{n\kappa\alpha} u_{n'\kappa'\alpha'} \quad (2.2.1)$$

donde $\alpha, \alpha' = x, y, z$; $\kappa, \kappa' = 1, 2, \dots, \kappa_b$; y $n = 1, 2, \dots, N$, y Φ , llamada la *matriz dinámica del cristal en el espacio real*, está dada por:

$$\Phi_{n\kappa, n'\kappa'}^{\alpha\alpha'} = \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial u_{n\kappa\alpha} \partial u_{n'\kappa'\alpha'}} \right)_0 \quad (2.2.2)$$

Las ecuaciones clásicas de movimiento para la dinámica de los núcleos en la aproximación armónica se escriben entonces como:

$$M_\kappa \ddot{u}_{n\kappa\alpha} = - \sum_{n'\kappa'\alpha'} \Phi_{n\kappa, n'\kappa'}^{\alpha\alpha'} u_{n'\kappa'\alpha'} \quad (2.2.3)$$

Suponiendo soluciones en forma de ondas viajantes,

$$\mathbf{u}_{n\kappa}(t) = \mathbf{A}_\kappa(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n - \omega t)} \quad (2.2.4)$$

reemplazando la ec. 2.2.4 en 2.2.3 se puede llegar a la ecuación secular del sistema para encontrar los modos normales del cristal:

$$||D_{\kappa, \kappa'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) - M_\kappa \omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'}|| = 0 \quad (2.2.5)$$

donde

$$D_{\kappa, \kappa'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \sum_{n'} \Phi_{n\kappa, n'\kappa'}^{\alpha\alpha'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_{n'})} \quad (2.2.6)$$

es la *matriz dinámica del cristal en el espacio recíproco* [22].

El cálculo de la geometría de equilibrio y de las propiedades vibracionales de un sistema Born-Oppenheimer se reduce entonces al cálculo de las primeras y segundas derivadas de la

superficie potencial base. Esto se logra a través del llamado *Teorema de Hellmann-Feynman*, el cual establece que la primera derivada de los eigenvalores de un Hamiltoniano, H_λ , que depende de un parámetro λ , está dada por el valor esperado de la derivada del Hamiltoniano respecto a λ :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \rangle \quad (2.2.7)$$

donde ψ_λ es la eigenfunción de H_λ correspondiente al eigenvalor E_λ : $H_\lambda \psi_\lambda = E_\lambda \psi_\lambda$. En la aproximación de Born-Oppenheimer las coordenadas nucleares actúan únicamente como parámetros del Hamiltoniano electrónico E_e . Así, la fuerza actuante sobre el I -ésimo núcleo en el estado base electrónico es:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(R)}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \psi_n(R) | \frac{\partial H_e(R)}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi_n(R) \rangle \quad (2.2.8)$$

En términos de la densidad electrónica del estado base electrónico correspondiente a la configuración nuclear R , n_R , se tiene:

$$\mathbf{F}_I = -\int n_R(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{eN}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.2.9)$$

La Hessiana de la energía potencial de Born-Oppenheimer que aparece en la ecuación 2.2.2 se obtiene al derivar las fuerzas de Hellman-Feynman respecto a las coordenadas nucleares:

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = -\frac{\partial \mathbf{F}_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n_R(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_R(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \int n_R(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{eN}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} + \frac{\partial^2 E_N(R)}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad (2.2.10)$$

La ecuación establece que el cálculo de la Hessiana de la superficie de energía potencial de Born-Oppenheimer requiere del cálculo de la densidad de carga del estado base electrónico $n_R(\mathbf{r})$, así como de su respuesta lineal a una perturbación de la geometría nuclear, $\frac{\partial n_R(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I}$.

2.3. DFT

2.3.1. Teorema de Hohenberg-Kohn

La Teoría del Funcional de la Densidad provee una simplificación conceptual al problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica al cambiar el enfoque desde la función de onda directamente, la cual depende de $3N$ grados de libertad (con N el número de átomos en el sistema) a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, la cual depende únicamente de las 3 variables de posición. Esto es posible a través del teorema de Hohenberg-Kohn, que permite replantear el problema de la energía del estado base del Hamiltoniano del problema de N cuerpos al problema de la minimización de un funcional universal. Para ver esto, es conveniente descomponer el Hamil-

toniano del sistema de N electrones interactuantes H_e en una parte 'interna' H_{int} (suma de las energías cinéticas de los electrones más la interacción Coulómbica entre ellos), y una parte 'externa' H_{ext} (la interacción electrónica nuclear):

$$H_e = H_{\text{int}} + H_{\text{ext}} \quad (2.3.1)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3.2)$$

$$H_{\text{ext}} = - \sum_{i \neq j} \frac{z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.3.3)$$

Considerando como única variable del problema de muchos electrones el potencial externo V_{ext} , el teorema de Hohenberg-Kohn afirma que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base del sistema $n(\mathbf{r})$ y el potencial externo actuando sobre éste. Esto es importante porque las demás observables del sistema pueden expresarse como funcionales del potencial externo. Así, una consecuencia fundamental del teorema de Hohenberg-Kohn es la formulación de un principio variacional para la energía del estado base del sistema, en términos de un funcional universal de la densidad, $F[n(\mathbf{r})]$, de modo que el funcional

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.3.4)$$

es minimizado por la densidad de carga electrónica correspondiente al estado base y al potencial externo V_{ext} , bajo la restricción de que la integral de $n(\mathbf{r})$ es igual al número total de electrones. Más aún, el valor de este mínimo coincide con la energía del estado base. El teorema no compensa, sin embargo, el hecho de que se desconozca el funcional $F[n]$ [23].

2.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

El teorema de Hohenberg-Kohn implica que todas las propiedades físicas del sistema de electrones interactuantes son definidas únicamente por su densidad electrónica. Esta propiedad es independiente de la forma precisa de la interacción electrón-electrón. En particular, cuando esta interacción desaparece, $F[n]$ está definida como la energía cinética del estado base del sistema de electrones no interactuantes como funcional de la distribución de carga electrónica del estado base, $T_0[n]$. Este hecho fue utilizado por Kohn y Sham [24] para mapear el problema del sistema de electrones interactuantes a un problema no interactuante. Para esto, se hace la suposición de que *para cada densidad no uniforme del estado base de un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad no uniforme del estado base*. La principal consecuencia de esta suposición es que la densidad del estado base $n(\mathbf{r})$ de cualquier sistema de N electrones interactuantes puede descomponerse de

manera exacta como la suma de N contribuciones orbitales independientes de la forma

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.5)$$

donde $\phi_i(\mathbf{r})$ ($i = 1, 2, \dots, N$) son orbitales ortonormales. Es conveniente entonces definir el potencial de Hartree $V_H[n]$ y la energía cinética $T_0[n]$ del sistema de electrones no interactuantes en términos de la base de orbitales independientes como:

$$V_H[n] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_i \phi_j \rangle \quad (2.3.6)$$

$$T_0[n] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \phi_i \rangle \quad (2.3.7)$$

De tal forma que el funcional universal $F[n]$ puede ser expresado como:

$$F[n] = T_0[n] + V_H[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.3.8)$$

donde el *la energía de intercambio y correlación* E_{xc} , que representa la diferencia de energía entre el sistema interactuante y el sistema no interactuante de Kohn-Sham, está definido como:

$$E_{\text{xc}} = T[n] - T_0[n] + V_{\text{ee}}[n] - V_H[n] \quad (2.3.9)$$

Tomando la variación del funcional de la energía con respecto a $n(\mathbf{r})$ con la restricción de que el número total de electrones se mantenga fijo lleva formalmente a un sistema equivalente de orbitales de Kohn-Sham no interactuantes sujetos a un potencial efectivo, llamado el potencial autoconsistente V_{SCF} , cuya forma es:

$$V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.3.10)$$

De manera que un cálculo variacional del funcional de energía 2.3.4 se convierte en una ecuación para un sólo electrón:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.3.11)$$

donde ϵ_n corresponden a los eigenvalores de las funciones de Kohn-Sham. Sin embargo, formalmente son multiplicadores de Lagrange que resultan de la formulación variacional del funcional 2.3.1, de manera que cualquier asociación con la energía de una partícula individual debe ser

justificado en cada situación, a pesar de que conceptualmente, las ecuaciones de Kohn-Sham determinan la densidad electrónica y la energía electrónica del estado base, ec. 2.3.1, la cual puede ser también expresada en términos de los eigenvalores de Kohn-Sham y la energía de correlación e intercambio como:

$$E[n] = \sum_n \epsilon_n - V_H[n] + E_{xc}[n] - \int n(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.3.12)$$

La ecuación 2.3.11 tiene la forma de una ecuación de Schrödinger no lineal porque V_{SCF} depende de sus propias eigenfunciones a través de la distribución de densidad de carga. Una vez que una forma explícita para la energía de intercambio y correlación sea encontrada, esta ecuación puede ser resuelta en una manera autoconsistente utilizando una variedad de métodos disponibles.

2.3.3. Aproximación de la densidad local (LDA)

El esquema de Kohn-Sham y la definición de la energía de intercambio y correlación no serían útiles a menos que existan aproximaciones sensatas y fáciles de implementar. En su trabajo original, Kohn y Sham hicieron la proposición de cada volumen pequeño del sistema (tan pequeño que su densidad electrónica pueda considerarse constante para todo fin práctico) contribuye la misma energía de intercambio y correlación que un volumen de un gas electrónico a la misma densidad constante. Bajo esta suposición, E_{xc} toma la forma:

$$E_{xc}^{(LDA)}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.3.13)$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas electrónico homogéneo a densidad n . El potencial de intercambio y correlación producido por el funcional 2.3.13 toma la forma:

$$V_{xc}^{(LDA)}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{(LDA)}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r})\frac{d\epsilon_{xc}n(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r})} \quad (2.3.14)$$

Esta aproximación es conocida como *aproximación de la densidad local* (LDA por sus siglas en inglés). Entre las varias formas adoptadas para ϵ_{xc} , la más simple y utilizada es la expresión dada por Perdew y Zunger [25], quienes parametrizaron los resultados numéricos obtenidos por Ceperley y Alder [26] con cálculos Monte Carlo. Para el gas electrónico homogéneo sin

polarización, se tiene:

$$\epsilon_{xc}(r_s) = \epsilon_x(r_s) + \epsilon_c(r_s), \quad \text{donde} \quad \epsilon_x(r_s) = -\frac{0.4582}{r_s}$$

$$\epsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s) & \text{si } r_s \geq 1, \\ -0.0480 + 0.0311 \text{Log } r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 \text{Log } r_s & \text{si } r_s \leq 1. \end{cases} \quad (2.3.15)$$

donde r_s es una medida usual de la densidad electrónica, definida como el radio de la esfera cuyo volumen es igual al volumen ocupado por electrón en una densidad de carga uniforme n :

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{1\pi r_s^3}{3}; \quad r_s = \left(\frac{3}{1\pi n}\right)^{1/3} \quad (2.3.16)$$

2.4. DFPT

La Teoría del Funcional de la Densidad Perturbativa enmarca el problema de perturbaciones al sistema electrónico-nuclear en términos de la densidad electrónica y su respuesta lineal, creando un enlace natural entre teoría perturbativa y DFT.

Para ello, comenzando de la ecuación variacional de Kohn-Sham

$$H_{\text{SCF}} |\psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad \text{con} \quad H_{\text{SCF}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) \quad (2.4.1)$$

Se agrega un potencial perturbativo V de manera que las nuevas eigenfunciones $|\psi_n\rangle$ está definidas por la ecuación:

$$(H_0 + V) |\psi_n\rangle = \epsilon_n |\psi_n\rangle \quad (2.4.2)$$

Definiendo el cambio de energía del n -ésimo nivel como $\Delta\epsilon_n = \epsilon_n - \epsilon_n^{(0)}$, se puede replantear la ecuación anterior como:

$$\begin{aligned} (E_n^{(0)} - H_0) |\psi_n\rangle &= (V - \Delta\epsilon_n) |\psi_n\rangle \\ \iff (E_n^{(0)} - H_0) |\Delta\psi_n\rangle &= (V - \Delta\epsilon_n) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

donde $|\Delta\psi_n\rangle = |\psi_n\rangle - |\psi_n^{(0)}\rangle$. Las correcciones a la energía y las eigenfunciones a 1er orden están dadas por: [27]

$$\begin{aligned} |\Delta n^{(1)}\rangle &= \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle \\ \Delta\epsilon_n^{(1)} &= \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

Por otra parte, definiendo el operador de diferencia finita Δ^λ como:

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i \quad (2.4.5)$$

Es posible expresar la respuesta lineal de la densidad $\Delta n(\mathbf{r})$ a partir de la definición de $n(\mathbf{r})$ ec. 2.3.5 si se toma $\lambda = \lambda_i = \mathbf{R}_I$ como:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4\text{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.4.6)$$

De manera que de la definición de V_{SCF} ec. 2.3.10, es posible expresar su respuesta lineal como:

$$\Delta V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) = \Delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{\text{XC}}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) \quad (2.4.7)$$

Relacionando ΔV_{SCF} con el potencial perturbativo, la ecuación 2.4.3 toma la forma:

$$(H_{\text{SCF}} - \epsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle = -(\Delta V_{\text{SCF}} - \Delta \epsilon_n) |\psi_n\rangle \quad (2.4.8)$$

La cual es conocida como *ecuación de Sternheimer* quien la utilizó por primera vez para calcular polarizaciones atómicas [28]. Las ecuaciones 2.4.6 a 2.4.8 forman un conjunto de ecuaciones autoconsistentes para el sistema perturbado de forma análoga a las ecuaciones de Kohn-Sham 2.3.11 para el sistema no perturbado.

Recordando la corrección a primer orden para la función de onda en teoría perturbativa, ec. 2.4.4, se tiene en este caso:

$$\Delta \psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{\text{SCF}} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.4.9)$$

donde m corre sobre todos los estados del sistema, ocupados o no, con excepción del estado en consideración. Utilizando la ec. 2.4.6, la respuesta lineal de la densidad electrónica puede ser expresada entonces como:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{\text{SCF}} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.4.10)$$

La ecuación anterior demuestra que las contribuciones a la densidad de carga provenientes de productos de estados ocupados se cancelan unos a otros, por lo que el índice m puede pensarse que indexa sólo a estados de conducción (estados desocupados). Es decir, la respuesta lineal del sistema a una perturbación externa depende sólo de la componente de la perturbación que

acopla estados ocupados con estados desocupados. Si se utilizase la ec. 2.4.9 para construir la respuesta lineal de las funciones de onda, se requerirían extensas sumas sobre todos los estados del sistema. Sin embargo, con las consideraciones anteriores se puede trabajar sólo sobre los estados ocupados para construir ΔV_{SCF} y utilizar el operador de proyección sobre estados desocupados (para los cuales no existe ϵ_n) el cual es denotado por P_c , se multiplican ambos lados de la ec. 2.4.8 por P_c y se define $|\Delta\bar{\psi}_n\rangle = P_c|\Delta\psi_n\rangle$. Otra observación importante es que el lado izquierdo de la ecuación 2.4.8 es singular en el caso de degeneraciones y propenso a error numéricos para situaciones en donde $\epsilon_{v,\mathbf{k}} \approx \epsilon_{v,\mathbf{k}+\mathbf{q}}$. Por estas razones es necesario agregar un múltiplo del operador de proyección sobre estados ocupados, $P_v = 1 - P_c$, para hacerlo no singular, escogiendo el parámetro α mayor que el ancho de banda en los estados de valencia. Este término no tiene efecto sobre la variación de la función de onda porque $P_v|\Delta\bar{\psi}_n\rangle = P_vP_c|\Delta\psi_n\rangle = 0$. Notando también que H_{SCF} y P_v conmutan, la ecuación de Sternheimer efectiva toma la forma:

$$(H_{\text{SCF}} + \alpha P_v - \epsilon_n) |\Delta\bar{\psi}_n\rangle = -P_c \Delta V_{\text{SCF}} |\psi_n\rangle \quad (2.4.11)$$

La discusión anterior aplica para aislantes y semiconductores en los cuales la brecha energética es finita. En metales ocurre una densidad de estados finita en el nivel de Fermi, por lo que la aplicación de una perturbación infinitesimal puede resultar en un cambio en el número de ocupación orbital. Las modificaciones de DFPT necesarias para tratar la respuesta lineal en metales son discutidas en [29].

Una de las ventajas de DFPT sobre otros métodos no perturbativos para el cálculo de propiedades vibracionales de sólidos cristalinos, como el método del fonón congelado descrito en la sección anterior, es que dentro de DFPT las respuestas a las perturbaciones de diferentes longitudes de onda están desacopladas, lo que permite que el cálculo de las frecuencias de fonones a vectores \mathbf{q} arbitrarios sin la necesidad del uso de superceldas y con una carga de trabajo que es esencialmente independiente de la longitud de onda del fonón. Para ver esto, se reescribe la ecuación 2.4.11 indicando el vector de onda \mathbf{k} y el índice de la banda v de la función de onda no perturbada $\psi_v^{\mathbf{k}}$ y proyectando ambos lados de la ecuación sobre el subconjunto de estados con vector de onda $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ mediante el operador de proyección $P^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$. Además, $P^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ conmuta con H_{SCF} y con los operadores de proyección sobre estados ocupados y desocupados P_v y P_c , respectivamente (v de valencia y c de conducción). Denotando $P_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = P^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}P_v$ y $P_c^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = P^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}P_c$, los operadores de proyección sobre estados ocupados y desocupados con vector de onda $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, la ec. 2.4.11 puede reescribirse como:

$$\left(H_{\text{SCF}} + \alpha P_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_v^{\mathbf{k}} \right) |\Delta\psi_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle = -P_c^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \Delta V_{\text{SCF}} |\psi_v^{\mathbf{k}}\rangle \quad (2.4.12)$$

donde $|\Delta\psi_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle = P^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\Delta\bar{\psi}_v^{\mathbf{k}}\rangle$. En seguida el potencial perturbativo ΔV_{SCF} se descompone en sus componentes de Fourier $\Delta v_{\text{SCF}}^{\mathbf{q}}$ relacionados mediante:

$$\Delta V_{\text{SCF}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \Delta v_{\text{SCF}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.4.13)$$

de tal manera que $\Delta v_{\text{SCF}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ es una función periódica con el mismo periodo que la red. Tomando la parte periódica de la función de onda $\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (según el teorema de Bloch), es posible expresar la ec. 2.4.12 como:

$$\left(H_{\text{SCF}}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \alpha \sum_v |u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \langle u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}| - \epsilon_v^{\mathbf{k}} \right) |\Delta u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle = - \left(1 - \sum_v |u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \langle u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}| \right) \Delta v_{\text{SCF}}^{\mathbf{q}} |u_v^{\mathbf{k}}\rangle \quad (2.4.14)$$

donde $H_{\text{SCF}}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} H_{\text{SCF}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}$. De forma similar es posible escribir la componente de Fourier en \mathbf{q} de la respuesta de la densidad de carga como:

$$\Delta n_v^{\mathbf{q}} = 4 \sum_{v,\mathbf{k}} u_v^{\mathbf{k}*} \Delta u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (2.4.15)$$

Así como la componente de Fourier \mathbf{q} de la respuesta del potencial autoconsistente:

$$\Delta v_{\text{SCF}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \Delta v^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{\text{xc}}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (2.4.16)$$

Las ecuaciones 2.4.14 a 2.4.16 representan las ecuaciones autoconsistentes en el espacio de Fourier donde las respuestas a distintos vectores de onda se desacoplan, por lo que la carga numérica es independiente de la longitud de onda de la perturbación. Además, como se trabaja sólo con las funciones periódicas $u_v^{\mathbf{k}}$ y $\Delta v_{\text{SCF}}^{\mathbf{q}}$, sólo es necesario trabajar en la celda unitaria. De la ecuación 2.2.5 es posible ver que la distorsión de la red con vector de onda \mathbf{q} no induce una respuesta en el cristal de vector de onda $\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}$, por lo que resulta más sencillo calcular las constantes de fuerza interatómicas en el espacio recíproco, y cuando sea necesario, calcular su representación en el espacio real mediante una transformada de Fourier:

$$\Phi_{\nu,\nu'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} D_{\nu,\nu'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \quad (2.4.17)$$

La relación de dispersión de fonones por lo general es suave, por lo que de la relación anterior es posible hacer el cálculo para una malla uniforme de puntos \mathbf{q} en el espacio recíproco, interpolar al espacio real (que es implementado computacionalmente como una Transformada Rápida de Fourier) y de ahí obtener la relación de dispersión (aproximada) para cualquier otro punto \mathbf{q} no contenido necesariamente en la malla original. En general, mientras el rango

de la constante de fuerza en el espacio real sea mayor, se requerirá una malla más fina del espacio recíproco para la interpolación. Cabe destacar que previo a la interpolación en el espacio real, no se hacen suposiciones respecto a las características de la Hessiana en el espacio recíproco, en contraste con el método del fonón congelado en donde se supone que las entradas de la Hessiana son constantes (constantes de fuerza en el espacio real) por lo que utilizando DFPT es posible capturar efectos anarmónicos si no es utilizada la interpolación. Un ejemplo de esto son las anomalías de Kohn que se presentan en metales y que se manifiestan como discontinuidades en la derivada de la relación de dispersión en ciertos puntos de alta simetría de la PZB, producidas por un cambio abrupto en el apantallamiento de las vibraciones de la red por electrones de conducción.

Capítulo 3

Bases localizadas

El modelo de interacción electrón fonón descrito en esta tesis depende fuertemente del entendimiento de las bases localizadas, a las cuales este capítulo está dedicado. En el capítulo 3.1 se describe el modelo de amarre fuerte en bases atómicas utilizando así como la definición de los parámetros de Slater-Koster, y en 3.2 las bases de Wannier, en particular las funciones de Wannier Máximamente Localizadas, y cómo obtenerlas a partir de las funciones de Bloch que se obtienen de cálculos DFT.

3.1. Modelo de amarre fuerte

En el modelo de amarre fuerte se hace la suposición de que los átomos que conforman el sólido están fuertemente enlazados al núcleo de los respectivos átomos, de manera que un sistema constituido por átomos aislados sin interactuar constituye una primera aproximación y la interacción entre orbitales puede considerarse de manera perturbativa. Si se supone ahora que se reducen las distancias interatómicas hasta que la separación entre átomos es del orden de la constante de red del sólido, de manera que sus funciones de onda se traslapan y es plausible aproximar la función de onda electrónica en el sólido como una combinación lineal de funciones de onda atómicas. Es por esto que el modelo de amarre fuerte también es conocido como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO por sus siglas en inglés).

La siguiente aproximación es suponer que en la vecindad de cada punto de la red el Hamiltoniano completo del cristal H puede ser aproximado por un Hamiltoniano atómico H_a , y que las eigenfunciones $\phi_n(\mathbf{r})$ de éste, las cuales cumplen:

$$H_a\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad (3.1.1)$$

sean localizadas, *i.e.*, que decaiga lo suficientemente rápido a una distancia del orden de la separación interatómica a , para que el traslape con los orbitales de un sitio atómico vecino

sea despreciable. Suponiendo inicialmente un sólo átomo por celda unitaria (más adelante se tratará el caso generalizado), se define la *suma de Bloch* de vector de onda \mathbf{k} como:

$$\Phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (3.1.2)$$

donde N es el número de celdas unitarias que conforman el cristal. Así, es posible entonces expandir la función de Bloch total del cristal $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en un cierto número (a juzgar) de sumas de Bloch de vector \mathbf{k} como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i b_i(\mathbf{k}) \Phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.1.3)$$

Generalmente la expansión se hace sobre las funciones de onda de los electrones de valencia correspondientes al átomo (o átomos para celdas unitarias multivalentes), pero también se pueden incluir estados excitados que permiten una mejor precisión numérica como en [30]. Usando que $H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$, y aplicando el método variacional, se tiene que los eigenvalores y eigenvectores del cristal se obtienen a partir de la ecuación secular:

$$\|M_{ij}(\mathbf{k}) - E S_{ij}(\mathbf{k})\| = 0 \quad (3.1.4)$$

donde M_{ij} son las entradas de la matriz Hamiltoniana entre sumas de Bloch y S_{ij} son las entradas de la matriz de traslape, dadas respectivamente por:

$$\begin{aligned} M_{ij}(\mathbf{k}) &= \langle \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_n \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) H \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d^3\mathbf{r} \\ S_{ij}(\mathbf{k}) &= \langle \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_n \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Nótese que debido a la normalización de los orbitales atómicos $\phi_i(\mathbf{r})$, si el traslape entre orbitales vecinos se supone despreciable, la matriz de traslape S se convierte en la identidad. Además, debido a la invarianza traslacional de H , es posible elegir $\mathbf{R}_m = 0$, por lo que se retira la suma sobre m y el factor $1/N$ en la expresión para M_{ij} quedando:

$$M_{ij} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \langle \phi_i(\mathbf{r}) | H | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \rangle \quad (3.1.6)$$

Es conveniente aproximar el potencial cristalino como una suma de potenciales atómicos con simetría esférica centrados en cada vértice de la red $V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$, de manera que el Hamiltoniano

es aproximado por:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_n V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_a(\mathbf{r}) + V'(\mathbf{r}) \quad (3.1.7)$$

donde $V'(\mathbf{r})$ representa la suma de todos los potenciales atómicos del cristal, excepto la contribución $V_a(\mathbf{r})$ del átomo ubicado en el origen. Así, utilizando la ec. 3.1.1 y el hecho de que los orbitales atómicos son ortonormales, se tiene:

$$\begin{aligned} M_{ij}(\mathbf{k}) &= \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \langle \phi_i^*(\mathbf{r}) | \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_a(\mathbf{r}) + V'(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \rangle \\ &= E_i \delta_{ij} + \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \langle \phi_i(\mathbf{r}) | V' | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \rangle \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Utilizando de nuevo el carácter local de los orbitales atómicos, es posible limitar la suma en 3.1.8 a un limitado número de vecinos únicamente, adoptando la llamada *aproximación de dos centros*:

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = E_i \delta_{ij} + \sum_I e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_I} \langle \phi_i(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \rangle \quad (3.1.9)$$

donde el índice I indica la suma sobre los primeros vecinos. Los términos $\langle \phi_i(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \rangle$ son llamados integrales de salto. Para explicar su origen físico, se estudiará el caso específico de los muy conocidos semiconductores unidos tetraédricamente, cuyos electrones de valencia son de tipo s y p únicamente (es decir, momento angular $l = 0, 1$ respectivamente). La figura 3.1 muestra esquemáticamente estos orbitales para dos átomos idénticos y aislados, así como lo que sucede cuando los átomos se acercan a lo largo del eje x lo suficiente para que los orbitales se traslapen y formen una molécula diatómica. La interacción entre los dos orbitales atómicos produce dos nuevos orbitales. Uno de estos orbitales resultantes es simétrico respecto al intercambio de los átomos y es conocido como *orbital de enlace*. El otro es antisimétrico y es conocido como *orbital de anti-enlace*. En el caso de dos orbitales tipo p , existen dos maneras en que se puede dar el traslape: uno es cuando el traslape se da a lo largo de los orbitales p (en cuyo caso se conoce como *enlace σ*), y el otro en que el traslape ocurre en una dirección perpendicular a los orbitales p (donde se conoce como *enlace π*). Aplicando el principio variacional se puede mostrar que el estado de enlace es menos energético que el estado anti-enlace, difiriendo por $2V$, donde V es el elemento de matriz del Hamiltoniano de interacción entre orbitales atómicos y es usualmente referido como *parámetros de traslape* [31].

En el caso de una configuración sp^3 existen solamente 4 parámetros de traslape distintos de cero. Para obtener este resultado, se parte de los estados hidrogenoides de números cuánticos $|\phi_i\rangle = |n_i, l_i, m_i\rangle$ y $|\phi_j\rangle = |n_j, l_j, m_j\rangle$, y la integral se separa en su parte radial D_{ij} y su parte

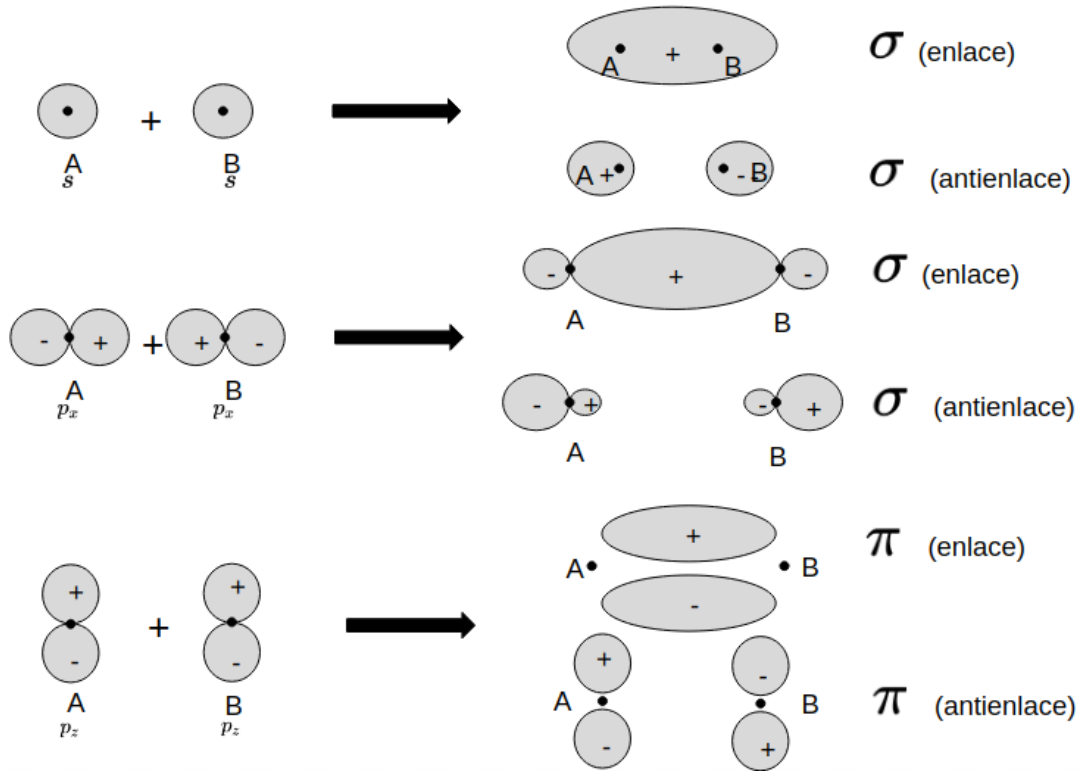


Figura 3.1: Dibujo esquemático de las distintas configuraciones enlace y antienlace para 3 casos distintos: orbitales tipo s , orbitales tipo p paralelos al eje, y orbitales tipo p transversales a éste.

angular L_{ij} , que tienen la forma:

$$D_{ij} = \int_0^{\infty} R_{n_i l_i}(r) r R_{n_j l_j}(r) r^2 dr \quad (3.1.10)$$

$$L_{ij} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{m_i l_i}(\theta, \varphi) H Y_{m_j l_j}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi$$

Eligiendo el eje z paralelo al vector que une a ambos átomos y los otros dos ejes de manera que el ángulo azimutal φ sea el mismo para ambos sistemas coordenados, se tiene entonces que H tiene simetría cilíndrica respecto al eje z , por lo que no puede depender de φ , o dicho de otra manera, la integral angular debería tener el mismo valor si se hace una rotación respecto al eje z por un ángulo φ_0 . Debido a que los esféricos armónicos $Y_{ml}(\theta, \varphi)$ tienen una dependencia en φ de la forma $e^{im\varphi}$, se tiene la siguiente identidad para la integral angular:

$$L_{ij} = e^{i(m_i - m_j)\varphi_0} L_{ij} \quad (3.1.11)$$

Esta ecuación se satisface si $\Delta m = 0$. Como resultado de esta regla de selección se concluye que existen cuatro parámetros de traslape distintos de cero y linealmente independientes entre electrones s y p que se denotan por:

$$\langle s|H|s\rangle = V_{ss\sigma}; \quad \langle s|H|p_z\rangle = V_{sp\sigma}; \quad \langle p_z|H|p_z\rangle = V_{pp\sigma}; \quad \langle p_x|H|p_x\rangle = V_{pp\pi} \quad (3.1.12)$$

donde las etiquetas σ, π, δ indican que $m = 0, 1, \text{ ó } 2$, respectivamente. Se observa también que $\langle p_x|H|p_y\rangle = 0$ y $\langle p_y|H|p_y\rangle = \langle p_x|H|p_x\rangle$ por simetría.

En el caso en que los dos átomos no se encuentren sobre el mismo eje cartesiano, las integrales en la aproximación de dos centros ec. 3.1.9 para estados tipo s y p , dependen de los parámetros de traslape ec. 3.1.12 y de los cosenos directores l_x, l_y, l_z del vector distancia \mathbf{R} entre los dos centros [32], los cuales están definidos de manera que $\mathbf{R} = (l_x, l_y, l_z)|\mathbf{R}|$. Las expresiones se muestran a continuación. Las expresiones para las demás integrales de dos centros son obtenidas por permutaciones cíclicas de los índices x, y, z .

$$\begin{aligned} \int \phi_s^*(\mathbf{r})V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R})\phi_x(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} &= l_x V_{sp\sigma} \\ \int \phi_x^*(\mathbf{r})V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R})\phi_x(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} &= l_x^2 V_{pp\sigma} + (1-l_x^2)V_{pp\pi} \\ \int \phi_x^*(\mathbf{r})V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R})\phi_y(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} &= l_x l_y (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \\ \int \phi_x^*(\mathbf{r})V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R})\phi_z(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} &= l_x l_z (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

3.2. Funciones de Wannier

Notando primero que si se considera una función de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como función de \mathbf{k} para una \mathbf{r} fija, $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es periódica en el espacio recíproco por lo que es posible expandirla en series de Fourier, *i.e.*, como una suma de ondas planas caracterizadas por vectores de onda que viven en el recíproco del espacio de momentos, *i.e.*, en el espacio real. Así, para una \mathbf{r} fija es posible escribir:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \quad (3.2.1)$$

en donde se señala explícitamente la dependencia de los coeficientes $w_{n\mathbf{R}}$ sobre \mathbf{r} y sobre los vectores de onda \mathbf{R} , pues para cada \mathbf{r} distinta se tiene una función distinta de \mathbf{k} que está siendo expandida. Los coeficientes de Fourier están dados por:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_0} \int_{\text{PZB}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.2.2)$$

donde V_0 es el volumen de la Primera Zona de Brillouin (PZB). De la ecuación 3.2.2 es posible ver que si \mathbf{r} y \mathbf{R} son ambos trasladados por un vector de la red de Bravais \mathbf{R}_0 , entonces $w_{n\mathbf{R}}$ permanece invariable como consecuencia de la ecuación anterior y del teorema de Bloch, por lo que $w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ depende de \mathbf{r} y \mathbf{R} sólo a través de su diferencia $\mathbf{r} - \mathbf{R}$, es decir, tiene la forma:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.2.3)$$

A diferencia de las funciones atómicas $\phi(\mathbf{r})$ utilizadas en el modelo de amarre fuerte, las funciones de Wannier $w_{n\mathbf{R}}$ localizadas en distintos sitios son ortogonales, incluso cuando tienen índices distintos. De la ecuación 3.2.1 se ve que el conjunto completo de funciones de Bloch puede ser expandido en combinaciones lineales de funciones de Wannier, por lo que éstas forman una base ortogonal alternativa a los orbitales atómicos y ondas planas. [33]

De la forma de las funciones de onda de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{r}}(\mathbf{r})$, se ve que la fase relativa de cada eigenestado es arbitrario por lo que cualquier función de Bloch está sujeta a una *transformación de norma* de la forma:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\phi_n(\mathbf{k})}\psi_{n\mathbf{k}} \quad (3.2.4)$$

La cual deja invariantes todas las cantidades físicas significativas. Se tiene entonces que la representación de la transformación de norma en términos de la parte periódica en el espacio real de las funciones de Bloch es:

$$u_{n\mathbf{k}} = \sum_m U_{mn}^{\mathbf{k}} u_{m\mathbf{k}}^{(0)} \quad (3.2.5)$$

donde $U_{mn}^{\mathbf{k}}$ es una transformación unitaria dependiente de \mathbf{k} . De aquí se obtiene que variaciones en $\phi_n(\mathbf{k})$ o $U_{mn}^{\mathbf{k}}$ cambian la fase relativa y amplitudes de las funciones de Bloch a diferentes vectores \mathbf{k} y bandas n , por lo que las funciones de Wannier no están definidas de manera única, variando fuertemente en forma y rango en contraste con las funciones de Bloch que están definidas únicamente excepto por una fase total arbitraria que es constante en todo el espacio. Esta es la principal desventaja de utilizar la representación de Wannier. [34]

De las conclusiones anteriores se sigue la necesidad de definir las llamadas *funciones de Wannier máximamente localizadas* (MLWF) en donde se elige la fase en las funciones de Bloch de tal manera que se tenga un traslape máximo con una cierta función localizada previamente definida, *i.e.*, proyección máxima de la función. En el caso de un cristal unidimensional se ha demostrado que el decaimiento para las funciones de Wannier elegidas de esta manera es exponencial y más aún, es la única función de Wannier que decae exponencialmente, es real y simétrica alrededor del origen. Sin embargo, aún no se tiene una prueba de que lo mismo

suceda en el caso más general de 3 dimensiones. Se describe a continuación el método de Marzari y Vanderbilt [35] implementado en el software Wannier90 [36].

Utilizando la definición de la transformación de norma ecuación 3.2.2, la definición más general de las funciones de Wannier centradas en \mathbf{R} en términos de las funciones de Bloch es:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_{\text{PZB}} \left(\sum_m U_{mn}^{\mathbf{k}} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (3.2.6)$$

Se define la extensión Ω de las funciones de Wannier como:

$$\Omega = \sum_n \left(\langle w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) | r^2 | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle - | \langle w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle |^2 \right) \quad (3.2.7)$$

La extensión total puede descomponerse en un término Ω_{I} que es invariante de norma, más un término $\tilde{\Omega}$ que depende de la elección de norma $U^{\mathbf{k}}$. $\tilde{\Omega}$ puede descomponerse a su vez en los términos diagonales Ω_{D} y fuera de la diagonal Ω_{OD} en la base de funciones de Wannier, de manera que:

$$\Omega = \Omega_{\text{I}} + \tilde{\Omega} = \Omega_{\text{I}} + \Omega_{\text{D}} + \Omega_{\text{OD}} \quad (3.2.8)$$

donde

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{I}} &= \sum_n \left(\langle w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) | r^2 | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle - \sum_{m\mathbf{R}} | \langle w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle |^2 \right) \\ \Omega_{\text{D}} &= \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} | \langle w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle |^2 \\ \Omega_{\text{OD}} &= \sum_{m \neq n} \sum_{\mathbf{R}} | \langle w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_{m\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \rangle |^2 \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

El programa wannier90 requiere de dos tipos de datos obtenidos a partir de un cálculo electrónico inicial:

1. El traslape entre la parte periódica de los estados de Bloch, $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$:

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{q})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \quad (3.2.10)$$

2. La proyección de los estados de Bloch $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ sobre una base de orbitales localizados $|g_n\rangle$ que servirá como punto de partida en el proceso de minimización:

$$A_{mn}^{(\mathbf{k})} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle \quad (3.2.11)$$

Capítulo 4

Interacción electrón-fonón

Los capítulos anteriores tratan las propiedades electrónicas y vibraciones de cristales utilizando DFT y bases localizadas. Estos métodos dependen fundamentalmente de la aproximación de un cuerpo en el que se buscan potenciales locales efectivos para tratar el problema de muchos cuerpos. Sin embargo, para la interacción electrón-fonón es intrínsecamente un problema de muchos cuerpos, por lo que es imposible la aproximación de un cuerpo y es necesario introducir la técnica de segunda cuantización. Para ello, en el capítulo 4.1 se describe el Hamiltoniano fonónico de muchos cuerpos introduciendo los operadores de creación y aniquilación, en el capítulo 4.2 se generaliza esta idea para introducir todo el formalismo de segunda cuantización y expresar el Hamiltoniano electrónico (sin correlaciones) para después en el capítulo 4.3 introducir el Hamiltoniano de interacción tanto en el esquema DFPT como en el de funciones de Wannier, ambas relacionadas mediante una transformada de Fourier. La idea de cortar las series cuando se expresan en el esquema de bases localizadas es lo que da lugar a la interpolación por funciones de Wannier, la base sobre la que se sustenta el software EPW. Finalmente, en el capítulo 4.4 se presenta la teoría semiclásica de transporte electrónica mediante la ecuación de Boltzmann. El vínculo entre el tratamiento semiclásico y el cuántico se da mediante la regla de oro de Fermi. A partir de ahí, se obtiene la fórmula de Ziman para calcular la resistividad intrínseca en grafeno.

4.1. Teoría cuántica del cristal armónico

En la sección 2.2 se discutió el tratamiento clásico a la aproximación armónica del cristal para obtener la dispersión de fonones y los modos normales. Como se verá en esta sección, el tratamiento cuántico del mismo problema mostrará que los modos normales pueden ser desacoplados en el espacio recíproco, lo que físicamente representa que un sistema periódico de átomos fuertemente interactuantes es equivalente en el espacio recíproco a un gas ideal de

fonones, cuyas energías están cuantizadas, según el formalismo de segunda cuantización. Se estudiará entonces, por simplicidad, el problema de una cadena unidimensional de osciladores armónicos acoplados con interacciones a primeros vecinos únicamente. El Hamiltoniano del sistema es :

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{C}{2} \sum_n (2u_n^2 - u_n u_{n+1} - u_n u_{n-1}) \quad (4.1.1)$$

donde u_n es el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio del n -ésimo átomo y p_n el momento de éste. Estos operadores cumplen las reglas de conmutación siguientes:

$$[u_n, p_{n'}] = i\hbar\delta_{n,n'} \quad [u_n, u_{n'}] = [p_n, p_{n'}] = 0 \quad (4.1.2)$$

Es conveniente ahora expresar el Hamiltoniano 4.1.1 en términos de las variables conjugadas u_q y p_q definidas a través una transformada de Fourier de la forma:

$$\begin{aligned} p_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{-iqt_n} p_q, & u_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{+iqt_n} u_q \\ p_q &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{+iqt_n} p_n, & u_q &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-iqt_n} u_n \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

De las relaciones anteriores es posible ver que las nuevas variables u_q , p_q preservan las relaciones de conmutación 4.1.2:

$$[u_q, p_{q'}] = i\hbar\delta_{q,q'} \quad [u_q, u_{q'}] = [p_q, p_{q'}] = 0 \quad (4.1.4)$$

De esta manera, el Hamiltoniano del sistema puede expresarse en la forma:

$$H = \sum_q \left(\frac{1}{2M} p_q p_{-q} + \frac{M}{2} \omega_q^2 u_q u_{-q} \right) \quad (4.1.5)$$

donde

$$\omega^2(q) = \frac{C}{M} (2 - e^{-iqa} - e^{iqa}) = \frac{4C}{M} \text{sen}^2 \frac{qa}{2} \quad (4.1.6)$$

De aquí es posible observar entonces que la cadena de N osciladores armónicos acoplados es equivalente a N modos normales desacoplados con las frecuencias especificadas en 4.1.6. Finalmente, resulta útil definir los operadores de creación y aniquilación a_q^\dagger y a_q dados por

las relaciones:

$$\begin{aligned} a_q &= \sqrt{\frac{M\omega_q}{2\hbar}} u_q + i\sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega_q}} p_{-q}; & a_q^\dagger &= \sqrt{\frac{M\omega_q}{2\hbar}} u_{-q} - i\sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega_q}} p_q \\ u_q &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} (a_q + a_{-q}^\dagger); & p_q &= -i\sqrt{\frac{M\hbar\omega_q}{2}} (a_{-q} - a_q^\dagger) \end{aligned} \quad (4.1.7)$$

Los operadores de creación y aniquilación preservan las reglas de conmutación 4.1.4:

$$[a_q, a_{q'}^\dagger] = \delta_{qq'}; \quad [a_q, a_{q'}] = [a_q^\dagger, a_{q'}^\dagger] = 0 \quad (4.1.8)$$

Además, usando las relaciones 4.1.3 y 4.1.7 es posible obtener una expresión para el desplazamiento relativo del n -ésimo átomo en términos de los operadores de creación y aniquilación que será útil más adelante:

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{iqtn} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} (a_q + a_{-q}^\dagger) \quad (4.1.9)$$

De esta manera, el Hamiltoniano del sistema puede reescribirse como:

$$H = \sum_q \hbar\omega(q) \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right) \quad (4.1.10)$$

lo cual representa una suma de Hamiltonianos correspondientes a N osciladores armónicos lineales independientes de frecuencia $\omega(q)$.

El tratamiento en 3 dimensiones es totalmente análogo. Si se tiene un cristal compuesto por N celdas unitarias con ν_b átomos en cada celda unitaria, entonces el número total de átomos será $N_a = N\nu_b$, y en la aproximación armónica este sistema es equivalente a un sistema de $3N_a$ osciladores armónicos unidimensionales independientes de frecuencia $\omega = \omega(\mathbf{q}, p)$, donde \mathbf{q} toma N posibles valores permitidos sobre la primera zona de Brillouin y $p = 1, 2, \dots, 3\nu_b$ representa la rama en las curvas de dispersión.

4.2. Segunda cuantización

Para la descripción del problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica es necesario trabajar en el espacio vectorial para el sistema de n partículas idénticas bajo el postulado fundamental de que cualquier conjunto de operadores completo K que describe el comportamiento de una sola partícula, puede ser también empleado para la descripción de n partículas del mismo tipo. Este postulado se asume cierto aún en la presencia de interacción entre

partículas. De esta manera, a cada eigenvalor K_i de K le es asignado un operador llamado *número de ocupación* N_i , cuyos eigenvectores $|n_i\rangle$ definen el estado total del sistema en el que un número n_i de partículas tienen el valor K_i . Los n_i corresponden entonces precisamente a los eigenvalores de N_i . Como un postulado adicional se supone que la totalidad de los operadores N_i forman un conjunto completo de operadores Hermitianos conmutables entre sí para el sistema de partículas idénticas, de manera que los vectores base:

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \quad (4.2.1)$$

que asignan el eigenvalor K_i a n_i partículas, constituye un conjunto completo de vectores base ortogonales para el sistema de partículas idénticas. En particular se tienen los *estados nulos*:

$$\Psi^{(0)} = |\mathbf{0}\rangle = |0, 0, 0, \dots\rangle \quad (4.2.2)$$

Así como los estados de una sola partícula:

$$\Psi_i^{(1)} = |K_i\rangle = |0, 0, \dots, n_i = 1, 0, 0, \dots\rangle \quad (4.2.3)$$

Es útil también definir los operadores de creación y aniquilación a_i^\dagger y a_i (con una definición más general que la dada en la sección anterior) a través de las relaciones:

$$\begin{aligned} a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_i, n_{i+1}, \dots\rangle &\propto |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_i + 1, n_{i+1}, \dots\rangle \\ a_i |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_i, n_{i+1}, \dots\rangle &\propto |n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_i - 1, n_{i+1}, \dots\rangle \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

De manera que el operador de creación a_i^\dagger añade al estado base una partícula con número cuántico K_i , y el operador de aniquilación a_i la remueve. Puede demostrarse que cualquiera de los operadores de creación y aniquilación para cualquier sistema de partículas idénticas deben cumplir una de dos posibles reglas de conmutación:

$$\begin{aligned} a_k^\dagger a_l^\dagger - a_l^\dagger a_k^\dagger &= 0 \\ a_k a_l - a_l a_k &= 0 \\ a_k a_l^\dagger - a_l^\dagger a_k &= \delta_{kl} 1 \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

Que se conoce como la estadística de Bose-Einstein, y:

$$\begin{aligned} a_k^\dagger a_l^\dagger + a_l^\dagger a_k^\dagger &= 0 \\ a_k a_l + a_l a_k &= 0 \\ a_k a_l^\dagger + a_l^\dagger a_k &= \delta_{kl} 1 \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

Conocido como la estadística de Fermi-Dirac, en el que se cumple el principio de exclusión de Pauli $a_k^\dagger a_k^\dagger = 0$, *i.e.*, no existen estados fermiónicos en los que dos o más partículas compartan el mismo estado cuántico. Es posible también mostrar que $N_i = a_i^\dagger a_i$ de manera que:

$$a_i^\dagger a_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle \quad (4.2.7)$$

Las constantes de proporcionalidad que faltan en la ecuación 4.2.4 dependen del tipo de estadística que se tiene. En general, para la estadística de Bose-Einstein se tiene:

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad \text{y} \quad \hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (4.2.8)$$

Y para el caso de Fermi-Dirac se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{a} |0\rangle &= 0 & \hat{a}^\dagger |0\rangle &= e^{-i\alpha} |1\rangle \\ \hat{a} |1\rangle &= e^{i\alpha} |0\rangle & \hat{a}^\dagger |1\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

en donde el factor de fase α es de libre elección siempre que se cumplan las reglas de conmutación 4.2.6.

Una vez dadas estas definiciones, es posible ahora construir variables dinámicas para un sistema con un número arbitrario de partículas idénticas. El operador \mathcal{K} cuya observable representa el valor total de una cantidad aditiva K asociada a una partícula individual (como la energía cinética) es [37]

$$\mathcal{K} = \sum_i K_i N_i = \sum_i K_i a_i^\dagger a_i \quad (4.2.10)$$

4.3. Términos de acoplamiento

Utilizando el formalismo de segunda cuantización desarrollado en el capítulo anterior, para representar el Hamiltoniano electrónico H_e en la representación de muchos cuerpos, se considera el Hamiltoniano de Kohn-Sham H^{KS} con eigenestados de Bloch $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ de energía $\epsilon_{n\mathbf{k}}$, como el operador efectivo de una sola partícula, y se realiza la transición a segunda cuantización definiendo los operadores fermiónicos $c_{n\mathbf{k}}^\dagger, c_{n\mathbf{k}}$:

$$H_e = \sum_{n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}'} \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | H^{KS} | \Psi_{n'\mathbf{k}'} \rangle c_{n\mathbf{k}}^\dagger c_{n'\mathbf{k}'} = \sum_{n\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}}^\dagger c_{n\mathbf{k}} \quad (4.3.1)$$

La forma obtenida para el Hamiltoniano electrónico 4.3.1 es útil para realizar manipulaciones teóricas en el estudio de sistemas electrón-fonón, sin embargo introduce la drástica aproximación de que el sistema electrónico puede ser descrito en términos de excitaciones colectivas o cuasipartículas.

Para poder establecer un vínculo con el Hamiltoniano armónico 4.1.10, es necesario expandir el potencial efectivo de Kohn-Sham V^{KS} en función de los desplazamientos nucleares $\mathbf{u}_{n,\kappa}$ respecto a sus posiciones de equilibrio $\mathbf{u}_{n,\kappa}^0$. A primer orden esta expansión toma la forma:

$$V^{KS}(\{\mathbf{u}_{n,\kappa}\}) = V^{KS}(\{\mathbf{u}_{n,\kappa}^0\}) + \sum_{n\kappa\alpha} \frac{\partial V^{KS}}{\partial u_{n\kappa\alpha}} u_{n\kappa\alpha} \quad (4.3.2)$$

Esta expresión puede reescribirse en términos de los operadores $\hat{a}_{\mathbf{q},\nu}$ y $\hat{a}_{\mathbf{q},\nu}^\dagger$ utilizando la ec. 4.1.9, que se reescribe en su forma vectorial como:

$$u_{n\kappa\alpha} = \left(\frac{M_0}{N_\kappa M_n} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q},\nu} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_\kappa} e_{n\alpha,\nu}(\mathbf{q}) l_{\mathbf{q}\nu} (\hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger) \quad (4.3.3)$$

en donde $l_{\mathbf{q}\nu}$ se define como el amplitud de desplazamiento en el "punto cero":

$$l_{\mathbf{q}\nu} = \left(\frac{\hbar}{2M_0\omega_{\mathbf{q}\nu}} \right)^{1/2} \quad (4.3.4)$$

donde N_p es el número de celdas unitarias contenidas en la supercelda de Born-von Kármán (BvK) y M_0 es una masa de referencia característica del sistema introducida para asegurar que $l_{\mathbf{q}\nu}$ tenga las unidades de longitud y que sea similar en magnitud a $u_{n\nu\alpha}$. Típicamente se elige M_0 igual a la masa del ión en cuestión.

Así, sustituyendo 4.3.3 en 4.3.2 se obtiene:

$$\begin{aligned} V^{KS}(\{\mathbf{u}_{n,\kappa}\}) &= V^{KS}(\{\mathbf{u}_{n,\kappa}^0\}) + \sum_{n\kappa\alpha} \frac{\partial V^{KS}}{\partial u_{n\kappa\alpha}} \left(\frac{M_0}{N_\kappa M_n} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_\kappa} e_{n\alpha,\nu}(\mathbf{q}) l_{\mathbf{q}\nu} (\hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger) \\ &= V^{KS}(\{\mathbf{u}_{n,\kappa}^0\}) + N_\kappa^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}\nu} \Delta_{\mathbf{q}\nu} V^{KS} (\hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger) \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{q}\nu} V^{KS} &= e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Delta_{\mathbf{q}\nu} v^{KS} \\ \Delta_{\mathbf{q}\nu} v^{KS} &= l_{\mathbf{q}\nu} \sum_{n\alpha} \left(\frac{M_0}{M_n} \right)^{1/2} e_{n\alpha,\nu}(\mathbf{q}) \partial_{n\alpha\mathbf{q}} v^{KS} \\ \partial_{n\alpha\mathbf{q}} v^{KS} &= \sum_{\kappa} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\kappa)} \frac{\partial V^{KS}}{\partial u_{n\alpha}} \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en la ecuación 4.3.1, el Hamiltoniano de interacción electrón-fonón \hat{H}_{ep} , dado por la respuesta a primer orden del potencial efectivo respecto

a los desplazamientos nucleares, tiene la forma:

$$\hat{H}_{\text{ep}} = \sum_{m\mathbf{k}, m'\mathbf{k}'} \langle \Psi_{m\mathbf{k}} | V^{\text{KS}}(\{\mathbf{u}_{n\kappa}\}) - V^{\text{KS}}(\{\mathbf{u}_{n\kappa}^0\}) | \Psi_{m'\mathbf{k}'} \rangle \hat{c}_{m\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{m'\mathbf{k}'} \quad (4.3.7)$$

Expresando la función de onda en su representación de Bloch $\Psi_{m\mathbf{k}} = N_\kappa^{-1/2} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, se tiene:

$$\hat{H}_{\text{ep}} = N_\kappa^{-1/2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q} \\ mm'\nu}} g_{mm'\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \hat{c}_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{m'\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger) \quad (4.3.8)$$

donde los elementos de la matriz de interacción electrón-fonón están dados por: [38]

$$g_{mm'\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle \psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \Delta_{\mathbf{q}\nu} v^{\text{KS}} | \psi_{m'\mathbf{k}} \rangle \quad (4.3.9)$$

En la representación de Wannier estos elementos de matriz se escriben como:

$$g_{mm'n\alpha}(\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{R}_{\kappa'}) = \langle w_{m0}(\mathbf{r}) | \frac{\partial V^{\text{KS}}}{\partial u_{n\alpha}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\kappa'}) | w_{m'0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\kappa) \rangle \quad (4.3.10)$$

donde la integral se lleva a cabo sobre la supercelda de BvK. La relación entre ambas representaciones se encuentra al sustituir la ecuación 3.2.1 en 4.3.9 y utilizando las ecuaciones 4.3.6 se obtiene:

$$g_{mm'\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{\kappa\kappa'} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\kappa + \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{\kappa'})} \sum_{pp'n\alpha} U_{mp\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{pp'n\alpha}(\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{R}_{\kappa'}) U_{m'p'\mathbf{k}}^\dagger u_{n\alpha, \mathbf{q}\nu} \quad (4.3.11)$$

en donde $u_{n\alpha, \mathbf{q}\nu} = l_{\mathbf{q}\nu} e_{n\alpha, \nu}(\mathbf{q})$. La relación inversa es:

$$g_{mm'n\alpha}(\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{R}_{\kappa'}) = \frac{1}{N_\kappa N_{\kappa'}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\kappa + \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{\kappa'})} \sum_{pp'\nu} u_{n\alpha, \mathbf{q}\nu}^{-1} U_{mp\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger g_{pp'\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) U_{m'p'\mathbf{k}} \quad (4.3.12)$$

en donde $u_{n\alpha, \mathbf{q}\nu}^{-1} = l_{\mathbf{q}\nu}^{-1} e_{n\alpha, \nu}^*(\mathbf{q})$. De la ecuación anterior es posible ver que si la cantidad $g_{mm'n\alpha}(\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{R}_{\kappa'})$ decae rápidamente como función de $|\mathbf{R}_\kappa|$ y $|\mathbf{R}_{\kappa'}|$, entonces será posible generar $g_{mm'\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ a partir de un limitado número de elementos en la representación de Wannier utilizando la ecuación 4.3.10. Esta es la base de la interpolación utilizada en EPW. Para ello, se parte del cálculo de los términos de acoplamiento en la representación de Bloch sobre una malla burda de la PZB utilizando DFPT, para posteriormente calcular las MLWF con el método de Marzari y Vanderbilt descrito en el capítulo 3. Este procedimiento arroja también las matrices de rotación $U_{m\mathbf{n}\mathbf{k}}$ necesarias para el cálculo de los acoplamientos en la representación de Wannier utilizando la ecuación 4.3.14. Finalmente, haciendo la suposición de que los elementos de acoplamiento fuera de la supercelda de Wigner-Seitz (definida por

la malla burda original) pueden ser despreciados, se utiliza la ecuación 4.3.13 para el cálculo de los acoplamientos $g_{mm'\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ sobre una malla mucho más fina que la original. De aquí en adelante se utilizará la notación más estándar haciendo $m' \rightarrow n$.

La dispersión resistiva de electrones debido a vibraciones de la red cristalina se calculará utilizando la regla de oro de Fermi:

$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2 | \hat{H}_{\text{ep}} | 1 \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1) \quad (4.3.13)$$

la cual expresa la probabilidad de transición $P_{1 \rightarrow 2}$ de un estado $|1\rangle$ a un estado $|2\rangle$. En este caso, estos estados corresponden a estados de muchos electrones y fonones. Observando que los elementos de matriz $g_{mn\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ acoplan únicamente estados donde sólo un electrón ha cambiado su vector de onda \mathbf{k} , se considerarán procesos en donde un electrón es dispersado de un estado $|\mathbf{k}_1\rangle$ a un estado $|\mathbf{k}_2\rangle$, mientras todos los demás electrones permanecen en sus estados iniciales, por lo que los únicos términos que contribuyen de la ecuación 4.3.8 son aquellos donde $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ y $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Utilizando la notación introducida en la ecuación 4.2.1, se escribe al estado inicial que contiene n_q fonones con vector de onda \mathbf{q} y n_{-q} fonones de vector de onda n_{-q} , como $|n_q, n_{-q}\rangle$, de manera que según las ecuaciones 4.2.8 se tiene que:

$$\left(\hat{a}_{\mathbf{q}} + \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) |n_q, n_{-q}\rangle = \sqrt{n_q} |n_q - 1, n_{-q}\rangle + \sqrt{n_{-q} + 1} |n_q, n_{-q} + 1\rangle \quad (4.3.14)$$

Multiplicando por la izquierda por el estado $|2\rangle$ se encuentra que la probabilidad de dispersión debido a la absorción de un fonón (transición a un estado $|n_q - 1, n_{-q}\rangle$) es proporcional al número de fonones n_q . En el límite termodinámico es posible aproximar este número de fonones por la distribución de Bose-Einstein:

$$n_{\mathbf{q}, \nu} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}, \nu}/k_B T} - 1} \quad (4.3.15)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Se nota de la ecuación anterior que no se definió un potencial químico puesto que en el problema de conductividad no existen gradientes de temperatura por lo que se trabaja en un ensamble canónico para el cual el potencial químico no está definido.

Por otra parte la diferencia de energía entre los estados $|n\mathbf{k}\rangle$ y $|m\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ es $\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}$ para el caso en que es absorbido un fonón, y $\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}$ para el caso opuesto en que es emitido. De esta manera, es posible escribir las deltas de Dirac en la ecuación 4.3.13 como:

$$\delta(E_2 - E_1) = \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k} + \mathbf{q}} \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}) \quad (4.3.16)$$

Por tanto, se tiene que la probabilidad de transición de un estado $|n\mathbf{k}\rangle$ a otro estado $|m\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ a cierta temperatura T está dada por:

$$P_{n\mathbf{k} \rightarrow m\mathbf{k} + \mathbf{q}} = \sum_{\nu} \frac{2\pi}{\hbar} |g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \times [(1 + n_{\mathbf{q}\nu})\delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}) + n_{\mathbf{q}\nu}\delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})] \quad (4.3.17)$$

4.4. Ecuación de Boltzmann

Para un sistema electrónico en equilibrio termodinámico, la probabilidad de ocupación de un nivel energético $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ está dado por la distribución de Fermi-Dirac:

$$f_{n\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{e^{(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_F)/k_B T} + 1} \quad (4.4.1)$$

donde ϵ_F es el nivel de Fermi y T es la temperatura de la muestra. Cuando se aplican perturbaciones externas a la muestra (campos eléctricos en este caso), la función de distribución electrónica cambia respecto a la distribución en equilibrio 4.4.1. La densidad de corriente \mathbf{J} puede ser expresada en términos de esta nueva función de distribución $f_{n\mathbf{k}}$ como [9] :

$$J_{\alpha} = \frac{-e}{\Omega} \sum_n \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} f_{n\mathbf{k}} v_{n\mathbf{k}, \alpha} \quad (4.4.2)$$

donde Ω y Ω_{BZ} son el volumen (área) de la celda unitaria y de la PZB, respectivamente. En general $f_{n\mathbf{k}}$ dependerá de las variables (\mathbf{r}, \mathbf{k}) a un tiempo t y evolucionará a un tiempo $t + dt$ hacia el punto en el espacio fase $(\mathbf{r} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} dt, \mathbf{k} + (\mathbf{F}/\hbar) dt)$, donde $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ es la velocidad de Fermi y \mathbf{F} la fuerza externa sobre los portadores de carga, dadas por:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{y} \quad \mathbf{F} = \frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} \quad (4.4.3)$$

Tomando en cuenta procesos de colisión que ocasionen un cambio neto en la función de distribución $(\frac{\partial f}{\partial t})_{\text{col}}$ sobre un volumen $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ del espacio fase y utilizando el teorema de Liouville, que indica que la densidad de puntos alrededor de un punto dado del espacio fase que se mueve a través de éste es constante en el tiempo, se tiene como consecuencia que *la función de distribución del espacio fase es constante a lo largo de las trayectorias del sistema*, por lo que es posible escribir:

$$f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{k} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt, t + dt\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} dt \quad (4.4.4)$$

Para magnitudes de la fuerza externa pequeñas es posible expandir el lado izquierdo de la ecuación 4.4.4 a primer orden de manera que:

$$\nabla_{\mathbf{r}}f \cdot \mathbf{v} + \nabla_{\mathbf{k}}f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} + \frac{\partial f}{\partial t} = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} \quad (4.4.5)$$

En general el término de dispersión $(\partial f/\partial t)_{\text{col}}$ está dado por un operador integral de manera que la ecuación de Boltzmann se convierte en una ecuación integro diferencial. En la llamada *aproximación de tiempo de relajación* (conocida también como MRTA o *momentum relaxation time approximation*) se supone que la desviación de f respecto a f_0 es pequeña por lo que es posible aproximar el término de dispersión por una diferencia finita de manera que:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.4.6)$$

donde τ denota un tiempo característico de dispersión llamado el *tiempo de relajación*, y en general depende de la banda n \mathbf{k} .

En el caso particular de que la fuerza externa consista de un campo eléctrico uniforme ($\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$) y con condiciones estacionarias, f dependerá únicamente de \mathbf{k} , por lo que de las ecuaciones 4.4.5 y 4.4.6 se tiene:

$$\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}f \cdot (-e)\mathbf{E} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.4.7)$$

Para campos eléctricos pequeños se puede aproximar $f \approx f_0$ del lado izquierdo de la ecuación anterior por lo que se tiene:

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}f_0 \cdot \mathbf{E} = \frac{e\tau}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}}\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{n\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} = e\tau\frac{\partial f_0}{\partial E}\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} = f_0 + f_1 \quad (4.4.8)$$

donde f_1 representa la desviación de la función de distribución respecto a la configuración en equilibrio termodinámico. Reemplazando f_1 en la expresión para la densidad de corriente \mathbf{J} ec. 4.4.2 se obtiene:

$$\mathbf{J} = \frac{e^2}{\Omega} \int \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) d\mathbf{k} \quad (4.4.9)$$

Así, en el caso particular de que \mathbf{J} sea paralelo a \mathbf{E} (*i.e.* el material sea isotrópico), el tensor de movilidad $\mu_{\alpha\beta}$ se convierte en una constante μ_0 , por lo que proyectando \mathbf{J} sobre la dirección del campo eléctrico $\hat{\mathbf{e}} = \mathbf{E}/|\mathbf{E}|$ se tiene:

$$\mu_0 = \frac{e}{n_e\Omega} \sum_{n \in \Omega} \int \tau_{n\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} \right) d\mathbf{k} \quad (4.4.10)$$

En el caso más general de que el material no sea necesariamente isotrópico las componentes del tensor de movilidad estarán dadas por:

$$\mu_{e,\alpha\beta} = \frac{-e}{n_e\Omega} \sum_{n \in \Omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} \frac{\partial f_{n\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} v_{n\mathbf{k},\alpha} v_{n\mathbf{k},\beta} \tau_{n\mathbf{k}} \quad (4.4.11)$$

Para poder calcular el tiempo de relajación $\tau_{n\mathbf{k}}$ es útil primero describir la tasa de dispersión $(\partial f / \partial t)_{\text{col}}$ en términos de las probabilidades de transición entre distintos estados ec. 4.3.13 como:

$$\left(\frac{\partial f_{n\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} [P_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - P_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})] \quad (4.4.12)$$

La ecuación anterior nos indica que a la tasa de dispersión $P_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}$ se le resta la tasa de dispersión en sentido contrario $P_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$, cada una pesada con sus respectivas poblaciones. Aplicando además el *principio de balance detallado* que nos representa una simetría respecto a ambas tasas de dispersión cuando se tiene la condición de equilibrio termodinámico, se tiene que $P_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}^0 = P_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}^0$, por lo que la ecuación 4.4.12 se simplifica a:

$$- \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right) = \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} P_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} [f_{\mathbf{k}} - (f_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}^0 / f_{\mathbf{k}'})] \quad (4.4.13)$$

Si se hace la suposición adicional de que el tipo de dispersión es totalmente elástico, dos consecuencias directas es que $E_{\mathbf{k}'} = E_{\mathbf{k}}$ y $f_{\mathbf{k}}^0 = f_{\mathbf{k}'}$, por que se tiene de la ecuación anterior que:

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right) = -(f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0) \left(\sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} P_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \right) \quad (4.4.14)$$

Finalmente comparando con la ecuación 4.4.6 y reemplazando la expresión para $P_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$ ec. 4.3.17, el tiempo de relajación para el estado $n\mathbf{k}$ estará dado, bajo las aproximaciones remar-cadas, por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{n\mathbf{k}}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m\nu} \int \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \\ &\times [(1 - f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + n_{\mathbf{q}\nu}) \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}) + (f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + n_{\mathbf{q}\nu}) \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})] \end{aligned} \quad (4.4.15)$$

El conjunto de aproximaciones hechas para calcular los tiempos de relajación es lo que comúnmente se conoce en la literatura como SERTA (*Self-Energy Relaxation Time Approximation to the linearized Boltzmann transport equation for time-independent electric fields*) [39].

Finalmente, a partir de la expresión 4.4.15 puede obtenerse la muy conocida fórmula de re-

sistividad de Ziman (también llamada *lowest-order variational approximation*). Para ello, se obtiene la tasa de dispersión isotrópica $\langle \tau^{-1} \rangle$ calculando el promedio de las tasas de dispersión $\tau_{n\mathbf{k}}^{-1}$ pesado con la derivada de la distribución de Fermi-Dirac:

$$\langle \tau^{-1} \rangle = \frac{\sum_n \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} \left(-\frac{\partial f_{n\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} \right) \tau_{n\mathbf{k}}^{-1}}{\sum_n \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} \left(-\frac{\partial f_{n\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} \right)} \quad (4.4.16)$$

Utilizando la ec. 4.4.15 es posible expresar el numerador de la ec. 4.4.16 como:

$$\begin{aligned} \sum_n \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} \left(-\frac{\partial f_{n\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} \right) \tau_{n\mathbf{k}}^{-1} &= \int d\epsilon \int d\epsilon' \int d\omega \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \\ &\times \left\{ [n(\omega) + 1 - f(\epsilon')] \delta(\epsilon - \epsilon' - \hbar\omega) + [n(\omega) + f(\omega)] \delta(\epsilon - \epsilon' + \hbar\omega) \right\} \gamma(\epsilon, \epsilon', \omega) \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

donde $n(\omega)$ y $f(\epsilon)$ representan la distribución de Bose-Einstein y de Fermi-Dirac, respectivamente, y $\gamma(\epsilon, \epsilon', \omega)$ es la función de decaimiento definida como:

$$\gamma(\epsilon, \epsilon', \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m\nu} \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} \frac{d^3q}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \delta(\epsilon' - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \quad (4.4.18)$$

Puesto que la ecuación 4.4.18 necesita ser evaluada en valores de ϵ cercanos al nivel de Fermi y el acoplamiento $g_{m\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ varía muy poco en valores cercanos al nivel de Fermi [40], es plausible entonces aproximar $\gamma(\epsilon, \epsilon', \omega)$ por:

$$\gamma(\omega) \approx \gamma(\epsilon = \epsilon_F, \epsilon' = \epsilon_F, \omega) \quad (4.4.19)$$

Las integrales ϵ y ϵ' pueden llevarse a cabo analíticamente, lo que resulta en:

$$\sum_n \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} \left(-\frac{\partial f_{n\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} \right) \tau_{n\mathbf{k}}^{-1} \approx \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^\infty d\omega \hbar\omega \gamma(\omega) n(\omega, T) [1 + n(\omega)] \quad (4.4.20)$$

El denominador en la ecuación 4.4.16 puede ser aproximado remplazando las derivadas de la distribución de Fermi-Dirac por funciones δ centradas en el nivel de Fermi: $-\partial f_{n\mathbf{k}}^0 / \partial \epsilon_{n\mathbf{k}} \approx \delta(\epsilon_F - \epsilon_{n\mathbf{k}})$, por lo que el denominador se convierte en la densidad de estados en el nivel de Fermi, $\text{DOS}(\epsilon_F)$. Combinando la expresión resultante para $\langle \tau \rangle^{-1}$ con la fórmula de Drude para la resistividad, $\rho = m^* \langle \tau^{-1} \rangle / e^2 n$, se llega finalmente a la fórmula de la resistividad de Ziman [21] [41] :

$$\rho = \frac{4\pi m^*}{e^2 n_e k_B T} \int_0^\infty d\omega \hbar\omega \alpha_{\text{tr}}^2 F(\omega) n(\omega, T) [1 + n(\omega)] \quad (4.4.21)$$

donde $\alpha_{\text{tr}}^2 F(\omega)$ es la *función de transporte de Eliashberg* definida como:

$$\alpha_{\text{tr}}^2 F(\omega) = \frac{4\pi}{\text{DOS}(\epsilon_F)} \gamma(\omega) \quad (4.4.22)$$

En la ecuación 4.4.21 la densidad de portadores de carga está relacionado al nivel de Fermi ϵ_F a ciertas temperaturas T mediante:

$$n_e = \frac{1}{V_{\text{uc}}} \sum_{n \in \text{CB}} \int \frac{d^3 k}{\Omega_{\text{BZ}}} \left(\frac{1}{e^{(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_F)/kBT} - 1} \right) \quad (4.4.23)$$

donde V_{uc} es el volumen de la celda unitaria.

Finalmente, a las ecuaciones anteriores puede agregarse el factor de dispersión angular $(1 - v_{n\mathbf{k}} \cdot v_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}/|v_{n\mathbf{k}}|^2)$ el cual fue ignorado en la aproximación SERTA, por lo que la expresión para la función de Eliasherg queda como:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{tr}}^2 F(\omega) = & \frac{1}{2\hbar \text{DOS}(\epsilon_F)} \sum_{mn\nu} \int \frac{d^3 k}{\Omega_{\text{BZ}}} \frac{d^3 q}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{mn\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \\ & \times \delta(\epsilon_F - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \delta(\epsilon_F - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \left(1 - \frac{v_{n\mathbf{k}} \cdot v_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{|v_{n\mathbf{k}}|^2} \right) \end{aligned} \quad (4.4.24)$$

Para calcular la masa efectiva m^* en grafeno se utiliza la definición semiclásica alternativa [42] en el, utilizando la dualidad partícula-onda, la velocidad de una partícula v se asocia con la velocidad de grupo v_g de su respectivo paquete de onda, y el momento de la partícula con el momento del cristal $p = \hbar k$, de tal manera que

$$v = v_g \approx \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(k)}{\partial k} \quad (4.4.25)$$

La masa efectiva se define como un factor de proporcionalidad entre el momento de la partícula y la velocidad de grupo del paquete de onda

$$p = \hbar k \approx m^* v_g \quad (4.4.26)$$

Por lo que a partir de las dos ecuaciones anteriores se obtiene que

$$m^* = \hbar^2 k \left(\frac{d\epsilon(k)}{dk} \right)^{-1} \quad (4.4.27)$$

Utilizando una dispersión lineal $\epsilon(k) = \hbar v_F k$ y evaluando en k_F resulta en $m^* = \epsilon_F / v_F^2$.

Capítulo 5

Resultados

Se presentan primero los resultados para las relaciones de dispersión fonónicas y electrónicas que se obtuvieron utilizando DFT y DFPT. Después se describe el proceso de wannierización. De ahí, se procede a la descripción de la interacción electrón fonón en el esquema de amarre fuerte. Los parámetros del modelo se adaptan mediante los valores de las integrales de salto obtenidas en la wannierización, los cuales reescalan al tomar en cuenta correcciones de muchos cuerpos. Finalmente se discuten los resultados para el ancho de banda de fonones para poner en prueba los contribuciones de distintos vecinos al acoplamiento, así como la resistividad intrínseca y el análisis de las contribuciones relativas de los distintos modos fonónicos.

5.1. Fonones

En grafeno los vectores de traslación \mathbf{t}_i y los vectores base de la celda unitaria \mathbf{d}_i están dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_1 &= a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), & \mathbf{t}_2 &= a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), & \mathbf{t}_3 &= c(0, 0, 1) \\ \mathbf{d}_1 &= (0, 0, 0), & \mathbf{d}_2 &= a \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0 \right) \end{aligned} \quad (5.1.1)$$

Los vectores de la base se pueden escribir también en coordenadas fraccionarios como:

$$\mathbf{d}_1 = 0\mathbf{t}_1 + 0\mathbf{t}_2, \quad \mathbf{d}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{t}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{t}_2 \quad (5.1.2)$$

donde $a=4.65a_B$ es la constante de red y c es un parámetro que define la distancia entre capas paralelas de grafeno. Para asegurar que las capas no interaccionen comúnmente se elige $c = 56a_B$, la distancia mínima para que no existan fuerzas residuales en el plano transversal

después de relajar la estructura.

Los vectores de la red recíproca \mathbf{g}_i y los puntos de alta simetría de la 1ra zona de Brillouin son [22]

$$\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\pm 1, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) \quad \Gamma = (0, 0, 0), \quad K, K' = \frac{2\pi}{a} \left(\pm \frac{2}{3}, 0, 0 \right), \quad M = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, 0 \right) \quad (5.1.3)$$

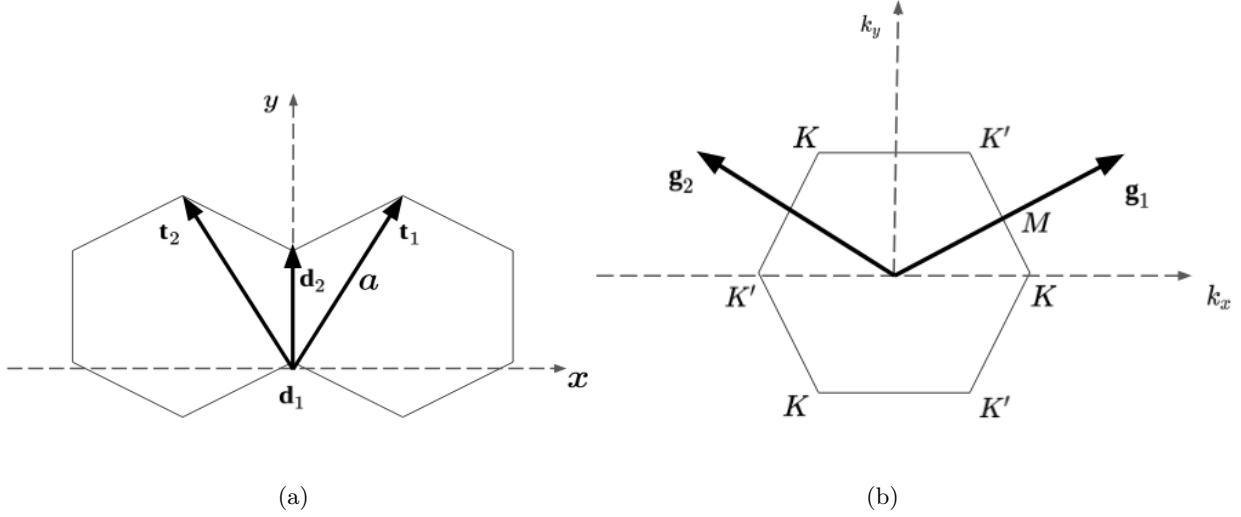


Figura 5.1: (a) Vectores de traslación y vectores de la base de grafeno. (b) Primera Zona de Brillouin de grafeno y puntos de alta simetría.

Se utilizaron los programas pw.x y ph.x de la suite de Quantum Espresso v6.4, el cual utiliza una expansión en ondas planas con pseudopotenciales. El pseudopotencial utilizado fue relativista de tipo norm-conserving con corrección de núcleo que fue generado utilizando el código ONCVSP (Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotential) [43]. Para el cálculo autoconsistente se utilizó una energía de corte de 90 Ry para las funciones de onda y de 360 Ry para la densidad de carga, así como una malla de $20 \times 20 \times 1$ puntos \mathbf{k} de la PZB. El potencial de intercambio y correlación se aproximó utilizando LDA. Para el cálculo de fonones se utilizó una malla de $15 \times 15 \times 1$ puntos \mathbf{q} . Finalmente, se utilizó el programa q2r.x para interpolar al espacio real y obtener las constantes de fuerza. Como se mencionó en la sección 2.2, una vez obtenidas las constantes de fuerza $\Phi_{n_1\kappa_1, n_2, \kappa_2}^{\alpha\alpha'} = -\partial F_{n_1\kappa_1}^\alpha / \partial u_{n_2\kappa_2}^{\alpha'}$ en la aproximación armónica, las entradas de la matriz dinámica en un vector dado \mathbf{q} pueden construirse como:

$$D_{\kappa_1\kappa_2}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \sum_{n_2} \Phi_{0\kappa_1, n_2\kappa_2}^{\alpha\alpha'} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{n_2\kappa_2} - \mathbf{u}_{0\kappa_1})} \quad (5.1.4)$$

A pesar de ser el grafeno un material bidimensional, no puede ignorarse la coordenada transversal por lo que debe tomarse $\alpha = 1, 2, 3$. Además para dos átomos en la base se toma $\kappa = 1, 2$, y la matriz dinámica $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ tendrá la forma (omitiendo la dependencia en \mathbf{q} para cada entrada):

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} D_{11}^{11} & D_{11}^{12} & D_{11}^{13} & D_{12}^{11} & D_{12}^{12} & D_{12}^{13} \\ D_{11}^{21} & D_{11}^{22} & D_{11}^{23} & D_{12}^{21} & D_{12}^{22} & D_{12}^{23} \\ D_{11}^{31} & D_{11}^{32} & D_{11}^{33} & D_{12}^{31} & D_{12}^{32} & D_{12}^{33} \\ D_{21}^{11} & D_{21}^{12} & D_{21}^{13} & D_{22}^{11} & D_{22}^{12} & D_{22}^{13} \\ D_{21}^{21} & D_{21}^{22} & D_{21}^{23} & D_{22}^{21} & D_{22}^{22} & D_{22}^{23} \\ D_{21}^{31} & D_{21}^{32} & D_{21}^{33} & D_{22}^{31} & D_{22}^{32} & D_{22}^{33} \end{pmatrix} \quad (5.1.5)$$

A la matriz dinámica de grafeno están asociados 6 eigenvectores correspondientes a los desplazamientos en el espacio real de los dos átomos de la base unitaria (más un factor de fase). En el límite $\mathbf{q} \rightarrow \Gamma$ se tienen sencillas representaciones visuales de éstos modos normales: 3 acústicos y 3 ópticos, como se muestran en la figura 5.2 (donde se ignoran los modos transversales fuera del plano ZO (modo óptico) y ZA (modo acústico)).

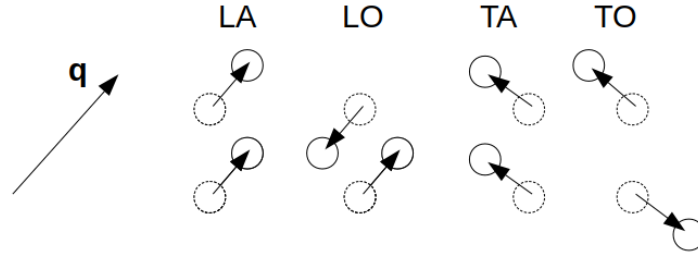


Figura 5.2: Modos acústico longitudinal (LA), óptico longitudinal (LO), acústico transversal (TA) y óptico transversal (TO) para un vector \mathbf{q} en el límite $\mathbf{q} \rightarrow \Gamma$.

Ahora bien, graficando la relación de dispersión a través de la trayectoria $\Gamma - K - M - \Gamma$ de la PZB se obtiene la figura 5.3 donde es posible observar que las tres ramas acústicas cerca del punto Γ tienen comportamientos discontinuos. Esto se debe a errores de precisión numérica al momento de diagonalizar la matriz 5.1.5 para vectores \mathbf{q} muy pequeños, a pesar de que la *acoustic sum rule* ya está implementada en el programa q2r.x en términos de las constantes de fuerza. La manera de reparar este error es interpolando los valores a partir de un cierto radio de corte alrededor del punto Γ , cuidando de preservar la continuidad de la derivada (en teoría la rama acústica transversal debería comportarse cuadráticamente en el límite $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ y las demás linealmente). Esta interpolación se realizó utilizando funciones spline implementadas en la pequetería *scipy* de Python [44]. Los resultados de las interpolaciones se muestran en la figura 5.4.

En la tabla 5.1 se muestran los valores calculados distintos de cero en Γ respecto a los

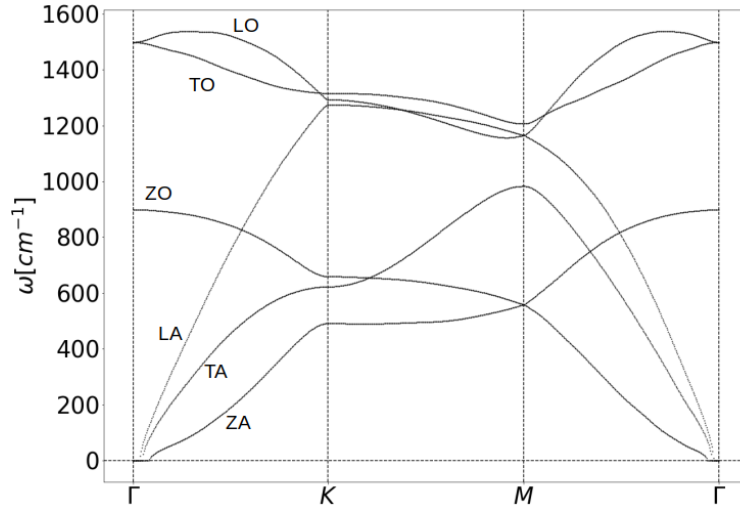


Figura 5.3: Relación de dispersión de fonones a lo largo de la trayectoria $\Gamma - K - M - \Gamma$ de la PZB.

resultados experimentales.

Método	ZO [cm^{-1}]	TO-LO [cm^{-1}]
Phonopy ($4 \times 4 \times 1$)	1778	3238
DFPT ($4 \times 4 \times 1$)	869	1538
DFPT ($15 \times 15 \times 1$)	899	1498
Experimental [45]	868	1580

Tabla 5.1: Valores de frecuencia en el punto Γ calculados con phonopy y SIESTA en una supercelda de $4 \times 4 \times 1$, así como con quantum espresso en el formalismo DFPT en mallas de $4 \times 4 \times 1$ y $15 \times 15 \times 1$ y resultados experimentales de [45] utilizando la técnica HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy).

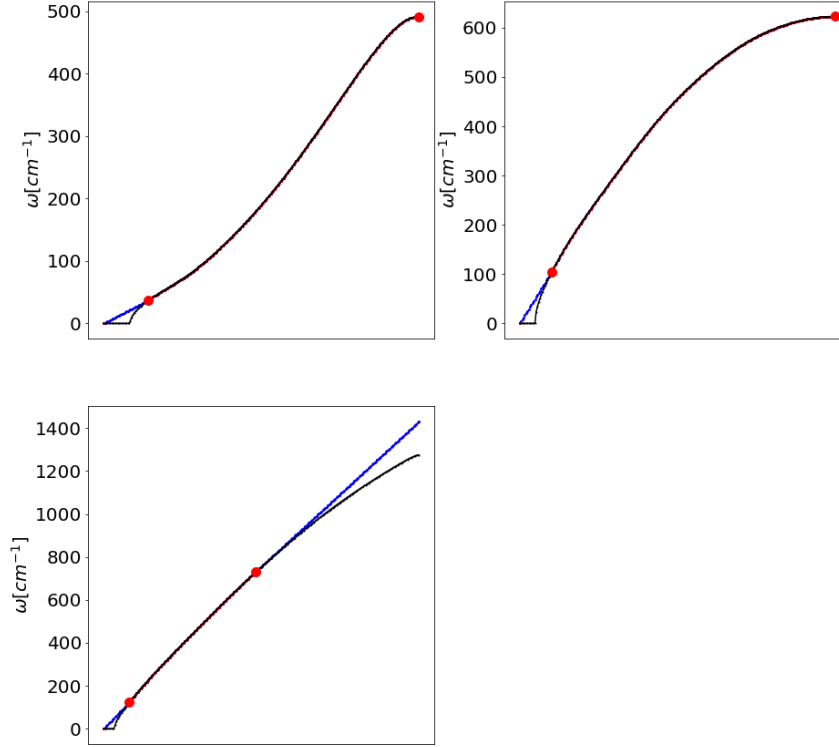


Figura 5.4: Interpolación de las ramas acústicas cerca de Γ . Las líneas negras indican el cálculo original, las azules el segmento interpolado y los puntos rojos representan el rango en donde se ajustaron las funciones spline.

5.2. Modelo efectivo para bandas π

Dado que el grafeno tiene dos átomos del mismo tipo en la base unitaria, por la ec. 3.1.3 las funciones de Bloch están dadas por:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} [b_A(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^A) + b_B(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^B)] \quad (5.2.1)$$

donde $\mathbf{R}_n^{A,B}$ representa los vectores de posición de los átomos tipo A o B, y $b_{A,B}(\mathbf{k})$ sus respectivos coeficientes. Por otra parte como se mencionó ya en la introducción las transiciones interbanda inducidas por fonones sólo son posibles para las bandas π (si el grafeno no ha sido dopado), por lo que las únicas integrales de salto a considerar serán las de tipo $V_{pp\sigma}$ sin factores

geométricos adicionales, de manera que el Hamiltoniano efectivo para las bandas π tiene la forma:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{AA}(\mathbf{k}) & H_{AB}(\mathbf{k}) \\ H_{BA}(\mathbf{k}) & H_{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (5.2.2)$$

Así, la ecuación secular 3.1.4 toma la forma:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA}E & H_{AB} - S_{AB} \\ H_{AB}^* - S_{AB}^* & H_{AA} - S_{AA}E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.2.3)$$

Ahora bien, dada una base de funciones de Wannier máximamente localizadas $|\mathbf{R} + \tau_\alpha\rangle$, las funciones de Bloch pueden ser expresadas de manera alterna en términos de esta otra base como:

$$|\Psi_{\mathbf{k}\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha)} |\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha\rangle \quad (5.2.4)$$

De manera que los elementos de matriz está relacionados a las integrales de salto en la representación de Wannier mediante:

$$H_{\alpha\beta} = \langle \Psi_{\mathbf{k}\alpha} | H | \Psi_{\mathbf{k}\beta} \rangle = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n)} t_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) \quad (5.2.5)$$

donde

$$t_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) = \langle \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha | H | \mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\beta \rangle \quad (5.2.6)$$

son las amplitudes de salto que representan el tunelaje entre estados β a α localizados en $\mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\beta$ y $\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha$, respectivamente. Dado que vecinos iguales comparten el mismo valor para la integral de salto, es conveniente agrupar los factores de estructura (que resultan de sumar los factores de fase) $f_n(\mathbf{k}) = \sum_I e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_I}$ correspondientes al conjunto de n -ésimos vecinos, cuyos vectores de posición están representados por δ_I , de manera que los elementos de matriz del Hamiltoniano pueden expresarse como:

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_n t_{\alpha\beta,n} f_n(\mathbf{k}) \quad (5.2.7)$$

De lo anterior es necesario distinguir los parámetros de salto entre vecinos del mismo tipo $t_{AA,n} = t_{BB,n}$ de aquellos entre vecinos de distinto tipo $t_{AB,n} = t_{BA,n}$, puesto que difieren de signo. En la figura 5.5 se muestra una supercelda de grafeno remarcando átomos tipo AB y AA, hasta 15vos vecinos.

Bajo estas observaciones, se contruyó el Hamiltoniano hasta 5tos vecinos obteniendo los parámetros de salto a través de la proyección del Hamiltoniano sobre la base de Wannier, de

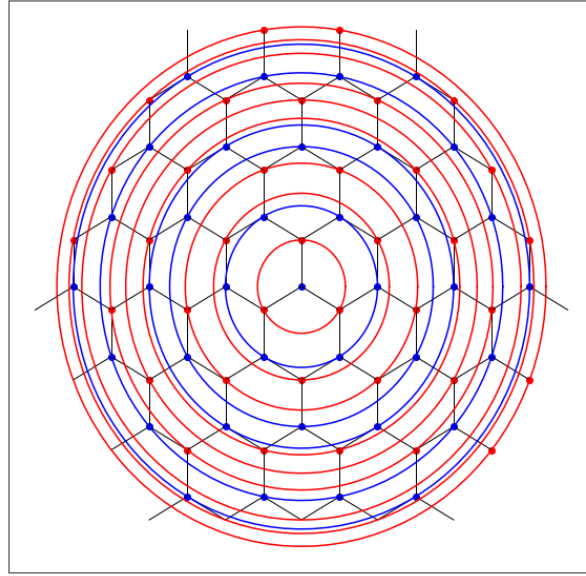


Figura 5.5: Supercelda de grafeno hasta 15vos vecinos, remarcando en rojo átomos tipo B y en azul los tipo A, suponiendo que el átomo central es tipo A.

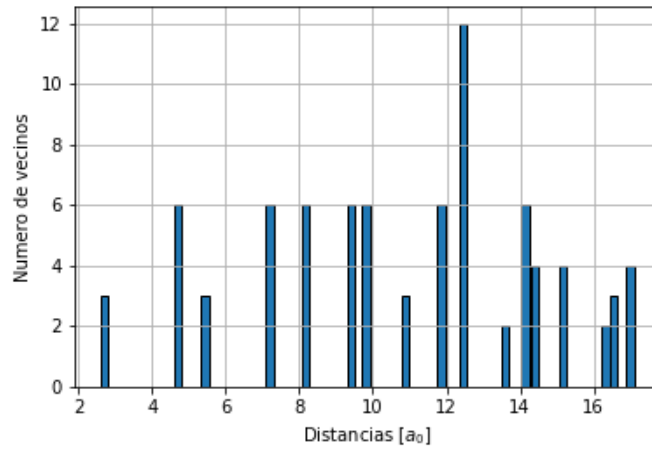


Figura 5.6: Número de vecinos por distancia (en Bohrs).

manera que las componentes del Hamiltoniano están dadas por:

$$\begin{aligned}
 H_{AA}(\mathbf{k}) &= \sum_{n=2,5} t_{AA,n} f_n(\mathbf{k}) \\
 H_{AB}(\mathbf{k}) &= \sum_{n=1,3,4} t_{AB,n} f_n(\mathbf{k})
 \end{aligned}
 \tag{5.2.8}$$

Las energías y sus respectivos eigenvectores normalizados están dadas por:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = |H_{AA}(\mathbf{k})| \pm |H_{AB}(\mathbf{k})|$$

$$|\psi_{\pm}(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm \frac{H_{AB}(\mathbf{k})}{|H_{AB}(\mathbf{k})|} & 1 \end{pmatrix}^T \quad (5.2.9)$$

En la figura 5.7 se muestran los parámetros de salto para las bandas π obtenidas a través de la wannierización en una celda de 8×8 puntos \mathbf{k} (se probó con otras celdas más grande de 15×15 y 21×21 pero las diferencias son despreciables). Claramente los valores tienen como degeneración el número de vecinos a cierta distancia. A su vez en la figura 5.8 se muestran

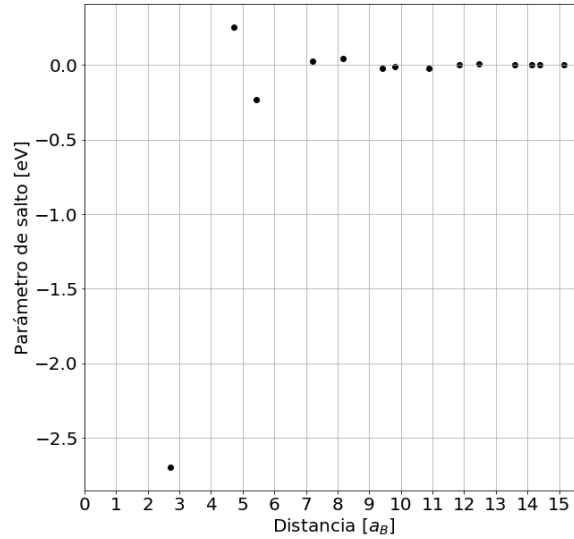


Figura 5.7: Parámetros de salto obtenidos a través de la wannierización en una celda de 8×8 puntos \mathbf{k} .

las bandas π obtenidas a través de la wannierización mencionada a través de la trayectoria definida por los puntos de alta simetría $\Gamma - K - M - \Gamma$, junto con las bandas contruidas con el modelo de amarre fuerte a través de los parámetros extraídos, para 1ros, 3ros y 5tos vecinos. En esta figura es posible notar que el modelo a 5tos vecinos cerca del punto de Dirac describe mejor la banda de conducción que la de valencia.

Ahora bien, dados los modelos efectivos anteriores obtenidos a partir de la proyección del Hamiltoniano sobre la base de Wannier máximamente localizada, es necesario realizar un ajuste sobre los mismos porque esta función de ajuste (su derivada en particular) será necesaria para la descripción de la interacción electrón fonón en el modelo de amarre fuerte que se describirá más adelante. Para ello, la función de ajuste utilizada fue de la forma $t_{AB}(d) =$

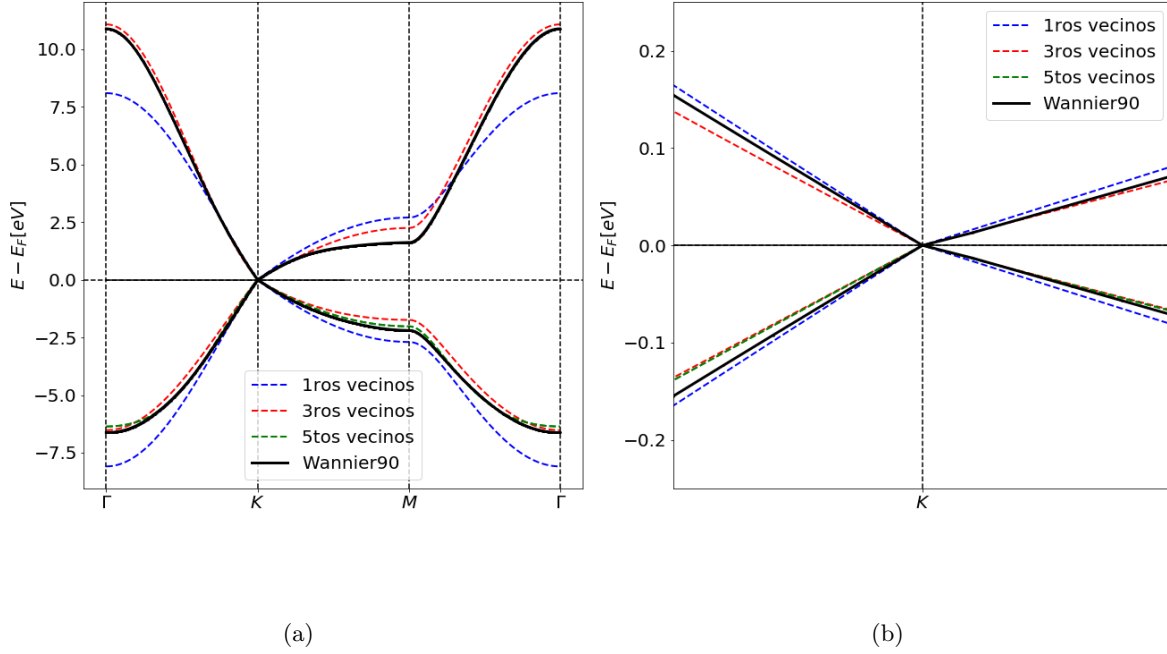


Figura 5.8: (a) Bandas π obtenidas a través de Wannier90 en una malla de 8×8 puntos \mathbf{k} , así como bandas en un modelo de amarre fuerte hasta 5tos vecinos con los parámetros extraídos de Wannier90. (b) Misma gráfica alrededor del punto de Dirac.

$t_0 e^{\beta_{AB}(d/a_{AB}-1)}$ para átomos tipo AB, donde $a_{AB} = 2.72a_B$ es la distancia entre la capa de vecinos AB más próxima y t_0 es la integral de salto a primeros vecinos. La función de ajuste para átomos tipo AA es similar excepto que se ajusta una β distinta, *i.e.*, $t_{AA}(d) = -t_0 e^{\beta_{AA}(d/a_{AB}-1)}$. Las funciones de ajuste se grafican en la figura 5.9. El parámetro β es conocido en la literatura como *parámetro de Grüneisen* [46]. El ajuste se realiza sobre el valor absoluto de las integrales de salto, es decir, todos los valores AB se toman negativo y todos los AA como positivos. Al final, la derivada $dt_{\alpha\beta}/dr$ se tomará siempre como negativa para ambos casos porque los valores de interés radican sólo sobre la magnitud de estos valores y su dependencia con la distancia.

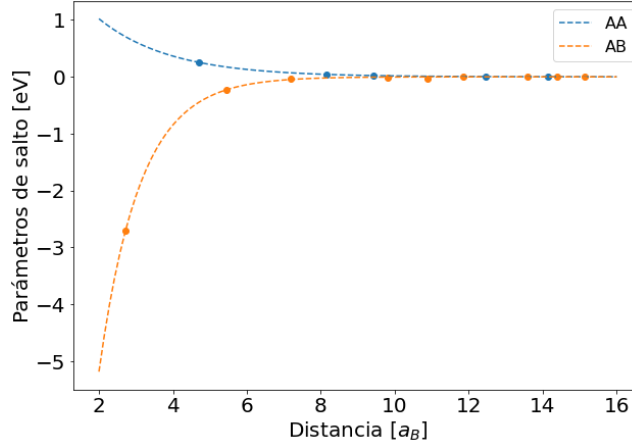


Figura 5.9: Funciones de ajuste para las de las integrales de salto de la fig. 5.7 . La integral a primeros vecinos es $t_0 = -2.863\text{eV}$ y los parámetros de ajuste son $\beta_{AB} = -2.45 \pm 0.02$ y $\beta_{AA} = -3.03 \pm 0.04$.

5.3. Interacción electrón fonón en el modelo efectivo

Una vez obtenidas la parte fonónica y el modelo efectivo, se procede a la descripción de la interacción electrón fonón. Para ello, partiendo de la definición de los términos de acoplamiento 4.3.9, el método propuesto en esta tesis consiste en una generalización a las ideas expuestas en en [47], [48] y [49]. El punto de partida es utilizar el teorema de Hellmann–Feynman $\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha} | \delta V_{\mathbf{q}\nu} | \psi_{\mathbf{k},\beta} \rangle = \delta \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha} | V | \psi_{\mathbf{k},\beta} \rangle_{\mathbf{q}\nu}$. Así, dada la expansión de los estados de Bloch sobre la base localizada ec. 5.2.4, se tiene entonces:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha} | V | \psi_{\mathbf{k},\beta} \rangle &= \\
&\left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha)} \langle \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha | \right) V \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\beta)} | \mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\beta \rangle \right) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha)} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\beta - \mathbf{R}_n - \mathbf{d}_\alpha)} \langle \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha | V | \mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\beta \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\alpha)} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\beta - \mathbf{R}_n - \mathbf{d}_\alpha)} t_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})
\end{aligned} \tag{5.3.1}$$

El siguiente paso consiste en aproximar la variación del potencial efectivo $\delta t_{\alpha\beta\mathbf{q}\nu}$ como una diferencia finita $\Delta t_{\alpha\beta\mathbf{q}\nu}$, y de ahí expandir sobre los desplazamientos atómicos respecto a la posición de equilibrio hasta primer orden, de manera que la variación asociada al j -ésimo eigenvector de la matriz dinámica con vector \mathbf{q} y rama ν es :

$$\delta t_{\alpha\beta,\mathbf{q}\nu} \approx \Delta t_{\alpha\beta,\mathbf{q}\nu} \approx \nabla t_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}^j = \frac{dt_{\alpha\beta}}{dr} \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}^j \tag{5.3.2}$$

Así, reordenando de acuerdo al orden de los vecinos y a partir de la definición del desplazamiento atómico $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}^j$ en términos del eigenvector de la matriz dinámica $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^j$, $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}^j = l_{\mathbf{q}\nu} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^j e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{d}_j)}$ (en donde $l_{\mathbf{q}\nu}$ representa la amplitud del desplazamiento asociado al fonón (\mathbf{q}, ν) ec. 4.3.4) se tiene para la ecuación 5.3.1:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha} | \delta V_{\mathbf{q}\nu} | \psi_{\mathbf{k},\beta} \rangle &= \sum_{j,i,l} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{d}_\alpha)} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_\beta-\mathbf{d}_\alpha)} \left. \frac{dt_{\alpha\beta}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\boldsymbol{\delta}}_l^i \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}^j \\ &= \sum_{j,i,l} l_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_j-\mathbf{d}_\alpha)} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_\beta-\mathbf{d}_\alpha)} \left. \frac{dt_{\alpha\beta}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\boldsymbol{\delta}}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^j \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

donde δ_l^i indica el l -ésimo vecino de la i -ésima capa de vecinos y $\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n$ (denotando el hecho de que los índices n y n' se eligen de forma que $\delta_l^i = \mathbf{R}_l + \mathbf{d}_\beta - \mathbf{d}_\alpha$).

Ahora bien, los distintos casos para los índices α y β son:

$\alpha \neq \beta$: corresponde a una transición entre átomos de distinto tipo, por lo que sólo son aplicables para las capas de vecinos AB, por lo que se toman en cuenta los desplazamientos para ambos átomos de la base unitaria, *i.e.*, $j = 1, 2$. Tomando en cuenta que las posiciones de los vecinos del segundo átomo de la base unitaria son exactamente los del primer átomos con un signo opuesto, la suma correspondiente al desplazamiento del segundo átomo de la celda unitaria irá con un signo negativo. Así entonces, se tienen dos subcasos:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},1} | \delta V_{\mathbf{q}\nu} | \psi_{\mathbf{k},2} \rangle &= \\ \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_2-\mathbf{d}_1)} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\boldsymbol{\delta}}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_2-\mathbf{d}_1)} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_2-\mathbf{d}_1)} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\boldsymbol{\delta}}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \\ &= \sum_i \left(\sum_l l_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l^i} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\boldsymbol{\delta}}_l^i \right) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \sum_i \left(\sum_l l_{\mathbf{q}\nu} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\delta_l^i} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\boldsymbol{\delta}}_l^i \right) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \\ &= \mathbf{h}_{AB}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \mathbf{h}_{AB}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \end{aligned} \quad (5.3.4)$$

donde la función \mathbf{h}_{AB} está definida como:

$$\mathbf{h}_{AB}(\mathbf{k}) = \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l^i} \hat{\boldsymbol{\delta}}_l^i \quad (5.3.5)$$

el índice i corre sobre todas las hileras de vecinos tipo AB. El otro caso en donde $\alpha \neq \beta$ es:

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},2} | \delta V_{\mathbf{q}\nu} | \psi_{\mathbf{k},1} \rangle = \\
& \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_1-\mathbf{d}_2)} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_1-\mathbf{d}_2)} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\delta}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{d}_1-\mathbf{d}_2)} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\delta}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \\
& = \sum_i \left(\sum_l l_{\mathbf{q}\nu} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\delta_l^i} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\delta}_l^i \right) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \sum_i \left(\sum_l l_{\mathbf{q}\nu} e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_l^i} \left. \frac{dt_{AB}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\delta}_l^i \right) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \\
& = \mathbf{h}_{AB}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \mathbf{h}_{AB}^*(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \tag{5.3.6}
\end{aligned}$$

El último caso es $\alpha = \beta$, que corresponde a una transición entre átomos del mismo tipo por lo que sólo son aplicables para las capas de vecinos AA o BB. Puesto que vecinos del mismo tipo comparten vectores de desplazamiento iguales (excepto por el factor de fase), sólo debe considerarse la contribución del vector de desplazamiento correspondiente al vector de la base α :

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha} | \delta V_{\mathbf{q}\nu} | \psi_{\mathbf{k},\alpha} \rangle &= \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \left. \frac{dt_{AA}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\delta}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^\alpha - \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_l} \left. \frac{dt_{AA}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\delta}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^\alpha \\
&= \sum_i \left(\sum_l \frac{l_{\mathbf{q}\nu}}{N_i} (1 - e^{i\mathbf{q}\cdot\delta_l^i}) e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l^i} \left. \frac{dt_{AA}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} \hat{\delta}_l^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^\alpha \right) \\
&= \mathbf{h}_{AA}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^\alpha \tag{5.3.7}
\end{aligned}$$

donde la función \mathbf{h}_{AA} está definida como:

$$\mathbf{h}_{AA}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{i,l} l_{\mathbf{q}\nu} \left. \frac{dt_{AA}}{dr} \right|_{r=|\delta_l^i|} (1 - e^{i\mathbf{q}\cdot\delta_l^i}) e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l^i} \hat{\delta}_l^i \tag{5.3.8}$$

Así entonces, la matriz de acoplamiento δH estará dada por:

$$\delta H_{\mathbf{k},\mathbf{q},\nu} = \begin{pmatrix} \mathbf{h}_{AA}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 & \mathbf{h}_{AB}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \mathbf{h}_{AB}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \\ \mathbf{h}_{AB}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^1 - \mathbf{h}_{AB}^*(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 & \mathbf{h}_{AA}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}\nu}^2 \end{pmatrix} \tag{5.3.9}$$

Finalmente, utilizando los eigenestados $|\psi_{\pi/\pi^*}\rangle$, la amplitud de probabilidad de transición intrabanda e interbanda estarán dadas por:

$$g_{\pi,\pi/\pi^*,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle \psi_{\pi}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) | \delta H_{\mathbf{k},\mathbf{q},\nu} | \psi_{\pi/\pi^*}(\mathbf{k}) \rangle \tag{5.3.10}$$

Para las derivadas dt_{AB}/dr y dt_{AA}/dr se utilizarán las funciones de ajuste con los parámetros respectivos de la figura 5.9.

Como se mostrará en las secciones 5.4 y 5.6, el modelo anterior describe de forma precisa tanto las ramas acústicas como las ramas ópticas para \mathbf{q} cerca de Γ , además de permitir la mezcla de ramas fonónicas que ocurre fuera del límite $\mathbf{q} \rightarrow \Gamma$, pero su precisión numérica para los modos $\mathbf{q} \sim \mathbf{K}$ resulta ser muy pobre. Como se discute en muchas fuentes [18] [48] [49], el llamado modo óptico $\mathbf{K} - A'_1$ el cual dispersa en electrón ubicado en las proximidades de $\mathbf{K} = (1/3)\mathbf{g}_1 + (1/3)\mathbf{g}_2$ a otro estado ubicado en las proximidades de $2\mathbf{K} = (2/3)\mathbf{g}_1 + (2/3)\mathbf{g}_2$ es de importancia fundamental para la descripción de las propiedades de transporte de altas temperaturas. En [50] se discute la relación del EPC de los modos $\Gamma - E_{2g}$ y $\mathbf{K} - A'_1$ con las anomalías de Kohn encontradas en los mismos puntos de la relación de dispersión de fonones en grafeno y grafito, expresadas como discontinuidades en la derivada de la dispersión. Se encuentra que la pendiente de la relación lineal resultante en las proximidades de dichos puntos es proporcional al cuadrado del EPC en esos puntos. En el mismo trabajo se sugiere un modelo para el cuadrado del acoplamiento en $\mathbf{K} - A'_1$ para transiciones de la vecindad del punto \mathbf{K} a la vecindad del punto $2\mathbf{K}$ como:

$$\begin{aligned} |g_{\pi^*,\pi}(\mathbf{K} + \mathbf{k}, \mathbf{K} + \mathbf{q})|^2 &= \langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F (1 + \cos\theta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \\ |g_{\pi^*,\pi^*}(\mathbf{K} + \mathbf{k}, \mathbf{K} + \mathbf{q})|^2 &= \langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F (1 - \cos\theta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad (5.3.11)$$

En donde $\langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F$ es el valor de $|g_{i,j}(\mathbf{k}, \mathbf{K})|^2$ promediado sobre la superficie de Fermi. Siendo un promedio, se tiene entonces que: $\langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F = \sum_{i,j}^{\pi,\pi^*} |g_{i,j}(\mathbf{K}, \mathbf{K})|^2 / 4$, por lo que únicamente es necesario calcular el acoplamiento $g_{i,j}(\mathbf{K}, \mathbf{K})$. Construyendo una supercelda de $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, desplazando los átomos una distancia d de acuerdo al fonón $\mathbf{K} - A'_1$ y utilizando las relaciones 5.3.11 es posible mostrar [51] que se produce una separación en las bandas $\Delta E_{\mathbf{K}} = \epsilon_{\mathbf{K},\pi^*} - \epsilon_{\mathbf{K},\pi}$ y que la magnitud de esta separación está relacionada con $\langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F$ por:

$$\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{K}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{1}{8} \left(\frac{\Delta E_{\mathbf{K}}}{d} \right) \quad (5.3.12)$$

Utilizando este procedimiento, Lazzeri et al. calculan en el mismo trabajo $\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{K}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F = 89.9 \text{ eV}^2/\text{\AA}^2$ para DFT con LDA. Tomando $\omega_{\mathbf{K}} = 0.150 \text{ eV}$ (el cual es menor a su valor calculado por 0.01 eV) se tiene $\langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle = 0.1045 \text{ eV}^2$. Como punto de comparación, se reporta también en [51] el valor del acoplamiento promedio en Γ para las dos ramas ópticas degeneradas (el llamado modo E_{2g}), $\sqrt{\frac{2M\omega_{\Gamma}}{\hbar}} \langle g_{\Gamma^2} \rangle_F = 44.4 \text{ eV}^2/\text{\AA}^2$, el cual se reproduce en el modelo actual si se toma el acoplamiento hasta 8vos vecinos, como se muestra en la tabla 5.2 (los vecinos tipo AA no contribuyen en las ramas ópticas porque $e_{\mathbf{q}\nu}^1 = -e_{\mathbf{q}\nu}^2$). Para las ramas acústicas no es posible reportar un valor promediado porque se tiene que éste depende linealmente de la norma de \mathbf{q} cerca de Γ , $\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{q}} \rangle_F \sim |\mathbf{q}|$. Por ello, lo que se reporta en el caso de las

ramas acústicas TA y LA es la pendiente de ésta relación lineal. Los acoplamientos promedio calculados respecto al número de vecinos se muestran en la tabla 5.2.

Capa de vecinos	$\sqrt{\frac{2M\omega_{\Gamma}}{\hbar}} \langle g_{\Gamma^2} \rangle_F^{E_{2g}} [\text{eV}^2/\text{\AA}^2]$	$\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{q}} \rangle_F^{\text{TA}} / \mathbf{q} [\text{eV}]$	$\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{q}} \rangle_F^{\text{LA}} / \mathbf{q} [\text{eV}]$
1	53.27	4.14	3.74
2	-	3.30	3.85
3	44.63	3.28	3.58
4	43.96	3.18	3.49
5	-	3.18	3.43
6	-	3.18	3.44
7	44.18	3.19	3.46
8	44.24	3.19	3.46

Tabla 5.2: Convergencia de los acoplamientos promedios respecto al número de vecinos utilizado.

En los anexos se presentan las gráficas de la norma de los *elementos de matriz* del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ para ambos casos: \mathbf{q} fijo y \mathbf{k} variando sobre toda la Primera Zona de Brillouin, y al revés. Las gráficas son iguales a pares $mn = nm$ y $nn = mm$ por lo que sólo se presentan los resultados para $n, m = 0, 1$ y $n, m = 1, 1$. Las ramas $\nu = 1, \dots, 4$ van numeradas de acuerdo a su orden cerca de Γ (sin incluir las ramas Z), es decir, $\nu = 1$ corresponde a la rama TA, $\nu = 2$ a LA, $\nu = 3$ a TO y $\nu = 4$ a LO.

Es posible observar de las gráficas que los valores de $g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ en valores de \mathbf{k} paralelos a \mathbf{q} son cero para ambos casos $mn = 10 = 00$. En el caso $mn = 00$ se tiene además la regla de que ciertos vectores \mathbf{k} perpendiculares a \mathbf{q} son también cero. En todos los casos se obtiene una función continua. El caso de un vector \mathbf{q} cercano a Γ es muy similar en forma a un vector \mathbf{q} más alejado, excepto que es órdenes de magnitud más pequeño.

5.4. Ancho de banda de fonones

Antes de abordar el problema de la resistividad electrónica en grafeno intentando realizar ambas integrales que conllevan la ecuación 4.4.21 mediante el modelo de acoplamiento electrón fonón presentado en la sección anterior, es conveniente primero verificar el alcance de la precisión numérica del modelo mediante un cálculo más sencillo que está ya bien estudiado en la literatura, esto es, el ancho de banda de fonones $\Gamma_{\mathbf{q}\nu}$, definido como la tasa de transición de un fonón (\mathbf{q}, ν) ante todas las posibles interacciones con electrones \mathbf{k} , es decir, su inversa dará un tiempo característico asociado al tiempo de vida medio de fonones equivalente a la

ec. 4.4.15 para electrones, por lo que estará dada por:

$$\Gamma_{\mathbf{q}\nu} = 4\pi \sum_{m,n} \int \frac{d\mathbf{k}}{A_{\text{BZ}}} |g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 (f_{n\mathbf{k}} - f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \quad (5.4.1)$$

Como punto de comparación, se replicaron primero los resultados en [52] utilizando el software EPW versión 5. Para la interpolación por funciones de Wannier, se requirió primero de un cálculo autoconsistente en una malla de $13 \times 13 \times 1$ puntos \mathbf{k} en el esquema Monkhorst-Pack utilizando pseudopotenciales tipo ONCVSP [43] con una energía de corte de 90 Ry para las funciones de onda y de 360 Ry para la densidad de carga, seguido de un cálculo de fonones en DFPT en una malla de $21 \times 21 \times 1$ puntos \mathbf{q} . Después un cálculo no autoconsistente (utilizando el mismo pseudopotencial y energías de corte) en una malla uniforme de $21 \times 21 \times 1$ puntos \mathbf{k} centrada en Γ entre $[0,1]$ en coordenadas del sistema, con un smearing de 1×10^{-4} Ry tipo marzari-vanderbilt [53]. Para la wannierización de las bandas π se utilizó una ventana de -1.0 a 1.0 eV para los estados congelados, y una ventana de -1d3 a 30.0d0 para el desenredo de estados. Finalmente, usando las bandas wannierizadas se realizó una interpolación a una malla de $9000 \times 9000 \times 1$ puntos \mathbf{k} a una temperatura de 15K para evaluar las distribuciones de Fermi-Dirac, y un ancho de 15 meV para evaluar las funciones Lorentzianas que reemplazan a las deltas de Dirac en la ec. 5.4.1. Se calcularon los valores de $\Gamma_{\mathbf{q}\nu}$ a lo largo de la trayectoria Γ -K-M- Γ de la PZB para las dos ramas ópticas transversales y longitudinales. Los resultados para un fragmento de la trayectoria cercana a Γ se muestran en la fig. 5.10 que es es donde ocurren los valores distintos de cero, siendo el valor en Γ de 1.3 meV . Este es el comportamiento que se intentará reproducir con el modelo efectivo. Para ello, primero se encuentra que la convergencia en Γ se logra para una malla de 201×201 puntos \mathbf{k} en una vecindad de radio $0.025 a_B^{-1}$ alrededor del punto \mathbf{K} (se toma un número impar de puntos para tomar en cuenta el punto \mathbf{K} mismo). El valor numérico depende del número de vecinos utilizados en la expresión para el acoplamiento ecs. 5.3.4, 5.3.6 y 5.3.7, convergiendo rápidamente al valor de 1.35 meV a 7mos vecinos como se muestra en la tabla 5.3. Para comparar con los resultados de EPW se utilizó la misma temperatura de 15 K y un spreading de 0.025 eV para las Lorentzianas.

Se muestra en la figura 5.11 el cálculo completo sobre la misma trayectoria $\Gamma - K$ utilizada en el cálculo de EPW, usando el acoplamiento a 4tos vecinos y la misma malla puntos \mathbf{k} . En la figura 5.12 se muestra el integrando de la ecuación 5.4.1 evaluado sobre una vecindad de radio $0.025 a_B^{-1}$ alrededor del punto K , con $\mathbf{q} = \Gamma$ y $\nu = 5, 6$.

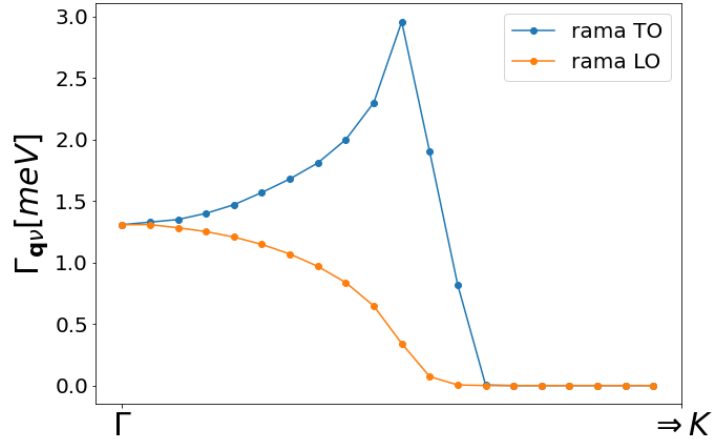


Figura 5.10: Ancho de banda de fonones a través de un segmento de la trayectoria $\Gamma - K$ usando el software EPW y una malla de 9000×9000 puntos \mathbf{k} sobre toda la PZB.

Capa de vecinos	$\Gamma_{\mathbf{q}=\Gamma, \nu=4,5}$ [meV]
1	1.63
3	1.36
5	1.35
7	1.35

Tabla 5.3: Convergencia del ancho de banda de fonones en $\mathbf{q} = \Gamma$ para las bandas ópticas transversales y longitudinales (ambas ramas son degeneradas en Γ) respecto al número de vecinos usados en el acoplamiento $g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ usando una malla de 201×201 puntos \mathbf{k} en una vecindad de radio $0.025 a_B^{-1}$ alrededor del punto \mathbf{K} .

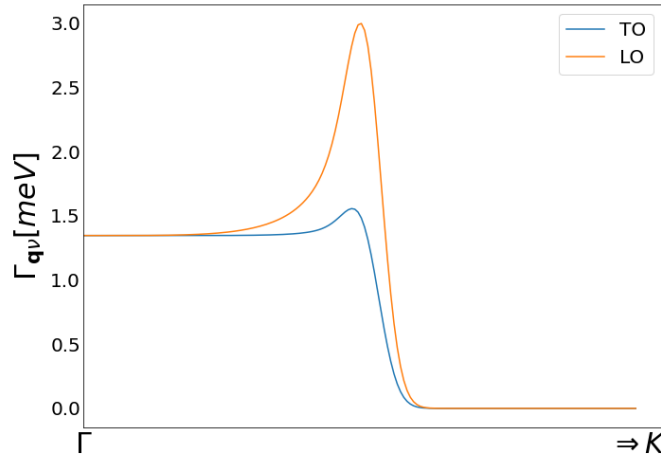


Figura 5.11: Ancho de banda de fonones a través de la trayectoria $\Gamma - K$ usando usando el acoplamiento a 4tos vecinos y una malla de 201×201 puntos \mathbf{k} en una vecindad de radio $0.025 a_B^{-1}$ alrededor del punto \mathbf{K} .

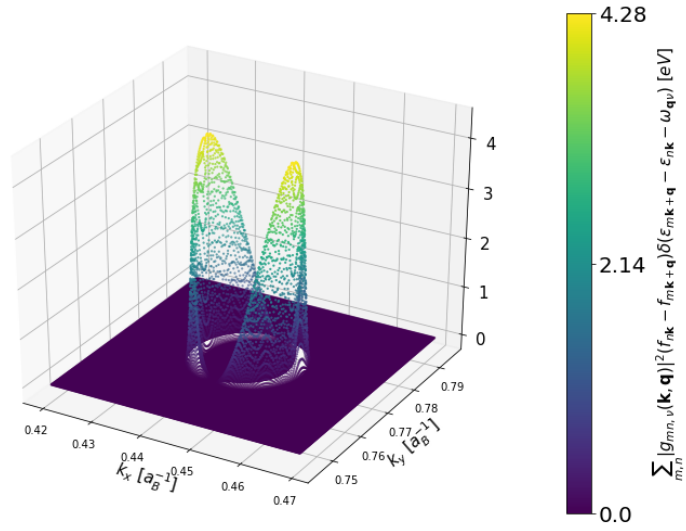


Figura 5.12: Integrando de la ecuación 5.4.1 evaluado sobre una malla de 201×201 puntos \mathbf{k} en una vecindad de radio $0.025 a_B^{-1}$ alrededor del punto \mathbf{K} , para las ramas TO y LO.

5.5. Correcciones GW

En 2006 fue demostrado experimentalmente utilizando la técnica ARPES, que la estructura electrónica del grafeno es fuertemente renormalizada por efectos de correlación electrónica de largo alcance [54], los cuales son ignorados si se utiliza DFT con LDA. Hasta la fecha el método *ab initio* que ha reproducido con mayor éxito los resultados experimentales es el llamado método GW (Green's function G of the Coulomb interaction W). Los cálculos GW de la dispersión por cuasipartículas revelan que la estructura producida por DFT con LDA subestima tanto la velocidad de Fermi v_F en un $\approx 20\%$ ($1.01 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ en GW vs $0.82 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ en LDA), así como la deformación trigonal del cono de Dirac, ambas estructuras sumamente importantes para cálculos de transporte. Grüneis Et al. mostraron en [55] un conjunto de parámetros para un modelo tight binding a 3ros vecinos con traslape que reproducen fielmente tanto los cálculos GW como los resultados experimentales, los cuales serán utilizados en esta sección para repetir el cálculo de la resistividad intrínseca. Sin embargo, los parámetros t_0 y β de nuestro modelo de acoplamiento no son extraíbles de su modelo tight binding por el uso de los parámetros de traslape ni es posible un proceso de wannierización sobre los cálculos GW porque éstos arrojan únicamente los valores esperados de estados excitados pero no la función de onda en sí mismo (esto va ligado intrínsecamente al uso de la función de Green) la cual es necesaria para contruir las funciones de Wannier. Por lo tanto, para extraer los parámetros de acoplamiento en nuestro modelo se requiere de un modelo tight binding en al menos 6tos vecinos (para el ajuste de los parámetros AA y AB) en una base ortogonal (sin parámetros de traslape) que reproduzcan los resultados del modelo de Grüneis. Para ello, se realiza un ajuste de los 6 parámetros sobre un rango de valores permisibles físicamente (*i.e.* deben decrecer con la distancia), buscando el conjunto de valores y_n que minimicen la suma de los cuadrados $\sum_n (y_n - y_{0n})^2$, donde y_{0n} son los valores del modelo de Grüneis. El ajuste se muestra en la figura 5.2. A partir de los nuevos parámetros de ajuste se calculan de nuevo los mismos acoplamientos promedios de la tabla 5.2 respecto al número de vecinos, los cuales se muestran en la tabla 5.5.

Por otra parte, como se reporta en [56] y [57], la dispersión de fonones es renormalizada también al tomar en cuenta los efectos de correlación electrónica, en particular en las ramas ópticas más energéticas. Sin embargo, tomando en cuenta que el cambio de menor a 0.01 eV en los puntos Γ y \mathbf{K} , y que $\rho \propto 1/\omega$, estos efectos representan un error despreciable en los cálculos finales, por lo que son ignorados en este trabajo (incidentalmente, la frecuencia de la rama TO en \mathbf{K} calculada es similar a la reportada en [57], 0.15 eV.)

Finalmente, el acoplamiento debido al fonón $\mathbf{K} - A1'$ cambia también, pero no es posible obtenerlo directamente a través de los parámetros anteriores, por lo que se requiere del cálculo completo sobre la supercelda deformada como se describió en la sección 5.4. Los mismos

autores encuentran en [56] que $\langle g_{\mathbf{K}}^2 \rangle_F$ depende considerablemente del dopamiento cuando se toman en cuenta efectos electrón-electrón. Los valores reportados se encuentran en la gráfica, a partir de los cuales se interpolan los valores para las densidades de interés en este caso.

Capa de vecinos	t [eV] (LDA)	t [eV] (GW)
1	-2.8638	-3.3466
2	0.3085	0.25
3	-0.2632	-0.2672
4	0.0035	0.0927
5	0.0711	0.0469
6	-0.0082	-0.0321

Tabla 5.4: Integrales de salto hasta 6tos vecinos para el caso LDA y GW.

Capa de vecinos	$\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{r}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{r}^2} \rangle_F^{E_{2g}} [\text{eV}^2/\text{\AA}^2]$	$\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{q}} \rangle_F^{\text{TA}} / \mathbf{q} [\text{eV}]$	$\sqrt{\frac{2M\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar}} \langle g_{\mathbf{q}} \rangle_F^{\text{LA}} / \mathbf{q} [\text{eV}]$
1	74.84	4.13	3.73
2	-	3.95	4.32
3	63.03	3.92	4.04
4	62.15	3.82	3.93
5	-	3.82	3.91
6	-	3.82	3.91
7	62.43	3.82	3.93
8	62.51	3.82	3.94

Tabla 5.5: Convergencia de los acoplamientos promedios respecto al número de vecinos utilizado con los parámetros GW.

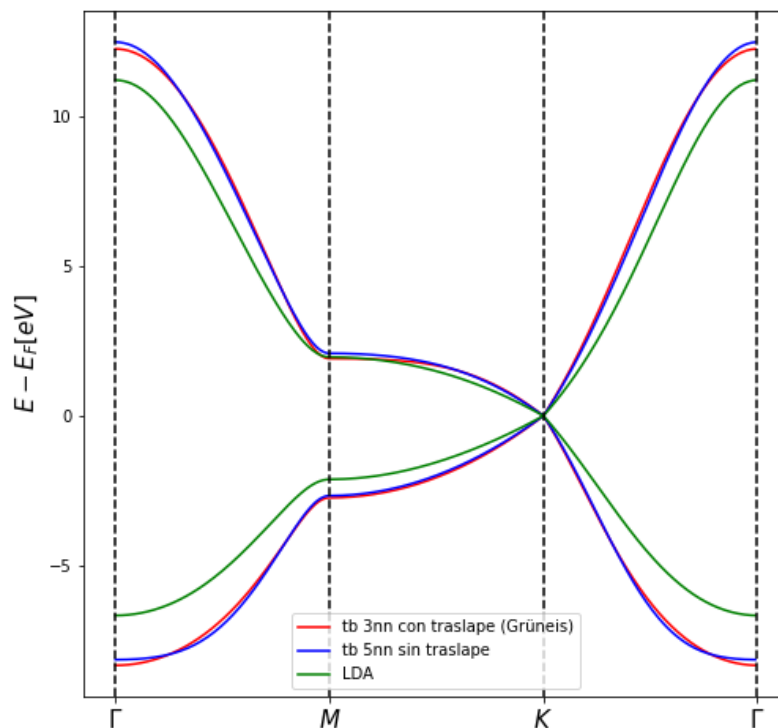


Figura 5.13: Ajuste de un modelo tight binding a 5tos vecinos sin traslape, al modelo de 3ros vecinos con traslape de Grüneis.

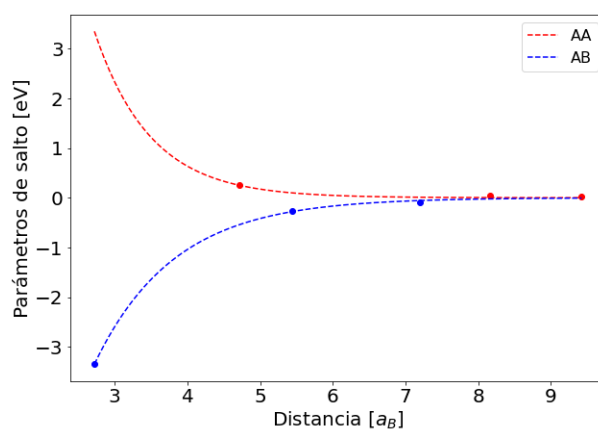


Figura 5.14: Ajuste de la función exponencial a los parámetros de salto en el caso GW. La integral a primeros vecinos es $t_0 = -3.346\text{eV}$ y los parámetros de ajuste son $\beta_{AB} = 2.48 \pm 0.01$ y $\beta_{AA} = -3.53 \pm 0.04$.

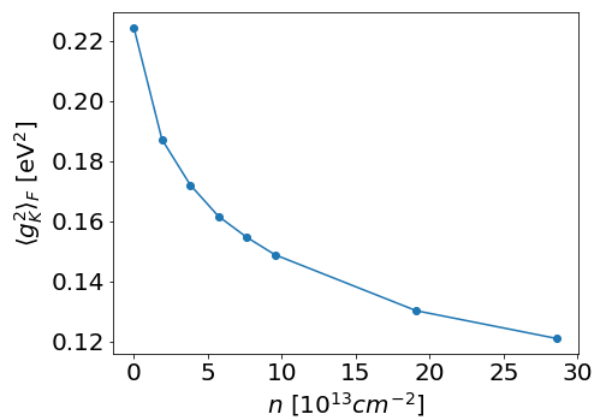


Figura 5.15: Valores para $\langle g_{\mathbf{k}}^2 \rangle_F$ como función de la densidad de electrones en el caso GW, extraídos de [56].

5.6. Resistividad intrínseca

Se utilizó la fórmula de Ziman 4.4.21 para el cálculo de la resistividad sobre un rango de temperaturas de 10 a 500K, evaluando las velocidades $v_{n\mathbf{k}}$ por diferencias finitas centradas a segundo orden, y suponiendo un nivel de Fermi constante para cada densidad electrónica (formalmente cambia con la temperatura pero el cambio es despreciable en la escala de temperaturas utilizada). Para la integral en \mathbf{q} se utilizaron 3 mallas cuadradas de 100×100 puntos con un ancho de $0.3 a_0$ alrededor de los puntos Γ , \mathbf{K} y $2\mathbf{K}$. Para la integral en k se evaluó en una vecindad de la superficie de Fermi con un ancho de $0.2 a_0$. Para ambos casos se utilizó un ancho de 0.025 eV para las Lorentzianas que reemplazan a la deltas de Dirac. Para la integral en ω no es necesaria esta aproximación gracias a la $\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu})$ que aparece en la ec. 4.4.18. El resultado final para la resistividad intrínseca utilizando los parámetros GW se muestra en la fig. 5.16.

Los resultados obtenidos son directamente comparable con los resultados experimentales de Morozov et al. [19], Efetov et al. [18] y Chen et al. [20]. En el caso de Morozov se utiliza grafeno soportado en un sustrato de SiO_2 y la resistividad medida en distintas muestras con diversos grados de pureza se descomponen en dos componentes: ρ_L que depende sublinealmente de la densidad de portadores de carga n pero es independiente de la temperatura y es atribuida a la dispersión por desorden extrínseco (dispersores de largo rango); y ρ_s que es independiente de n pero fuertemente dependiente de la temperatura, *i.e.*, la resistividad intrínseca de grafeno. Como punto de comparación se toma el valor reportado de $\rho \sim 50 \Omega$ a una temperatura ambiente de 300 K, que entra en perfecto acuerdo con el valor de $\rho = 46 \Omega$ calculado a una densidad de $1.36 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Sin embargo, después de 300 K se encuentra un crecimiento no lineal en discrepancia con los cálculos de nuestro trabajo, y que Morozov atribuye a dispersión por fonones flexurales activados sobre pequeñas ondulaciones entre el sustrato y la capa de grafeno, como se comentó en la introducción. Los resultados de Efetov et al. son reproducidos fielmente en los incisos (a) y (b) de la figura 5.16, en particular la transición $\rho(T) \sim T^4$ en la temperatura de Bloch-Grüneisen Θ_{BG} . Los valores encontrados a una densidad de $1.36 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ son de $\rho = 10 \Omega$ a 100 K, y $\rho = 34 \Omega$ a 250 K, en perfecto acuerdo con los valores reportados por Efetov de $\rho \sim 11.5 \Omega$ a 100 K, y $\rho \sim 37.5 \Omega$ a 250 K, y en contraste con estudios previos [49] [48] que subestiman la resistividad a altas temperaturas en $\sim 20\%$. La raíz de la discrepancia son los parámetros GW (aunados por supuesto a los muchos otros parámetros que cambian con la velocidad de Fermi, como la masa efectiva, el nivel de Fermi y la densidad de estados) que aumentan la resistividad con respecto a los cálculos LDA de manera sustancial en todo el rango de temperaturas como se muestra en la fig. 5.17, y no sólo en el régimen de altas temperaturas como se muestra en [49] (cabe mencionar que con los parámetros LDA se reproducen sus resultados LDA también, por lo que no es una

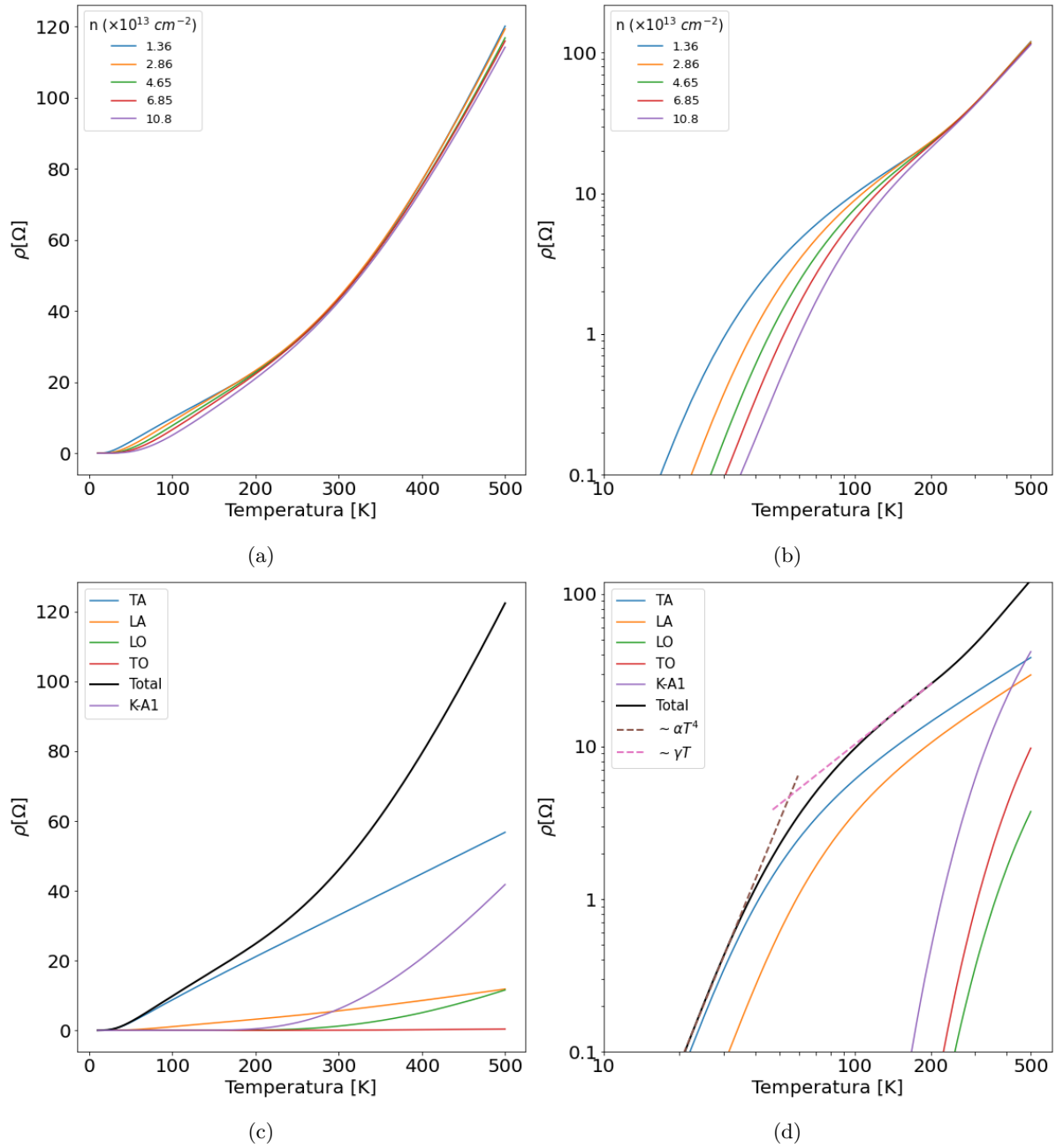


Figura 5.16: Resistividad calculada con la fórmula de Ziman con los parámetros GW en un rango de 10 a 500 K, para distintas densidades electrónicas en escala lineal (a) y logarítmica (b) (los niveles de Fermi correspondientes se muestran en la figura 5.18), así como la descomposición de las distintas contribuciones fonónicas a una densidad de $2.86 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (c) en ambas escalas también (d). En ésta última se muestra también el ajuste a las tendencias cuadrática $\sim \alpha T^4$ y lineal γT . Los parámetros de ajuste resultan ser $\alpha = 5.22 \times 10^{-7} \Omega/K^4$

$$\text{y } \gamma = 0.157 \Omega/K.$$

falla del modelo utilizado). El comportamiento a altas temperaturas es muy similar también porque se utilizan los mismos parámetros de [56] para la rama $\mathbf{K} - A'_1$.

Finalmente, a la misma densidad electrónica, a 300K se tiene que la rama TA contribuye en 33, comparable a los 30 reportados por Chen et al. [20]. Cabe destacar que para $T > \Theta_{BG}$ ambas ramas acústicas siguen una tendencia lineal, mientras que para $T < \Theta_{BG}$ las mismas ramas acústicas son las únicas responsables de la transición $\rho(T) \sim T^4$. Las ramas ópticas (en particular el modo $\mathbf{K} - A'_1$) contribuye sólo de manera significativa sólo a partir de los $\sim 300\text{K}$, en donde son responsables de una tercera transición a un régimen lineal, que a la fecha no ha podido ser medido de forma aislada, pues aún no ha sido determinada de forma conclusiva la manera en la que el sustrato y sus modos ópticos interactúan con la capa de grafeno.

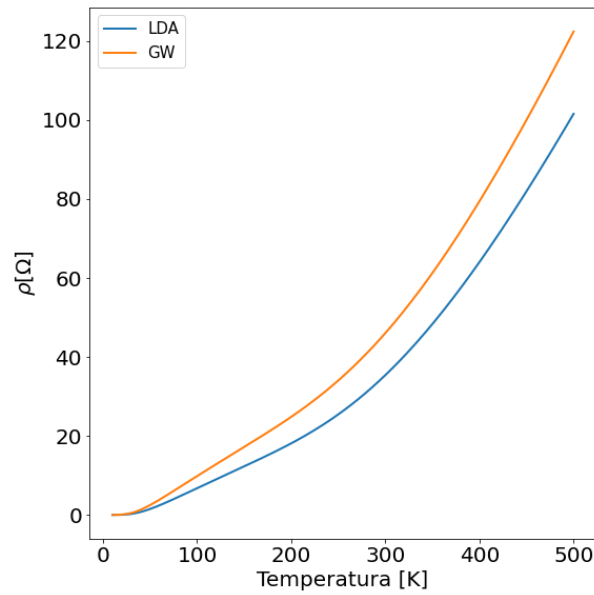


Figura 5.17: Comparación de la resistividad calculada con los parámetros GW y LDA, utilizando la fórmula de Ziman.

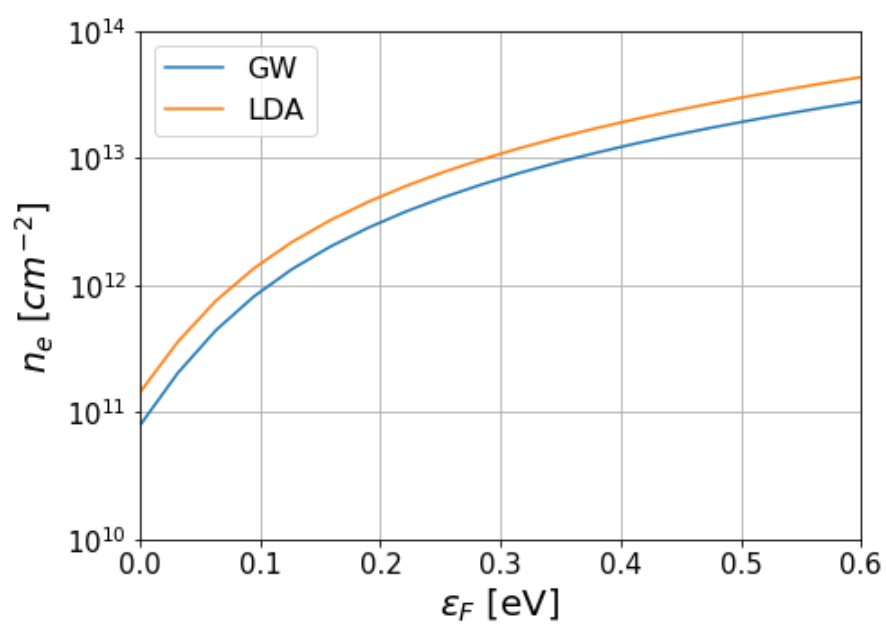


Figura 5.18: Densidad de portadores de carga como función del nivel de Fermi ϵ_F para las energías calculadas por LDA y GW.

Capítulo 6

Discusión y Conclusiones

Se logró obtener un modelo tight-binding para el acoplamiento electrón-fonón en grafeno, partiendo de las ideas expuestas en [47], [48] y [49] y generalizando el modelo para abarcar las contribuciones de distintas capas de vecinos, con sus respectivos factores de normalización. Como se mostró al momento de calcular el ancho de banda de fonones, las contribuciones de la 3ra y 4ta capa de vecinos no son despreciables, contribuyendo alrededor de un $\approx 20\%$ al valor del ancho en Γ . A su vez, de forma cualitativa, se reproduce el mismo comportamiento de la rama TO cerca de Γ respecto a los cálculos EPW, pero no así para la rama LO. Una posible corrección a esta discrepancia puede ser el factor angular al momento de expandir el potencial (en coordenadas cilíndricas):

$$\nabla V \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}^j = \left(\frac{\partial V}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \hat{\boldsymbol{\theta}} + \frac{\partial V}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} \right) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}^j \quad (6.0.1)$$

Siendo $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ ortogonal a $\hat{\mathbf{r}}$ y $\hat{\mathbf{z}}$, éste reside sobre el plano del grafeno. Para implementarlo en el modelo debería ajustarse una función angular en la misma forma en que se hizo para la componente radial, como en [58] en donde se trabajaba en el contexto de deformaciones. Su implementación es clara pero lejos de ser sencilla, pues la aproximación analítica de estas funciones depende del tipo de deformación, que se traduce en utilizar distintas funciones con distintos parámetros para cada modo fonónico.

También, directamente de la ecuación 6.0.1 es posible ver que la única manera en que las ramas ZO y ZA se acoplen en la expansión a primer orden es si $\partial V / \partial z \neq 0$ (en cuyo caso la componente z de estos modos puede acoplarse con la componente z del gradiente del potencial), es decir, para un arreglo de dos o más capas, o para un sustrato que interactúe con el grafeno. Éste último caso ha sido ya estudiado en [59] en donde se trabaja en una versión simplificada del acoplamiento electrón-fonón utilizando potenciales de deformación, los cuales son parámetros únicos que median totalmente la magnitud del acoplamiento para cada rama

fonónica, y para cada tipo de transición (interbanda e interbanda) en contraste con nuestro trabajo que describe la totalidad del acoplamiento mediante 4 parámetros (en realidad 2 si se considera que las integrales de salto a primeros y segundos vecinos están ya bien definidos).

Las gráficas producidas al calcular la norma del acoplamiento para un punto \mathbf{k} fijo son cualitativamente similares a los obtenidos en [49], a pesar de que su modelo es ajustado directamente de cálculos EPW. El efecto de las distintas capas de vecinos sobre el resultado final de la movilidad electrónica y la resistividad no fue dilucidado, pero sí el efecto de la renormalización de la velocidad de Fermi y de la deformación trigonal, que resultan de suma importancia numéricamente para hacer coincidir el resultado con los datos experimentales de [19] y [18].

Como es bien sabido [42], los parámetros de salto entre átomos tipo AB regulan principalmente la velocidad de Fermi y la deformación trigonal, mientras que los tipo AA regulan la asimetría de los estados enlace y antienlace de los orbitales π . Así, dada la escasez de valores experimentales para las bandas de conducción en grafeno, queda pendiente la autenticidad de los valores de ajuste para los parámetros t_{0AA} . El ajuste del parámetro de Grüneisen β tanto para el caso LDA como el de GW, entra dentro del amplio rango de valores reportados en la literatura [46]. Calculando el cociente entre los acoplamientos promedio calculados con los parámetros LDA y GW se encuentra que:

$$\frac{\langle g_{\Gamma}^2 \rangle_{LDA}^{E_{2g}}}{\langle g_{\Gamma}^2 \rangle_{GW}^{E_{2g}}} \approx \frac{\langle g_{\mathbf{q}} \rangle_{LDA}^{TA}}{\langle g_{\mathbf{q}} \rangle_{GW}^{TA}} \approx \frac{t_0^{LDA}}{t_0^{GW}} \approx \frac{v_F^{LDA}}{v_F^{GW}} \approx 0.8 \quad (6.0.2)$$

en perfecto acuerdo con los resultados reportados en [48], lo que puede servir de prueba para validar el método expuesto en esta tesis. Sin embargo, el escalamiento para las ramas LA se encuentra que es un poco distinto, pues $\langle g_{\mathbf{q}} \rangle_{LDA}^{TA} / \langle g_{\mathbf{q}} \rangle_{GW}^{TA} \approx 0.9$, distinto a como se había supuesto en trabajos previos [49] [48], lo que se ve reflejado en un crecimiento sustancial de la resistividad a temperaturas por debajo de la ambiental, y que lleva finalmente a un mejor acuerdo con los distintos experimentos [18] [19] [20]. De la misma manera, es necesario también considerar el escalamiento para el nivel de Fermi a una densidad de portadores dada que se muestra en la figura 5.18 lo que lleva a un reescalamiento más complicado para la masa efectiva y la densidad de estados que parece no haber sido considerado en trabajos previos.

Gracias al uso de la fórmula de Ziman, puede cuantificarse directamente las contribuciones de cada rama fonónica. Se encuentra que a 300K la rama acústica TA contribuye en 33 , muy cercano al valor reportado por Chen et al. [20]. Además, ambas ramas acústicas siguen una tendencia lineal para $T > \Theta_{BG}$ y son las únicas responsables de la transición $\rho(T) \sim T^4$ para $T < \Theta_{BG}$. Las ramas ópticas contribuyen de manera significativa después de los 300K y son

las responsables de una tercera transición a un régimen lineal que había sido ya predicha por Stauber et al. [60] pero que no ha podido ser medido de manera aislada en el laboratorio, pues se detectan tendencias no lineales. Existe aún el debate de si esta tendencia no lineal se trata de un efecto intrínseco en donde los modelos utilizados fallan en describir [19] o de si se trata de un efecto extrínseco, principalmente del sustrato utilizado [20]. Como se comentó ya, a primer orden en la expansión del potencial efectivo el acoplamiento con los modos flexurales es imposible a menos que se tome en cuenta la interacción con el sustrato. Sin embargo, el acoplamiento es posible si se toma en cuenta la expansión a segundo orden, como se muestra en [61]. La primera hipótesis puede probarse con nuestro modelo de acoplamiento introduciendo los parámetros de salto en la componente z , ya sea entre el grafeno y el sustrato o entre dos capas de grafeno, para así corroborar la tendencia $\rho(T) \sim T^5$ a altas temperaturas, lo que queda como una sugerencia para trabajos futuros.

Finalmente, es necesario dilucidar los errores que resultan de utilizar una solución simplificada como la fórmula de Ziman, por lo que queda pendiente como trabajo futuro el cálculo de soluciones más completas como SERTA o incluso MRTA [9].

Capítulo 7

Anexos

7.1. Norma del acoplamiento

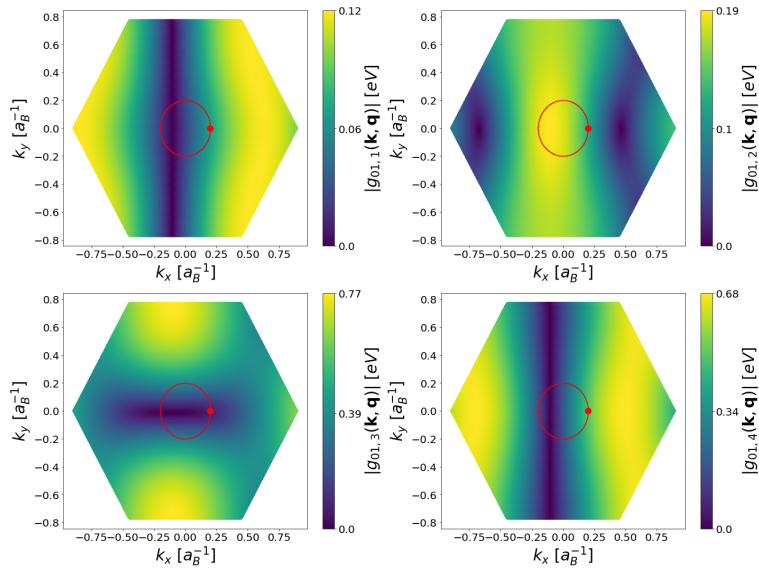


Figura 7.1: Norma del acoplamiento $|g_{mn,v}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{q} = (0.2, 0.0)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 01$.

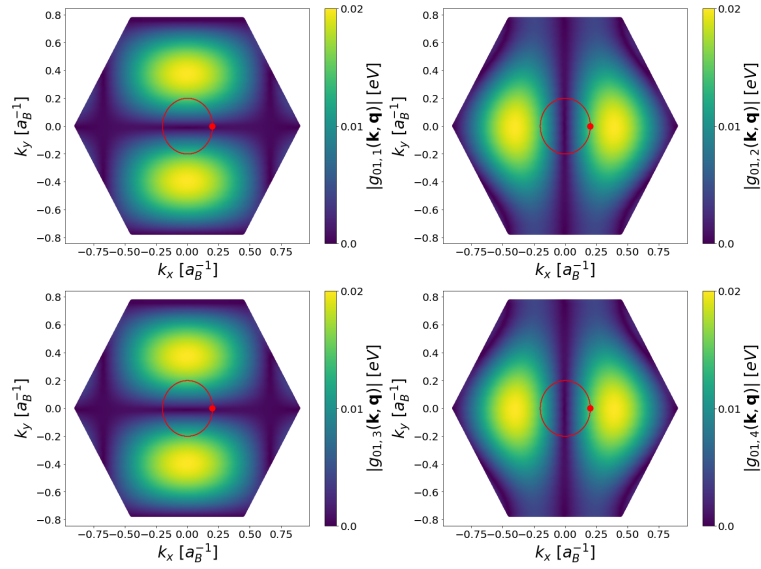


Figura 7.2: Norma del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{q} = (0.2, 0.0)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 11$.

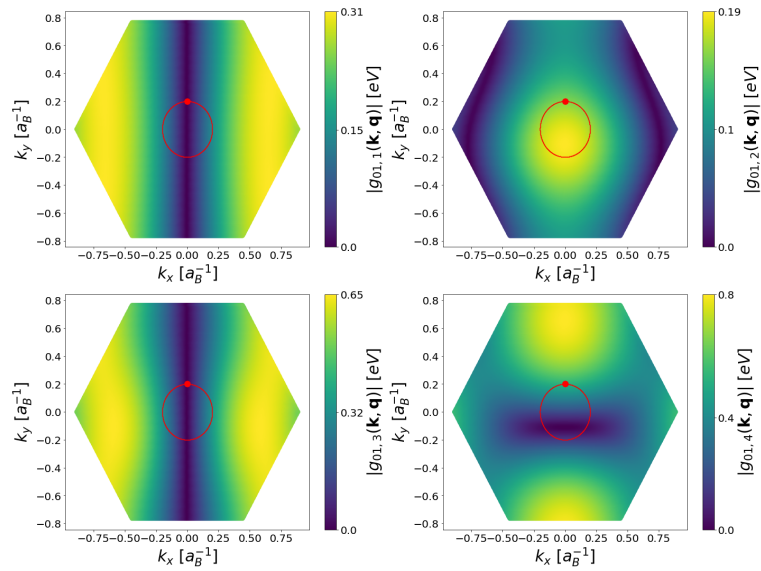


Figura 7.3: Norma del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{q} = (0.0, 0.2)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 01$.

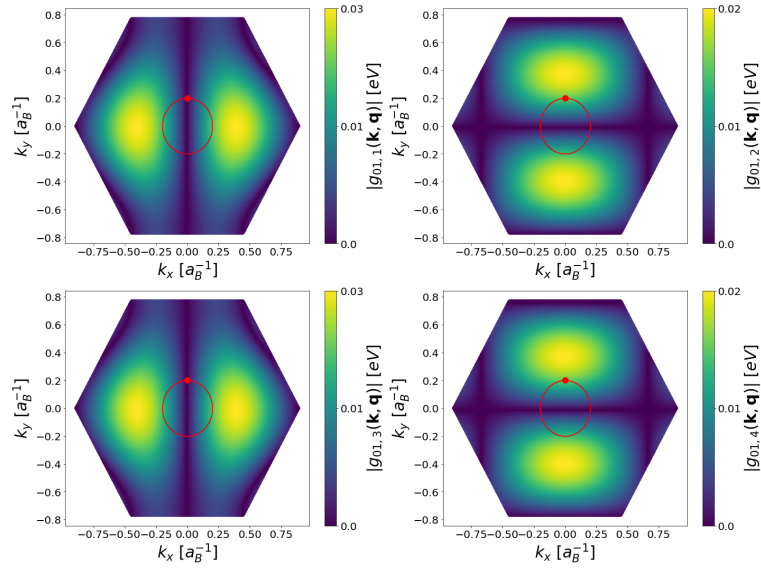


Figura 7.4: Norma del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{q} = (0.0, 0.2)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 11$.

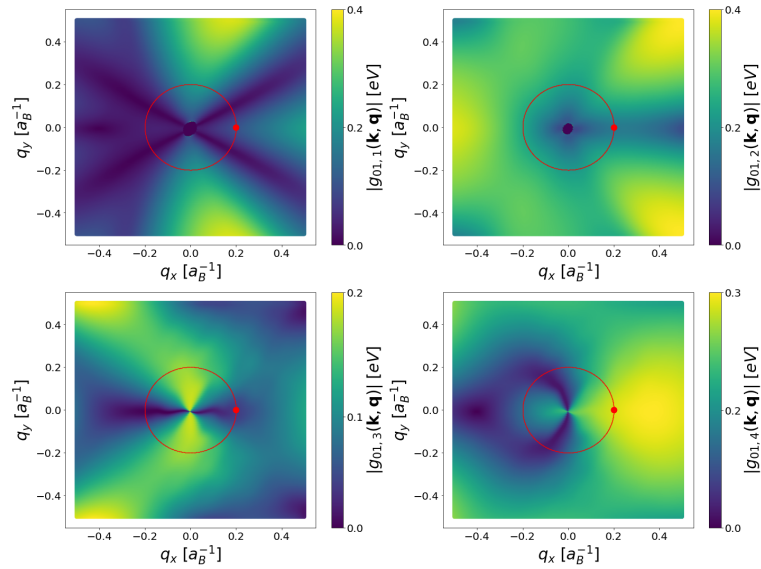


Figura 7.5: Norma del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{k} = (0.2, 0.0)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 01$.

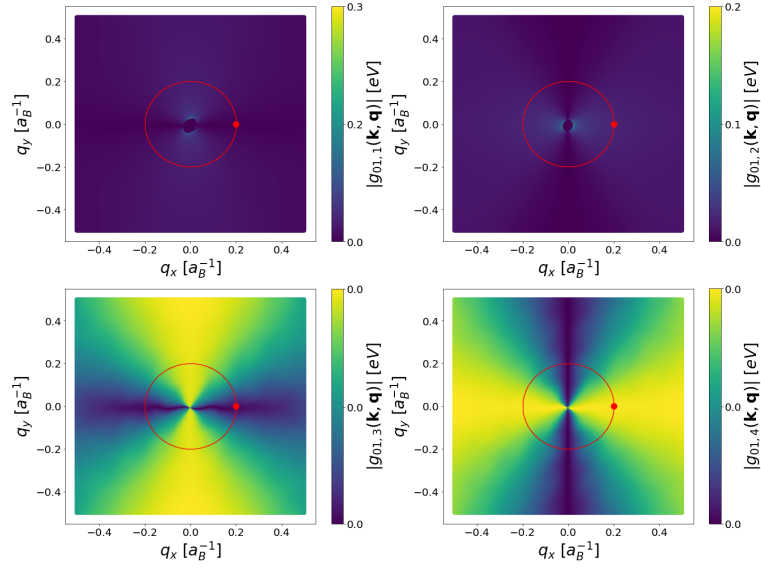


Figura 7.6: Norma del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{k} = (0.2, 0.0)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 11$.

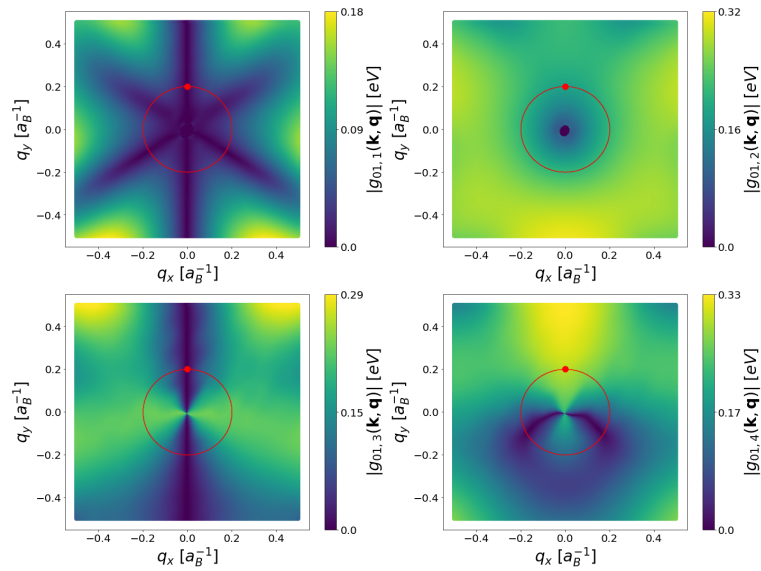


Figura 7.7: Norma del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{k} = (0.0, 0.2)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 01$.

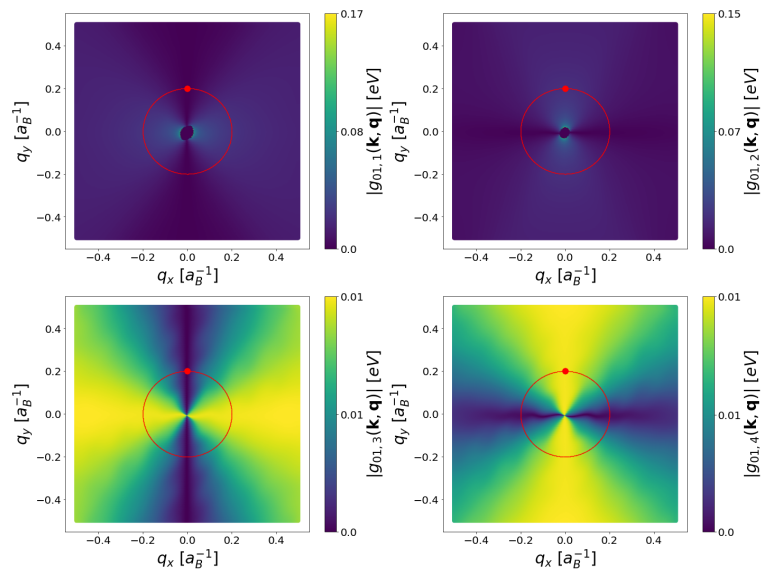


Figura 7.8: Norma del acoplamiento $|g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|$ con $\mathbf{k} = (0.0, 0.2)a_B^{-1}$ fijo (señalado como un punto rojo) y $mn = 11$.

7.2. Programa

Se presenta el programa para calcular la resistividad por la fórmula de Ziman escrito en Python 3. Las funciones externas `w1gauss`, `w0gauss`, `epc_GW`, `tb_3nn` y `matriz_dinámica21` se escribieron en fortran 90, utilizando la librería `f2py` para la interfaz. Se hizo así por dos razones: primero la eficiencia, y segundo porque las mismas consisten en largas expansiones en serie que se obtienen de un cálculo simbólico en Python utilizando Sympy. A su vez, las frecuencias y modos normales se obtienen por un procedimiento similar al diagonalizar la matriz dinámica que se construye (simbólicamente en Sympy) a partir de las constantes de fuerza obtenidas con DFPT, con los detalles técnicos en la sección 5.1. La función `w0gauss` es la misma que se utiliza en los módulos de Quantum Espresso. Se utilizó la librería `multiprocessing` para la paralelización en ciertas partes.

```

1000 import numpy as np
1001 import scipy.interpolate
1002 from scipy.interpolate import InterpolatedUnivariateSpline
1003 import time
1004 import multiprocessing
1005 from multiprocessing import Pool
1006 import matriz_dinamica_21 as matriz_dinamica
1007 from scipy import integrate
1008 #Distribucion de Bose-Einstein
1009 import w1gauss
1010 #Lorentzianas
1011 import w0gauss
1012 #Acoplamiento e-ph
1013 import epc_GW as epc
1014 #Energias GW
1015 import tb_3nn as tb
1016 #Hamiltoniano GW
1017 import HGW
1018
1019 print('tiempo inicial',time.ctime())
1020
1021 #Numero de procesadores a utilizar
1022 nproc = int(sys.argv[1])
1023 #conversion a unidades cm-1 para matriz dinamica
1024 fact_conversion = 1048.830003
1025 #cm-1 a eV
1026 cm2ev = 0.00012398419301222385
1027 #Parametros de la red de grafeno
1028 a = 4.711916226083041
1029 c = 4.812630874030801
1030 v = {}

```

```

v[0] = a*np.array([1.,0,0])
1032 v[1] = a*np.array([-0.5,np.sqrt(3)/2.,0])
v[2] = a*np.array([0,0,c])
1034 base = [0.5*v[2],(1/3.)*v[0]+(2/3.)*v[1]+0.5*v[2]]

1036 def Red_reciproca(red):
    Volumen = np.dot(red[0],np.cross(red[1],red[2]))
1038    g1 = (2*np.pi/Volumen)*np.cross(red[1],red[2])
    g2 = (2*np.pi/Volumen)*np.cross(red[2],red[0])
1040    g3 = (2*np.pi/Volumen)*np.cross(red[0],red[1])
    return g1,g2,g3
1042 g1,g2,g3 = Red_reciproca(v)

1044 #Puntos de Dirac
K1 = (1/3.)*g1+(1/3.)*g2
1046 K2 = (2./3.)*g1+(2./3.)*g2

1048 #Diagonalizacion de la matriz dinamica
def u(i):
1050    q = qpts[i]
    eigenvalores ,eigenvectores = np.linalg.eigh(matriz_dinamica.autofunc(q[0],q
    [1],q[2]))
1052    eigenvalores = np.real(eigenvalores)
    #Reordenamos de acuerdo al orden de los eigenvectores
1054    idx = eigenvalores.argsort()[::-1]
    eigenvalores = eigenvalores[idx]
1056    eigenvectores = eigenvectores[:,idx]
    u1 = np.zeros((6,2,3),dtype=complex)
1058    for nu in range(6):
        u1[nu,0] = np.array([eigenvectores[0][nu],eigenvectores[1][nu],
        eigenvectores[2][nu]])
1060        u1[nu,1] = np.array([eigenvectores[3][nu],eigenvectores[4][nu],
        eigenvectores[5][nu]])
    return eigenvalores , u1
1062

#Malla en q de 100x100
1064 q_size = 100
q_radio = 0.12
1066 x = np.linspace(-q_radio,q_radio,num=q_size)
y = np.linspace(-q_radio,q_radio,num=q_size)
1068 xx, yy = np.meshgrid(y,x)
yy = yy.flatten()
1070 xx = xx.flatten()
#Malla en \Gamma y K1. K2 se supone equivalente a K1
1072 qpts = np.zeros((2*q_size**2,3))

```

```

1074 qpts[:,0] = np.concatenate((yy,yy+K1[0]))
1075 qpts[:,1] = np.concatenate((xx,xx+K1[1]))
1076 N = len(qpts)
1077
1078 #Calculo en paralelo de los eigenvectores y las frecuencias
1079 pool = Pool(nproc)
1080 resultados = pool.map( u,range(N))
1081 pool.close()
1082 print('fonones terminados ',time.ctime())
1083
1084 #Descartamos los modos transversales acustico y optico
1085 frecuencias = np.zeros( (N,4) )
1086 lista_u = np.zeros( (N,4,2,3),dtype=complex )
1087 for i in range(N):
1088     freq= resultados[i][0]
1089     u0 = resultados[i][1]
1090     index = np.where(np.abs(u0[:,0,2])>1e-6)
1091     freq = np.delete(freq,index,0)
1092     u0 = np.delete(u0,index,0)
1093     frecuencias[i] = freq
1094     lista_u[i] = u0
1095
1096 frecuencias = frecuencias.clip(min==0.)
1097 frecuencias = np.sqrt(frecuencias)*fact_conversion
1098
1099 #Cargamos la funcion spline para interpolar las frecuencias cerca de \Gamma
1100 np.load.__defaults__=(None, True, True, 'latin1') #Python3
1101 func = np.load('interp.npy')
1102
1103 for nu in range(2):
1104     frecuencias[:,int(N/2),nu] = func.item()[nu](qpts[:,int(N/2),0],qpts[:,int(N/2),1])
1105
1106 frecuencias = frecuencias*cm2ev
1107
1108 #Malla en K alrededor de K1 y K2
1109 radio = 0.08
1110 k_size = 200
1111 #Nivel de Fermi para n=1.36x10^{13}cm^{-2}
1112 fermi = 0.42
1113 x = np.linspace(-radio,radio,num=k_size)
1114 xx, yy = np.meshgrid(x,x)
1115 xx = xx.flatten()
1116 yy = yy.flatten()
1117 kpts = np.zeros((2*len(xx),3))

```

```

kpts[:,0] = np.concatenate((yy+K1[0],yy+K2[0]))
1118 kpts[:,1] = np.concatenate((xx+K1[1],xx+K2[1]))

1120 #Queremos sslo los valores sobre la superficie de Fermi
E_kn = tb.autofunc(kpts[:,0],kpts[:,1],len(kpts))
1122 index = np.where(np.abs(E_kn[1]-fermi)<0.2)
kpts = kpts[index]
1124 Nk = len(kpts)
E_kn = tb.autofunc(kpts[:,0],kpts[:,1],Nk)
1126

#Velocidades por diferencias finitas
1128 def velocity(pts,E):
    step = 1e-5
1130    S = len(pts)
    pts0 = np.concatenate((pts+[step,0,0],pts+[0,step,0]))
1132    E0 = tb.autofunc(pts0[:,0],pts0[:,1],2*S)
    grad = np.zeros((2,S,2))
1134    grad[:,:,0] = np.gradient([E[:,:],E0[:,S]],step,axis=0)[1,:]
    grad[:,:,1] = np.gradient([E[:,:],E0[:,S:2*S]],step,axis=0)[1,:]
1136    return grad

1138 #Amplitud del acoplamiento \sqrt(h/2M)
amplitud = 0.0006214300084792488
1140 #Constante de Boltzmann
kB = 8.61733326214e-5
1142 #Ancho de las Loretzianas
degaussw = 0.025
1144 #Definimos su inversa por conveniencia
inv_degaussw = 1./degaussw
1146

k1 = kpts[:,0]
1148 k2 = kpts[:,1]
#Distancia entre puntos de la malla k
1150 dx = kpts[1,1]-kpts[0,1]
#Reordenamos la malla k en filas para integrar
1152 Kx = np.unique(k1)
index = np.zeros(len(Kx)+1,dtype=np.int)
1154 for w in range(len(Kx)):
    index[w+1] = np.where(k1==Kx[w])[0][-1]+1
1156

#eigenvectores \ket{\psi-\pi(k)}
1158 Hk = HGW.autofunc(kpts[:,0],kpts[:,1],Nk)
eigval_k, eigvec_k = np.linalg.eigh(Hk)
1160 eig0 = np.reshape(eigvec_k[:, :, 0],(Nk,2,1))

```

```

1162 #v_{k}
vk = velocity(kpts, E_kn)
1164 vk_norm = np.zeros((2, Nk))
for n in range(2):
1166     vk_norm[n, :] = np.linalg.norm(vk[n], axis=1)

1168 #Funcion Lambda
def Lambda(iq):
1170     q1 = qpts[iq, 0]
     q2 = qpts[iq, 1]
1172     #E_{k+q,m}
     E_kqm = tb.autofunc(k1+q1, k2+q2, Nk)
1174     #eigenvectores \ket{\psi(k+q)}
     H = HGW.autofunc(kpts[:, 0]+q1, kpts[:, 1]+q2, Nk)
1176     eigval, eigvec = np.linalg.eigh(H)
     eig10 = np.reshape(eigvec[:, :, 0], (Nk, 2, 1)) #\pi
1178     eig11 = np.reshape(eigvec[:, :, 1], (Nk, 2, 1)) #\pi^*

1180     int_sumas = np.zeros( (4, Nk) )
     delta1 = np.zeros( (2, Nk) )
1182     delta2 = np.zeros( (2, Nk) )
     #v_{k+q}
1184     vkq = velocity(kpts+qpts[iq], E_kqm)
     vkq_norm = np.zeros((2, Nk))

1186
     for n in range(2):
1188         delta1[n] = w0gauss.delta( (E_kn[n] -fermi) * inv_degaussw, 0, Nk) *
inv_degaussw
         delta2[n] = w0gauss.delta( (E_kqm[n]-fermi) * inv_degaussw, 0, Nk) *
inv_degaussw
1190         vkq_norm[n, :] = np.linalg.norm(vkq[n], axis=1)

1192 #Acoplamiento para cada ramma fononica
g = np.zeros( (4, 2, Nk) )
1194 for nu in range(4):
     g1 = np.zeros( (2, Nk), dtype=complex )
1196     omega = frecuencias[iq, nu]
     u01 = lista_u[iq, nu, 0, 0]
1198     u02 = lista_u[iq, nu, 0, 1]
     u11 = lista_u[iq, nu, 1, 0]
1200     u12 = lista_u[iq, nu, 1, 1]
     g0 = np.array(epc.autofunc(k1, k2, 0, q1, q2, u01, u02, u11, u12, Nk ))
1202     #matmul por cada indice i. Resulta en array de Nkx4x4
     res = np.einsum('ijk, ikl->ijl', g0, eig0, optimize=True)
1204     #cerramos el braket por cada indice i. Resulta en array de Nk

```

```

1206     g1[0] = np.einsum('ijk,ijk->i',np.conjugate(eig10),res,optimize=True)
1207     g1[1] = np.einsum('ijk,ijk->i',np.conjugate(eig11),res,optimize=True)
1208     g[nu] = amplitud*np.real(np.conjugate(g1)*g1)/omega

1209
1210     for n in range(2):
1211         for m in range(2):
1212             #factor angular
1213             ang = np.einsum('ij,ij->i', vk[n], vkq[m])/(vk_norm[n]*vkq_norm[m
1214             ])
1215             for nu in range(4):
1216                 int_sumas[nu] += g[nu,abs(1-n-m)] * delta1[n] * delta2[m] *
1217                 (1.-ang)

1218 #Integral para cada nu
1219 integral = np.zeros(4)
1220 for nu in range(4):
1221     I = np.zeros(len(Kx))
1222     for i in range(len(Kx)):
1223         #Integral por columna
1224         Kz = int_sumas[nu,index[i]:index[i+1]]
1225         #Integral por fila
1226         I[i] = integrate.simps(Kz,dx=dxx)
1227     integral[nu] = integrate.simps(I,dx=dxx)
1228 return integral

1229 #Lambda para el modo K-A1'
1230 def Lambda_A1(iq):
1231     q1 = qpts[iq,0]
1232     q2 = qpts[iq,1]
1233     E_kqm = tb.autofunc(k1+q1,k2+q2,Nk)

1234     int_sumas = np.zeros(Nk)
1235     delta1 = np.zeros((2,Nk))
1236     delta2 = np.zeros((2,Nk))
1237     vkq = velocity(kpts+qpts[iq],E_kqm)
1238     vkq_norm = np.zeros((2,Nk))

1239
1240     for n in range(2):
1241         delta1[n] = w0gauss.delta((E_kn[n]-fermi) * inv_degaussw, 0,Nk) *
1242         inv_degaussw
1243         delta2[n] = w0gauss.delta((E_kqm[n]-fermi) * inv_degaussw, 0,Nk) *
1244         inv_degaussw
1245         vkq_norm[n,:] = np.linalg.norm(vkq[n],axis=1)

1246     cos = np.einsum('ij,ij->i', kpts-K1, kpts+qpts[iq]-K2,optimize=True) / ( np

```



```

1246 .linalg.norm(kpts+qpts[iq]-K2,axis=1)*np.linalg.norm(kpts-K1,axis=1) )
g = np.zeros((2,Nk))
1248 #<g^2_K> calculado para el fermi=0.42
g[0] = 0.14153474286017126*(1+cos)
g[1] = 0.14153474286017126*(1-cos)
1250
1252 for n in range(2):
    for m in range(2):
        ang = np.einsum('ij,ij->i', vk[n], vkq[m])/(vk.norm[n]*vkq.norm[m]
1254 ])
        int_sumas += g[abs(1-n-m)] * delta1[n] * delta2[m] * (1.-ang)

1256 integral = np.zeros(4)
I = np.zeros(len(Kx))
1258 for i in range(len(Kx)):
    Kz = int_sumas[index[i]:index[i+1]]
1260 I[i] = integrate.simps(Kz,dx=dxx)
    integral = integrate.simps(I,dx=dxx )
1262 return integral

1264
1266 t0 = time.time()
pool = Pool(nproc)
#Calculamos Lambda por cada punto q en paralelo
1268 #Lambda evaluado en ambas mallas
I0 = np.array( pool.map( Lambda1,range(N) ) )
1270 #Lambda_A1 evaluado solo en la malla K
I1 = np.array( pool.map( Lambda_A1,range(int(N/2):N) ) )
1272 pool.close()
print(time.time()-t0)
1274
#Pesamos por dos debido a la degeneracion por valle en K
1276 I0[int(N/2):,:] = 2*I0[int(N/2):,:]
I1 = 2*I1
1278
i_max = N
1280 #Rango de temperaturas
temperaturas = np.linspace(10,500,num=200)
1282 integrando = np.zeros((len(temperaturas),4,N))

1284 for j in range(len(temperaturas)):
    for nu in range(4):
1286         #Distribucion de Bose-Einstein por cada rama, por cada temperatura
        BE = wlgauss.delta(-frecuencias[:i_max,nu]/(kB*temperaturas[j]),len(
frecuencias[:i_max,nu]))

```

```

1288         integrando[j,nu] += ( I0[:,nu]*frecuencias[:i_max,nu]*BE*(1+BE) )/(kB*
        temperaturas[j])
1290 #Dos mallas , en \Gamma y en K
        meshes = 2
1292 dxx = qpts[1,1]-qpts[0,1]
        rho = np.zeros((len(temperaturas),4))
1294 I = np.zeros((len(temperaturas),meshes*q_size))
        for j in range(len(temperaturas)):
1296             for nu in range(4):
                    for i in range(meshes*q_size):
1298                         Kz = integrando[j,nu,q_size*i:q_size*(i+1)]
                            I[j,i] = integrate.simps( Kz,dx=dxx)
1300                         rho[j,nu] = integrate.simps(I[j],dx=dxx )

1302 #integral de A1
        temperaturas = np.linspace(10,500,num=200)
1304 integrando = np.zeros((len(temperaturas),int(N/2)))
        for j in range(len(temperaturas)):
1306             for nu in [3]:
                    BE = wlgauss.delta( -frecuencias[int(N/2):,nu]/(kB*temperaturas[j]),len
                    (frecuencias[int(N/2):,nu]))
1308                 integrando[j] += ( I1*frecuencias[int(N/2):,nu]*BE*(1+BE) )/(kB*
                    temperaturas[j])

1310 #Una sola malla en K
        meshes = 1
1312 dxx = qpts[1,1]-qpts[0,1]
        rho_A1 = np.zeros(len(temperaturas))
1314 I = np.zeros((len(temperaturas),meshes*q_size))
        for j in range(len(temperaturas)):
1316             for i in range(meshes*q_size):
                    Kz = integrando[j,q_size*i:q_size*(i+1)]
1318                 I[j,i] = integrate.simps( Kz,dx=dxx)
                            rho_A1[j] = integrate.simps(I[j],dx=dxx )
1320

1322 #Malla sobre toda la IBZ para calcular la densidad de estados
        pts_size = 2000
1324 x = np.arange(pts_size)/float(pts_size)
        xx, yy = np.meshgrid(x,x)
1326 pts_nested = np.zeros( (pts_size,pts_size,3) )
        pts = np.zeros( (pts_size**2,3) )
1328 for i in range(pts_size):
            pts_nested[i,:,0] = yy[i]*g1[0]+xx[i]*g2[0]

```

```

1330     pts_nested[i,:,1] = yy[i]*g1[1]+xx[i]*g2[1]
pts[:,0] = pts_nested[:,:,0].flatten()
1332 pts[:,1] = pts_nested[:,:,1].flatten()

1334 energias = np.array(tb.autofunc(pts[:,0], pts[:,1], len(pts)))

1336 #Densidad de estados en el nivel de Fermi
def DOS(fermi):
1338     deltas = w0gauss.delta( (fermi - energias[1] ) / (degaussw), 0, len(
energias[1])) / (degaussw)
I = np.zeros(pts_size)
1340     for i in range(pts_size):
Kz = deltas[pts_size*i:pts_size*(i+1)]
1342     I[i] = integrate.simps( Kz,dx=pts[1,1]-pts[0,1])
return 2*integrate.simps(I,dx=pts[pts_size,0]-pts[0,0] ) / V_PZB
1344

#Carga del electron en Coulombs
1346 e_charge_SI = 1.602176487e-19
#hbar en eV.s
1348 hbar = 6.582119514E-16
bohr2ang = 0.52917721092
1350 ang2m    = 1.0e-10
ang2cm    = 1.0e-8
1352 #velocidad de Fermi
vF_GW = 1.06e6
1354 #area de la PZB
V_PZB = 2.05321289957298
1356 #masa efectiva en el nivel de Fermi
M_e = fermi*e_charge_SI/((vF_GW)**2)
1358

units = 4*np.pi*M_e(fermi) / ( (V_PZB**2) * hbar*2*DOS(fermi)*ncarrier*(
e_charge_SI**2))
1360 #sumamos cada rama fononica y multiplicamos por la unidades para obtener la
resistividad final
rho_TOTAL = units*(np.sum(rho,axis=1)+rho_A1)

```

Capítulo 8

Bibliografía

- [1] Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666–669 (2004).
- [2] Landau, L. D. (1937). Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11, 26-35.
- [3] Peierls, R. E. (1935) Quelques proprietes typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré* 5, 177-222.
- [4] Wallace, P. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review* 71, 622.
- [5] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials* 6, 183–191.
- [6] Avouris, P. & Chen Z. & Perebeinos V. (2007). Carbon-based electronics. *Nature Nanotechnology* 2, 605–615.
- [7] Ye Y. & Dai L. (2012). Graphene-based schottky junction solar cells. *Journal of Materials Chemistry* 22, 24224.
- [8] Farmer, D. & Lin, Y. & Avouris P. (2010). Graphene field-effect transistors with self-aligned gates. *Applied Physics Letters* 97, 013103.
- [9] Poncé, S. & Margine, E. R. & Giustino, F. (2018). Towards predictive many-body calculations of phonon-limited carrier mobilities in semiconductors. *Physical Review B* 97.
- [10] Bloch, F. (1929). About the quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Journal of Physics*. 52, 555.
- [11] Ioffe Institute Database. *Electrical properties of silicon*.

- [12] Novoselov, K. S. et al. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of USA* 102, 10451–10453.
- [13] Zhang, Y., Tan, J. W., Stormer, H. L. & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 438, 201–204.
- [14] Bolotin, K. I., Sikes K. J. et.al. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. 146, 351.
- [15] Schedin, F. et al. 2007. Detection of individual gas molecules by graphene sensors. *Nature Materials*. 652-5.
- [16] Grüneisen, E. (1933). Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur. *Annalen der physik* 408, 530.
- [17] Bloch, F. (1930). Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen. *Zeitschrift für Physik* 59, 208–214.
- [18] Efetov, D. & Kim, P. (2010). Controlling Electron-Phonon Interactions in Graphene at Ultrahigh Carrier Densities. *Physical Review Letters* 105, 256805.
- [19] Morozov, S. V. & Novoselov, K. S. & Katsnelson, M. I. & Schedin, F. & Elias, D. C. & Jaszczak, J. A. & Geim, A. K. (2008). Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*. 100, 016602.
- [20] Chen, J. J. & Jang, C. & Xiao, S. & Ishigami, M. & Fuhrer M. S. (2008). *Nature Nanotechnology* 3, 206.
- [21] Poncé, S. & Margine, E. R. & Verdi, C. & Giustino, F. (2016). EPW: Electron–phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized Wannier functions. *Computer Physics Communications* 209, 116-133.
- [22] Grosso, G. & Parravicini, G. P. (2014). *Solid State Physics*. USA: Elsevier Science.
- [23] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, B 864.
- [24] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A 1133.
- [25] Perdew, J. P. & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23, 5048.

- [26] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566.
- [27] Sakurai, J. J. & Napolitano, J. (1994). *Modern Quantum Mechanics*. USA: Addison-Wesley.
- [28] Sternheimer, R. M. (1954). Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions. *Physical Review*, 96, 951.
- [29] Gironcoli, S. (1995). Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 51, 6773.
- [30] Harrison, W. A. (1981). New tight-binding parameters for covalent solids obtained using Louie peripheral states. *Physical Review B*, 24, 5835.
- [31] Yu, P. Y. & Cardona, M. (2001). *Fundamentals of Semiconductors*. Heidelberg: Springer, 3rd ed.
- [32] Slater, J. C. & Koster, G. F. (1954). Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Physical Review*, 94, 1498.
- [33] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. USA: Cornell University.
- [34] Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [35] Marzari, N. & Vanderbilt, D. (1997). Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Physical Review B*, 56(20), 12847–12865.
- [36] Mostofi, A. A. & Yates, J. R. & Pizzi, G. & Lee, Y. S. & Souza, I. & Vanderbilt, D. & Marzari, N. (2014). An updated version of Wannier90: A tool for obtaining maximally localized Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 185, 2309.
- [37] Merzbacher, E. (1998). *Quantum Mechanics*. Wiley: New York, 3rd ed.
- [38] Giustino, F. (2017). Electron-phonon interactions from first principles. *Reviews of Modern Physics*, 89, 015003.
- [39] Ponce, S. & Li, W. & Reichardt, S. & Giustino, F. (2020). *Reports on Progress in Physics* 83, 036501.
- [40] Allen, P. (1976). Fermi-surface harmonics: A general method for nonspherical problems. Application to Boltzmann and Eliashberg equations. *Physical Review B* 13, 1416.

- [41] Poncé, S. & Li, W. & Reichardt, S. & Giustino, F. (2020). First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials. *Reports on Progress in Physics* 83, 036501.
- [42] Castro, A. H. & Guinea, F. & Peres, N. & Novoselov, K. & Geim, A. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* 81, 109.
- [43] Hamann, D. R. (2013). Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, 88, 085117.
- [44] Virtanen, P. & et. al. (2020). SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods* 17, 261.
- [45] Yanagisawa, H. & et. al. (2005). Analysis of phonons in graphene sheets by means of HREELS measurement and ab initio calculation. *Surface and Interface Analysis* 37, 133.
- [46] Cheng, Y. & Zhu, Z. & Huang, G. & Schwingenschlögl, U. (2011). Grüneisen parameter of the G mode of strained monolayer graphene. *Physical Review B* 83, 115449.
- [47] Venezuela, P. & Lazzeri, M. & Mauri, F. (2011). Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B* 84(3), 035433(25).
- [48] Sohler, T. & Calandra, M. & Park, C. & Bonini, N. & Marzari, N. & Mauri, F. (2014). Phonon-limited resistivity of graphene by first-principles calculations: Electron-phonon interactions, strain-induced gauge field, and Boltzmann equation. *Physical Review B* 90(12),125414(18).
- [49] Park, C. & Bonini, N. & Sohler, T. & Samsonidze, G. & Kozinsky, B. & Calandra, M. & Mauri, F. & Marzari, N. (2014). Electron-Phonon Interactions and the Intrinsic Electrical Resistivity of Graphene. *Nano Letters* 14, 1113-1119.
- [50] Piscanec, S. & Lazzeri, M. & Mauri, F. & Ferrari, A. C. & Robertson, J. (2004). Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite. *Physical Review Letters*, 93(18), 185503.
- [51] Lazzeri, M. & Attaccalite, C. & Wirtz, L. & Mauri, F. (2008). Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. *Physical Review B* 78, 081406.
- [52] Park, C. & Giustino, F. & Cohen, M. & Louie S. G. (2008). Electron-Phonon Interactions in Graphene, Bilayer Graphene, and Graphite. *Nano Letters*, Vol. 8, No. 12, 4229-4233.

- [53] Marzari, N. & Vanderbilt, D. & De Vita, A. & Payne, M. C. (1999). Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface. *Physical Review Letters* 82, 3296.
- [54] Bostwick, A. & Ohta, T. & Seyller, T. & Horn, K. & Rotenberg, E. (2007). Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics*, Vol. 3, (2007).
- [55] Grüneis, A. & Attacalite, C. & Wirtz, L. & Shiozawa, H. & Saito, R. & Pichler, T. & Rubio, A. (2008). Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene. *Physical Review B*, 78(20), 1098-0121.
- [56] Lazzeri, M. & Attacalite, C. & Wirtz, L. & Mauri, F. & Rubio, A. (2010). Doped Graphene as Tunable Electron-Phonon Coupling Material. *Nano Letters* 10, 1172–1176.
- [57] Grüneis, A. & Serrano, J. & Bosak, A. & Lazzeri, M. & Molodtsov, S. L. & Wirtz, L. & Attacalite, C. & Krisch, M. & Rubio, A. & Mauri, F. & Pichler, T. (2009). Phonon surface mapping of graphite: Disentangling quasi-degenerate phonon dispersions. *Physical Review B*, 80, 085423.
- [58] Botello, A. & Obeso, J. & Naumis, G. (2018). Toward an Accurate Tight-Binding Model of Graphene’s Electronic Properties under Strain. *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 15753-15760.
- [59] Hirai, H. & Tsuchiya, H. & Kamakura, Y. & Mori, N. & Ogawa, M. (2014). Electron mobility calculation for graphene on substrates. *Journal of Applied Physics* 116(8), 083703.
- [60] Stauber, T. & Peres, N. & Guinea, F. (2007). Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states. *Physical Review B* 76, 205423.
- [61] Katsnelson, M. & Geim, A. (2007). Electron scattering on microscopic corrugations in graphene. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 366, 195.