

Tesis de
Doctorado en Física

Formación de momentos magnéticos locales
en sistemas de baja dimensión con impurezas

Julián Antonio Villarreal Murúa

Director: Dr. Juan Sebastián Ardenghi

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de ningún otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física y en el Instituto de Física del Sur durante el período comprendido entre el 13 de agosto de 2019 y el 29 de octubre de 2024, bajo la dirección del Dr. Juan Sebastián Ardenghi, Profesor Adjunto del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Adjunto del CONICET.

Julián Antonio Villarreal Murúa
2024



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Subsecretaría de Posgrado

La presente tesis ha sido aprobada el
mereciendo la calificación de

Dedicada a Atenea, que me ha dado la fuerza para recorrer este camino . . .

Agradecimientos

A mi director, el Dr. Juan Sebastián Ardenghi, con quien principalmente desarrollé esta tesis. Por transmitirme su conocimiento y por su infinita predisposición ante todas mis inquietudes.

Al grupo de investigación dirigido por el Dr. Alfredo Juan, incluyendo a la Dra. Paula Jasen, al Dr. Federico Escudero, al Lic. Facundo Arreyes y al Lic. Mauro Patrignani. Por todas las discusiones enriquecedoras.

A mi novia y mamá de mi hija, Carla Estefanía Morbelli. Por su apoyo a lo largo de toda la carrera.

A mi familia, amigos y amigas. Por brindarme un oído cuando más lo necesité.

A quienes defendieron y defienden la educación pública y gratuita en nuestro país. Por favorecer el acceso de tantas personas como yo a una educación superior gratuita y de calidad.

A Alexandra Elbakyan, fundadora del proyecto Sci-Hub. Por garantizar el acceso a la literatura científica, haciendo el trabajo científico accesible para todo el mundo.

Resumen

En este trabajo, se utilizó un modelo de Anderson de enlace fuerte para estudiar teóricamente la formación de momentos magnéticos locales cuando una impureza es adsorbida en un sitio hueco o en un sitio superior en X-enos bidimensionales del grupo 14 –específicamente siliceno, germaneno y estaneno– y se compararon los resultados con aquellos obtenidos para grafeno. Las partes real e imaginaria de la autoenergía de la impureza fueron calculadas analíticamente en la aproximación de bajas energías a fin de derivar expresiones para la densidad de estados polarizada en espín. Con el objetivo de calcular los momentos magnéticos locales en la impureza, se implementó un cálculo numérico autoconsistente, teniendo en cuenta el efecto de un campo eléctrico externo aplicado. Para cada uno de los X-enos considerados, se identificó un dominio magnético en función de la fuerza de hibridización de la impureza con las subredes, la energía de Fermi y el parámetro de Hubbard para diferentes intensidades de campo eléctrico, generalizando los resultados encontrados en la literatura para grafeno. Se estudiaron las consecuencias de la aplicación del campo eléctrico para energías positivas y negativas en el nivel de la impureza, medidas respecto del punto de Dirac. Se encontró un efecto protector del parámetro de espín-órbita que permitió ampliar la región magnética respecto de la intensidad de la hibridización y del nivel de Fermi, inclusive para valores pequeños del parámetro de Hubbard. Por otro lado, a través de un modelo de Anderson, se estudió la adsorción de dos impurezas sobre una monocapa de X-eno y se encontró una interacción efectiva entre ellas a través de una transformación de Schrieffer-Wolff. Los resultados obtenidos tienen potenciales aplicaciones en nanoelectrónica y espintrónica, particularmente cuando se requiere la variabilidad de momentos magnéticos locales, la cual puede ser lograda utilizando un campo eléctrico externo.

Abstract

In this work, a tight-binding Anderson model was used to theoretically study the formation of local magnetic moments when an impurity is adsorbed at either a hollow or top site in two-dimensional group-14 Xenes—namely, silicene, germanene and stanene—and the results were compared with those obtained for graphene. The real and imaginary parts of the self-energy of the impurity were analytically calculated in the low-energy approximation in order to derive expressions for the spin-polarized density of states. With the aim of calculating the local magnetic moments at the impurity, a self-consistent numerical calculation was implemented, taking into account the effect of an applied external electric field. For each of the Xenes considered, a magnetic domain was identified in terms of the hybridization strength of the impurity with the sublattices, the Fermi energy and the Hubbard parameter for different electric field intensities, generalizing the results found in the literature for graphene. The consequences of the application of the electric field were studied for negative and positive on-site impurity energies. The spin-orbit parameter was found to have a protective effect allowing the broadening of the magnetic region with respect to the intensity of the hybridization and the Fermi level, even for small values of the Hubbard parameter. On the other hand, starting from an Anderson model, the adsorption of two impurities on a Xene monolayer was considered and an effective interaction between them was found via a Schrieffer-Wolff transformation. The results obtained have potential applications in nanoelectronics and spintronics, particularly where tunability of local magnetic moments is required, which can be achieved through the application of an external electric field.

Índice general

Índice de figuras	xv
Índice de tablas	xxiii
1. Introducción	1
1.1. Materiales bidimensionales	1
1.2. Siliceno	2
1.2.1. Estructura del siliceno	2
1.2.2. Síntesis experimental de siliceno	4
1.2.3. Propiedades del siliceno	6
1.2.4. Recomendaciones bibliográficas	8
1.3. También germaneno y estaneno	9
1.4. Momentos magnéticos locales	9
1.5. Modelo de Anderson	11
1.6. Objetivo de esta tesis	16
2. Formación de momentos magnéticos locales en siliceno	19
2.1. Objetivo	19
2.2. Desarrollo teórico	19
2.2.1. Hamiltoniano de <i>tight-binding</i> para siliceno	19
2.2.2. Base de operadores de la banda de valencia y banda de conducción	24
2.2.3. Modelo de Anderson en siliceno	25
2.2.4. Planteo del problema	29
2.2.5. Propagador y diagramas de Feynman	32
2.2.6. Densidad de estados en la impureza	37
2.2.7. Efectos de la autoenergía sobre la densidad de estados	39
2.2.8. Aproximación de onda larga	41
2.2.9. Aproximación de la parte real de la autoenergía	43

2.2.10. Aproximación de la parte imaginaria de la autoenergía	49
2.2.11. Resultados para la autoenergía	53
2.2.12. Cálculo autoconsistente para determinar magnetización	54
2.3. Resultados	56
2.3.1. Análisis de la obtención de un momento magnético local	56
2.3.2. Efectos de la interacción espín-órbita y del campo eléctrico perpendicular sobre la magnetización	58
2.3.3. Regiones magnéticas en función de la hibridización con las subredes y la energía de Fermi	61
2.3.4. Dependencia de la magnetización en los parámetros de Hubbard, de hibridización y de energía en el nivel de la impureza	73
2.4. Conclusiones	76
3. Interacción efectiva entre impurezas magnéticas en siliceno	79
3.1. Objetivo	79
3.2. Desarrollo teórico	79
3.2.1. Hamiltoniano de <i>tight-binding</i> para dos impurezas adsorbidas	79
3.2.2. Transformación de Schrieffer-Wolff	82
3.2.3. Interacción efectiva entre impurezas	88
3.3. Resultados	90
3.4. Conclusiones	95
Bibliografía	97
Lista de publicaciones	107

Índice de figuras

1.1.	Anillo hexagonal de siliceno, donde d_{Si-Si} es la distancia entre primeros vecinos y δ es el valor del <i>buckling</i> . Imagen extraída de [29].	3
1.2.	(a) La geometría de la red de siliceno vista lateralmente. (b) La geometría de la red de siliceno vista superiormente. Nótese los átomos rojos y amarillos pertenecientes a las subredes A y B , respectivamente. (c) Primera zona de Brillouin de siliceno y sus puntos de alta simetría. (d) El ángulo θ definido entre el enlace Si-Si y la dirección Z normal al plano. Imagen extraída de [30].	3
1.3.	Energía en función de la constante de red para las estructuras panel de abejas 2D de Si y Ge. Las curvas de energía fueron calculadas con LDA, mediante un potencial PAW (negro) y un pseudopotencial <i>ultrasoft</i> (verde) para las estructuras planas (PL), con baja corrugación (LB) y con alta corrugación (HB). Imagen extraída de [33].	5
1.4.	Construcción del modelo para la estructura atómica de la capa 2D adsorbida de Si. (a) Imagen de STM de los estados ocupados de la superficie limpia de Ag(111). (b) Lámina de siliceno 3×3 sobre una supercelda de 4×4 de Ag(111). (c) Modelo de siliceno sobre Ag(111). Las esferas naranjas más grandes representan aquellos átomos de Si ubicados más arriba, los cuales adoptan la forma que muestra la imagen STM. En la esquina inferior derecha se muestra un modelo atómico para una monocapa de siliceno libre, con una distancia interatómica de 0.22 nm. Imagen extraída de [49].	7
1.5.	Modelo esquemático de transistor de efecto de campo (FET) de siliceno con doble compuerta propuesto por Ni <i>et al.</i> Imagen extraída de [60].	7

- 1.6. Niveles de energía sin perturbar, es decir, en ausencia de hibridización con la banda de electrones libres. Los segmentos representan deltas de Dirac en las densidades de estados polarizadas en espín de los electrones en la impureza $\rho_{\uparrow} = \delta(\epsilon - E)$ y $\rho_{\downarrow} = \delta(\epsilon - (E + U))$. Imagen extraída de [83]. 12
- 1.7. Densidades de estados polarizadas en espín para un caso magnético. ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} poseen picos en $E + U \langle n_{d\downarrow} \rangle$ y $E + U \langle n_{d\uparrow} \rangle$, respectivamente, con un ancho de 2Δ . Los números de ocupación $\langle n_{d\uparrow} \rangle$ y $\langle n_{d\downarrow} \rangle$ se calculan a partir del área debajo de las curvas $\rho_{d\uparrow}$ y $\rho_{d\downarrow}$ hasta el nivel de Fermi ϵ_F . Imagen extraída de [83]. 14
- 1.8. Regiones de comportamiento magnético y no-magnético para un metal con una impureza extraída del trabajo de Anderson [83]. En el eje horizontal usó $\pi\Delta/U$, donde $\Delta \propto V_{dk}^2$ mide el ancho de los picos de las densidades de estados polarizadas en espín, mientras que en el eje vertical usó $(\epsilon_F - E)/U$ 15
- 1.9. Gráficas de $\langle n_{\uparrow} \rangle$ y $\langle n_{\downarrow} \rangle$ (mostradas como $\langle n_{+} \rangle$ y $\langle n_{-} \rangle$) en función de $\pi/y = \pi\Delta/U$ para casos particulares de $x = (\epsilon_F - E)/U$. (a) $x = 1/4$ y (b) $x = 1/2$. Imagen extraída de [83]. 16
- 2.1. Vista superior (arriba) y lateral (abajo) de una monocapa de siliceno, germaneno o estaneno. Los átomos negros componen la subred A y los blancos la subred B . El hexágono discontinuo rojo representa la celda unidad, \mathbf{a}_i son los vectores de red, $\boldsymbol{\delta}_i$ son los vectores a primeros vecinos y \mathbf{n}_i son los vectores a segundos vecinos. a es la distancia entre primeros vecinos y $2l$ es la altura del *buckling*. 20
- 2.2. Vista superior (arriba) y lateral (abajo) de la adsorción de una impureza (azul) en un sitio *hollow* (izquierda) o *top* (derecha) de una capa de siliceno a una altura h respecto de la mitad del *buckling*. 26
- 2.3. Orbitales invariantes bajo simetría C_{3v} para átomos adsorbidos en un sitio *hollow* de grafeno. A la izquierda: orbitales de tipo s , con momento angular cero ($m = 0$); a la derecha: orbitales de tipo f con sus lóbulos paralelos al plano ($m = \pm 3$). En ambos casos, los átomos adsorbidos hibridizan de igual manera con los átomos de la misma subred. Imagen extraída del trabajo de Uchoa *et al.* [95]. 28
- 2.4. Recursividad de los números de ocupación de los electrones en la impureza. Las relaciones correspondientes a espín \uparrow y \downarrow se muestran en rojo y azul, respectivamente. 31

2.5. Formación del diagrama de Feynman correspondiente al propagador libre de la impureza $G_{ff,s}^0(t) = -i\langle T[f_s(t)f_s^\dagger(0)] \rangle$ a partir de los operadores $f_s(t)$ y $f_s^\dagger(0)$	33
2.6. Elementos correspondientes al primer orden de la expansión perturbativa de $G_{ff,s}$. Los segmentos representan: operadores de la impureza (continuos negros), operadores de la banda de conducción (discontinuos rojos) y operadores de la banda de valencia (punteados azules). Resulta imposible unir las piernas para armar un diagrama de Feynman de primer orden en cualquiera de los términos.	34
2.7. Formación de los dos diagramas de Feynman irreducibles a segundo orden. (+) representa a la banda de conducción y (-) a la banda de valencia.	34
2.8. Elementos correspondientes al término cruzado de segundo orden de la expansión perturbativa de $G_{ff,s}$. Resulta imposible unir las piernas para armar un diagrama de Feynman para el término “cruzado” de segundo orden.	35
2.9. Diagrama de Feynman correspondiente a la perturbación de cuarto orden de la banda de conducción. El diagrama resultante es reducible porque se puede “cortar” por el segmento que representa al propagador libre $G_{ff,s}^0(t_3 - t_2)$	35
2.10. Contorno de integración alrededor del polo en el plano complejo ω . Extraído de [102, pág. 198].	41
2.11. Relación de dispersión en la aproximación de onda larga para grafeno y estaneno, donde $eE_z = 0.5 \text{ eV}/\text{Å}$, utilizando para t , λ_{SO} y l los valores de la Tabla 2.1. La banda de conducción se indica con (+) y la banda de valencia con (-).	43
2.12. Comparación de la parte real de la autoenergía para grafeno con $ \eta = 1$ y siliceno para $ \eta = 0.0$, $ \eta = 0.5$ y $ \eta = 1.0$. Se usó $V = 1 \text{ eV}$, $D = 7 \text{ eV}$ y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para siliceno se utilizó que $eE_z = 0.5 \text{ eV}/\text{Å}$	45
2.13. Comparación de la parte real de la autoenergía para la adsorción de una impureza en un sitio <i>hollow</i> en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1 \text{ eV}$, $D = 7 \text{ eV}$ y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para grafeno se utilizó $ \eta = 1$ y para el resto $ \eta = 0.5$ y $eE_z = 0.25 \text{ eV}/\text{Å}$	47

- 2.14. Comparación de la parte real de la autoenergía para el caso de adsorción en sitio *top* en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1$ eV, $D = 7$ eV y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para los X-enos se usó $eE_z = 0.25$ eV/Å. 48
- 2.15. Comparación de la parte imaginaria de la autoenergía en el caso *hollow* para grafeno y siliceno, usando $V = 1$ eV, $D = 7$ eV, $eE_z = 0.5$ eV/Å y para t , λ_{SO} y l los valores de la Tabla 2.1, para distintos valores de cociente de hibridización entre las subredes $|\eta|$ 50
- 2.16. Contribuciones impar $a_s(\omega)$ y par $b_s(\omega)$ a la parte imaginaria de la autoenergía en el caso *hollow* para siliceno con $V = 1$ eV, $D = 7$ eV, $eE_z = 0.35$ eV/Å y t , λ_{SO} y l según la Tabla 2.1. 51
- 2.17. Comparación de la parte imaginaria de la autoenergía para la adsorción de una impureza en un sitio *hollow* en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1$ eV, $D = 7$ eV y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para grafeno se utilizó $|\eta| = 1$ y para el resto $|\eta| = 0.5$ y $eE_z = 0.25$ eV/Å. 52
- 2.18. Comparación de la parte imaginaria de la autoenergía para el caso de adsorción en sitio *top* en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1$ eV, $D = 7$ eV y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para los X-enos se usó $eE_z = 0.25$ eV/Å. 54
- 2.19. Raíces de $f_s(\omega)$ dada por (2.67) que determinan las posiciones de los picos de $\rho_s(\omega)$ para un caso magnético y uno no magnético de adsorción de una impureza en un sitio *top* de grafeno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV y $r = 0.1$. Izq.: Caso magnético: $\mu = 0.25$ eV, $\omega_{0,\uparrow} \approx 0.196$ eV y $\omega_{0,\downarrow} \approx 0.286$ eV. Der.: Caso no magnético: $\mu = 0.30$ eV y $\omega_{0,\uparrow} = \omega_{0,\downarrow} \approx 0.281$ eV. 57
- 2.20. Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para un caso magnético (izquierda) y otro no magnético (derecha) de adsorción de una impureza en un sitio *top* de grafeno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV y $r = 0.1$. Izq.: $\mu = 0.25$ eV. Der.: $\mu = 0.30$ eV. La línea continua vertical marca el nivel de Fermi μ hasta el cual se deben computar las integrales para obtener $\langle n_\uparrow \rangle$ y $\langle n_\downarrow \rangle$. En el panel derecho hay un solapamiento de ρ_\uparrow y ρ_\downarrow 57

- 2.21. En el panel izquierdo, se grafica el residuo de cuasipartícula $Z^{-1}(\omega)$ y se muestran las inversas de los factores de renormalización de la densidad de estados, a saber, $Z_{0,\uparrow} \approx 0.965$ eV y $Z_{0,\downarrow} \approx 0.968$ eV. En el panel derecho, se observan los tiempos de vida de cuasipartícula $\tau_{\uparrow} \approx 1.04 \times 10^{-13}$ s y $\tau_{\downarrow} \approx 0.72 \times 10^{-13}$ s. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV, $r = 0.1$ y $\mu = 0.25$ eV. 58
- 2.22. Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para un caso magnético (izquierda) y otro no magnético (derecha) de adsorción de una impureza en un sitio *hollow* de siliceno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV, $r = 0.1$ y $|\eta| = 0.5$. También se fijó $eEz \approx 0.395$ eV/Å y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Izq.: $\mu = 0.35$ eV. Der.: $\mu = 0.40$ eV. La línea continua vertical marca el nivel de Fermi μ hasta el cual se deben computar las integrales para obtener $\langle n_{\uparrow} \rangle$ y $\langle n_{\downarrow} \rangle$. En el panel derecho hay un solapamiento de ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} 59
- 2.23. En el panel izquierdo, se grafica el residuo de cuasipartícula $Z^{-1}(\omega)$ y se muestran las inversas de los factores de renormalización de la densidad de estados, a saber, $Z_{0,\uparrow} \approx 0.909$ eV y $Z_{0,\downarrow} \approx 0.906$ eV. En el panel derecho, se observa el tiempo de vida de cuasipartícula $\tau_{\uparrow} \approx 2.68 \times 10^{-12}$ s y $\tau_{\downarrow} \approx 1.19 \times 10^{-12}$ s. En ambos casos se consideró un caso particular de adsorción de una impureza en el sitio *hollow* de siliceno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV, $r = 0.1$, $\mu = 0.35$ eV, $|\eta| = 0.5$ y $eEz \approx 0.395$ eV/Å. 59
- 2.24. Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para adsorción de una impureza en un sitio *top* de grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se utilizó $\epsilon_0 = -0.2$ eV, $\mu = -0.075$ eV (línea continua verde vertical), $U = 0.1$ eV, $V = 2.0$ eV y $r = 0.1$. A medida que aumenta λ_{SO} se observa un aumento en la diferencia $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$, a saber ≈ 0.047 , ≈ 0.249 , ≈ 0.476 y ≈ 0.558 60

- 2.25. Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para adsorción de una impureza en un sitio *top* de siliceno para diferentes valores de campo eléctrico perpendicular aplicado, con $\epsilon_0 = 0.2$ eV y $\epsilon = \epsilon_0 + (1 + r)eE_z$. La línea continua roja vertical denota el nivel de Fermi $\mu = 0.25$ eV. Además, se utilizó $U = 0.1$ eV, $V = 1.0$ eV y $r = 0.1$. Se evidencia que variando la intensidad de eE_z se puede pasar de una fase no magnética a una magnética y viceversa. Los valores obtenidos de $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$ son ≈ 0.000 , ≈ 0.177 , ≈ 0.645 y ≈ 0.005 62
- 2.26. Evolución de los números de ocupación de cada espín en el nivel de la impureza (izq.) y diferencia entre ellos (der.), al variar la energía de Fermi μ para adsorción de una impureza con $\epsilon_0 = 0.2$ eV, en un sitio *top* de grafeno. Se utilizó $U = 0.1$ eV y $V = 1.0$ eV. 63
- 2.27. Evolución de los números de ocupación de cada espín en el nivel de la impureza (izq.) y diferencia entre ellos (der.), al variar la energía de Fermi μ para adsorción de una impureza con $\epsilon_0 = 0.2$ eV, en un sitio *hollow* de grafeno. Se utilizó $U = 0.1$ eV y $V = 1.0$ eV. Se muestra una mayor densidad de puntos cerca de los niveles de Fermi correspondientes a los saltos en la magnetización. 63
- 2.28. Frontera entre los estados magnéticos y no magnéticos de la impureza reportada por Uchoa *et al.* para grafeno en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*. a) $\epsilon_0 > 0$ y b) $\epsilon_0 < 0$. Círculos: $|\epsilon_0| = 0.203$ y $V = 0.98$ eV; cuadrados: $|\epsilon_0| = 0.301$ y $V = 0.98$ eV; y triángulos: $|\epsilon_0| = 0.203$ y $V = 0.21$ eV. Imagen extraída de [87]. 65
- 2.29. Área de estados magnéticos de la impureza para $\epsilon_0 = 0.2$ eV en grafeno y siliceno para distintos valores de eE_z en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*, considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 67
- 2.30. Área de estados magnéticos de la impureza para $\epsilon_0 = -0.2$ eV en grafeno y siliceno para distintos valores de eE_z en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*, considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 68

- 2.31. Región magnética para germaneno y estaneno para $eE_z = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*, considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. En la figura $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$, es decir, por encima de la mitad del *bandgap*. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 69
- 2.32. Región magnética para germaneno y estaneno para $eE_z = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*, considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. En la figura $\epsilon_0 = -0.2 \text{ eV}$, es decir, por debajo de la mitad del *bandgap*. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 69
- 2.33. Área de estados magnéticos de la impureza en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *hollow* y $|\eta| = 1$, considerando $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$, $eE_z = 0.0 \text{ eV}/\text{Å}$, $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 70
- 2.34. Variación del área magnética con el campo eléctrico en siliceno, para adsorción en sitio *hollow* y $|\eta| = 1$, considerando $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$, $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 71
- 2.35. Área de estados magnéticos de la impureza para $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$ en siliceno con $eE_z = 0.0 \text{ eV}/\text{Å}$ y siliceno, germaneno y estaneno con $eE_z = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *hollow*, considerando $|\eta| = 0$, $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 72
- 2.36. Diferencia entre los números de ocupación en función de la energía de Fermi μ para distintos valores del parámetro de hibridización en siliceno para $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$ (izq.) y $\epsilon_0 = -0.2 \text{ eV}$ (der.). Se usó $V = 0.8 \text{ eV}$, $U = 0.1 \text{ eV}$, $r = 0.1$ y $eE_z = 0.0 \text{ eV}/\text{Å}$ 73
- 2.37. Región magnética en función del parámetro de Hubbard U y la energía de Fermi μ para adsorción en los sitios *top* (izquierda) y *hollow* (derecha) en siliceno para $|\eta| = 0.5$, $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$, $V = 1.0 \text{ eV}$, $r = 0.1$ y $eE_z = 0.0 \text{ eV}$. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 74

- 2.38. Región magnética en función de la energía del nivel de la impureza ϵ_0 y la energía de Fermi μ para adsorción en los sitios *top* (izquierda) y *hollow* (derecha) en siliceno para $|\eta| = 0.5$, $U = 0.1$ eV, $V = 1.0$ eV, $r = 0.1$ y $eE_z = 0.0$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 75
- 2.39. Región magnética en función de la intensidad de la hibridización con las subredes V y la energía de Fermi μ para adsorción en los sitios *top* (izquierda) y *hollow* (derecha) en siliceno para $|\eta| = 0.5$, $U = 0.1$ eV, $V = 1.0$ eV, $r = 0.1$ y $eE_z = 0.0$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9. 76
- 3.1. Adsorción de dos impurezas (azules) en sitios *top* de una capa de X-eno a una altura h respecto de la mitad del *buckling*. 80
- 3.2. Función de Bessel $J_0\left(\frac{\epsilon}{\hbar v_F}r\right)$ en términos de la distancia entre impurezas a medida que se modifica la energía ϵ 89
- 3.3. Integrandos presentes en las expresiones para T_s (izq.) y \bar{T}_s (der.) en términos de la energía ϵ para $r = 1$ nm en grafeno, *i.e.* $l = 0$ Å y $\lambda_{SO} \sim 0$ meV. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.85$ eV y $U = 1.82$ eV. Para este caso, T_s posee una singularidad en $\epsilon \approx \epsilon_0$ y \bar{T}_s tiene una en $\epsilon \approx \epsilon_0$ y otra en $\epsilon \approx \epsilon_0 + U$ 91
- 3.4. $T_s(r)$ (izq.) y $\bar{T}_s(r)$ (der.) obtenida numéricamente para grafeno. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.5$ eV y $U = 0.5$ eV. 91
- 3.5. Modificación de la amplitud de *hopping* efectivo $\bar{T}_s(r)$ en siliceno al variar el parámetro U de interacción Coulombiana. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.2$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $U = 0.1$ eV, $U = 0.3$ eV, $U = 0.5$ eV y $U = 1.0$ eV. 92
- 3.6. Modificación de la amplitud de *hopping* efectivo $\bar{T}_s(r)$ en estaneno al variar el parámetro U de interacción Coulombiana. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.2$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $U = 0.1$ eV, $U = 0.3$ eV, $U = 0.5$ eV y $U = 1.0$ eV. 93
- 3.7. Modificación de $T_s(r)$ en estaneno al variar ϵ_0 . Se usó $V = 1$ eV, $U = 1.0$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $\epsilon_0 = 0.0$ eV, $\epsilon_0 = 0.5$ eV, $\epsilon_0 = 1.0$ eV y $\epsilon_0 = 2.0$ eV. 94
- 3.8. Modificación de $\bar{T}_s(r)$ en estaneno al variar ϵ_0 . Se usó $V = 1$ eV, $U = 1.0$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $\epsilon_0 = 0.0$ eV, $\epsilon_0 = 0.5$ eV, $\epsilon_0 = 1.0$ eV y $\epsilon_0 = 2.0$ eV. 95

Índice de tablas

2.1. Parámetros que caracterizan al grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. t es la energía de <i>hopping</i> , v_F es la velocidad de Fermi, d es el parámetro de red, λ_{SO} es la intensidad del acoplamiento espín-órbita, l es la mitad de la altura del <i>buckling</i> y θ es el ángulo entre el enlace y la dirección normal al plano. Traducida de [71, pág. 39], la cual a su vez se basa en [63].	22
2.2. Comparación de la parte imaginaria y la parte real de la autoenergía en la aproximación de onda larga para siliceno y grafeno con un adátomo adsorbido en un sitio <i>hollow</i> y en un sitio <i>top</i> . Los resultados para grafeno coinciden con los encontrados en [87, 95].	55

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materiales bidimensionales

En 2004, Novoselov y Geim lograron obtener experimentalmente una capa de un átomo de espesor conformada por átomos de carbono dispuestos en una estructura cristalina tipo panal de abejas (*honeycomb*), a la que se llamó *grafeno*, mediante un sencillo proceso de exfoliación mecánica con cinta adhesiva [1].

Además, en 2005 Novoselov *et al.* concluyeron que el transporte electrónico en grafeno puede ser modelado usando la ecuación de Dirac relativista en vez de la ecuación de Schrödinger, con una velocidad de la luz efectiva dada por la velocidad de Fermi de los electrones en grafeno $\sim 10^6$ m/s [2]. En base a esto, analizaron una variedad de fenómenos característicos de fermiones de Dirac bidimensionales, como una conductancia siempre mayor a un valor mínimo y un efecto Hall cuántico anómalo, proponiendo el uso de grafeno para observar fenómenos propios de la teoría cuántica de campos (QFT) en un sistema perteneciente a materia condensada.

Posteriormente, Kane y Mele teorizaron un sencillo Hamiltoniano que predecía diferentes efectos en grafeno en la aproximación de bajas energías [3, 4]. Este Hamiltoniano permitía describir las bandas de valencia y de conducción más cercanas al nivel de Fermi y tenía una forma similar a aquel que aparece en la ecuación de Dirac, pero que también incluía un término de masa obtenido a partir del acoplamiento espín-órbita.

El término de acoplamiento espín-órbita en este Hamiltoniano teórico daba lugar a efectos muy interesantes a causa del desdoblamiento de sus bandas en espín, como la presencia del efecto Hall de espín cuántico (QSHE) [3]. Sin embargo, la baja masa atómica del C (~ 12 u) implicaba una magnitud muy baja de acoplamiento espín-órbita para el grafeno ($\sim 10^{-3}$ meV), con una consecuente dificultad experimental en la detección de QSHE debido a la bajísima temperatura requerida para el proceso

de medición ($T < 10^{-2}$ K [5, 6] o $T < 0.2$ K [7]), lo que explica el comportamiento semi-metálico observado experimentalmente [8]. Esto llevó a proponer otras estructuras de un átomo de espesor, en reemplazo del grafeno, a fin de observar experimentalmente estas novedosas propiedades.

Por otro lado, la naturaleza semi-metálica del grafeno limita significativamente su uso en muchas aplicaciones donde se requieren materiales semiconductores con un ancho de banda prohibida (*bandgap*) adecuado, como en transistores de efecto de campo (FET) para aplicaciones de lógica digital, en los cuales la ausencia de un *bandgap* hace difícil apagarlos completamente, lo que conlleva a una baja relación entre la corriente de encendido y la de apagado [9].

Debido a todo lo expuesto anteriormente, diferentes tipos de estructuras bidimensionales, es decir de un átomo de espesor, fueron propuestas teóricamente y obtenidas experimentalmente, tales como nitruro de boro hexagonal (2D-hBN) [10, 11], disulfuro de molibdeno (MoS_2) [12, 13], dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs) [14, 15], monocapas bidimensionales de carburo de silicio (SiC) [16, 17] y X-enos. En este último grupo se encuentran aquellos formados por elementos del grupo 14 de la tabla periódica, a saber, *siliceno* [18, 19, 20, 21], *germaneno* [22, 23] y *estaneno* [24, 25]; así como también aquellos formados a partir de otros elementos, como fosforeno [26], arseneno [27] y antimoneno [28].

1.2. Siliceno

1.2.1. Estructura del siliceno

La estructura denominada *siliceno* está formada por átomos de silicio, elemento de símbolo químico Si que se ubica en la posición 14 de la tabla periódica, en el grupo 14 y periodo 3, es decir, inmediatamente por debajo del C, por lo que la estructura electrónica del Si es muy similar a la del C, con 4 electrones de valencia en total en sus orbitales *s* y *p* más externos. La estructura cristalina del siliceno es muy similar a la del grafeno, pero tiene una diferencia particular en que no es estrictamente plana, sino que posee un leve pandeo o corrugación, más conocido por su término inglés *buckling*, como se puede observar en la Figura 1.1.

Comparado con lo que ocurre en grafeno, en siliceno la mayor distancia interatómica entre los átomos de Si debilita los enlaces π - π , por lo que este último no puede mantener su estructura plana, dando como resultado una estructura con baja corrugación y orbitales híbridos más similares a orbitales sp^3 . El ángulo θ entre el enlace interatómico

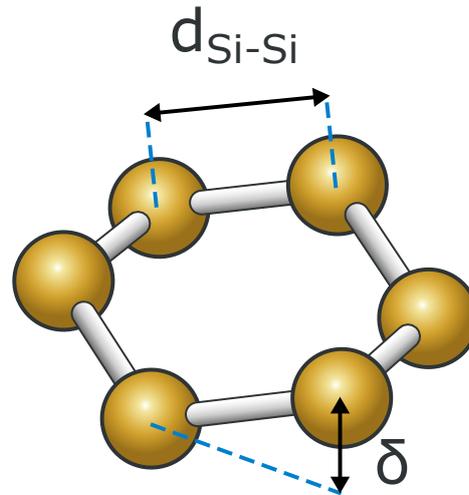


Figura 1.1: Anillo hexagonal de siliceno, donde d_{Si-Si} es la distancia entre primeros vecinos y δ es el valor del *buckling*. Imagen extraída de [29].

y la dirección normal al plano de siliceno, como se muestra en la Figura 1.2(d), se calcula que es de 101.73° [30]. Este ángulo se puede comparar con aquellos característicos para las hibridaciones sp^2 y sp^3 , de $\theta = 90^\circ$ y $\theta = 109.47^\circ$, respectivamente.

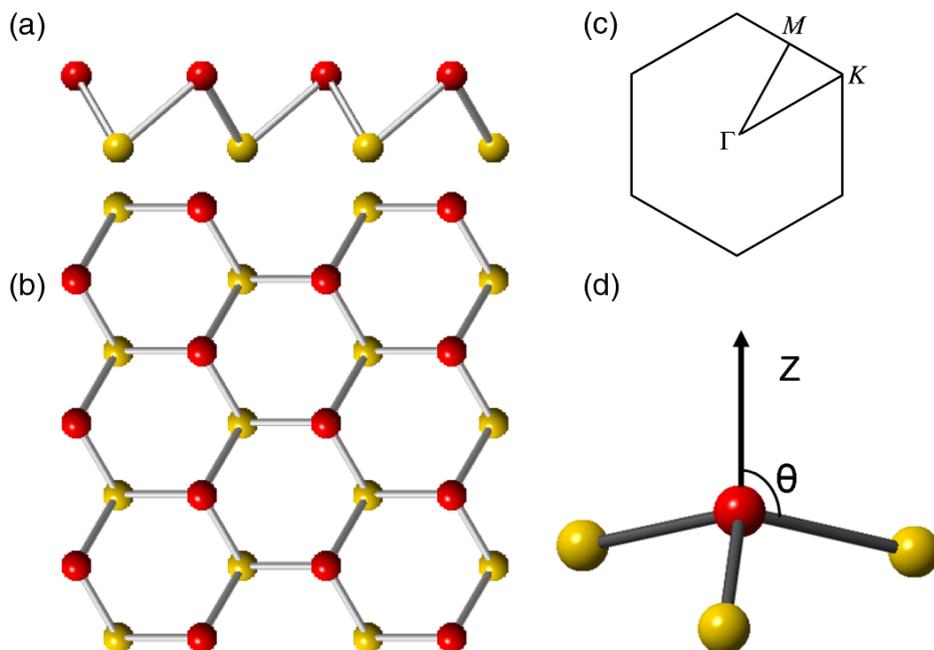


Figura 1.2: (a) La geometría de la red de siliceno vista lateralmente. (b) La geometría de la red de siliceno vista superiormente. Nótese los átomos rojos y amarillos pertenecientes a las subredes A y B , respectivamente. (c) Primera zona de Brillouin de siliceno y sus puntos de alta simetría. (d) El ángulo θ definido entre el enlace Si-Si y la dirección Z normal al plano. Imagen extraída de [30].

Resulta interesante destacar la temprana predicción teórica del siliceno y el germaneno a partir de cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) realizados por Takeda y Shiraishi en 1994 [31]. En este trabajo, los autores estudian la tendencia del Si y Ge a formar estructuras aromáticas corrugadas, a diferencia del C que tiende a formar hexágonos planos.

Takeda y Shiraishi compararon las contribuciones energéticas del potencial repulsivo de la red, el potencial repulsivo de Hartree, el potencial atractivo núcleo-electrón, el potencial atractivo cinético y el potencial de intercambio-correlación, a la formación de grafeno, siliceno y germaneno, en sus formas planas y corrugadas [31]. En dicho trabajo, concluyeron que la menor distancia interatómica en grafeno, $\sim 1.435 \text{ \AA}$ respecto de siliceno $\sim 2.247 \text{ \AA}$ y germaneno $\sim 2.331 \text{ \AA}$, implicaba una contribución extremadamente grande del potencial atractivo núcleo-electrón, lo que conllevaba que el grafeno “preferiera” permanecer en su fase plana, a diferencia de lo que ocurriría para siliceno y germaneno.

El término *siliceno* es usado por primera vez por Guzmán-Verri y Van Yoon en 2007 en un trabajo en el que proponen un modelo de la Teoría del Enlace Fuerte (*tight-binding*) para describir láminas de átomos de Si similares a grafeno [32]. Curiosamente, en ese trabajo se usa la palabra *siliceno* para describir a una estructura análoga a la del grafeno, es decir, sin corrugación, pero formada por átomos de Si en vez de átomos de C; mientras que se utiliza *Si(111)* para hacer referencia a la estructura corrugada que hoy en día conocemos como siliceno.

En un trabajo pionero de 2009, Cahangirov *et al.* concluyeron mediante cálculos de primeros principios de optimización estructural, modos fonónicos y dinámica molecular de temperatura finita que un ordenamiento bidimensional tipo *honeycomb* con baja corrugación, para el Si y el Ge, resultaba en una estructura estable [33]; ver Figura 1.3. Además, obtuvieron frecuencias imaginarias en la zona de Brillouin para los modos fonónicos de siliceno y germaneno no corrugados, indicando su carácter inestable.

1.2.2. Síntesis experimental de siliceno

Respecto de la síntesis experimental de siliceno nos podemos remontar a 2005, año en el que el grupo de Le Lay reportó en [34] (Leandri *et al.*) el crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) de nanocintas hexagonales de Si sobre Ag(110), las cuales posteriormente fueron identificadas como siliceno [35, 36, 37, 38, 39]. Sin embargo, en 2013, Bernard *et al.* encontraron, usando imágenes de microscopía de efecto túnel (STM) y difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXD), que el crecimiento de nanocintas de Si sobre Ag(110) induce una reconstrucción superficial de fila ausente (*missing row*)

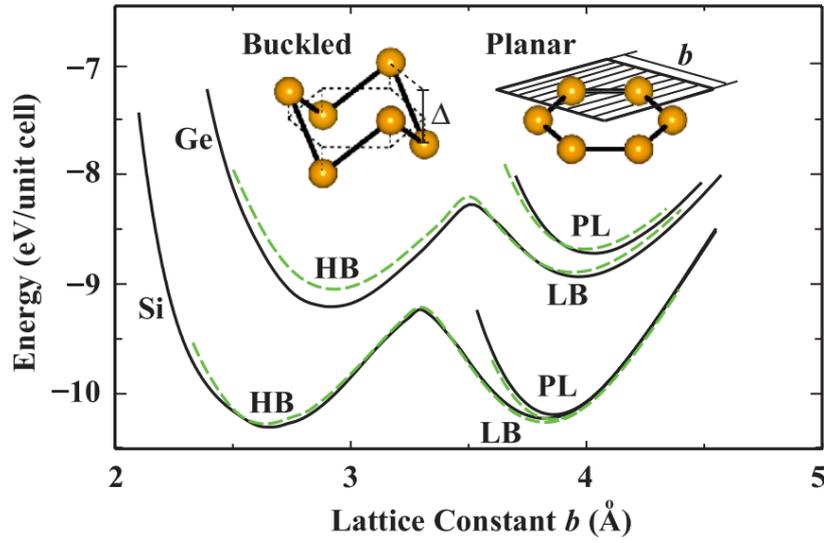


Figura 1.3: Energía en función de la constante de red para las estructuras panel de abejas 2D de Si y Ge. Las curvas de energía fueron calculadas con LDA, mediante un potencial PAW (negro) y un pseudopotencial *ultrasoft* (verde) para las estructuras planas (PL), con baja corrugación (LB) y con alta corrugación (HB). Imagen extraída de [33].

a partir de la liberación de átomos de Ag, cuestionando los modelos estructurales previamente propuestos que presentaban a estas nanocintas como nanocintas de siliceno [40]. Aún más, en ese mismo año, Colonna *et al.* realizaron cientos de mediciones STM de la adsorción de Si en Ag(110), cuidadosamente modificando las distintas condiciones de medición, como el voltaje de *bias*, la corriente, la temperatura de la muestra y la fracción de cubrimiento; y sugirieron que las imágenes de STM previamente reportadas, que muestran hexágonos, son producto de efectos anómalos de la punta del microscopio [41].

Por otro lado, en 2010, Lalmi *et al.* afirmaron haber obtenido láminas de siliceno en Ag(111) mediante crecimiento epitaxial utilizando imágenes de microscopía de efecto túnel (STM) [42]. Este trabajo levantó sospechas debido a que la constante de red reportada de $(1.9 \pm 0.1) \text{ \AA}$ para el supuesto compuesto hexagonal formado por átomos de Si era muy chica en comparación con los valores de entre 2.2 \AA y 2.3 \AA obtenidos a partir de cálculos DFT [33, 43, 44, 45]. En este mismo sentido, en 2012, Le Lay *et al.* argumentaron que un régimen compresivo tan alto ($\sim 17\%$) para los enlaces entre los átomos de Si no resultaría en una configuración energéticamente estable [46]. Sumado a esto, las topografías STM sorprendentemente no presentaban defectos en áreas de varios centenares de nm^2 [47, pág. 10]. En este mismo trabajo, Le Lay *et al.*

comprobaron que esas imágenes correspondían a la superficie limpia de Ag(111) y el origen de la confusión era una inversión de contraste generado por el efecto de una interacción entre la punta y la muestra [46].

Finalmente, en 2012, se consiguió la síntesis de siliceno sobre Ag(111) [48, 49, 50, 51, 52], por un lado; y sobre láminas delgadas de $\text{ZrB}_2(0001)$ crecidas epitaxialmente mediante haces moleculares (MBE) sobre obleas de Si(111) [53], por otro lado. Además, en 2013 se obtuvo la síntesis de siliceno sobre un sustrato de Ir(111) [54] y, en 2014, se logró sintetizar siliceno sobre un sustrato no metálico de MoS_2 [55].

En particular, en 2012, Vogt *et al.* emplearon microscopía de efecto túnel (STM), difracción de electrones de bajas energías (LEED), espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) y simulación de imágenes de STM a partir de cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para probar de manera concluyente que la estructura laminar de átomos de Si obtenida podía denominarse *siliceno*, debido al buen grado de acuerdo de las propiedades estructurales y electrónicas medidas con aquellas predichas teóricamente [49]. En la estructura reportada en dicho trabajo, 3×3 celdas unidades de siliceno coincidían de manera conmesurada con una supercelda de 4×4 de Ag(111), como se ve en la Figura 1.4, dando lugar a un “patrón de flor” (*flower pattern*).

En 2013, Cahangirov *et al.* afirmaron que no es posible atribuir las bandas lineales observadas usando ARPES por Vogt *et al.* en [49] a los conos de Dirac de siliceno, sino que debían ser atribuidas a un estado hibridizado localizado en la superficie que emerge de la interacción entre siliceno y Ag(111) [56].

Posteriormente, la formación de la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de siliceno observada en [51, 52, 57] sobre Ag(111) fue explicada en 2014 por Cahangirov *et al.* mediante un modelo de reconstrucción basado en unidades de átomos de Si en forma de “mancuerna” (*dumbbell*) [58] a partir de cálculos DFT [59].

1.2.3. Propiedades del siliceno

El siliceno suscita una particular atención debido a su compatibilidad con la tecnología electrónica ya existente basada en silicio. En esta línea resulta relevante la idea expuesta en 2012 por Ni *et al.*, que consiste en proponer un modelo de transistor de efecto de campo (FET) de siliceno con doble compuerta, capa intermedia dieléctrica de dióxido de silicio SiO_2 y una capa de nitruro de boro hexagonal (h-BN) entre la monocapa de siliceno y el dieléctrico que actuaba como *buffer*, a fin de preservar la integridad estructural y la alta movilidad electrónica (ver Figura 1.5) [60]. Otros trabajos también propusieron FETs a partir de nanocintas de siliceno [61].

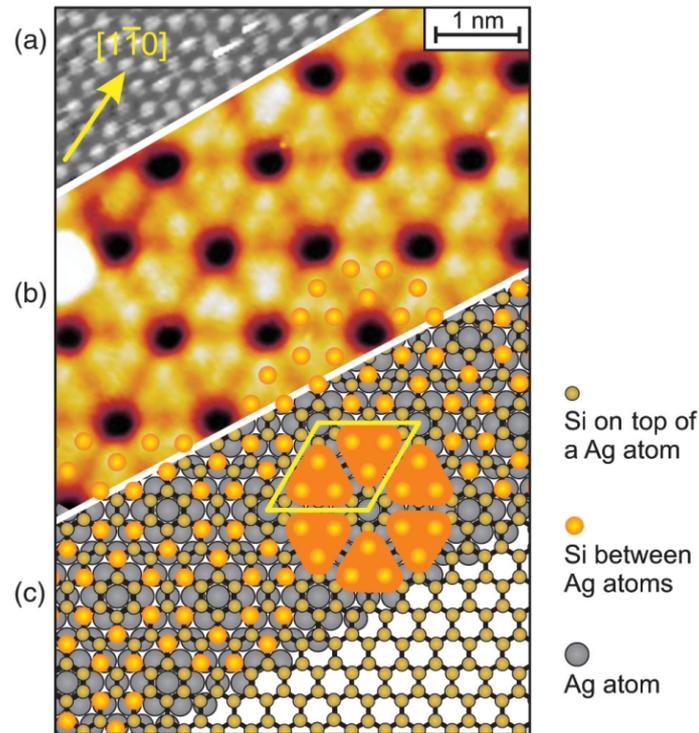


Figura 1.4: Construcción del modelo para la estructura atómica de la capa 2D adsorbida de Si. (a) Imagen de STM de los estados ocupados de la superficie limpia de Ag(111). (b) Lámina de siliceno 3×3 sobre una supercelda de 4×4 de Ag(111). (c) Modelo de siliceno sobre Ag(111). Las esferas naranjas más grandes representan aquellos átomos de Si ubicados más arriba, los cuales adoptan la forma que muestra la imagen STM. En la esquina inferior derecha se muestra un modelo atómico para una monocapa de siliceno libre, con una distancia interatómica de 0.22 nm. Imagen extraída de [49].

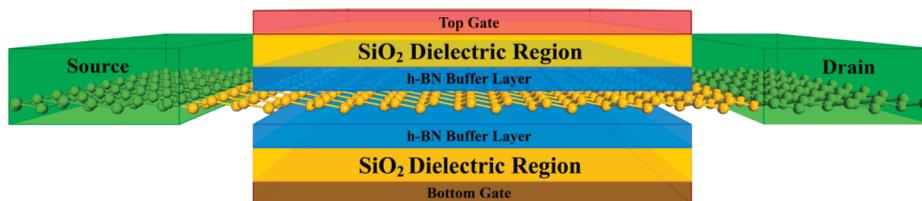


Figura 1.5: Modelo esquemático de transistor de efecto de campo (FET) de siliceno con doble compuerta propuesto por Ni *et al.* Imagen extraída de [60].

Ampliando este aspecto, Drummond *et al.* mostraron en 2012, mediante cálculos de DFT, que un campo eléctrico perpendicular al plano de siliceno es capaz de modificar el *bandgap* de la estructura de bandas en el punto K de la zona de Brillouin, al contribuir a la ruptura de la simetría entre las subredes A y B situadas a distintas alturas [45]. A

su vez, reportaron que el *bandgap* se cerraba para $E_z \approx 20 \text{ mV}/\text{\AA}$, valor para el cual predijeron una transición de fase topológica, mientras que señalaron la inestabilidad de la estructura para campos $E_z \geq 2.6 \text{ V}/\text{\AA}$.

Respecto del interés que suscitan las propiedades topológicas de estos materiales, podemos resaltar que en 2011, Liu *et al.* determinaron el invariante topológico Z_2 [30], cuya importancia fue explicada por Kane y Mele [4], del siliceno y el germaneno utilizando el método propuesto por Fukui y Hatsugai en 2007 [62], basado en cálculos de primeros principios. Argumentaron que el efecto Hall de espín cuántico (QSHE) podría ser observado a 34 K en siliceno y 277 K en germaneno, en base a la amplitud del *gap* en el punto K de la estructura de bandas, temperaturas que resultarían mucho más accesibles experimentalmente que aquellas correspondientes al minúsculo *gap* en grafeno [5, 6, 7]. Además, en otro trabajo publicado en el mismo año, Liu *et al.* derivaron detalladamente un Hamiltoniano efectivo de bajas energías para siliceno, germaneno y estaneno, el cual tenía en cuenta el efecto del acoplamiento espín-órbita [63].

A su vez, en 2012, basándose en cálculos analíticos de *tight-binding*, Ezawa reportó el diagrama de fases topológicas de siliceno y germaneno en función de un campo eléctrico perpendicular y un campo de magnetización de intercambio, reportando las fases de aislante con efecto Hall anómalo cuántico (QAHI), metal con polarización de valle (VPM), metal con polarización de valle marginal (M-VPM), aislante con efecto Hall de espín cuántico (QSHI) y aislante trivial (BI) [64].

Por otra parte, también resultan de gran interés las mediciones de espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) realizadas en siliceno a fin de determinar experimentalmente su estructura de bandas [65, 66].

La primera aplicación del siliceno en el mundo real se dio en 2015, cuando se demostró su uso en un FET a temperatura ambiente [67]. Más allá de las aplicaciones electrónicas convencionales del siliceno, también se han estudiado aplicaciones no convencionales, como en espintrónica. La espintrónica es un nuevo campo de la electrónica que consiste en el uso del espín, además de la carga del electrón, para representar información binaria. Algunos dispositivos espintrónicos basados en siliceno propuestos son los filtros de espín [68, 69] y FETs de espín [70].

1.2.4. Recomendaciones bibliográficas

Si se desea ahondar en los estudios de primeros principios y de síntesis experimental de siliceno y siliceno funcionalizado, se recomienda consultar la revisión de la literatura realizada por Houssa *et al.* [18], mientras que Chowdhury *et al.* se centran en las

propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas del siliceno [19]. Además, Zhao *et al.* ofrecen una revisión extremadamente completa que cubre todos los avances teóricos y experimentales significativos y sus aplicaciones en dispositivos [20]. Finalmente, el libro editado por Spencer y Morishita dedicado a discutir la estructura, propiedades y aplicaciones del siliceno, consiste en un vasto trabajo que incluye numerosos autores de renombre y se constituye en una referencia obligatoria en el tema [71].

1.3. También germaneno y estaneno

El germaneno y el estaneno son estructuras similares al siliceno al estar también formadas por átomos del grupo 14 de la tabla periódica, Ge y Sn, respectivamente. Como dichos átomos son más pesados, también será mayor el efecto de la interacción espín-órbita presente en ellos (ver Tabla 2.1), así como el ancho del *gap* resultante en sus estructuras de bandas. A su vez, esto los convierte en mejores candidatos para la detección experimental del QSHE y de transiciones de fase topológicas [72, 73, 74].

En 2014, Dávila *et al.* obtuvieron germaneno sobre Au(111) mediante MBE, confirmando su estructura con imágenes STM, patrón de LEED y espectroscopía con radiación de sincrotrón, así como también contrastaron la estabilidad del sistema completo mediante cálculos DFT [75], mientras que Li *et al.* crecieron germaneno sobre Pt(111). Al año siguiente, se mostró la capacidad de los átomos de Ge de reconstruirse en forma de mancuerna sobre los sustratos [76], mientras que, en 2015, el estaneno también pudo ser sintetizado por MBE [77].

1.4. Momentos magnéticos locales

La magnetización refleja la propiedad de los materiales de adquirir un campo magnético y se puede definir, clásicamente, como el momento magnético por unidad de volumen [78, pág. 275]. A su vez, un momento magnético local es, tal como su nombre lo indica, aquel que se encuentra localizado espacialmente, en general alrededor de una impureza adsorbida en una superficie.

Microscópicamente, el momento magnético es proporcional a la diferencia entre las ocupaciones medias de los electrones con espín *up* y *down*, $\langle n_{\uparrow} \rangle$ y $\langle n_{\downarrow} \rangle$, respectivamente; entonces evidentemente la condición necesaria para la existencia de momentos magnéticos locales es que $\langle n_{\uparrow} \rangle \neq \langle n_{\downarrow} \rangle$ en el nivel de la impureza.

Más formalmente, se puede definir al momento magnético localizado en la impureza como

$$m = \mu_e (\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle), \quad (1.1)$$

donde $\langle n_\uparrow \rangle$ y $\langle n_\downarrow \rangle$ son los números de ocupación electrónica con espín *up* y *down*, respectivamente, en el nivel de la impureza; mientras que μ_e es el momento magnético del electrón.

Por otro lado, el momento magnético de una partícula se define [79, pág. 340] como

$$\boldsymbol{\mu}_s = g_s \frac{q}{2m} \mathbf{S}, \quad (1.2)$$

con g_s el factor g de espín y q , m y \mathbf{S} la carga, la masa y el momento angular de espín de la partícula, respectivamente.

Para el caso particular del electrón $q = -e$, $m = m_e$ y $\mathbf{S} = s \frac{\hbar}{2} \hat{z}$, suponiendo el espín alineado con la dirección z y donde $s = \pm 1$ de acuerdo a si el electrón tiene espín *up* o *down*, con lo cual obtenemos

$$\mu_e = -\mu_B s, \quad (1.3)$$

donde se utilizó que $g_s \approx 2$ y $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ es el magnetón de Bohr. Se puede apreciar que el momento magnético de un electrón es *antiparalelo* al momento angular de espín.

Reemplazando la expresión anterior en (1.1), se obtiene que el momento magnético local en el sitio de la impureza es

$$m = -\mu_B (\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle). \quad (1.4)$$

En 1960, los resultados experimentales de Matthias [80] y de Clogston [81] mostraron que la ocurrencia de los momentos magnéticos locales en iones magnéticos adsorbidos en un metal no magnético era un fenómeno complejo, dependiendo tanto de la naturaleza del metal como de la concentración del ion involucrado.

Por su parte, Friedel fue el primero en introducir un modelo fenomenológico para explicar la formación de momentos magnéticos locales, utilizando un potencial de impureza actuando sobre el gas de electrones libres en el metal [82]. En 1961, adaptando las ideas de Friedel, Anderson desarrolla su modelo [83], el cual se explica brevemente en la siguiente sección.

1.5. Modelo de Anderson

En un trabajo pionero de 1961, Anderson plantea un sencillo modelo de *tight-binding* que pretende explicar el magnetismo local en una impureza, con capas internas *s* y *p* llenas, adsorbida en un metal [83]. Su modelo asume que si existe un momento magnético localizado, entonces un estado φ_d con un cierto espín, supongamos con espín *up*, estará ocupado, mientras que otro estado de la misma capa con espín opuesto, espín *down*, estará vacío.

Anderson enfatiza que la condición esencial para la existencia de un momento magnético es la repulsión de Coulomb entre electrones con distinto espín en el mismo orbital φ_d , la cual viene dada por la integral de Coulomb

$$U = \int |\varphi_d(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi_d(\mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (1.5)$$

De esta manera, la energía del estado con espín *up* sin perturbar estará debajo del nivel de Fermi, con un valor dado E , mientras que la energía del estado con espín *down* sin perturbar se encontrará en $E + U$. Si se cumple que $|U| > |E|$, esto permitiría que el nivel de la impureza con espín *up* esté ocupado, al estar debajo del nivel de Fermi, mientras que el correspondiente con espín *down* estará vacío, al ubicarse por encima del nivel de Fermi, como se puede ver en la figura 1.6. Es justamente esto lo que provoca la formación de un momento magnético local, ya que $\langle n_{d\uparrow} \rangle \neq \langle n_{d\downarrow} \rangle$.

Vale aclarar que el modelo no considera la interacción entre electrones libres, debido a que dichos electrones se encuentran mucho más extendidos a lo largo de la celda unidad, por lo que estarán mucho más apantallados que aquellos más localizados en el átomo. Por otro lado, el modelo supone que es uno sólo el estado de la impureza que contribuye a la magnetización, aunque puede generalizarse fácilmente a un modelo de varios niveles.

Teniendo en cuenta la repulsión Coulombiana U y despreciando la interacción entre electrones libres, el Hamiltoniano que propone Anderson viene dado por

$$H = H_{0f} + H_{0d} + H_{\text{corr}} + H_{sd}, \quad (1.6)$$

donde H_{0f} es la energía de los electrones libres en el metal, H_{0d} es la energía de los electrones en el nivel de la impureza sin perturbar, H_{corr} es el término de interacción de Coulomb y H_{sd} es la hibridización entre el orbital *s* del metal y el orbital *d* de la impureza.

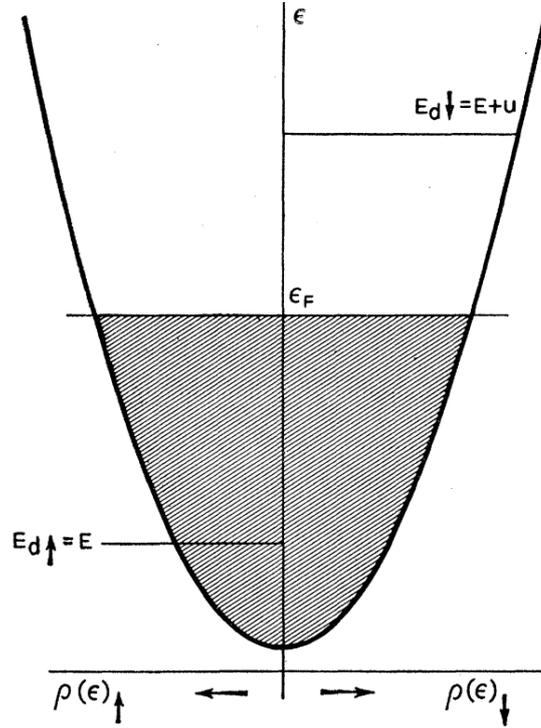


Figura 1.6: Niveles de energía sin perturbar, es decir, en ausencia de hibridización con la banda de electrones libres. Los segmentos representan deltas de Dirac en las densidades de estados polarizadas en espín de los electrones en la impureza $\rho_{\uparrow} = \delta(\epsilon - E)$ y $\rho_{\downarrow} = \delta(\epsilon - (E + U))$. Imagen extraída de [83].

La expresión explícita para cada uno de estos términos en el formalismo de operadores de segunda cuantización [84, cap. 2] es

$$H_{0f} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (1.7)$$

$$H_{0d} = \sum_{\sigma} E c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} \quad (1.8)$$

$$H_{\text{corr}} = U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (1.9)$$

$$H_{sd} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{d\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}). \quad (1.10)$$

La pregunta que corresponde hacerse es, ¿cómo se modifican los niveles de energía de la impureza sin perturbar (Figura 1.6) al agregar las interacciones causadas por el término de hibridización? Para responder a este interrogante, se puede hacer uso de la relación existente entre la parte retardada de la función de Green en el estado de la

impureza $G_{dd,\sigma}^R$ y la densidad de estados en la impureza $\rho_{d\sigma}$ [85, pág. 7]

$$\rho_{d\sigma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{dd,\sigma}^R(\epsilon)), \quad (1.11)$$

donde la parte retardada se define a partir del siguiente límite de la función de Green en la impureza $G_{dd,\sigma}$

$$G_{dd,\sigma}^R(\epsilon) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G_{dd,\sigma}(\epsilon + is). \quad (1.12)$$

A este fin, debemos recordar que las funciones de Green $G_{\nu\kappa}$ son las soluciones a las ecuaciones diferenciales

$$\sum_{\nu} (\epsilon + is - H)_{\mu\nu} G_{\nu\kappa} = \delta_{\mu\kappa}, \quad (1.13)$$

donde los índices ν , μ y κ son iguales a \mathbf{k} o d , según si es un estado de la banda o de la impureza, respectivamente.

Utilizando la aproximación de campo medio [86, cap. 4]

$$n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \approx \sum_{\sigma} n_{d\sigma} \langle n_{d-\sigma} \rangle - \langle n_{d\uparrow} \rangle \langle n_{d\downarrow} \rangle, \quad (1.14)$$

resulta sencillo hallar la parte retardada de la función de Green $G_{dd,\sigma}^R$, a partir de la cual se puede calcular la densidad de estados polarizada en espín.

Anderson absorbe el corrimiento del pico de la densidad de estados en el valor de E , por lo que la expresión que obtiene para $\rho_{d\sigma}(\epsilon)$ es

$$\rho_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - E_{\sigma})^2 + \Delta^2}, \quad (1.15)$$

donde $E_{\sigma} = E + U \langle n_{d,-\sigma} \rangle$ y Δ define el ancho del pico de la densidad de estados. Una representación gráfica de estas densidades se muestra en la Figura 1.7.

En la Figura 1.7 se puede observar que el efecto de la hibridización entre el orbital d de la impureza con el orbital s del metal es el de convertir las deltas de Dirac en funciones con un pico de altura finita, con corrimientos respecto de las energías sin perturbar E y $E + U$ y de un ancho determinado $\Delta \propto V_{d\mathbf{k}}^2$, *i.e.*, que es proporcional al cuadrado de la intensidad de la hibridización del orbital de la impureza con la banda.

A continuación, recordemos que la ocupación media $\langle n_{d\sigma} \rangle$ del estado localizado en la impureza para el espín σ es

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{d\sigma}(\epsilon) d\epsilon, \quad (1.16)$$

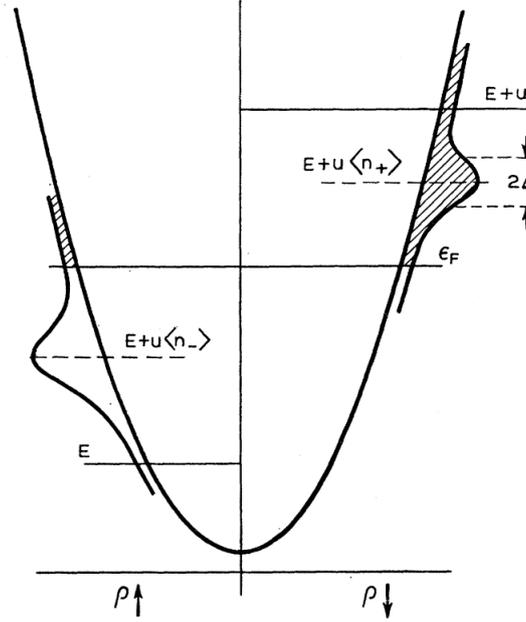


Figura 1.7: Densidades de estados polarizadas en espín para un caso magnético. ρ_\uparrow y ρ_\downarrow poseen picos en $E + U \langle n_{d\downarrow} \rangle$ y $E + U \langle n_{d\uparrow} \rangle$, respectivamente, con un ancho de 2Δ . Los números de ocupación $\langle n_{d\uparrow} \rangle$ y $\langle n_{d\downarrow} \rangle$ se calculan a partir del área debajo de las curvas $\rho_{d\uparrow}$ y $\rho_{d\downarrow}$ hasta el nivel de Fermi ϵ_F . Imagen extraída de [83].

la cual es justamente el área debajo de la curva de la densidad de estados polarizada en espín $\rho_{d\sigma}(\epsilon)$ hasta el nivel de Fermi ϵ_F .

De esta manera, a fin de obtener cuándo $\langle n_{d\uparrow} \rangle \neq \langle n_{d\downarrow} \rangle$, vemos que, reemplazando (1.15) en (1.16), se debe resolver el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} \langle n_{d\uparrow} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - E_\uparrow)^2 + \Delta^2} d\epsilon \\ \langle n_{d\downarrow} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - E_\downarrow)^2 + \Delta^2} d\epsilon; \end{cases} \quad (1.17)$$

que a simple vista parece no revestir mayores dificultades, pero que luego de ponderarse detenidamente se observa que, como $E_\sigma = E + U \langle n_{d,-\sigma} \rangle$, el sistema de ecuaciones es *acoplado y autoconsistente*.

Anderson resuelve este sistema suponiendo constante el ancho Δ de las densidades de estados con respecto a ϵ y grafica la región magnética en función de las variables $\pi\Delta/U$ en el eje horizontal y $x = (\epsilon_F - E)/U$ en el eje vertical, como se muestra en la Figura 1.8. De esa forma, $x = 0$ indica que el nivel de Fermi coincide con el nivel de la impureza $\epsilon_F = E$, mientras que $x = 1$ indica que el nivel de Fermi coincide con la

energía del segundo nivel de la impureza $\epsilon_F = E + U$. Es por eso que resulta esperable que la magnetización local pueda producirse entre estos valores de x , siendo $x = 1/2$ el valor más favorable, caso en el que los niveles E y $E + U$ se encuentran dispuestos de manera simétrica respecto de ϵ_F , tal como se muestra en la Figura 1.9.

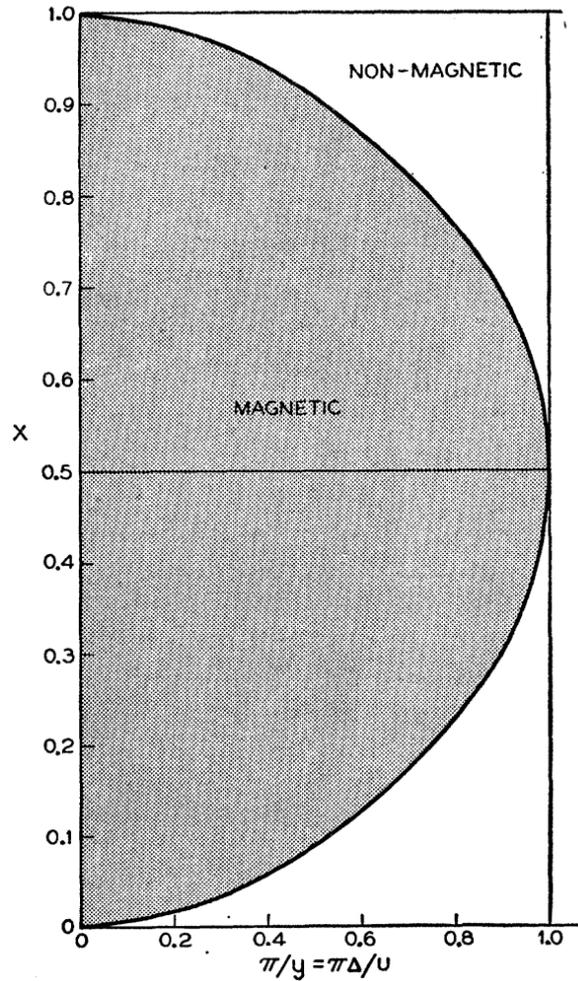


Figura 1.8: Regiones de comportamiento magnético y no-magnético para un metal con una impureza extraída del trabajo de Anderson [83]. En el eje horizontal usó $\pi\Delta/U$, donde $\Delta \propto V_{dk}^2$ mide el ancho de los picos de las densidades de estados polarizadas en espín, mientras que en el eje vertical usó $(\epsilon_F - E)/U$.

En el eje horizontal Δ/U representa el cociente entre el ancho del estado y la intensidad de la interacción Coulombiana. Cuando este cociente es pequeño, la correlación es alta y el proceso de formación de momentos magnéticos locales se ve favorecido, mientras que lo contrario ocurre cuando el cociente es grande.

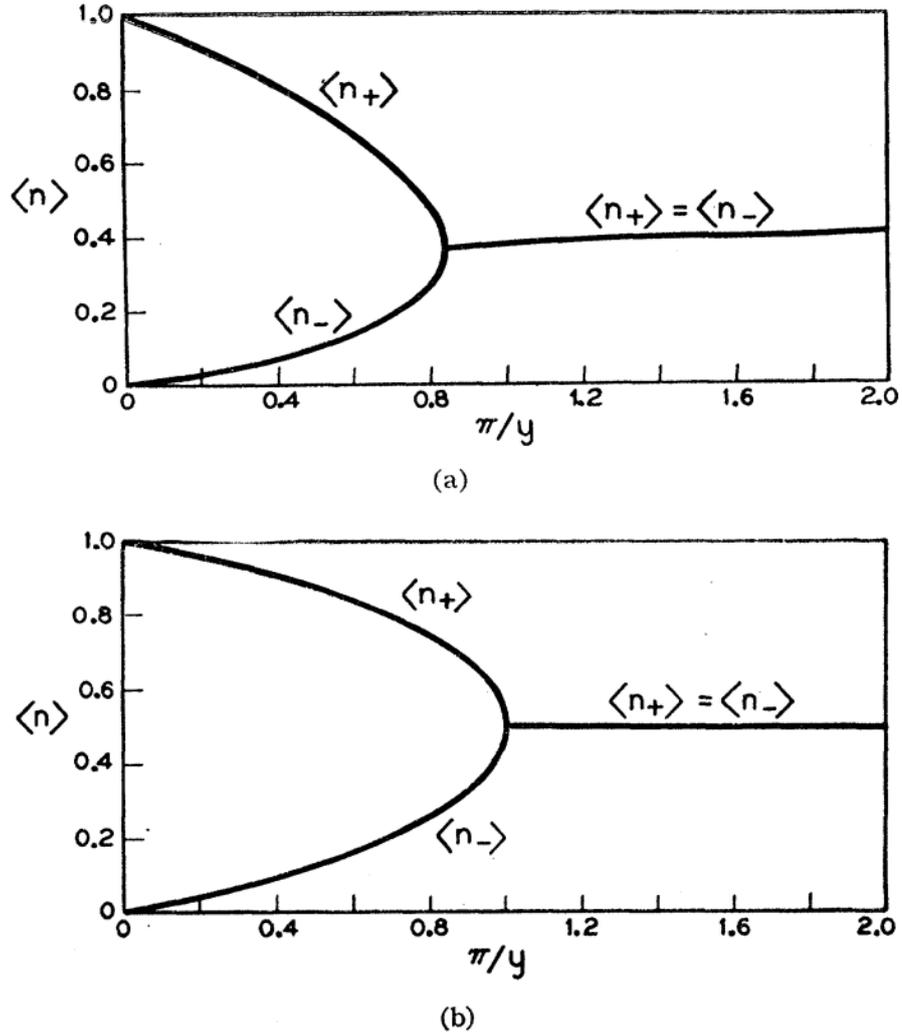


Figura 1.9: Gráficas de $\langle n_\uparrow \rangle$ y $\langle n_\downarrow \rangle$ (mostradas como $\langle n_+ \rangle$ y $\langle n_- \rangle$) en función de $\pi/y = \pi\Delta/U$ para casos particulares de $x = (\epsilon_F - E)/U$. (a) $x = 1/4$ y (b) $x = 1/2$. Imagen extraída de [83].

Finalmente, Anderson concluye que la competencia entre la correlación de Coulomb U y la interacción $V_{d\mathbf{k}}$ de la impureza con los estados de la banda del metal es el factor determinante para establecer si va a existir magnetismo localizado en la impureza adsorbida.

1.6. Objetivo de esta tesis

En esta tesis se propone estudiar la formación de momentos magnéticos locales causada por la adsorción de una impureza en materiales bidimensionales corrugados que

poseen una red tipo panal de abejas (*honeycomb*), haciendo uso además de la posibilidad de introducir una diferencia de potencial entre las subredes que conforman la estructura mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Se busca identificar los dominios magnéticos combinando el modelo de *tight-binding* para materiales bidimensionales con estructura *honeycomb* propuesto por Kane y Mele en 2005 [3], con el modelo de adsorción de una impureza de Anderson [83]. Se pretende comparar los resultados obtenidos con aquellos reportados previamente por Uchoa *et al.* [87, 88] para adsorción de impurezas en grafeno, que en nuestro modelo equivale al caso particular de corrugación nula e interacción espín-órbita despreciable.

Dado que el siliceno pristino aún no ha logrado ser sintetizado sin un sustrato, los resultados reportados en esta tesis son de naturaleza teórica. Esto sugiere una posible dirección para futuras investigaciones, especialmente en lo referente a la formación de momentos magnéticos locales como resultado de la adsorción de impurezas magnéticas en siliceno depositado sobre distintos sustratos, tales como Ag(111), ZrB₂(0001), Ir(111) y MoS₂, entre otros.

Capítulo 2

Formación de momentos magnéticos locales en siliceno

2.1. Objetivo

El objetivo de este capítulo es estudiar la formación de momentos magnéticos locales en una capa pristina de siliceno que posee una impureza adsorbida en: (i) un sitio *hollow* o (ii) un sitio *top*, considerando los efectos de la aplicación de un campo eléctrico externo perpendicular a la capa. Se buscan extender los resultados para germaneno y estaneno y compararlos con grafeno.

2.2. Desarrollo teórico

2.2.1. Hamiltoniano de *tight-binding* para siliceno

Una monocapa de siliceno, germaneno o estaneno pristina puede ser representada mediante una estructura cristalina, como se muestra en la Fig. 2.1, que consta de:

- (i) una red de Bravais hexagonal formada por los puntos $\mathbf{R}_{nm} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, cuyos vectores primitivos son

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}, 0) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}, 0), \end{cases} \quad (2.1)$$

donde a es la distancia entre primeros vecinos, y

- (ii) una base formada por dos átomos de Si, Ge o Sn en las posiciones $(0, -\frac{a}{2}, l)$ y $(0, \frac{a}{2}, -l)$, donde $2l$ es la altura del *buckling*.

De manera equivalente, podemos considerar dos subredes de Bravais hexagonales, A y B , generadas a partir de la traslación de cada uno de los átomos de Si, Ge o Sn utilizando los mismos vectores primitivos. De esta manera, la subred A estará formada por todos los átomos que se encuentren a la altura $z = l$, mientras que la subred B estará constituida por aquellos posicionados en $z = -l$, como se muestra en la Figura 2.1.

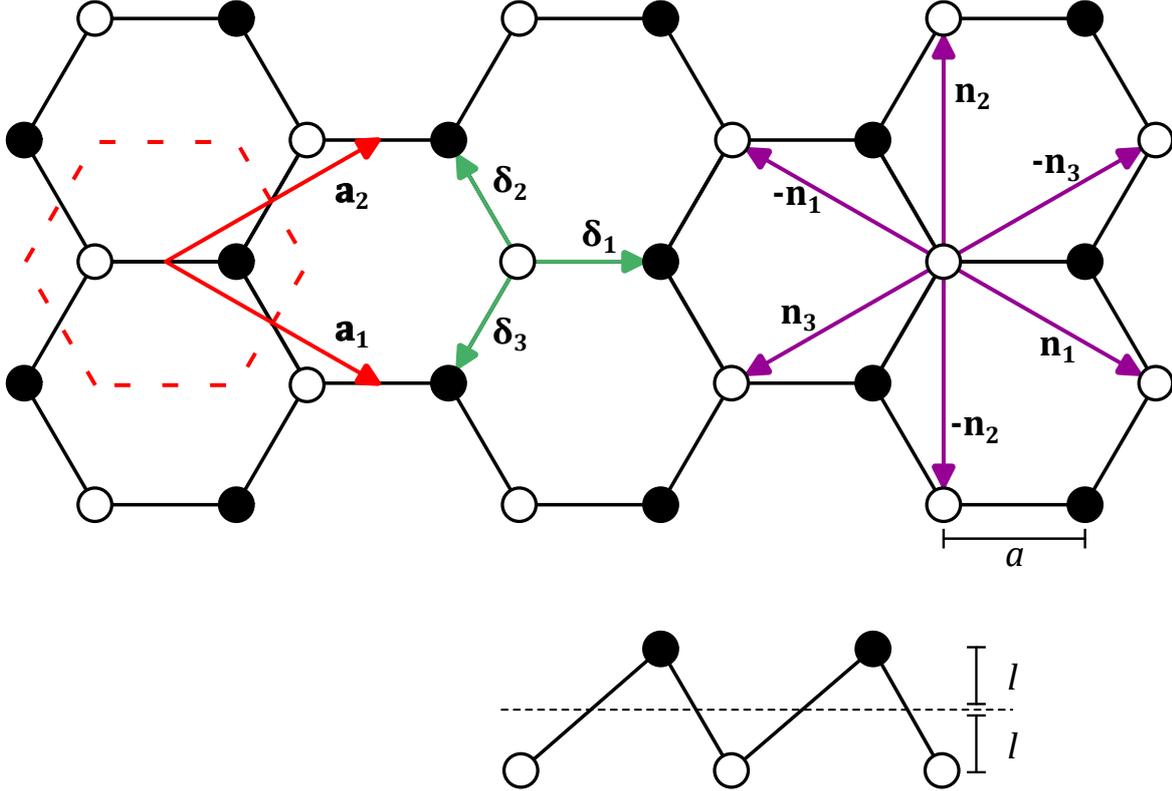


Figura 2.1: Vista superior (arriba) y lateral (abajo) de una monocapa de siliceno, germaneno o estaneno. Los átomos negros componen la subred A y los blancos la subred B . El hexágono discontinuo rojo representa la celda unidad, \mathbf{a}_i son los vectores de red, δ_i son los vectores a primeros vecinos y \mathbf{n}_i son los vectores a segundos vecinos. a es la distancia entre primeros vecinos y $2l$ es la altura del *buckling*.

En la misma Figura 2.1, se puede observar que los vectores a primeros vecinos son

$$\begin{cases} \delta_1 = (a, 0, 2l) \\ \delta_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 2l\right) \\ \delta_3 = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 2l\right), \end{cases} \quad (2.2)$$

mientras que los vectores a segundos vecinos vienen dados por

$$\begin{cases} \mathbf{n}_1 = \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{n}_2 = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{n}_3 = -\mathbf{a}_2, \end{cases} \quad (2.3)$$

Trabajando en el formalismo de la segunda cuantización, se puede aplicar un modelo de enlace fuerte, más conocido como modelo de *tight-binding*, a una capa bidimensional de siliceno pristino, considerando interacción hasta segundos vecinos. Para ello se utiliza un Hamiltoniano que incluye un término de salto electrónico (*hopping*) a primeros vecinos, un término de acoplamiento espín-órbita (SOC) y, además, un término que da cuenta de la energía potencial que aporta un campo eléctrico perpendicular a la capa de siliceno.

Dicho Hamiltoniano se puede escribir [89]

$$H_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle, s} d_{is}^\dagger d_{js} + \frac{i\lambda_{\text{SO}}}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, s} s\nu_{ij} d_{is}^\dagger d_{js} - el \sum_{i,s} \mu_i E_z d_{is}^\dagger d_{is}, \quad (2.4)$$

donde $\langle i, j \rangle$ corre sobre todos los sitios de salto entre primeros vecinos, $\langle\langle i, j \rangle\rangle$ corre sobre todos los sitios de salto entre segundos vecinos y d_{is}^\dagger (d_{is}) son los operadores de creación (destrucción) de un electrón en el sitio i con espín s . En los términos donde aparece el índice de espín, $s = \pm 1$, correspondiendo a espín \uparrow o \downarrow , respectivamente. Nótese que t es el parámetro de *hopping* a primeros vecinos, λ_{SO} es el valor del acoplamiento espín-órbita efectivo, e es la carga del electrón, l representa la mitad del *buckling* y E_z es la intensidad del campo eléctrico externo perpendicular al plano aplicado. $\nu_{ij} = \pm 1$ de acuerdo a si el átomo considerado, visto desde arriba, se encuentra a la izquierda del segmento que une al átomo i con su segundo vecino j o a la derecha, respectivamente [3, 4, 63]; y $\mu_i = \pm 1$ para los sitios correspondientes a las subredes A y B , respectivamente.

Los dos primeros términos del Hamiltoniano (2.4) corresponden a aquel propuesto por Kane y Mele en [3], desarrollado en detalle en [63], donde el término de acoplamiento espín-órbita permite la manifestación del efecto Hall de espín cuántico (QSHE). La adición de un término de campo eléctrico genera una diferencia de potencial debido al desplazamiento vertical entre las subredes, lo cual permite modificar la amplitud del *bandgap* e incluso producir una transición de fase topológica, pasando de un aislante topológico a un aislante trivial [4, 90].

Se reproduce la Tabla 2.1 extraída de [71], en la cual se comparan distintos parámetros que caracterizan al hamiltoniano de *tight-binding* empleado para grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Para el caso particular de siliceno, en el Hamiltoniano (2.4), $t \sim 1.6$ eV, $\lambda_{\text{SO}} \sim 3.9$ meV, mientras que $l \sim 0.23$ Å [63].

Resulta relevante aclarar lo que ocurre al considerar un salto a segundos vecinos entre un sitio i y un sitio j . Denotando \mathbf{v}_i y \mathbf{v}_j a los vectores que unen al átomo intermedio entre los sitios i y j con los átomos de los sitios i y j , respectivamente, entonces $\nu_{ij} = \pm 1$ en (2.4) es un valor que corresponde a la componente en la dirección z de $(\mathbf{v}_i \times \mathbf{v}_j) / \|\mathbf{v}_i \times \mathbf{v}_j\|$ [3, 4, 63].

	t (eV)	v_F (10^5 m/s)	d (Å)	λ_{SO} (meV)	l (Å)	θ ($^\circ$)
Grafeno	2.8	9.8	2.46	10^{-3}	0	90
Siliceno	1.6	5.5	3.86	3.9	0.23	101.7
Germaneno	1.3	4.6	4.02	43	0.33	106.5
Estaneno	1.3	4.9	4.70	100	0.40	107.1

Tabla 2.1: Parámetros que caracterizan al grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. t es la energía de *hopping*, v_F es la velocidad de Fermi, d es el parámetro de red, λ_{SO} es la intensidad del acoplamiento espín-órbita, l es la mitad de la altura del *buckling* y θ es el ángulo entre el enlace y la dirección normal al plano. Traducida de [71, pág. 39], la cual a su vez se basa en [63].

Se debe tener en cuenta que se desprecian las contribuciones que podrían aportar términos de interacción de tipo Rashba [91] tanto intrínsecos, causados por el *buckling* de la red de siliceno, como extrínsecos, producidos por la aplicación de un campo eléctrico perpendicular o por la interacción de la monocapa de siliceno con un sustrato [63]. Esto se basa en que, si consideramos la aproximación de onda larga alrededor de los puntos \mathbf{K} o \mathbf{K}' de la zona de Brillouin, el término que contiene al parámetro de Rashba λ_R resulta lineal en el momento k , a diferencia del término que contiene a λ_{SO} que es de orden cero en el momento [92]. Por ello, ambos términos serán comparables sólo cuando la distancia al punto \mathbf{K} o \mathbf{K}' sea $k \sim 2\pi/d$ (con d el parámetro de red), con lo cual vamos a asumir que $\lambda_R = 0$.

Si reescribimos el Hamiltoniano en la base de las subredes A y B , obtenemos

$$H_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle, s} a_{is}^\dagger b_{js} + \text{h.c.} + \frac{i\lambda_{\text{SO}}}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, s} s\nu_{ij} (a_{is}^\dagger a_{js} + b_{is}^\dagger b_{js}) - elE_z \sum_{i,s} (a_{is}^\dagger a_{is} - b_{is}^\dagger b_{is}), \quad (2.5)$$

donde a_{is}^\dagger (a_{is}) es el operador de creación (destrucción) en la subred A y b_{is}^\dagger (b_{is}) es el operador de creación (destrucción) en la subred B de siliceno. Teniendo en cuenta que N es el número de celdas primitivas en la red de siliceno, se introducen las transformadas de Fourier discretas de los operadores de creación y destrucción para cada una de las subredes

$$\begin{aligned} a_{is}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{Z.B.}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}s}^\dagger & b_{is}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{Z.B.}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} b_{\mathbf{k}s}^\dagger \\ a_{is} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{Z.B.}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}s} & b_{is} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{Z.B.}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} b_{\mathbf{k}s}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde las sumas en \mathbf{k} corren sobre todos los vectores de la primera zona de Brillouin. El Hamiltoniano H_0 queda

$$H_0 = -t \sum_{\mathbf{k},s} \phi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger b_{\mathbf{k}s} + \text{h.c.} + \sum_{\mathbf{k},s} \left(\frac{i\lambda_{\text{SO}}}{3\sqrt{3}} s \xi_{\mathbf{k}} - elE_z \right) (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} - b_{\mathbf{k}s}^\dagger b_{\mathbf{k}s}), \quad (2.7)$$

donde $\phi_{\mathbf{k}}$ y $\xi_{\mathbf{k}}$ son

$$\phi_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i} \quad (2.8)$$

$$\xi_{\mathbf{k}} = -2i \sum_{i=1}^3 \text{sen}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}_i), \quad (2.9)$$

sabiendo que los vectores a primeros vecinos $\boldsymbol{\delta}_i$ y a segundos vecinos \mathbf{n}_i vienen dados por (2.2) y (2.3), respectivamente.

Se puede observar que la interacción espín-órbita (SOI) y el campo eléctrico externo introducen términos diagonales en el Hamiltoniano expresado en la base vectorial que distingue a las subredes.

Para escribir de manera más compacta al Hamiltoniano del siliceno H_0 podemos definir

$$\Delta_{\mathbf{k}s} = \frac{i\lambda_{\text{SO}}}{3\sqrt{3}} s \xi_{\mathbf{k}} - elE_z, \quad (2.10)$$

de manera tal que

$$H_0 = -t \sum_{\mathbf{k},s} \phi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger b_{\mathbf{k}s} + \text{h.c.} + \sum_{\mathbf{k},s} \Delta_{\mathbf{k}s} (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} - b_{\mathbf{k}s}^\dagger b_{\mathbf{k}s}). \quad (2.11)$$

Nótese que $\xi_{\mathbf{k}}$ es puramente imaginario, convirtiendo a $\Delta_{\mathbf{k}s}$ en un coeficiente enteramente real, salvando la hermiticidad del Hamiltoniano.

2.2.2. Base de operadores de la banda de valencia y banda de conducción

El Hamiltoniano de *tight-binding* introducido en (2.11) puede ser expresado en forma matricial, a fin de ser diagonalizado

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k},s} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}s}^\dagger & b_{\mathbf{k}s}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta_{\mathbf{k}s} & -t\phi_{\mathbf{k}} \\ -t\phi_{\mathbf{k}}^* & -\Delta_{\mathbf{k}s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}s} \\ b_{\mathbf{k}s} \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

De esta forma, el Hamiltoniano de *tight-binding* diagonalizado en la nueva base de operadores $\{c_{\mathbf{k}s}^{(-1)\dagger}, c_{\mathbf{k}s}^{(+1)\dagger}\}$ es

$$H_0 = \sum_{\alpha=\pm 1} \sum_{\mathbf{k},s} \epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}s}^\alpha. \quad (2.13)$$

Los autovalores $\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha$ definen la relación de dispersión de los electrones en siliceno con acoplamiento espín-órbita

$$\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha = \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s} = \alpha \sqrt{\Delta_{\mathbf{k}s}^2 + t^2 |\phi_{\mathbf{k}}|^2}, \quad (2.14)$$

donde $\alpha = -1$ representa la banda de valencia y $\alpha = +1$ la banda de conducción.

La Ecuación (2.14) es válida para una monocapa de siliceno lejos de los bordes de dicha monocapa, es decir si consideramos una monocapa infinita. Se puede observar que el *gap* entre las bandas de valencia y conducción difiere para diferentes espines, fenómeno necesario, pero no suficiente, para que se cumpla el efecto Hall cuántico de espín [3].

Además, escribiendo en forma polar $\phi_{\mathbf{k}} = |\phi_{\mathbf{k}}| e^{i\theta}$, los operadores $c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}$ que diagonalizan la matriz son

$$\begin{cases} c_{\mathbf{k}s}^{(-1)\dagger} = \frac{t|\phi_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{2\epsilon_{\mathbf{k}s}(\epsilon_{\mathbf{k}s} + \Delta_{\mathbf{k}s})}} \left[a_{\mathbf{k}s}^\dagger + e^{-i\theta} \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \Delta_{\mathbf{k}s}}{t|\phi_{\mathbf{k}}|} \right) b_{\mathbf{k}s}^\dagger \right] \\ c_{\mathbf{k}s}^{(+1)\dagger} = \frac{t|\phi_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{2\epsilon_{\mathbf{k}s}(\epsilon_{\mathbf{k}s} - \Delta_{\mathbf{k}s})}} \left[a_{\mathbf{k}s}^\dagger - e^{-i\theta} \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} - \Delta_{\mathbf{k}s}}{t|\phi_{\mathbf{k}}|} \right) b_{\mathbf{k}s}^\dagger \right]. \end{cases} \quad (2.15)$$

Estos operadores $c_{\mathbf{k}s}^{(-1)\dagger}$ y $c_{\mathbf{k}s}^{(+1)\dagger}$ representan la creación de un electrón en la banda de valencia con energía $-\epsilon_{\mathbf{k}s}$ y de un electrón en la banda de conducción con energía $\epsilon_{\mathbf{k}s}$, respectivamente.

Inviertiendo las relaciones (2.15), encontramos las expresiones para los operadores $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$ y $b_{\mathbf{k}s}^\dagger$ en función de $c_{\mathbf{k}s}^{(-1)\dagger}$ y $c_{\mathbf{k}s}^{(+1)\dagger}$

$$\begin{cases} a_{\mathbf{k}s}^\dagger = \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \alpha \Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} \\ b_{\mathbf{k}s}^\dagger = \sum_{\alpha} (-\alpha) e^{i\theta} \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} - \alpha \Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}. \end{cases} \quad (2.16)$$

2.2.3. Modelo de Anderson en siliceno

Los posibles sitios de adsorción en siliceno son los sitios *top* (encima de un átomo A), *valley* (encima de un átomo B), *bridge* (en el medio de un enlace atómico) y *hollow* (en el medio de un hexágono). De estudios de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) realizados para siliceno, se puede concluir que los sitios de adsorción más favorables son los sitios *hollow* y *top* para los metales de transición Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Au [48, 93]. Para nuestro estudio, se consideran los casos de adsorción en un sitio *hollow* o en un sitio *top* (Fig. 2.2), a una altura h con respecto a la mitad del *buckling*.

A fin de explicar el comportamiento magnético en el sitio de adsorción de una impureza se utiliza el modelo de Anderson [83] (ver Sección 1.5). Se incluye la interacción entre electrones en el sitio de la impureza teniendo en cuenta un término de repulsión electrónica

$$H_f = \epsilon \sum_s f_s^\dagger f_s + U n_\uparrow n_\downarrow, \quad (2.17)$$

donde ϵ es la energía de un electrón en la impureza, f_s^\dagger (f_s) son los operadores de creación (destrucción) de un electrón con espín s en la impureza, $n_s = f_s^\dagger f_s$ es el operador número de ocupación en la impureza y U es el parámetro de Hubbard [94], que caracteriza la intensidad de la interacción electrónica en los estados correspondientes a la impureza si están doblemente ocupados. Se puede observar que este último término es cero si el sitio está vacío o solo tiene un electrón.

La energía de un electrón ϵ en la impureza se calcula teniendo en cuenta que a la energía de un electrón en el estado de la impureza ϵ_0 se le debe sumar la interacción con el campo eléctrico externo aplicado. La energía ϵ en la impureza es

$$\epsilon = \epsilon_0 + (1 + r)elE_z, \quad (2.18)$$

donde se definió

$$r = \frac{h - l}{l}. \quad (2.19)$$

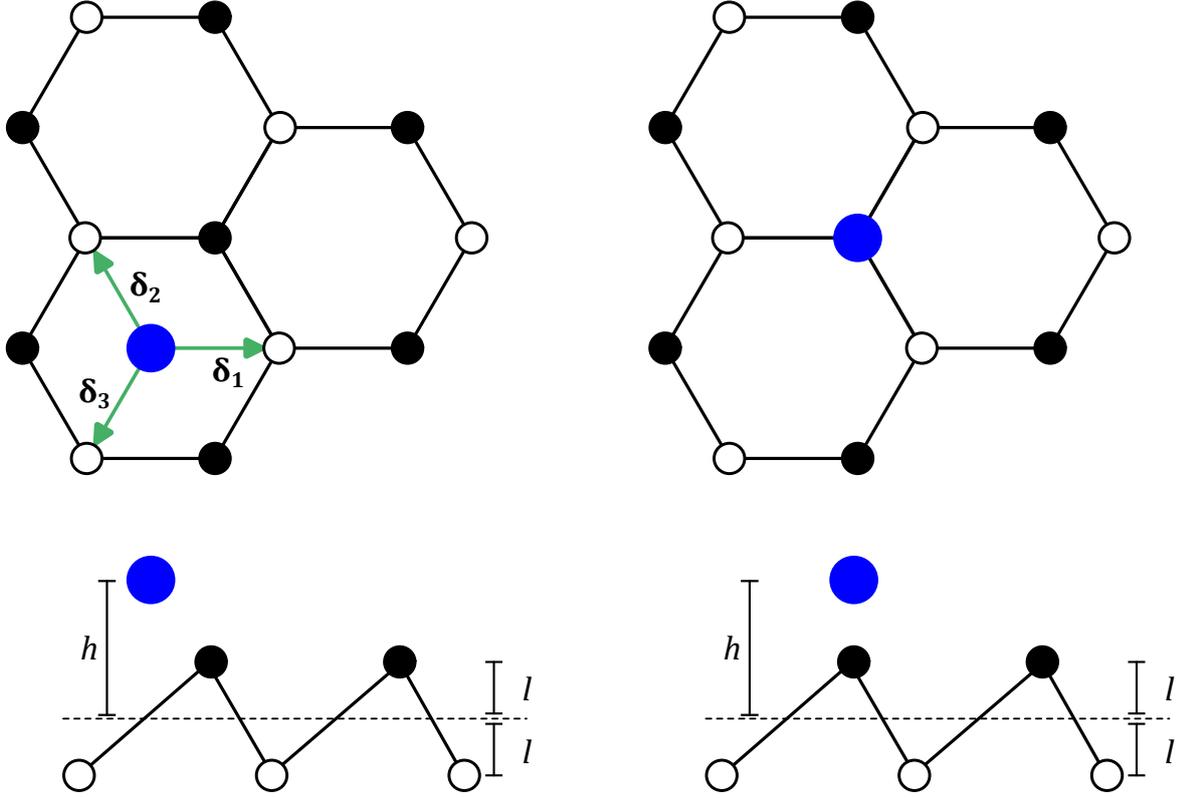


Figura 2.2: Vista superior (arriba) y lateral (abajo) de la adsorción de una impureza (azul) en un sitio *hollow* (izquierda) o *top* (derecha) de una capa de siliceno a una altura h respecto de la mitad del *buckling*.

Expresando los operadores número de ocupación a partir de la desviación con respecto a sus valores medios

$$\begin{cases} n_{\uparrow} = \langle n_{\uparrow} \rangle + \Delta n_{\uparrow} \\ n_{\downarrow} = \langle n_{\downarrow} \rangle + \Delta n_{\downarrow}, \end{cases} \quad (2.20)$$

se puede expresar el término de Hubbard utilizando la aproximación de campo medio [86, cap. 4]

$$n_{\uparrow}n_{\downarrow} = \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle \Delta n_{\uparrow} + \langle n_{\uparrow} \rangle \Delta n_{\downarrow} + \underbrace{\Delta n_{\uparrow} \Delta n_{\downarrow}}_{\sim 0} \approx \sum_s \langle n_{-s} \rangle n_s + \underbrace{\langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle}_{\text{cte.}}. \quad (2.21)$$

Este último término es constante por lo que sólo producirá una contribución diagonal en el Hamiltoniano, modificando los autovalores de energía en una constante aditiva, razón por la cual puede ser ignorado, quedando escrito el Hamiltoniano de la impureza

como

$$H_f = \sum_s \epsilon_s f_s^\dagger f_s, \quad \epsilon_s = \epsilon + U \langle n_{-s} \rangle. \quad (2.22)$$

En el modelo de Anderson, para modelar la interacción entre la impureza y las bandas se utiliza un término de hibridización. Para el caso de adsorción de un átomo en un sitio *hollow*, se modela la hibridización del adátomo con las subredes A y B mediante dos intensidades distintas V_A y V_B , respectivamente, que representan la energía de *hopping* electrónico entre el estado localizado de la impureza magnética y los estados de los átomos de silicio de cada una de las subredes

$$H_V^{\text{hollow}} = \sum_{i=1}^3 \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \left[V_A a_{is}^\dagger (\boldsymbol{\delta}'_{iA}) + V_B b_{is}^\dagger (\boldsymbol{\delta}'_{iB}) \right] f_s + \text{h.c.}, \quad (2.23)$$

donde $\boldsymbol{\delta}'_{iA} = -\boldsymbol{\delta}_i + [2l - (h - l)]\hat{\mathbf{e}}_z$ y $\boldsymbol{\delta}'_{iB} = \boldsymbol{\delta}_i + [-2l - (h + l)]\hat{\mathbf{e}}_z$.

Es importante notar que se considera que la amplitud de la hibridización de la impureza con los tres átomos de la subred A más cercanos es la misma, al igual que lo que ocurre con la amplitud de la hibridización con aquellos pertenecientes a la subred B . Esto implica que estamos suponiendo que el orbital de la impureza relevante para el modelo es uno que respeta una simetría de tipo C_{3v} , lo cual incluiría tanto a un orbital tipo s , en cuyo caso $\text{sgn}(V_A) = \text{sgn}(V_B)$, como a un orbital tipo f con sus lóbulos paralelos a la monocapa de siliceno, para el cual $\text{sgn}(V_A) \neq \text{sgn}(V_B)$ [95], tal como se muestra en la Figura 2.3. Además, se tiene en cuenta que las magnitudes de las amplitudes V_A y V_B pueden ser distintas, a diferencia de lo que ocurre en grafeno [95], debido a que las distancias entre el adátomo y los átomos más cercanos de las subredes A y B serán diferentes a causa del *buckling* (Fig. 2.2).

También es relevante aclarar que se va a trabajar bajo la aproximación de que la adsorción de la impureza no produce una deformación local de la red lo suficientemente significativa como para afectar al Hamiltoniano (2.5).

Aplicando una transformada de Fourier discreta a los operadores de creación y de destrucción correspondientes a cada una de las subredes, H_V^{hollow} queda escrito como

$$H_V^{\text{hollow}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},s} \left[V_A \phi_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}s}^\dagger + V_B \phi_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}s}^\dagger \right] f_s + \text{h.c.} \quad (2.24)$$

Llamando η al cociente de las hibridizaciones V_B/V_A , podemos escribir que $V_A = V$ y $V_B = \eta V$, con lo cual

$$H_V^{\text{hollow}} = \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},s} \left[\phi_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}s}^\dagger + \eta \phi_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}s}^\dagger \right] f_s + \text{h.c.} \quad (2.25)$$

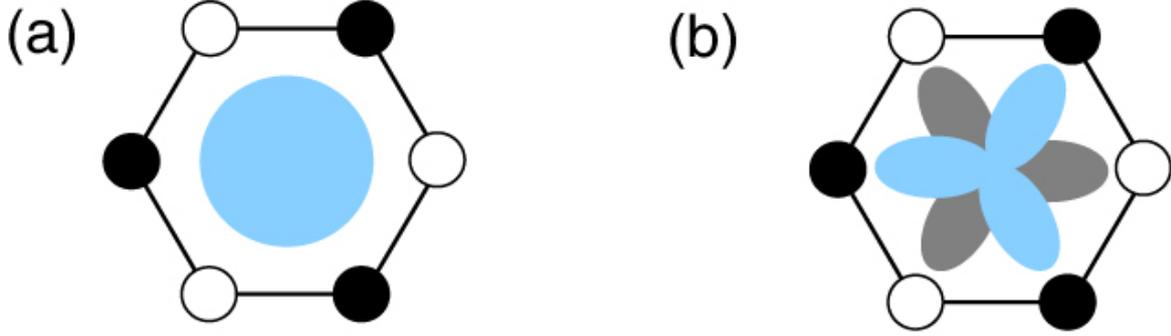


Figura 2.3: Orbitales invariantes bajo simetría C_{3v} para átomos adsorbidos en un sitio *hollow* de grafeno. A la izquierda: orbitales de tipo s , con momento angular cero ($m = 0$); a la derecha: orbitales de tipo f con sus lóbulos paralelos al plano ($m = \pm 3$). En ambos casos, los átomos adsorbidos hibridizan de igual manera con los átomos de la misma subred. Imagen extraída del trabajo de Uchoa *et al.* [95].

Por otro lado, para el caso de adsorción de una impureza magnética en sitio *top* de la subred superior A a una altura h con respecto a la mitad del *buckling*, como se observa en la Figura 2.2, consideramos un orbital que no es necesario que posea ningún tipo particular de simetría, el cual hibridiza con un solo átomo de la subred A con una intensidad V

$$H_V^{\text{top}} = \sum_s V \left[a_{0s}^\dagger(\delta'_{0A}) f_s + f_s^\dagger a_{0s}(\delta'_{0A}) \right], \quad (2.26)$$

donde $(\delta'_{0A}) = -(h - l)\hat{e}_z$.

Este Hamiltoniano de hibridización H_V^{top} puede ser expresado en el espacio de momentos como

$$H_V^{\text{top}} = \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}s}^\dagger f_s + \text{h.c.} \quad (2.27)$$

Además, utilizando (2.16), podemos expresar las hibridizaciones de la impureza con el plano de siliceno en función de los operadores de segunda cuantización de la banda de valencia y de conducción

$$H_V^{\text{hollow}} = \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha \mathbf{k}s} \Theta_{\alpha \mathbf{k}s}^{\text{hollow}} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha \dagger} f_s + \text{h.c.} \quad (2.28)$$

$$H_V^{\text{top}} = \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha \mathbf{k}s} \Theta_{\alpha \mathbf{k}s}^{\text{top}} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha \dagger} f_s + \text{h.c.} \quad (2.29)$$

donde $\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}$ es una generalización de las fases de *tight-binding* para grafeno, definidas en la Ecuación (5) de [88]

$$\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{hollow}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \alpha\Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}} \phi_{\mathbf{k}}^* - \alpha\eta \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} - \alpha\Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}} \frac{\phi_{\mathbf{k}}^2}{|\phi_{\mathbf{k}}|} \quad (2.30)$$

$$\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \alpha\Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}}, \quad (2.31)$$

De este modo, teniendo en cuenta el Hamiltoniano de *tight-binding* (2.11), el de la impureza (2.22) y el de hibridización para cada uno de los casos (2.25) y (2.27), el Hamiltoniano completo en el espacio de momentos se puede escribir de la siguiente manera

$$H = \sum_{\alpha\mathbf{k}s} \epsilon_{\mathbf{k}s}^{\alpha} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha} + \sum_s \epsilon_s f_s^{\dagger} f_s + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha\mathbf{k}s} \Theta_{\alpha\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_s + \text{h.c.} \quad (2.32)$$

donde $\Theta_{\alpha\mathbf{k}s} = \Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{hollow}}$ —Ecuación (2.30)— para adsorción en sitio *hollow* y $\Theta_{\alpha\mathbf{k}s} = \Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}}$ —Ecuación (2.31)— para el caso *top*.

2.2.4. Planteo del problema

Recordemos que el objetivo es estudiar los momentos magnéticos localizados en la impureza (ver Sección 1.4 y Ecuación 1.4)

$$m = -\mu_B (\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle). \quad (2.33)$$

Para conocer m se deben calcular los números de ocupación $\langle n_s \rangle$ de los electrones con espín s en el sitio de la impureza. Para ello se integra la densidad local de estados en la impureza ρ_s desde $-D$, donde D es el ancho de banda que sirve como una magnitud de corte de la energía (*cutoff*) [87], hasta la energía de Fermi μ

$$\langle n_s \rangle = \int_{-D}^{\mu} \rho_s(\omega) d\omega. \quad (2.34)$$

La densidad local de estados en la impureza puede ser obtenida a partir del elemento de matriz de la función de Green retardada en el nivel de la impureza [85, pág. 7]

$$\rho_s(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{ff,s}^R(\omega)), \quad (2.35)$$

donde la parte retardada se define como

$$G_{ff,s}^R(\omega) = \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} G_{ff,s}(\omega + i\zeta) \quad (2.36)$$

Se debe recordar que la función de Green $G(z)$ es una solución a la ecuación diferencial no-homogénea $(z - H)G(z) = I$. El elemento $G_{ff,s}(z) = \langle f_s | G | f_s \rangle(z)$ de la función $G(z)$ se encuentra de la manera más sencilla a partir de la resolución del sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} \langle f_s | [z - H]G | f_s \rangle = \langle f_s | f_s \rangle = 1 \\ \langle c_{\mathbf{k}s}^\alpha | [z - H]G | f_s \rangle = \langle c_{\mathbf{k}s}^\alpha | f_s \rangle = 0. \end{cases} \quad (2.37)$$

La evaluación de cada una de estas ecuaciones arroja

$$\begin{cases} (z - \epsilon_s) \langle f_s | G | f_s \rangle - \sum_{\alpha\mathbf{k}} \frac{V}{\sqrt{N}} \Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^* \langle c_{\mathbf{k}s}^\alpha | G | f_s \rangle = 1 \\ (z - \alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}) \langle c_{\mathbf{k}s}^\alpha | G | f_s \rangle - \frac{V}{\sqrt{N}} \Theta_{\alpha\mathbf{k}s} \langle f_s | G | f_s \rangle = 0. \end{cases} \quad (2.38)$$

Resolviendo para $G_{ff,s}(z)$ y expresando en términos de la autoenergía, recuperamos la ecuación de Dyson [96, pág. 86]

$$G_{ff,s}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_s - \Sigma_{ff,s}(z)}, \quad (2.39)$$

donde, en el denominador, la corrección al propagador libre $G_{ff,s}^0(z) = (z - \epsilon_s)^{-1}$ es la autoenergía $\Sigma_{ff,s}(z)$, la cual toma la forma

$$\Sigma_{ff,s}(z) = \frac{V^2}{N} \sum_{\alpha\mathbf{k}} \frac{|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}|^2}{z - \alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}}. \quad (2.40)$$

En la Ecuación (2.40), $|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}|^2$ en el caso *hollow* cumple

$$|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{hollow}}|^2 = \frac{|\phi_{\mathbf{k}}|^2}{2} \left\{ (1 + \eta^2) + \frac{1}{\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}} \left[(1 - \eta^2) \Delta_{\mathbf{k}s} - \eta t \frac{(\phi_{\mathbf{k}}^3 + \phi_{\mathbf{k}}^{*3})}{|\phi_{\mathbf{k}}|^2} \right] \right\}; \quad (2.41)$$

mientras que en el caso *top*

$$|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta_{\mathbf{k}s}}{\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}} \right). \quad (2.42)$$

Podemos observar que, si en la Ecuación (2.41) hacemos $\eta = 0$, recuperamos la misma expresión que en (2.42) pero con un factor multiplicativo de $|\phi_{\mathbf{k}}|^2$, lo que ocurre debido a la diferencia horizontal entre las posiciones de los sitios de adsorción.

Nótese que la expresión (2.39) para $G_{ff,s}$ contiene a la energía ϵ_s , la cual en su definición (2.22) incluye al valor medio del número de ocupación con espín opuesto $\langle n_{-s} \rangle$. Por ello, para calcular el número de ocupación $\langle n_{\uparrow} \rangle$ ($\langle n_{\downarrow} \rangle$), dado por (2.34), necesitamos la densidad de estados ρ_{\uparrow} (ρ_{\downarrow}), en cuya definición (2.35) se observa su dependencia de la función de Green $G_{ff,\uparrow}$ ($G_{ff,\downarrow}$). A su vez, por (2.40), esta última depende del número de ocupación de los electrones con espín opuesto $\langle n_{\downarrow} \rangle$ ($\langle n_{\uparrow} \rangle$) a través de ϵ_{\uparrow} (ϵ_{\downarrow}). De esta manera, queda claro que para conocer $\langle n_{\uparrow} \rangle$ se debe conocer a $\langle n_{\downarrow} \rangle$ y viceversa, generándose una recursividad entre los números de ocupación, la cual se esquematiza en la figura 2.4.

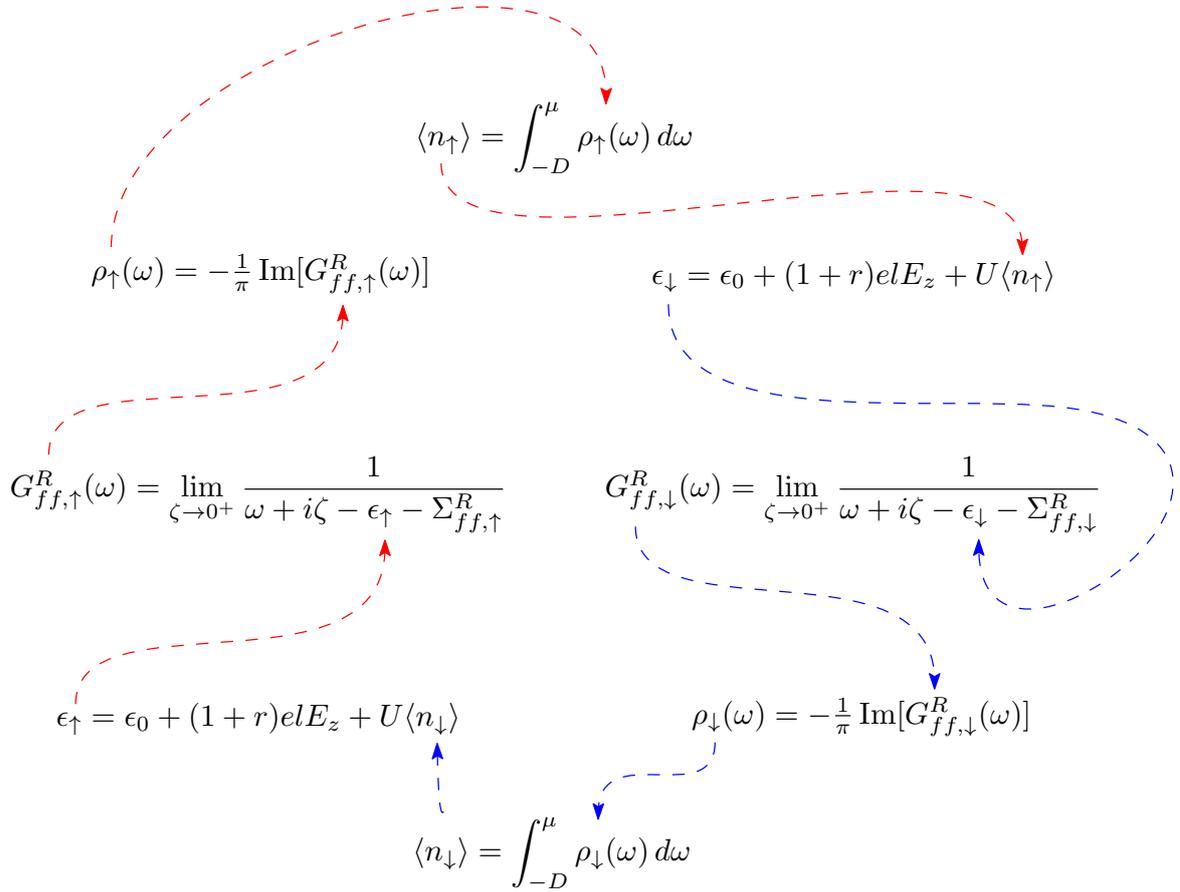


Figura 2.4: Recursividad de los números de ocupación de los electrones en la impureza. Las relaciones correspondientes a espín \uparrow y \downarrow se muestran en rojo y azul, respectivamente.

2.2.5. Propagador y diagramas de Feynman

Otra manera instructiva, aunque más laboriosa, de encontrar $G_{ff,s}$, es utilizando el formalismo de teoría cuántica de campos. En este caso, se puede pensar a la función de Green como un propagador de dos puntos

$$G_{ff,s}(t) = -i \langle T[f_s(t)f_s^\dagger(0)] \rangle, \quad (2.43)$$

donde T representa el operador de ordenamiento temporal.

La solución formal para este propagador es conocida como ecuación de Dyson [96, pág. 86] y se escribe en términos del propagador libre $G_{ff,s}^0$, es decir, aquel para cuyo cálculo se considera el Hamiltoniano no interactuante, y la autoenergía $\Sigma_{ff,s}$, la cual representa la contribución de las hibridaciones a la energía de un electrón con espín s que ocupa el sitio de la impureza

$$G_{ff,s} = \frac{1}{[G_{ff,s}^0]^{-1} + \Sigma_{ff,s}}. \quad (2.44)$$

En teoría de perturbaciones, el propagador se puede encontrar sumando todos los diagramas de Feynman conexos con dos piernas externas. De manera similar, la autoenergía se puede considerar como la suma de todos los diagramas de Feynman irreducibles amputados [97, pág. 296]. Vale aclarar que un diagrama irreducible es aquel diagrama conexo que no puede ser desconectado cortando a través de un segmento interno de propagador libre.

A fin de conocer cuáles son los diagramas de Feynman irreducibles para el sistema, podemos considerar la expansión perturbativa del propagador, siendo el Hamiltoniano de interacción H_V aquel compuesto por todos los términos de hibridación —Ecuación (2.25)— mientras que se considera que los términos restantes pertenecen al Hamiltoniano sin perturbar $H - H_V$.

De esta manera, vemos que el Hamiltoniano de interacción consta de 2 términos (4 si explicitamos la sumatoria en α), lo que implica que la expansión de $\langle T[f_s(t)f_s^\dagger(0)] \rangle$ en la constante $\frac{V}{\sqrt{N}}$ constará de 2 términos a primer orden, 4 términos a segundo orden,

8 términos a tercer orden y así sucesivamente

$$G_{ff,s}^{(0)} = -i \langle T[f_s(t) f_s^\dagger(0)] \rangle_0 \quad (2.45)$$

$$G_{ff,s}^{(1)} = \frac{V}{\sqrt{N}} (-i) \left\{ \langle T[f_s(t) \sum_{\alpha_1 \mathbf{k}_1 s_1} \Theta_{\alpha_1 \mathbf{k}_1 s_1} c_{\mathbf{k}_1 s_1}^{\alpha_1 \dagger}(t_1) f_{s_1}(t_1) f_s^\dagger(0)] \rangle_0 \right. \\ \left. + \langle T[f_s(t) \sum_{\alpha_1 \mathbf{k}_1 s_1} \Theta_{\alpha_1 \mathbf{k}_1 s_1}^* f_{s_1}^\dagger(t_1) c_{\mathbf{k}_1 s_1}^{\alpha_1}(t_1) f_s^\dagger(0)] \rangle_0 \right\} \quad (2.46)$$

$$G_{ff,s}^{(2)} = \frac{1}{2!} \left(\frac{V}{\sqrt{N}} \right)^2 (-i) \left\{ \langle T[f_s(t) \sum_{\alpha_2 \mathbf{k}_2 s_2} \Theta_{\alpha_2 \mathbf{k}_2 s_2} c_{\mathbf{k}_2 s_2}^{\alpha_2 \dagger}(t_2) f_{s_2}(t_2) \times \right. \\ \left. \times \sum_{\alpha_1 \mathbf{k}_1 s_1} \Theta_{\alpha_1 \mathbf{k}_1 s_1} c_{\mathbf{k}_1 s_1}^{\alpha_1 \dagger}(t_1) f_{s_1}(t_1) f_s^\dagger(0)] \rangle_0 + \dots \right\} \quad (2.47)$$

$$G_{ff,s}^{(n)} = \frac{1}{n!} \left(\frac{V}{\sqrt{N}} \right)^n (-i) \left\{ \langle T[f_s(t) \prod_{i=1}^n \sum_{\alpha_i \mathbf{k}_i s_i} \Theta_{\alpha_i \mathbf{k}_i s_i} c_{\mathbf{k}_i s_i}^{\alpha_i \dagger}(t_i) f_{s_i}(t_i) f_s^\dagger(0)] \rangle_0 + \dots \right\}. \quad (2.48)$$

Teniendo en cuenta el Teorema de Wick [96, pág. 76], una manera sencilla de abordar esta tarea es utilizar diagramas de Feynman de modo que se pueda visualizar fácilmente cuáles son los términos distintos de cero que contribuyen a la expansión. Utilizaremos un punto para representar cada coordenada temporal y un segmento, llamado “pierna”, para representar a cada operador. La unión de dos puntos mediante un segmento representa una función de Green libre, como se muestra en la Figura 2.5, la cual corresponde al caso particular del término de orden 0 de la expansión perturbativa de $G_{ff,s}(t)$, que resulta ser el propagador libre $G_{ff,s}^0(t)$.

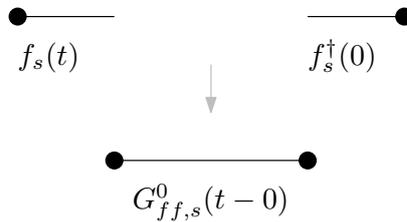


Figura 2.5: Formación del diagrama de Feynman correspondiente al propagador libre de la impureza $G_{ff,s}^0(t) = -i \langle T[f_s(t) f_s^\dagger(0)] \rangle$ a partir de los operadores $f_s(t)$ y $f_s^\dagger(0)$.

Cada vez que aparece una interacción se agrega un vértice, que consta de un punto correspondiente a un tiempo intermedio t_i , una pierna continua representando a un

operador de la impureza y una pierna discontinua (punteada) representando a un operador de la banda de conducción (valencia).

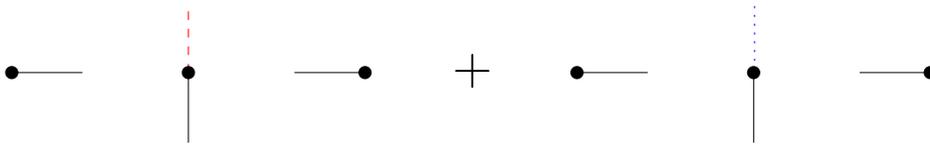


Figura 2.6: Elementos correspondientes al primer orden de la expansión perturbativa de $G_{ff,s}$. Los segmentos representan: operadores de la impureza (continuos negros), operadores de la banda de conducción (discontinuos rojos) y operadores de la banda de valencia (punteados azules). Resulta imposible unir las piernas para armar un diagrama de Feynman de primer orden en cualquiera de los términos.

En las Figuras 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9 se puede observar lo que ocurre a primer, segundo y cuarto orden. Mirando los elementos que aparecen a primer orden en la Figura 2.6, nos damos cuenta que aparece un número de operadores impar, tanto de impureza como de banda, por lo que resulta imposible formar diagramas de Feynman que representen un estado final idéntico al estado inicial. Generalizando este razonamiento para todo orden impar, se evidencia que sólo pueden ser distintos de cero los términos de orden par.

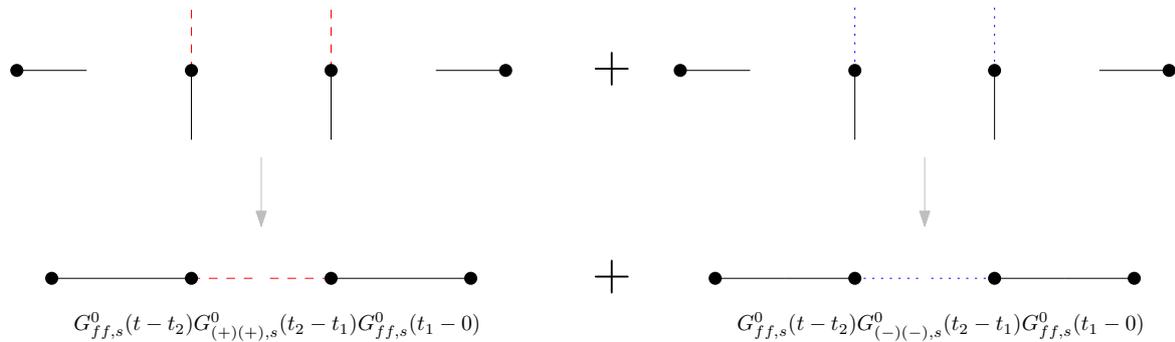


Figura 2.7: Formación de los dos diagramas de Feynman irreducibles a segundo orden. (+) representa a la banda de conducción y (-) a la banda de valencia.

A segundo orden, se observa en la Figura 2.7 que existen sólo dos diagramas de Feynman posibles. Es importante tener en cuenta que, al considerarse temperatura nula, el estado fundamental viene dado por la existencia de dos electrones en la banda de valencia (-) y ninguno en la banda de conducción (+), $|\psi_0\rangle = |(-) : \uparrow\downarrow; (+) : 0\rangle$. Las piernas que representan a los operadores de las distintas bandas no pueden unirse debido a que la aplicación sucesiva de un operador de destrucción de un electrón en la banda de valencia $c_{\mathbf{k}s}^{(-)}$ y de uno de creación en la banda de conducción

$c_{\mathbf{k}s}^{(+)\dagger}$ representa un proceso de excitación del sistema, lo cual hace que el término “cruzado” $\langle T[f_s(t)c_{\mathbf{k}s}^{(+)\dagger}(t_2)f_s(t_2)f_s^\dagger(t_1)c_{\mathbf{k}s}^{(-)}(t_1)f_s^\dagger(0)] \rangle_0$ y su complejo conjugado sean necesariamente nulos, como se ve en la Figura 2.8.

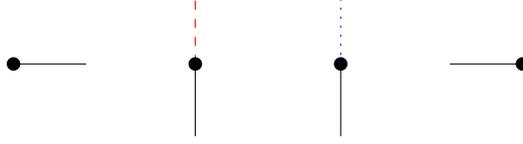


Figura 2.8: Elementos correspondientes al término cruzado de segundo orden de la expansión perturbativa de $G_{ff,s}$. Resulta imposible unir las piernas para armar un diagrama de Feynman para el término “cruzado” de segundo orden.

A cuarto orden, como se ve en la Figura 2.9, se da una situación similar a la de la Figura 2.7, pero en este orden los diagramas son reducibles debido a que pueden ser “cortados” por el segmento negro que representa al propagador libre $G_{ff,s}^0$.

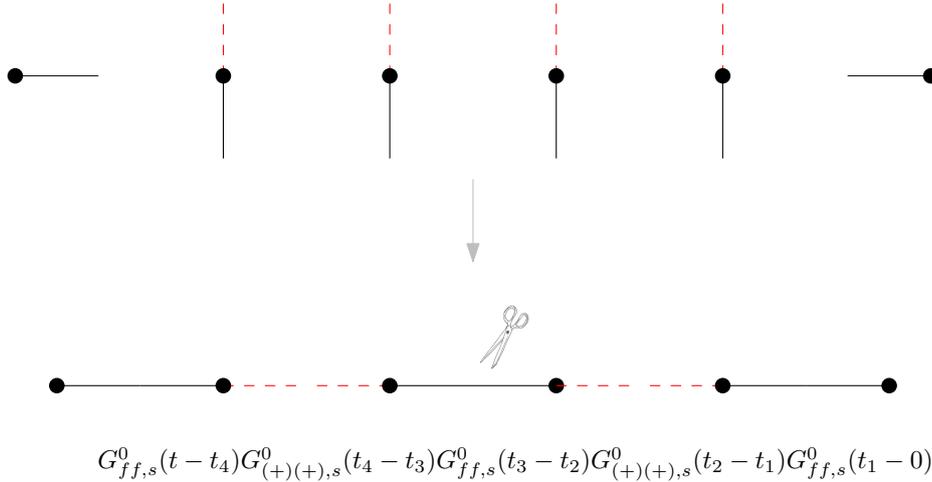


Figura 2.9: Diagrama de Feynman correspondiente a la perturbación de cuarto orden de la banda de conducción. El diagrama resultante es reducible porque se puede “cortar” por el segmento que representa al propagador libre $G_{ff,s}^0(t_3-t_2)$.

De manera análoga, podemos convencernos de que la misma situación ocurrirá a órdenes pares superiores, por lo que los únicos diagramas de Feynman irreducibles serán aquellos que aparecen a segundo orden, siendo éstos los únicos que, amputándoles sus piernas externas, contribuirán a la autoenergía, la cual consecuentemente será

$$\Sigma_{ff,s}(\omega) = \frac{V^2}{N} \sum_{\alpha\mathbf{k}} |\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}|^2 G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.49)$$

De la Ecuación (2.49) vemos que para obtener la autoenergía se debe calcular $G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, \omega)$. Para ello, se puede calcular $G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, t)$ y aplicarle una transformada de Fourier para expresarlo en términos de energías complejas y, posteriormente, reemplazarlo en la expresión (2.49) de la autoenergía. A continuación se detalla el cálculo del propagador libre $G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, t)$, teniendo en cuenta que $\mathcal{H}(t)$ denota a la función de Heaviside

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, t) &= -i\langle T[c_{\mathbf{k}s}^\alpha(t)c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}(0)] \rangle_0 \\ &= -i\mathcal{H}(t)\langle c_{\mathbf{k}s}^\alpha(t)a_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}(0) \rangle_0 + i\mathcal{H}(-t)\langle c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}(0)c_{\mathbf{k}s}^\alpha(t) \rangle_0 \\ &= -i\mathcal{H}(t)\langle \psi_0 | \langle e^{iH_0t}c_{\mathbf{k}s}^\alpha e^{-iH_0t}c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} | \psi_0 \rangle \\ &\quad + i\mathcal{H}(-t)\langle \psi_0 | \langle c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} e^{iH_0t}c_{\mathbf{k}s}^\alpha e^{-iH_0t} | \psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Como dijimos previamente, el estado fundamental $|\psi_0\rangle$ consta de la banda de valencia ($-$) poblada por dos electrones de distinto espín y la banda de conducción ($+$) vacía, es decir, $|\psi_0\rangle = |(-) : \uparrow\downarrow; (+) : 0\rangle$. Se puede observar claramente el efecto de la aplicación de los operadores $c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}$ y $c_{\mathbf{k}s}^\alpha$ sobre el estado fundamental

$$c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} |\psi_0\rangle = \delta_{\alpha(+)} |(-) : \uparrow\downarrow; (+) : s\rangle \quad (2.51)$$

$$c_{\mathbf{k}s}^\alpha |\psi_0\rangle = \delta_{\alpha(-)} |(-) : -s; (+) : 0\rangle, \quad (2.52)$$

donde $\delta_{\alpha(+)}$ y $\delta_{\alpha(-)}$ denotan deltas de Kronecker, con lo cual

$$G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, t) = -i\delta_{\alpha(+)} \mathcal{H}(t)e^{-i\epsilon_{\mathbf{k}s}t} + i\delta_{\alpha(-)} \mathcal{H}(-t)e^{i\epsilon_{\mathbf{k}s}t}. \quad (2.53)$$

Transformando en Fourier,

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, \omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, t)e^{i\omega t} dt \\ &= -i\delta_{\alpha(+)} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}(t)e^{i(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}s})t} dt + i\delta_{\alpha(-)} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}(-t)e^{i(\omega + \epsilon_{\mathbf{k}s})t} dt \\ &= -i\delta_{\alpha(+)} \frac{i}{\omega + i0^+ - \epsilon_{\mathbf{k}s}} + i\delta_{\alpha(-)} \frac{-i}{\omega - i0^+ + \epsilon_{\mathbf{k}s}}. \end{aligned}$$

De esta manera, el resultado que se obtiene para $G_{\alpha\alpha,s}^0(z)$ es

$$G_{\alpha\alpha,s}^0(\mathbf{k}, z) = \sum_{\alpha'} \frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{z - \alpha'\epsilon_{\mathbf{k}s}} = \frac{1}{z - \alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}}. \quad (2.54)$$

Finalmente, reemplazando en (2.49), recuperamos el resultado previamente obtenido en (2.40).

2.2.6. Densidad de estados en la impureza

Para calcular la densidad de estados nos interesa calcular la parte retardada de la función de Green, y para ello, se debe calcular la autoenergía retardada (2.40)

$$\begin{aligned}\Sigma_{ff,s}^R(\omega) &= \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{V^2}{N} \sum_{\alpha \mathbf{k}} \frac{|\Theta_{\alpha \mathbf{k} s}|^2}{\omega + i\zeta - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s}} \\ &= \frac{V^2}{N} \sum_{\alpha \mathbf{k}} |\Theta_{\alpha \mathbf{k} s}|^2 \left[\lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s}}{(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s})^2 + \zeta^2} - i \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{\zeta}{(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s})^2 + \zeta^2} \right].\end{aligned}$$

Calculando los límites para la parte real e imaginaria obtenemos

$$\Sigma_{ff,s}^R = \frac{V^2}{N} \sum_{\alpha \mathbf{k}} |\Theta_{\alpha \mathbf{k} s}|^2 \left[\text{V. P.} \left(\frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s}} \right) - i\pi \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s}) \right], \quad (2.55)$$

donde $\text{V. P.}(x)$ representa el valor principal de Cauchy, mientras que para la parte imaginaria se utilizó que una función Lorentziana $\mathcal{L}(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\zeta}{x^2 + \zeta^2}$ representa una función delta de Dirac $\delta(x)$ en el límite $\zeta \rightarrow 0^+$ [98, pág. 77].

A partir de este punto, resulta conveniente aclarar que, para simplificar la notación, escribiremos a la autoenergía retardada $\Sigma_{ff,s}^R$ simplemente como Σ_s , haciendo referencia a ella directamente con el nombre de autoenergía.

Se sigue que las partes real e imaginaria de la autoenergía son

$$\text{Re } \Sigma_s = \frac{V^2}{N} \sum_{\alpha \mathbf{k}} |\Theta_{\alpha \mathbf{k} s}|^2 \text{V. P.} \left(\frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s}} \right) \quad (2.56)$$

$$\text{Im } \Sigma_s = -\frac{V^2}{N} \pi \sum_{\alpha \mathbf{k}} |\Theta_{\alpha \mathbf{k} s}|^2 \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k} s}). \quad (2.57)$$

Teniendo en cuenta la expresión de $G_{ff,s}(z)$ en términos de la autoenergía (2.39), podemos calcular $G_{ff,s}^R(\omega) = \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} G_{ff,s}(\omega + i\zeta)$, a fin de introducir su parte imaginaria

en la densidad local de estados

$$\begin{aligned} G_{ff,s}^R(\omega) &= \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega + i\zeta - \epsilon_s - \Sigma_s} \\ &= \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s}{(\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s)^2 + (\zeta - \text{Im } \Sigma_s)^2} \\ &\quad - i \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{\zeta - \text{Im } \Sigma_s}{(\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s)^2 + (\zeta - \text{Im } \Sigma_s)^2}. \end{aligned}$$

Calculando los límites para la parte real e imaginaria obtenemos

$$G_{ff,s}^R(\omega) = \frac{\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s}{(\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s)^2 + \text{Im}^2 \Sigma_s} + i \frac{\text{Im } \Sigma_s}{(\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s)^2 + \text{Im}^2 \Sigma_s}.$$

De esta manera, tomando la parte imaginaria de la expresión anterior y sustituyendo en la densidad de estados en la impureza (2.35)

$$\rho_s(\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im } \Sigma_s}{(\omega Z_s^{-1}(\omega) - \epsilon_s)^2 + \text{Im}^2 \Sigma_s}, \quad (2.58)$$

donde se define el residuo de cuasipartícula [87] como

$$Z_s^{-1}(\omega) = 1 - \frac{\text{Re } \Sigma_s(\omega)}{\omega}. \quad (2.59)$$

Reemplazando $\rho_s(\omega)$, dada por (2.58), en la expresión para el número de ocupación (2.34), podemos condensar la recursividad de los números de ocupación (Fig. 2.4) en un sistema autoconsistente de dos ecuaciones acopladas

$$\begin{cases} \langle n_\uparrow \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{\mu} \frac{\text{Im } \Sigma_\uparrow}{[\omega - (\epsilon_0 + (1+r)e l E_z + U \langle n_\downarrow \rangle) - \text{Re } \Sigma_\uparrow]^2 + \text{Im}^2 \Sigma_\uparrow} d\omega \\ \langle n_\downarrow \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{\mu} \frac{\text{Im } \Sigma_\downarrow}{[\omega - (\epsilon_0 + (1+r)e l E_z + U \langle n_\uparrow \rangle) - \text{Re } \Sigma_\downarrow]^2 + \text{Im}^2 \Sigma_\downarrow} d\omega, \end{cases} \quad (2.60)$$

donde D es el ancho de banda.

Este sistema de ecuaciones puede ser tratado numéricamente, trabajando previamente las expresiones (2.56) y (2.57) para $\text{Re } \Sigma_s$ y $\text{Im } \Sigma_s$, respectivamente.

Cabe destacar que la densidad de estados (2.58) es de particular relevancia ya que puede ser obtenida de manera directa en experimentos de microscopía de efecto túnel (STM) [99, 100, 101].

2.2.7. Efectos de la autoenergía sobre la densidad de estados

Se puede mostrar mediante un procedimiento análogo al desarrollado en la sección 2.2.6, que a partir de la parte retardada del propagador libre

$$G_{ff,s}^{0,R} = \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega + i\zeta - \epsilon_s}; \quad (2.61)$$

esto es, considerando $\Sigma_s = 0$, la densidad de estados que se obtiene toma la forma de una delta de Dirac centrada en $\omega = \epsilon_s$, a saber,

$$\rho_s^0(\omega) = \delta(\omega - \epsilon_s). \quad (2.62)$$

A su vez, sabiendo que $\text{Im } \Sigma_s(\omega) < 0 \quad \forall \omega$, si consideramos el siguiente límite por izquierda de (2.58)

$$\lim_{\text{Im } \Sigma_s \rightarrow 0^-} \rho_s(\omega) = \delta(\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s(\omega)), \quad (2.63)$$

obtendremos una delta de Dirac centrada en $\omega = \epsilon_s + \text{Re } \Sigma_s$, por lo que se evidencia que la parte real de la autoenergía provee un *shift* (corrimiento) en la densidad de estados.

Por la propiedad de la composición de la función delta de Dirac $\delta(\omega)$ con una función continuamente diferenciable $f(\omega)$, esto es, que

$$\delta(f(\omega)) = \sum_i \frac{\delta(\omega - \omega_i)}{|f'(\omega_i)|}, \quad (2.64)$$

donde ω_i son todas las raíces reales que se suponen simples de $f(\omega)$ [98, pág 79], se deduce que

$$\lim_{\text{Im } \Sigma_s \rightarrow 0^-} \rho_s(\omega) = \delta(\omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s(\omega)) = Z_{0,s} \delta(\omega - \omega_{0,s}), \quad (2.65)$$

donde $Z_{0,s}$ es el conocido factor de renormalización de la densidad de estados [96, pág. 127], que viene dado por

$$Z_{0,s} = \left| 1 - \frac{\partial \text{Re } \Sigma_s}{\partial \omega}(\omega_{0,s}) \right|^{-1}, \quad (2.66)$$

mientras que $\omega_{0,s}$ son los valores de energía que determinan la posición de los picos de $\rho_s(\omega)$, los cuales son las raíces de $f_s(\omega) = \omega - \epsilon_s - \text{Re } \Sigma_s(\omega)$ para cada espín, es decir,

surgen de resolver la ecuación

$$\omega_{0,s} - [\epsilon_0 + (1+r)e l E_z + U \langle n_{-s} \rangle] - \text{Re} \Sigma_s(\omega_{0,s}) = 0. \quad (2.67)$$

El mencionado factor de renormalización de la densidad de estados $Z_{0,s}^{-1}$ puede ser recuperado de (2.59), expandiendo $Z_s^{-1}(\omega)$ en una serie de Taylor a primer orden y evaluándola en $\omega_{0,s}$

$$\begin{aligned} Z_s^{-1}(\omega) &\approx 1 - \frac{\text{Re} \Sigma_s(\omega_{0,s})}{\omega_{0,s}} + \left(\frac{\text{Re} \Sigma_s(\omega_{0,s})}{\omega_{0,s}^2} - \frac{1}{\omega_{0,s}} \frac{\partial \text{Re} \Sigma_s}{\partial \omega}(\omega_{0,s}) \right) \omega \\ Z_s^{-1}(\omega_{0,s}) &\approx 1 - \frac{\partial \text{Re} \Sigma_s}{\partial \omega}(\omega_{0,s}) = Z_{0,s}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Por otra parte, se observa que a medida que $\text{Im} \Sigma_s$ se va alejando de cero, la densidad de estados (2.58) deja de ser una delta de Dirac centrada en $\omega_{0,s} = \epsilon_s + \text{Re} \Sigma_s(\omega_{0,s})$, pasando a tomar un valor finito máximo para dicho valor de ω , es decir, formándose un pico y produciéndose también un ensanchamiento (*broadening*) de la densidad de estados en la impureza alrededor de este centro.

Además, la parte imaginaria de la autoenergía puede ser relacionada con la vida media de cuasipartícula. Para expresar $G_{ff,s}^R(\omega)$ en función de t debemos transformar en Fourier

$$G_{ff,s}^R(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega + i\zeta - \epsilon_s - \Sigma_s} e^{-i\omega t} d\omega.$$

Sabemos que $e^{-i\omega t} = e^{-i(\text{Re} \Sigma_s(\omega) + i \text{Im} \Sigma_s(\omega))t} = e^{-i \text{Re} \Sigma_s(\omega)t} e^{\text{Im} \Sigma_s(\omega)t}$, y como consideramos la parte retardada, $t > 0$, entonces $e^{\text{Im} \Sigma_s(\omega)t} \rightarrow 0$ para $\text{Im} \Sigma_s(\omega) \rightarrow -\infty$. Por ello, podemos asegurar que la integral anterior será igual a aquella que se realice sobre un contorno \mathcal{C} en el plano complejo de ω , que consista del eje real de $-\infty$ a $+\infty$ y de un semicírculo en el infinito de la parte inferior del semiplano complejo (ver Figura 2.10)

$$G_{ff,s}^R(t) = \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi} \oint_{\mathcal{C}} \frac{1}{\omega + i\zeta - \epsilon_s - \Sigma_s} e^{-i\omega t} d\omega.$$

Para resolver esta integral, a partir del conocimiento de que el único polo del integrando para cada espín s es $\omega_{0,s} = \epsilon_s + \text{Re} \Sigma_s(\omega_{0,s}) + i(\text{Im} \Sigma_s(\omega_{0,s}) - \zeta)$ y este queda encerrado por el contorno de integración, se puede hacer uso del teorema de los residuos [103, pág 256]

$$\oint_{\mathcal{C}} f(\omega) d\omega = 2\pi i \sum_k \text{Res}(f, \omega_k), \quad (2.69)$$

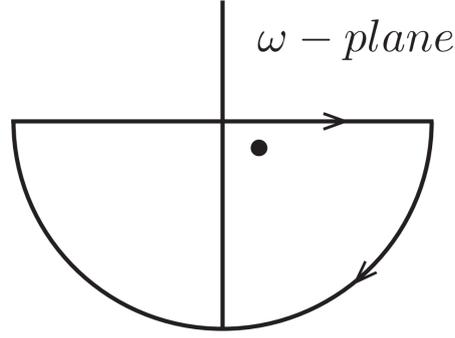


Figura 2.10: Contorno de integración alrededor del polo en el plano complejo ω . Extraído de [102, pág. 198].

donde ω_k son todas las singularidades de $f(\omega)$ que encierra la curva cerrada simple \mathcal{C} .

En este caso, al tener un polo simple $\text{Res}(f, \omega_{0,s}) = \lim_{\omega \rightarrow \omega_{0,s}} (\omega - \omega_{0,s}) \frac{e^{-i\omega t}}{\omega - \omega_{0,s}} = e^{-i\omega_{0,s}t}$, con lo cual finalmente, al calcular el límite para $\zeta \rightarrow 0^+$ se obtiene

$$G_{ff,s}^R(t) = -i \mathcal{H}(t) e^{-i(\epsilon_s + \text{Re} \Sigma_s(\omega))t} e^{\text{Im} \Sigma_s(\omega)t}, \quad (2.70)$$

donde el signo negativo surge de haber recorrido \mathcal{C} en sentido horario y $\mathcal{H}(t)$ asegura que $t > 0$. Como se sabe que $\text{Im} \Sigma_s(\omega) < 0 \forall \omega$, entonces $e^{\text{Im} \Sigma_s(\omega)t}$ es una exponencial decreciente, lo que indica que podemos definir un tiempo característico τ para los estados hibridizados de espín *up* y espín *down*, conocido como el tiempo de vida de cuasipartícula [102, pág. 198],

$$\tau_s = -\frac{1}{2 \text{Im} \Sigma_s(\omega_{0,s})}. \quad (2.71)$$

2.2.8. Aproximación de onda larga

Para realizar un estudio más detallado, podemos realizar una expansión en serie de Taylor a primer orden alrededor del punto $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ de la zona de Brillouin del espacio recíproco, la cual consiste en considerar vectores de onda \mathbf{q} cercanos a \mathbf{K} . Si escribimos a \mathbf{q} como $\mathbf{q} = \mathbf{K} + \mathbf{k}$, podemos decir que la desviación \mathbf{k} es un vector de

escasa magnitud. De esta manera,

$$\begin{aligned}\phi_{\mathbf{k}} &= \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\delta}_i} = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\delta}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i} \\ &\approx \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\delta}_i} (1 + i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_i) \\ &\approx -\frac{3}{4}a \left[(\sqrt{3}k_x + k_y) + i(k_x - \sqrt{3}k_y) \right].\end{aligned}$$

Si a partir de la expresión anterior calculamos el módulo, vemos que

$$|\phi_{\mathbf{k}}| \approx \frac{3}{2}ak = \frac{\hbar v_F}{t}k, \quad (2.72)$$

donde se utiliza que la velocidad de Fermi es $v_F = \frac{3}{2}\frac{at}{\hbar}$.

Además, podemos expresar $\phi_{\mathbf{k}}$ en su forma polar $|\phi_{\mathbf{k}}|e^{i\theta}$ a fin de reescribir

$$\phi_{\mathbf{k}}^3 + \phi_{\mathbf{k}}^{*3} = 2|\phi_{\mathbf{k}}|^3 \cos(3\theta). \quad (2.73)$$

Análogamente, se puede aproximar $\xi_{\mathbf{k}}$ alrededor del punto \mathbf{K}

$$\begin{aligned}\xi_{\mathbf{k}} &= -2i \sum_{i=1}^3 \text{sen}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}_i) = -2i \sum_{i=1}^3 \text{sen}(\mathbf{K}\cdot\mathbf{n}_i + \mathbf{q}\cdot\mathbf{n}_i) \\ &\approx -2i \sum_{i=1}^3 \text{sen}(\mathbf{K}\cdot\mathbf{n}_i) + \cos(\mathbf{K}\cdot\mathbf{n}_i)\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}_i \\ \xi_{\mathbf{k}} &\approx -3\sqrt{3}i.\end{aligned} \quad (2.74)$$

Utilizando (2.72) y (2.74), La relación de dispersión (2.14) cerca del punto \mathbf{K} en la zona de Brillouin (ver Figura 2.11) se puede aproximar como

$$\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha \approx \alpha\sqrt{\Delta_s^2 + \hbar^2 v_F^2 k^2} = \alpha\sqrt{(\lambda_{\text{SO}}s - elE_z)^2 + \hbar^2 v_F^2 k^2}, \quad (2.75)$$

definiendo a la aproximación de $\Delta_{\mathbf{k}s}$ (2.10) como Δ_s

$$\Delta_s = \lambda_{\text{SO}}s - elE_z. \quad (2.76)$$

En el punto \mathbf{K} , el *bandgap* de $2|\Delta_s|$ convierte al siliceno en un semiconductor, en contraste con lo que ocurre en grafeno, para el cual la interacción espín-órbita es muy pequeña ($\lambda_{\text{SO}} \sim 10^{-3}$ meV), con lo cual $\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha \approx \alpha\hbar v_F k$, pudiéndoselo considerar como un

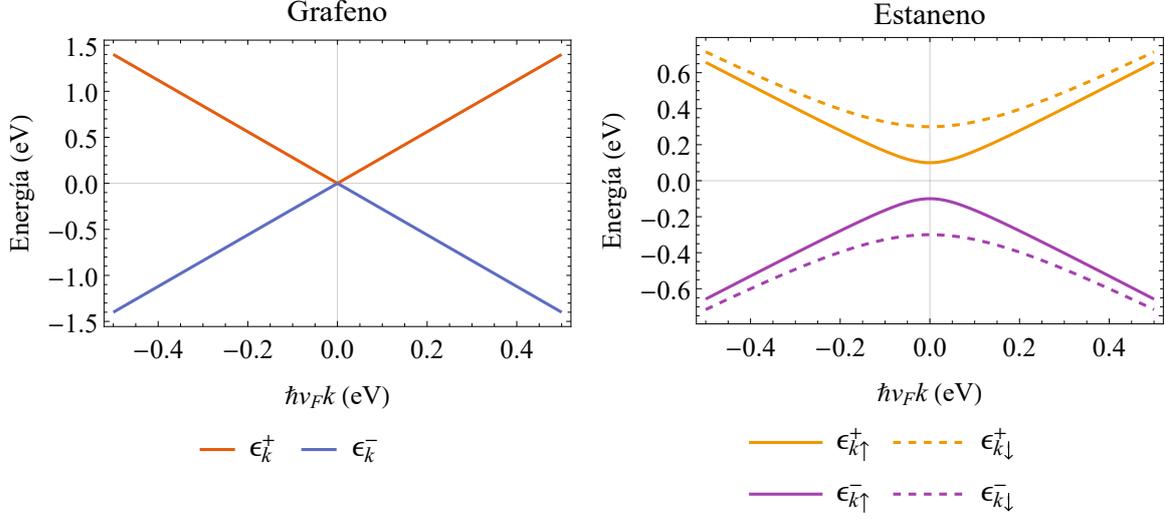


Figura 2.11: Relación de dispersión en la aproximación de onda larga para grafeno y estaneno, donde $eE_z = 0.5 \text{ eV}/\text{\AA}$, utilizando para t , λ_{SO} y l los valores de la Tabla 2.1. La banda de conducción se indica con (+) y la banda de valencia con (-).

semimetal. Además se puede ver que el ancho del *bandgap* depende de manera explícita del momento magnético de espín, siendo más grande para espín \downarrow que para espín \uparrow .

De esta manera, reemplazando (2.72), (2.73), (2.74) y (2.75) en la expresión (2.41) y utilizando la definición (2.76), se llega a

$$|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{hollow}}|^2 \approx \frac{\hbar^2 v_F^2 k^2}{2t^2} \left\{ (1 + \eta^2) + \frac{1}{\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}} \left[(1 - \eta^2)\Delta_s - 2\hbar v_F k \eta \cos(3\theta) \right] \right\}. \quad (2.77)$$

De forma similar, para el caso *top*, reemplazando (2.74) y (2.75) en (2.42) y usando (2.76), se obtiene

$$|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}}|^2 \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta_s}{\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}} \right). \quad (2.78)$$

2.2.9. Aproximación de la parte real de la autoenergía

Si seguimos trabajando en la aproximación de onda larga, sustituyendo $|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{hollow}}|^2$, dada por (2.77), en la parte real de la autoenergía (2.56), obtenemos

$$\begin{aligned} \text{Re } \Sigma_s^{\text{hollow}} \approx & \frac{V^2 \hbar^2 v_F^2}{2N t^2} \sum_{\alpha\mathbf{k}} k^2 \left\{ (1 + \eta^2) \right. \\ & \left. + \frac{1}{\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}} \left[(1 - \eta^2)\Delta_s - 2\hbar v_F k \eta \cos(3\theta) \right] \right\} \text{V. P.} \left(\frac{1}{\omega - \alpha\epsilon_{\mathbf{k}s}} \right). \end{aligned}$$

Como consideramos un área grande para la monocapa de siliceno, los estados correspondientes a cada partícula en el espacio recíproco se encuentran muy cercanos entre sí, por lo que podemos aproximar las sumatorias en \mathbf{k} como integrales $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \iint \frac{A}{(2\pi)^2} dk_x dk_y$, lo cual expresado en coordenadas polares nos queda $\iint \frac{A}{(2\pi)^2} k dk d\theta$. Resulta necesario definir una energía de corte $D = \hbar v_f k_c$, donde k_c es el *cutoff* de momento.

De esta forma, la parte real de la autoenergía se puede escribir

$$\begin{aligned} \text{Re } \Sigma_s^{\text{hollow}} &\approx \frac{V^2}{2N} \frac{\hbar^2 v_F^2}{t^2} \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_{\alpha} \left\{ (1 + \eta^2) \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} k^3 dk \right] \int_0^{2\pi} d\theta \right. \\ &\quad + (1 - \eta^2) \Delta_s \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} \frac{k^3}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} dk \right] \int_0^{2\pi} d\theta \\ &\quad \left. - 2\hbar v_F \eta \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} \frac{k^4}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} dk \right] \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos(3\theta) d\theta}_{=0} \right\} \\ &\approx \frac{V^2}{2N} \frac{\hbar^2 v_F^2}{t^2} \frac{A}{2\pi} \sum_{\alpha} \left\{ (1 + \eta^2) \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} k^3 dk \right] \right. \\ &\quad \left. + (1 - \eta^2) \Delta_s \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} \frac{k^3}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} dk \right] \right\}. \end{aligned}$$

Nótese que el integrando posee una singularidad para $\omega > 0$ en el caso de la banda de conducción $\alpha = +1$ y para $\omega < 0$ en el caso de la banda de valencia $\alpha = -1$. El valor principal cumple un rol importante debido a que, al considerar simétricamente el límite alrededor de esta singularidad $k_s = \frac{\sqrt{\Delta_s^2 - \omega^2}}{\hbar v_F}$, define las integrales de manera que se evita esta divergencia. Por ejemplo, en el caso de la primera integral,

$$\begin{aligned} \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} k^3 dk \right] &= \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \left[\int_0^{k_s - \zeta} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} k^3 dk \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\int_{k_s - \zeta}^{k_s + \zeta} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} k^3 dk}_{=0} + \int_{k_s + \zeta}^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} k^3 dk \right]. \end{aligned}$$

Los resultados de las integrales son

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} k^3 dk \right] &= -\frac{\omega}{\hbar^4 v_F^4} \left[D^2 + (\omega^2 - \Delta_s^2) \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right| \right] \\ \sum_{\alpha} \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} \frac{k^3}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}_s}} dk \right] &= -\frac{1}{\hbar^4 v_F^4} \left[D^2 + (\omega^2 - \Delta_s^2) \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right| \right]. \end{aligned}$$

De esta manera, la parte real de la autoenergía para el caso *hollow* queda

$$\text{Re} \Sigma_s^{\text{hollow}} \approx -\frac{V^2}{t^2 D^2} \left[(1+\eta^2)\omega + (1-\eta^2)\Delta_s \right] \left[D^2 + (\omega^2 - \Delta_s^2) \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right| \right], \quad (2.79)$$

donde se utiliza que el ancho de banda es $D = \hbar v_F \sqrt{4\pi \frac{N}{A}}$.

En la Ecuación (2.79) se puede notar que $\text{Re} \Sigma_s^{\text{hollow}}$ depende cuadráticamente de η , por lo que la expresión se mantendrá igual si se considera la hibridización de un orbital tipo *s* de la impureza ($\eta = |\eta|$) o de tipo *f* paralelo al plano de siliceno ($\eta = -|\eta|$). En la Figura 2.12 se compara la parte real de la autoenergía cuando la impureza considerada se adsorbe en un sitio *hollow* en grafeno, para el cual necesariamente $|\eta| = 1.0$, con lo que ocurre en siliceno para $|\eta| = 0.0$ —hibridización sólo con la subred *A*—, $|\eta| = 0.5$ —hibridización del doble de intensidad con la subred *A* que con la subred *B*— y $|\eta| = 1.0$ —hibridización de igual intensidad con ambas subredes—.

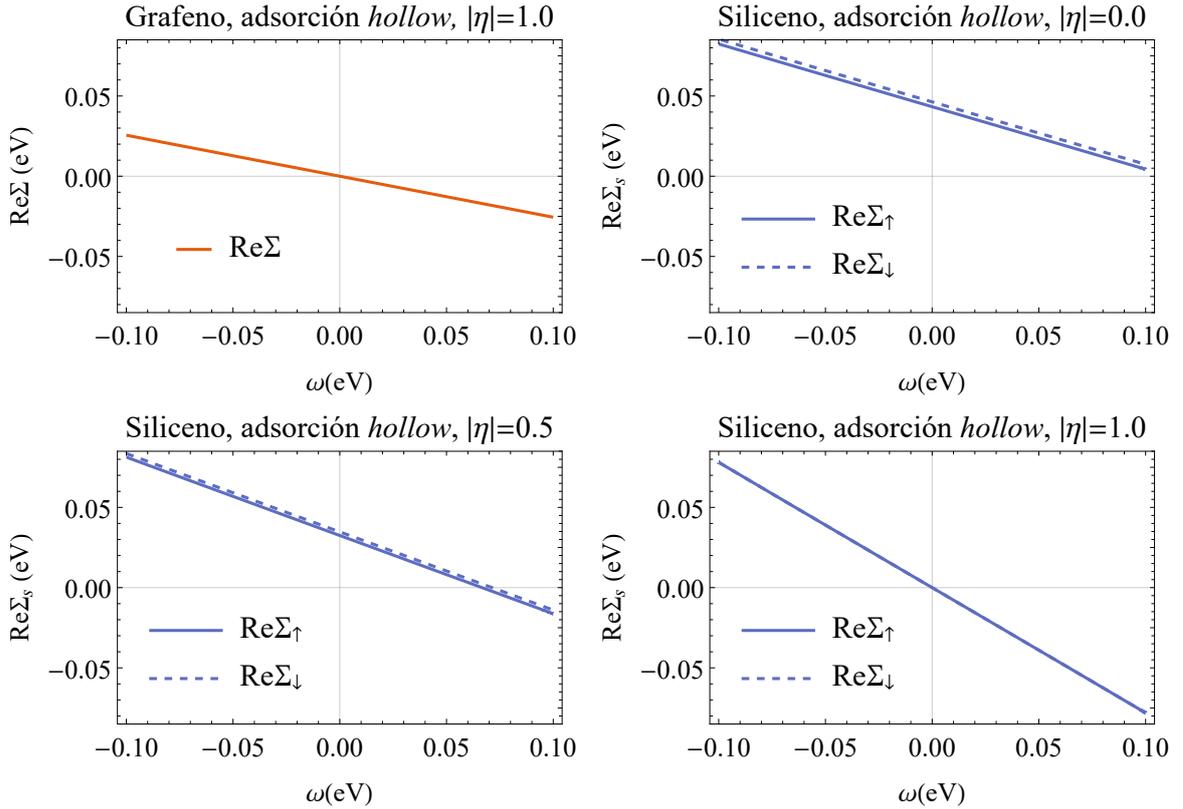


Figura 2.12: Comparación de la parte real de la autoenergía para grafeno con $|\eta| = 1$ y siliceno para $|\eta| = 0.0$, $|\eta| = 0.5$ y $|\eta| = 1.0$. Se usó $V = 1 \text{ eV}$, $D = 7 \text{ eV}$ y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para siliceno se utilizó que $eE_z = 0.5 \text{ eV}/\text{Å}$.

Debido a que la dependencia de $\text{Re } \Sigma_s^{\text{hollow}}$ en espín para $|\eta| \neq 1.0$ se hace más marcada a medida que ω se aleja del cero, es de esperar que el desplazamiento relativo entre los picos de las densidades de estados ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} sea más significativo a medida que se consideren energías efectivas en el sitio de la impureza ϵ_0 más lejanas a cero. Para $|\eta| = 1.0$, se observa en la Figura 2.12 que no se distingue diferencia apreciable entre espines, lo cual ocurre porque bajo dicha condición el término lineal en Δ_s de la Ecuación (2.79) se hace cero.

Resulta interesante comparar $\text{Re } \Sigma_s^{\text{hollow}}$ para grafeno, siliceno, germaneno y estaneno, a fin de analizar el efecto de la magnitud del acoplamiento espín-órbita λ_{SO} sobre la dependencia de la parte real de la autoenergía en el espín, para lo cual se muestran las gráficas de $\text{Re } \Sigma_s^{\text{hollow}}$ para dichos materiales en la Figura 2.13. Para grafeno se utilizó un valor de $|\eta| = 1$ debido a que, al ser una estructura sin *buckling*, el cociente de hibridización η entre subredes sólo puede ser $\eta = 1$ para un orbital s o $\eta = -1$ para un orbital f paralelo al plano [95]. En cambio, para el resto de los materiales se utilizó un valor de $|\eta| = 0.5$ a fin de considerar una asimetría en la intensidad de las hibridizaciones con cada una de las subredes causada por el *buckling* en estas estructuras, así como también un valor de campo eléctrico de $eE_z = 0.25 \text{ eV}/\text{\AA}$ para magnificar el desdoblamiento en espín de $\text{Re } \Sigma_s^{\text{hollow}}$.

Como es de esperar, se observa en 2.13 que a mayor acoplamiento espín-órbita λ_{SO} , mayor diferencia entre $\text{Re } \Sigma_{\uparrow}^{\text{hollow}}$ y $\text{Re } \Sigma_{\downarrow}^{\text{hollow}}$ cerca de $\omega = 0$ con una consecuente mayor distancia entre los picos de las densidades de estados polarizadas en espín en la impureza, lo cual es el fenómeno precursor de la formación de momentos magnéticos locales si el nivel de Fermi se encuentra situado entre ambos picos, debido a la diferencia entre el valor medio de los números de ocupación $\langle n_{\uparrow} \rangle$ y $\langle n_{\downarrow} \rangle$. Para estaneno se muestra el caso particular en que $eE_z = \lambda_{\text{SO}}$, por lo que $\Delta_s = 0$, recuperándose para $\text{Re } \Sigma_{\uparrow}$ la misma forma que en grafeno, excepto por un parámetro de *hopping* t menor, que hace que el coeficiente del término que posee un término lineal en ω , dominante cerca de $\omega = 0$, sea menor.

Volviendo al caso de adsorción en sitio *top*, se aplica el mismo procedimiento que antes, reemplazando $|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}}|^2$, dada por (2.78), en la parte real de la autoenergía (2.56) y sustituyendo la sumatoria en k por una integral

$$\text{Re } \Sigma_s^{\text{top}} \approx \frac{V^2}{2N} \frac{A}{2\pi} \sum_{\alpha} \left\{ \text{V.P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} k dk \right] + \Delta_s \text{V.P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} \frac{k}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} dk \right] \right\}.$$

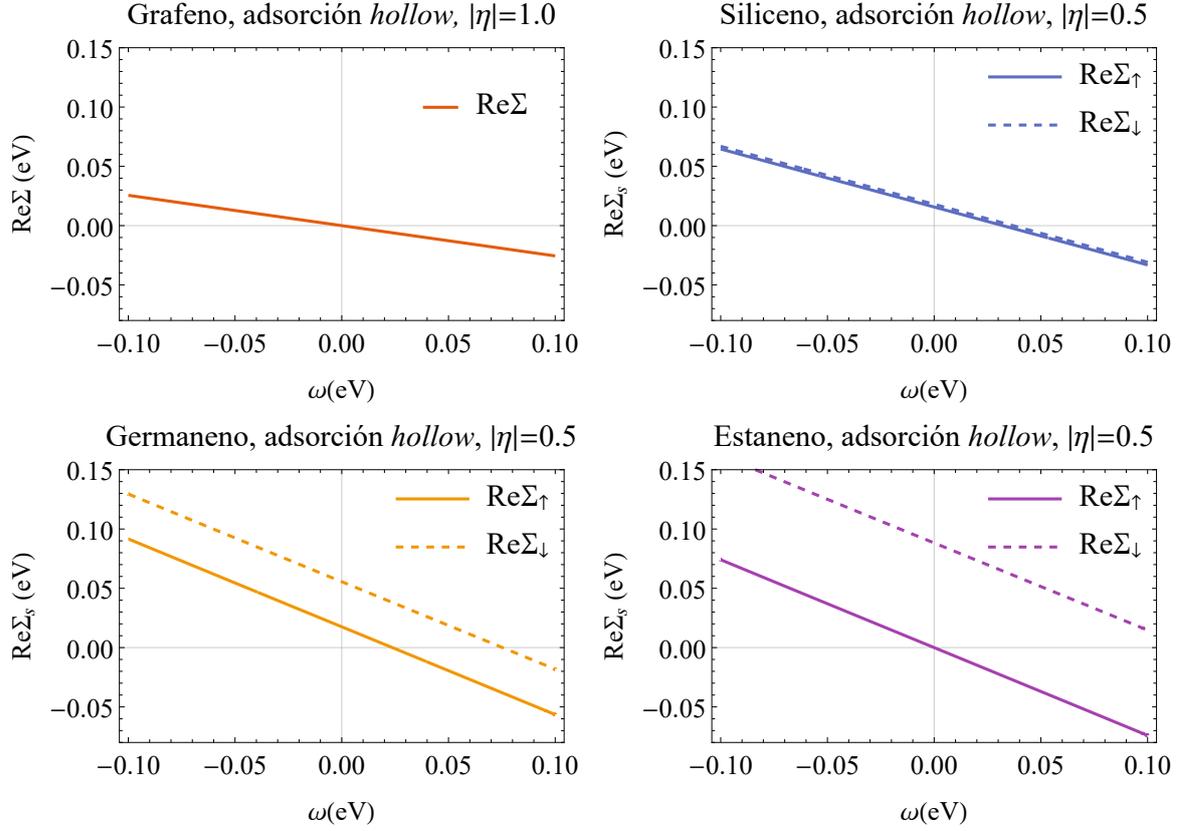


Figura 2.13: Comparación de la parte real de la autoenergía para la adsorción de una impureza en un sitio *hollow* en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1$ eV, $D = 7$ eV y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para grafeno se utilizó $|\eta| = 1$ y para el resto $|\eta| = 0.5$ y $eE_z = 0.25$ eV/Å.

Se resuelven las integrales

$$\sum_{\alpha} \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} k dk \right] = -\frac{\omega}{\hbar^2 v_F^2} \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right|$$

$$\sum_{\alpha} \text{V. P.} \left[\int_0^{D/\hbar v_F} \frac{1}{\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} \frac{k}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} dk \right] = -\frac{1}{\hbar^2 v_F^2} \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right|,$$

obteniendo en este caso

$$\text{Re} \Sigma_s^{\text{top}} \approx -\frac{V^2}{D^2} (\omega + \Delta_s) \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right|. \quad (2.80)$$

En la Figura 2.14, se puede ver que, en contraste con lo que ocurre en grafeno, $\text{Re} \Sigma_s^{\text{top}}$ no es impar con respecto a $\omega = 0$ para el resto de los X-enos. Esto se debe a la presencia de Δ_s , que genera una asimetría que aumenta con la intensidad del

campo eléctrico externo aplicado. Además, a diferencia de grafeno, en $\omega = 0$ ocurre que $\text{Re}\Sigma_s^{\text{top}} \neq 0$ para los demás X-enos, excepto en el caso particular en que $elE_z = \lambda_{\text{SO}}s$, situación que se muestra en el gráfico correspondiente a estaneno de la Figura 2.14.

En la gráfica de la Figura 2.14 se observan singularidades ubicadas en $\omega = \Delta_s$, producidas por el denominador presente en el argumento del logaritmo de la expresión (2.80) para $\text{Re}\Sigma_s^{\text{top}}$. En cambio, para $\omega = -\Delta_s$, el factor multiplicativo $\omega + \Delta_s$ hace que $\text{Re}\Sigma_s \rightarrow 0$ cuando $\omega \rightarrow -\Delta_s$. Esta divergencia presente en la parte real de la autoenergía no ocurre para el caso *hollow* debido a que en la expresión (2.79) para $\text{Re}\Sigma_s^{\text{hollow}}$, el término en el que aparece el logaritmo natural posee el prefactor $\omega^2 - \Delta_s^2$, lo cual hace tender ese término a cero tanto en el límite de $\omega \rightarrow \Delta_s$, como en el de $\omega \rightarrow -\Delta_s$.

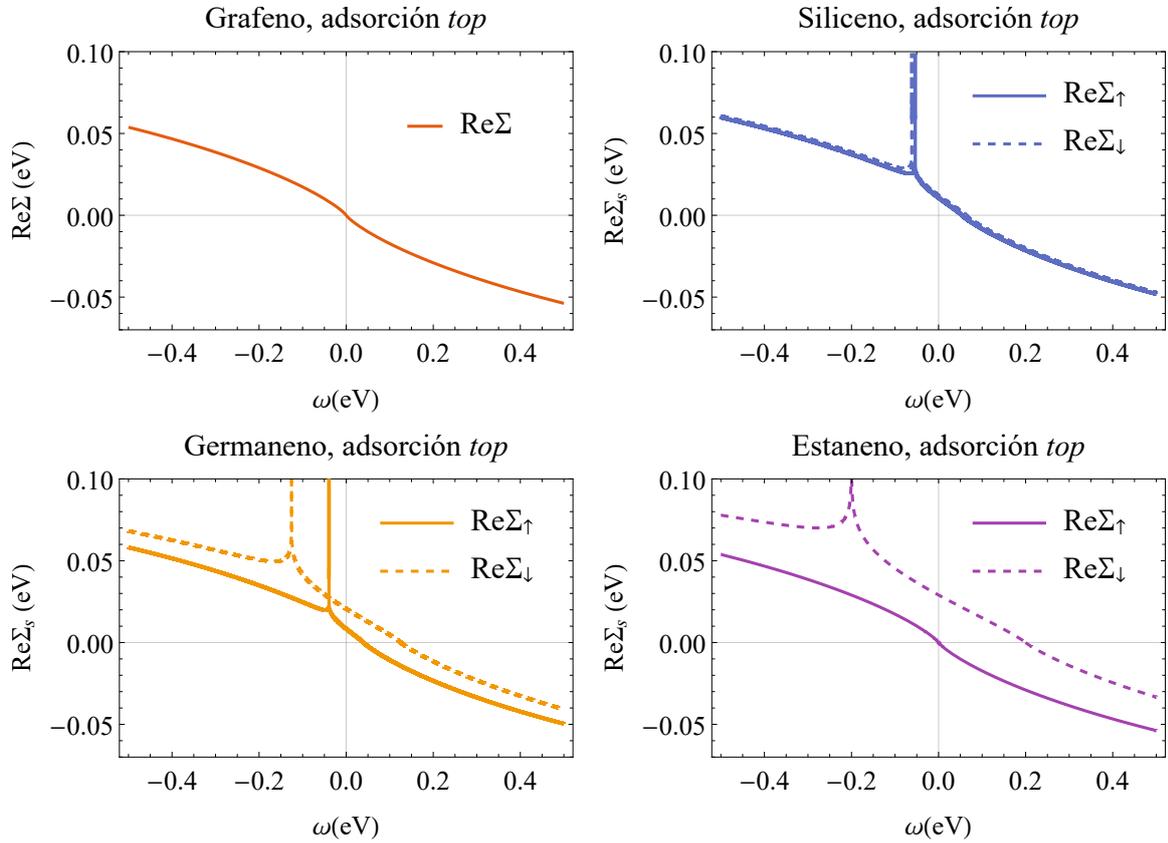


Figura 2.14: Comparación de la parte real de la autoenergía para el caso de adsorción en sitio *top* en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1$ eV, $D = 7$ eV y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para los X-enos se usó $eE_z = 0.25$ eV/Å.

Adicionalmente, en el panel inferior derecho de la figura 2.14, correspondiente a estaneno, se muestra una situación en la cual $elE_z = \lambda_{\text{SO}}$ con lo cual $\Delta_{\uparrow} = 0$, recuperándose la forma de $\text{Re} \Sigma_{\uparrow}^{\text{top}}$ observada para grafeno.

2.2.10. Aproximación de la parte imaginaria de la autoenergía

Por otro lado, si sustituímos $|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{hollow}}|^2$, dada por (2.77), en la parte imaginaria de la autoenergía (2.57) y aproximamos $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \iint \frac{A}{(2\pi)^2} k dk d\theta$, obtenemos

$$\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}} \approx -\pi \frac{V^2}{2N} \frac{\hbar^2 v_F^2}{t^2} \frac{A}{2\pi} \sum_{\alpha} \left\{ (1 + \eta^2) \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) k^3 dk \right. \\ \left. + (1 - \eta^2) \Delta_s \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) \frac{k^3}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} dk \right\}.$$

Para calcular estas integrales, en primer lugar se utiliza la propiedad de la composición de la función delta de Dirac $\delta(x)$ con una función continuamente diferenciable $g(x)$ que nos dice que $\delta(g(x)) = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|g'(x_i)|}$, donde x_i son todas las raíces reales que se suponen simples de g [98, pág. 79]; en nuestro caso

$$\delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) = \mathcal{H}(\alpha\omega) \frac{1}{\hbar v_F} \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \Delta_s^2}} \delta\left(k - \frac{\sqrt{\omega^2 - \Delta_s^2}}{\hbar v_F}\right),$$

donde se agrega $\mathcal{H}(\alpha\omega)$ debido a que $f(k) = \omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}$ sólo podrá tener una raíz real si $\omega > 0$ para la banda de conducción ($\alpha = +1$) o si $\omega < 0$ para la banda de valencia ($\alpha = -1$).

En segundo lugar, se tiene en cuenta la propiedad de muestreo de la función delta de Dirac, según la cual $\int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$ si $x_0 \in [a, b]$ [98, pág. 78]. En nuestro caso, teniendo en cuenta los extremos de integración, para que se cumpla que $\frac{\sqrt{\omega^2 - \Delta_s^2}}{\hbar v_F} \in [0, \frac{D}{\hbar v_F}]$ requerimos que $\Delta_s^2 < \omega^2 < \Delta_s^2 + D^2$ por lo que tenemos que multiplicar por $\mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2)$. El factor $\mathcal{H}(\Delta_s^2 + D^2 - \omega^2)$ se obvia debido a que ya estamos considerando una energía de corte D , por lo que $|w| < D$.

Teniendo en cuenta que $\mathcal{H}(\omega) + \mathcal{H}(-\omega) = 1$, los resultados de las integrales son

$$\sum_{\alpha} \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) k^3 dk = |\omega| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2}{\hbar^4 v_F^4} \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2) \\ \sum_{\alpha} \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) \frac{k^3}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} dk = \text{sgn}(\omega) \frac{\omega^2 - \Delta_s^2}{\hbar^4 v_F^4} \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2).$$

Así se puede observar que, para la parte imaginaria de la autoenergía se obtiene

$$\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}} \approx -\frac{\pi V^2}{t^2 D^2} (\omega^2 - \Delta_s^2) \left[(1 + \eta^2) |\omega| + (1 - \eta^2) \text{sgn}(\omega) \Delta_s \right] \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2). \quad (2.81)$$

En la Figura 2.15 se muestra cómo se modifica la forma de $\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}}$ al variar el cociente de hibridización entre subredes $|\eta|$. Por un lado, en el eje vertical se puede ver que los valores son muy pequeños, lo que necesariamente se va a traducir en un *broadening* muy pequeño de los picos de las densidades de estados polarizadas en espín (2.58).

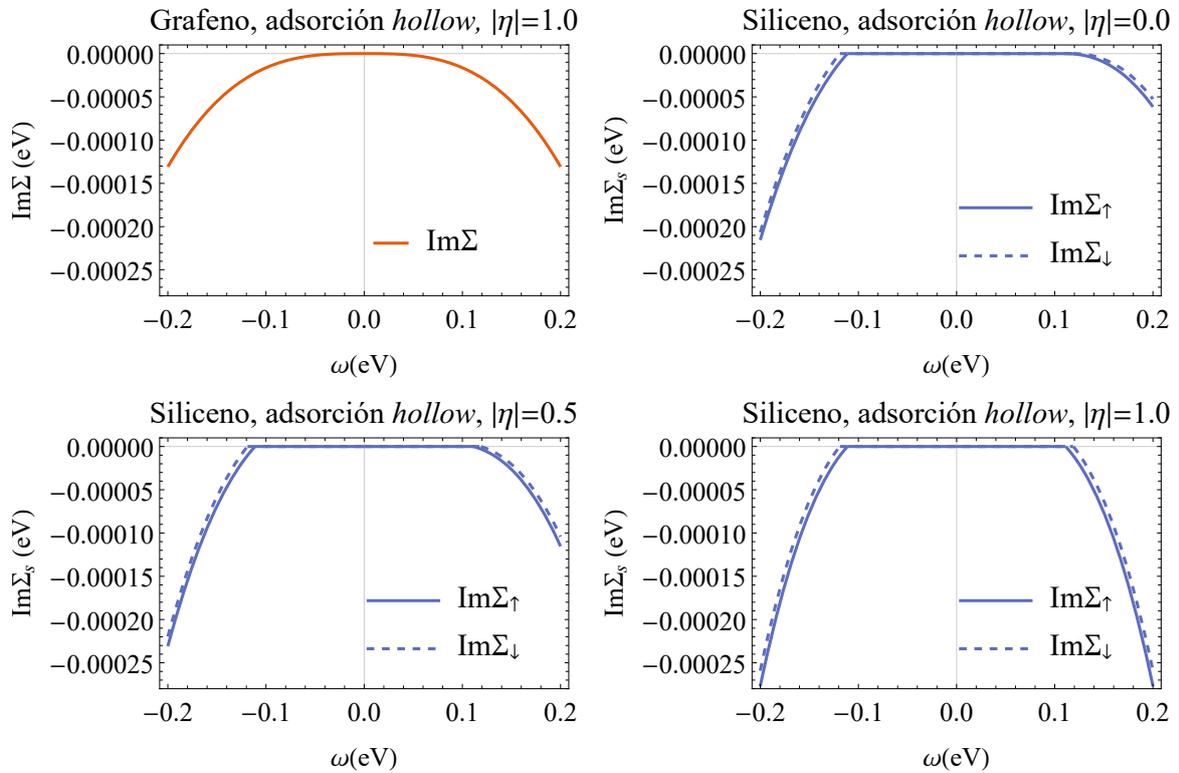


Figura 2.15: Comparación de la parte imaginaria de la autoenergía en el caso *hollow* para grafeno y siliceno, usando $V = 1$ eV, $D = 7$ eV, $eE_z = 0.5$ eV/Å y para t , λ_{SO} y l los valores de la Tabla 2.1, para distintos valores de cociente de hibridización entre las subredes $|\eta|$.

Por otro lado, se puede observar que $\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}}$ es una función par de ω cuando $|\eta| = 1$. Para otros valores de $|\eta|$, la parte imaginaria de la autoenergía para adsorción de una impureza en el sitio *hollow* posee una contribución par y otra impar, las cuales

se pueden desacoplar de la Ecuación (2.81), definiendo

$$a_s(\omega) = -\frac{\pi V^2}{t^2 D^2} |\omega| (\omega^2 - \Delta_s^2) \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2)$$

$$b_s(\omega) = -\frac{\pi V^2}{t^2 D^2} \text{sgn}(\omega) \Delta_s (\omega^2 - \Delta_s^2) \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2).$$

Las contribuciones $a_s(\omega)$ y $b_s(\omega)$ se pueden graficar (Fig. 2.16) y $\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}}$ puede ser expresada en función de estas

$$\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}} \approx \left[(1 + \eta^2) a_s(\omega) + (1 - \eta^2) b_s(\omega) \right]. \quad (2.82)$$

Resulta evidente que al aumentar el valor de $|\eta|$, la contribución del término impar pierde peso y $\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}}$ poseerá mayor simetría con respecto al eje vertical.

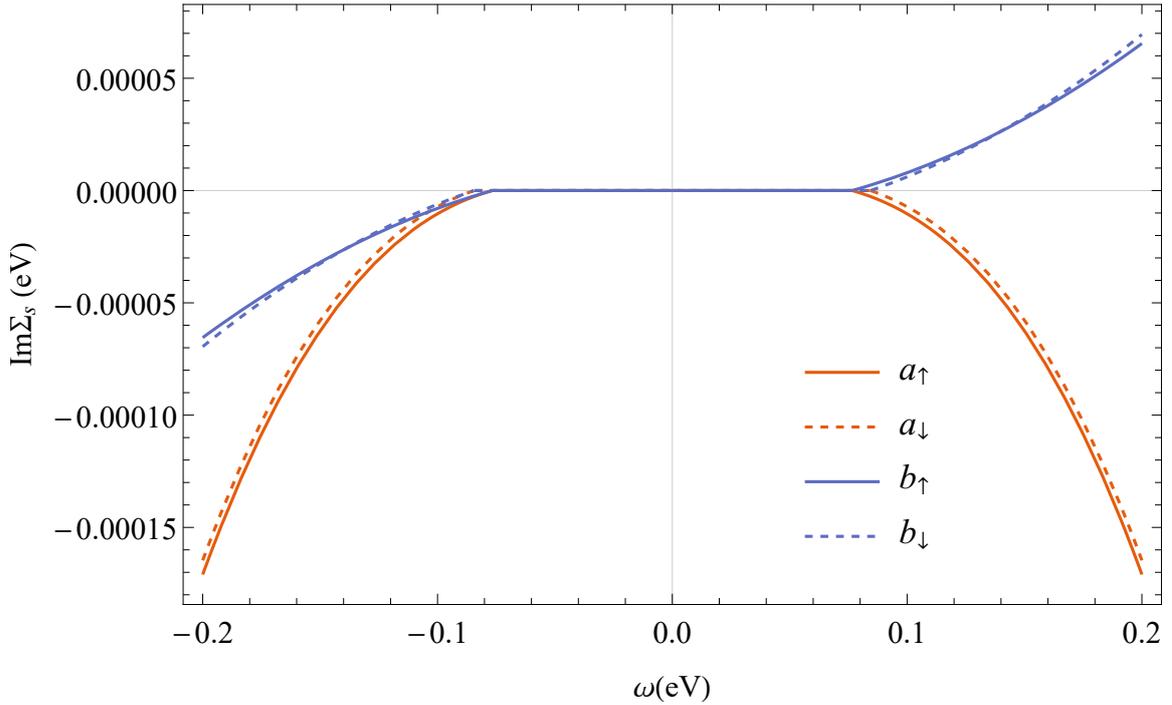


Figura 2.16: Contribuciones impar $a_s(\omega)$ y par $b_s(\omega)$ a la parte imaginaria de la autoenergía en el caso *hollow* para siliceno con $V = 1 \text{ eV}$, $D = 7 \text{ eV}$, $eE_z = 0.35 \text{ eV}/\text{\AA}$ y t , λ_{SO} y l según la Tabla 2.1.

Por otra parte, comparando las gráficas para $\text{Im} \Sigma_s$ de grafeno, siliceno, germaneno y estaneno (Figura 2.17), vemos que se observa una marcada diferencia en los valores alcanzados; mientras que en grafeno y siliceno son del orden de -10^{-4} eV , en germaneno

y estaneno son del orden de -10^{-3} eV, lo cual implica que se espera un *broadening* significativamente mayor de la densidad de estados para estos últimos.

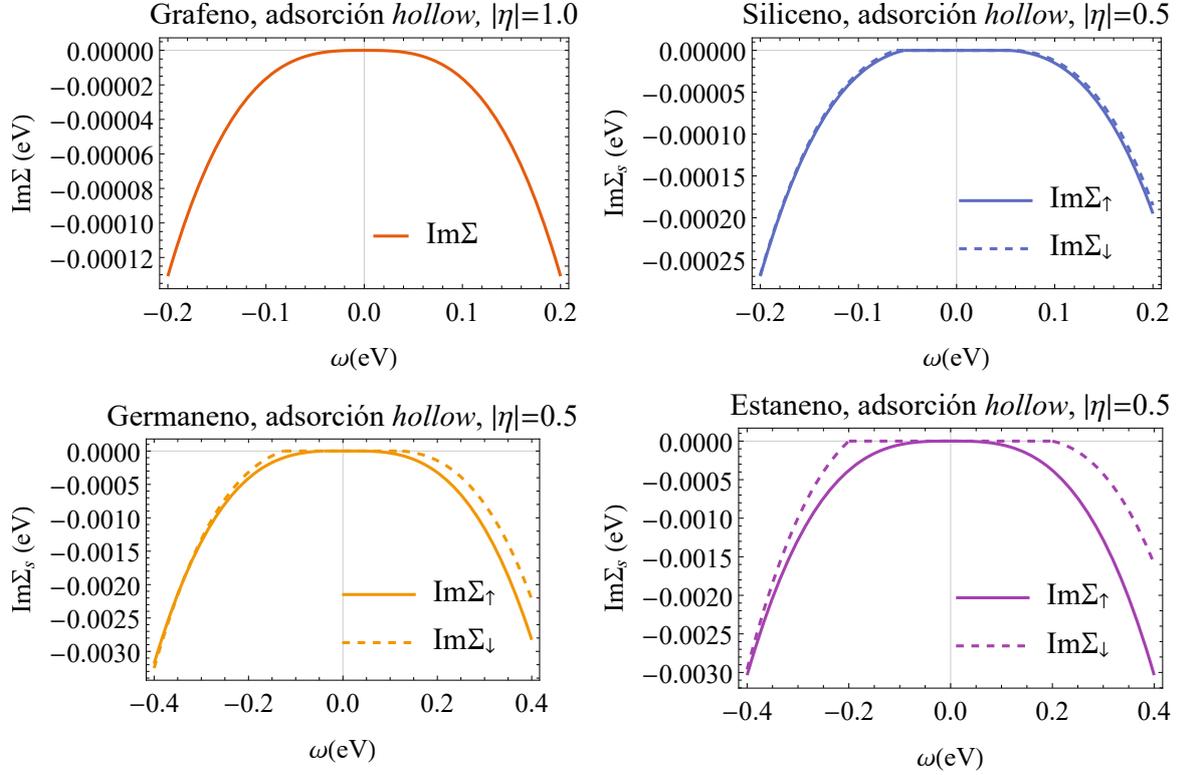


Figura 2.17: Comparación de la parte imaginaria de la autoenergía para la adsorción de una impureza en un sitio *hollow* en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1$ eV, $D = 7$ eV y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para grafeno se utilizó $|\eta| = 1$ y para el resto $|\eta| = 0.5$ y $eE_z = 0.25$ eV/Å.

Para el caso *top*, la sustitución de $|\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}}|^2$, dada por (2.78), en $\text{Im} \Sigma_s$ (2.57) arroja

$$\text{Im} \Sigma_s^{\text{top}} \approx -\pi \frac{V^2}{2N} \frac{A}{2\pi} \sum_{\alpha} \left\{ \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) k dk + \Delta_s \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) \frac{k}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} dk \right\}.$$

Computando las integrales

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) k dk &= \frac{|\omega|}{\hbar^2 v_F^2} \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2) \\ \sum_{\alpha} \int_0^{D/\hbar v_F} \delta(\omega - \alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}) \frac{k}{\alpha \epsilon_{\mathbf{k}s}} dk &= \text{sgn}(\omega) \frac{1}{\hbar^2 v_F^2} \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2), \end{aligned}$$

finalmente se llega a

$$\text{Im } \Sigma_s^{\text{top}} \approx -\frac{\pi V^2}{D^2} [|\omega| + \text{sgn}(\omega)\Delta_s] \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2). \quad (2.83)$$

Una comparación de $\text{Im } \Sigma_s^{\text{top}}$ para grafeno, siliceno, germaneno y estaneno es mostrada en la Figura 2.18. En ella se advierte que la función de Heaviside provoca que la parte imaginaria de la autoenergía se haga cero para $|\omega| < |\Delta_s|$ en los X-enos, lo que a su vez causará que la densidad de estados se haga infinitamente angosta en el intervalo $|\omega| < |\Delta_s|$ cuando $\omega_{0,s}$ pertenezca a dicho intervalo. Se observa que la presencia de Δ_s rompe la paridad de $\text{Im } \Sigma_s^{\text{top}}$; ruptura que se hace más pronunciada al aumentar la intensidad del campo eléctrico. Un detalle muy importante consiste en la discontinuidad que el campo eléctrico aplicado genera en $\text{Im } \Sigma_s^{\text{top}}$. Para el valor de campo eléctrico ilustrado en la Figura 2.18, $|\text{Im } \Sigma_{\uparrow}^{\text{top}}| < |\text{Im } \Sigma_{\downarrow}^{\text{top}}|$ para $\omega < \Delta_{\downarrow}$, mientras que $|\text{Im } \Sigma_{\uparrow}^{\text{top}}| \geq |\text{Im } \Sigma_{\downarrow}^{\text{top}}|$ para $\omega > \Delta_{\downarrow}$. Dependiendo de la energía de Fermi con la que se trabaje, esto podría provocar una transición de una fase magnética a otra no magnética.

Por otra parte, se puede observar que los valores alcanzados son del orden de -10^{-2} eV, significativamente más grandes que para el caso *hollow* (ver Figura 2.17), por lo que se espera que el ensanchamiento de la densidad de estados sea también mayor.

2.2.11. Resultados para la autoenergía

Las resultados para $\text{Re } \Sigma_s$ y $\text{Im } \Sigma_s$, tanto para adsorción en sitio *hollow* como para adsorción en sitio *top*, ecuaciones (2.79), (2.80), (2.81), (2.83), se agrupan en la Tabla 2.2, donde también se comparan con los encontrados para grafeno [87, 95]. Vemos que las expresiones de $\text{Re } \Sigma_s$ y $\text{Im } \Sigma_s$ encontradas para siliceno utilizando el Hamiltoniano (2.32) se reducen a aquellas correspondientes a grafeno al hacer $\Delta_s = \lambda_{\text{SO}}s - e l E_z = 0$, lo cual es consistente con el hecho de que para grafeno el efecto espín-órbita es despreciable ($\lambda_{\text{SO}} \sim 0$ meV) y el campo eléctrico no puede introducir una diferencia de potencial entre las subredes debido a que el grafeno no posee *buckling* ($l = 0$).

Es de destacar que cuando una impureza se adsorbe en un sitio *hollow*, la parte imaginaria de la autoenergía depende de la integral de solapamiento t , no siendo éste el caso para el sitio *top*. Además, $\text{Im } \Sigma_s^{\text{hollow}}$ posee contribuciones hasta de grado tres en ω , mientras que para $\text{Im } \Sigma_s^{\text{top}}$ las contribuciones en ω son sólo hasta de grado uno.

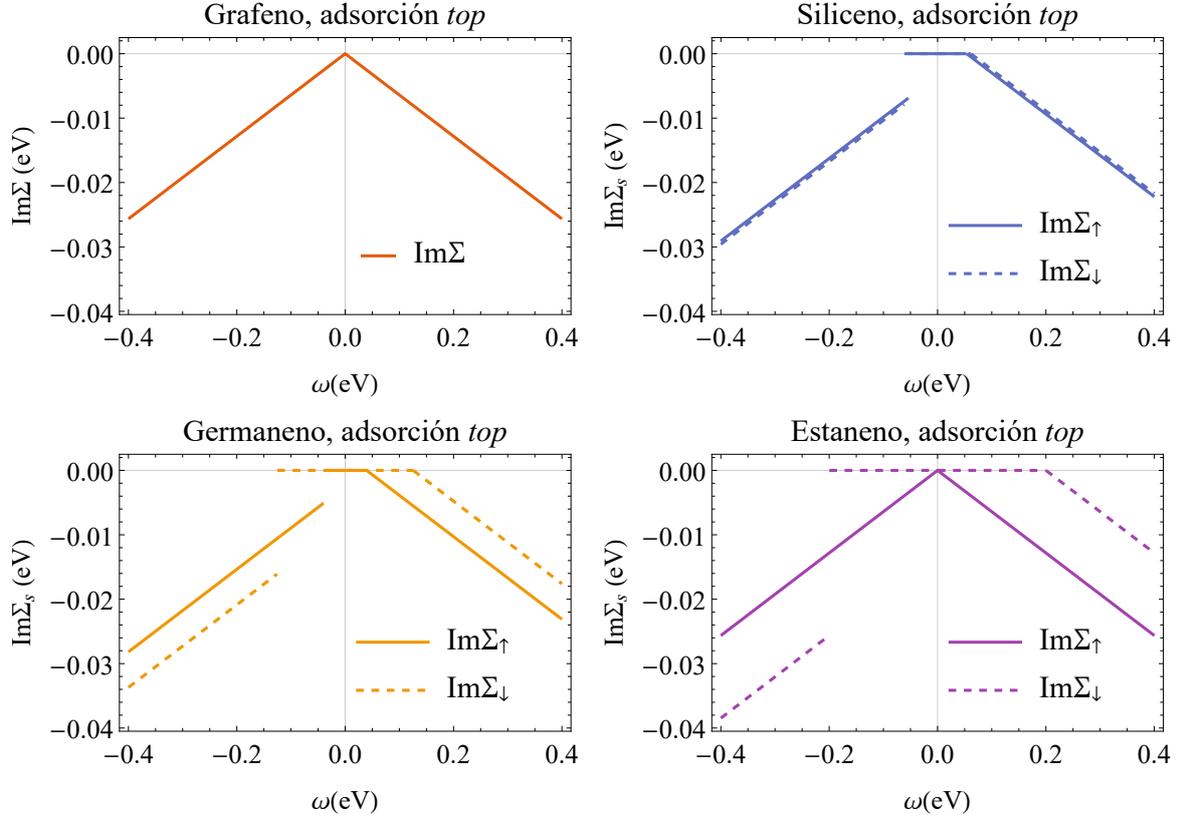


Figura 2.18: Comparación de la parte imaginaria de la autoenergía para el caso de adsorción en sitio *top* en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se usó $V = 1$ eV, $D = 7$ eV y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Además, para los X-enos se usó $eE_z = 0.25$ eV/Å.

2.2.12. Cálculo autoconsistente para determinar magnetización

Para determinar las condiciones bajo las cuales se produce formación de momentos magnéticos locales, se buscó calcular los valores medios de los números de ocupación electrónica para los dos estados de espín en el sitio de la impureza. Cuando estos dos valores son distintos, es decir $\langle n_\uparrow \rangle \neq \langle n_\downarrow \rangle$, se puede decir que hay magnetización.

Con este fin, el sistema de ecuaciones acopladas autoconsistente

$$\begin{cases} \langle n_\uparrow \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{\mu} \frac{\text{Im} \Sigma_\uparrow}{[\omega - (\epsilon_0 + (1+r)elE_z + U \langle n_\downarrow \rangle) - \text{Re} \Sigma_\uparrow]^2 + \text{Im}^2 \Sigma_\uparrow} d\omega \\ \langle n_\downarrow \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-D}^{\mu} \frac{\text{Im} \Sigma_\downarrow}{[\omega - (\epsilon_0 + (1+r)elE_z + U \langle n_\uparrow \rangle) - \text{Re} \Sigma_\downarrow]^2 + \text{Im}^2 \Sigma_\downarrow} d\omega, \end{cases} \quad (2.84)$$

Siliceno, Germaneno y Estaneno

$$\text{Re } \Sigma_s^{\text{hollow}} \approx -\frac{V^2}{t^2 D^2} \left[(1 + \eta^2) \omega + (1 - \eta^2) \Delta_s \right] \left[D^2 + (\omega^2 - \Delta_s^2) \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right| \right]$$

$$\text{Im } \Sigma_s^{\text{hollow}} \approx -\frac{\pi V^2}{t^2 D^2} (\omega^2 - \Delta_s^2) \left[(1 + \eta^2) |\omega| + (1 - \eta^2) \text{sgn}(\omega) \Delta_s \right] \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2)$$

$$\text{Re } \Sigma_s^{\text{top}} \approx -\frac{V^2}{D^2} (\omega + \Delta_s) \ln \left| \frac{\omega^2 - \Delta_s^2 - D^2}{\omega^2 - \Delta_s^2} \right|$$

$$\text{Im } \Sigma_s^{\text{top}} \approx -\frac{\pi V^2}{D^2} [|\omega| + \text{sgn}(\omega) \Delta_s] \mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2)$$

Grafeno

$$\text{Re } \Sigma^{\text{hollow}} \approx -\frac{V^2}{t^2 D^2} (1 + \eta^2) \omega \left[D^2 + \omega^2 \ln \left| \frac{\omega^2 - D^2}{\omega^2} \right| \right]$$

$$\text{Im } \Sigma^{\text{hollow}} \approx -\frac{\pi V^2}{t^2 D^2} \omega^2 (1 + \eta^2) |\omega|$$

$$\text{Re } \Sigma^{\text{top}} \approx -\frac{V^2}{D^2} \omega \ln \left| \frac{\omega^2 - D^2}{\omega^2} \right|$$

$$\text{Im } \Sigma^{\text{top}} \approx -\frac{\pi V^2}{D^2} |\omega|$$

Tabla 2.2: Comparación de la parte imaginaria y la parte real de la autoenergía en la aproximación de onda larga para siliceno y grafeno con un adátomo adsorbido en un sitio *hollow* y en un sitio *top*. Los resultados para grafeno coinciden con los encontrados en [87, 95].

se resolvió numéricamente utilizando el software Mathematica [104], a través de un método de punto fijo [105, pág. 141], teniendo en cuenta las expresiones de la Tabla 2.2.

Se plantearon números de ocupación iniciales $\langle n_\uparrow \rangle(0)$ y $\langle n_\downarrow \rangle(0)$ que actuaron como *seeds* (semillas) en el ciclo iterativo mostrado en 2.4, utilizándose $\langle n_\uparrow \rangle(0) \neq \langle n_\downarrow \rangle(0)$. Se realizó de esta manera para evitar arribar a soluciones no magnéticas que no fueran físicamente correctas, debido a que no minimizan la energía del sistema. Para mayor detalle sobre este último punto se recomienda consultar el trabajo de Anderson de 1961 [83]. Se estableció como criterio de convergencia que la diferencia entre los números de ocupaciones del paso $(i + 1)$ -ésimo y el i -ésimo cumplieran la condición $|\langle n_s(i + 1) \rangle - \langle n_s(i) \rangle| < 10^{-4}$.

2.3. Resultados

2.3.1. Análisis de la obtención de un momento magnético local

Habiendo ya obtenido las aproximaciones analíticas para la autoenergía (Tabla 2.2) y sabiendo cómo obtener numéricamente los números de ocupación de manera iterativa a partir del sistema de ecuaciones (2.84), se está en condiciones de analizar el origen de la formación de un momento magnético local.

Comenzamos analizando dos casos de adsorción de una impureza en el sitio *top* de una monocapa de grafeno, uno de los cuales resulta en magnetización y el otro no. Se eligió una energía en el sitio de la impureza $\epsilon_0 = 0.2$ eV, un parámetro de Hubbard $U = 0.1$ eV, una intensidad de hibridización $V = 0.5$ eV y una altura de adsorción que resulta en un cociente $r = 0.1$ (ver Ecuación (2.19)). Para cada uno de los casos se eligió una energía de Fermi medida respecto del punto de Dirac con valores de $\mu = 0.25$ eV y $\mu = 0.30$ eV, respectivamente.

Es importante destacar que la variación de la energía de Fermi resulta en una modificación en el corrimiento con respecto al nivel ϵ_0 de los picos de las densidades de estados en la impureza polarizadas en espín, debido a que la posición de dichos picos viene dada por el valor de $\omega_{0,s}$ que resulta de resolver la Ecuación (2.67).

La energía de Fermi μ aparece en la Ecuación (2.67) a través del número de ocupación $\langle n_{-s} \rangle$, debido a que para calcularlo se debe integrar hasta μ . En particular, tal como se muestra en la Figura 2.19, para el caso magnético y no magnético considerados obtenemos: (i) $\langle n_{\uparrow} \rangle \approx 0.958$, $\langle n_{\downarrow} \rangle \approx 0.034$, $\omega_{0,\uparrow} \approx 0.196$ eV y $\omega_{0,\downarrow} \approx 0.286$ eV; y (ii) $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle \approx 0.901$ y $\omega_{0,\uparrow} = \omega_{0,\downarrow} \approx 0.281$ eV, respectivamente.

Las densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para los ejemplos considerados se grafican en la Figura 2.20. En el panel izquierdo se ve que el nivel de Fermi $\mu = 0.25$ eV se sitúa entre los picos de las densidades de estados, fenómeno que claramente resulta en magnetización. Por otro lado, en el panel derecho, se observa un solapamiento completo de ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} , lo que implicará que $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle$, imposibilitando el magnetismo.

Además, utilizando las expresiones para la autoenergía y conociendo los números de ocupación, también se puede conocer tanto el factor de renormalización de la densidad de estados $Z_{0,s}$ —Ecuación (2.68)—, como el tiempo de vida de cuasipartícula τ_s —Ecuación (2.71)—, tal como se señala en la Figura 2.21. Recordemos que $Z_{0,s}$ se obtiene a través del residuo de cuasipartícula, el cual a su vez depende de la parte real de la autoenergía. Como en grafeno, $\Delta_s = 0$, entonces $\text{Re } \Sigma_{\uparrow}(\omega) = \text{Re } \Sigma_{\downarrow}(\omega) = \text{Re } \Sigma(\omega)$. Consecuentemente, también $Z_{\uparrow}^{-1}(\omega) = Z_{\downarrow}^{-1}(\omega) = Z^{-1}(\omega)$, como se muestra en la Figura

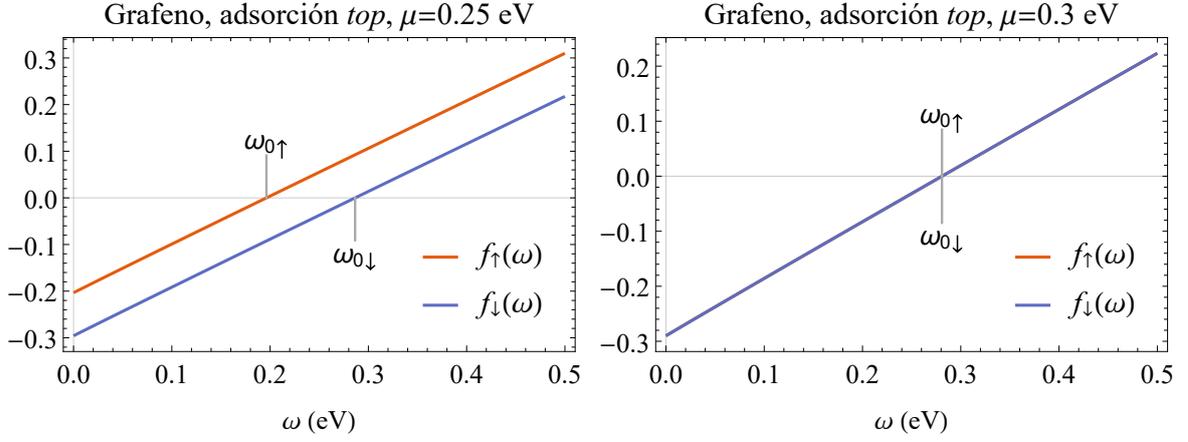


Figura 2.19: Raíces de $f_s(\omega)$ dada por (2.67) que determinan las posiciones de los picos de $\rho_s(\omega)$ para un caso magnético y uno no magnético de adsorción de una impureza en un sitio *top* de grafeno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV y $r = 0.1$. Izq.: Caso magnético: $\mu = 0.25$ eV, $\omega_{0,\uparrow} \approx 0.196$ eV y $\omega_{0,\downarrow} \approx 0.286$ eV. Der.: Caso no magnético: $\mu = 0.30$ eV y $\omega_{0,\uparrow} = \omega_{0,\downarrow} \approx 0.281$ eV.

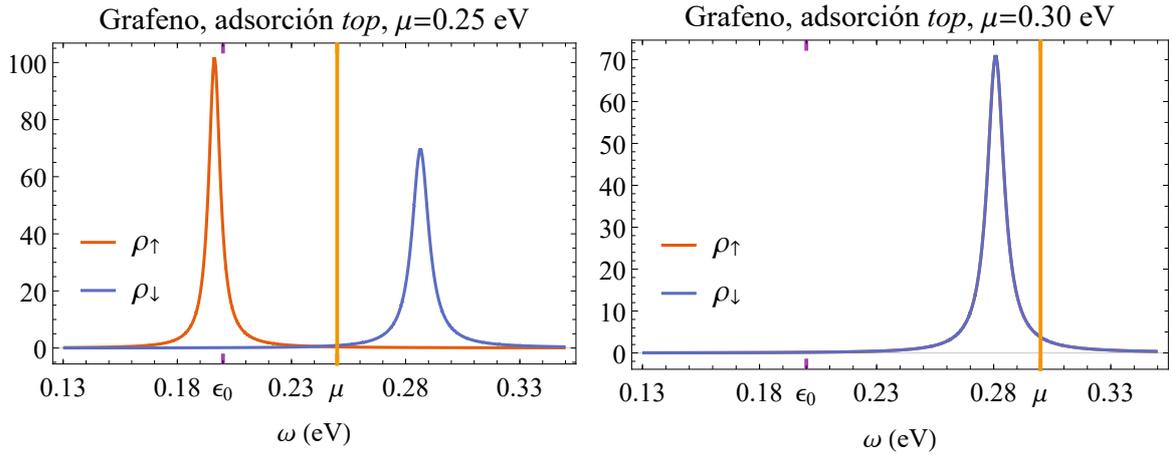


Figura 2.20: Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para un caso magnético (izquierda) y otro no magnético (derecha) de adsorción de una impureza en un sitio *top* de grafeno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV y $r = 0.1$. Izq.: $\mu = 0.25$ eV. Der.: $\mu = 0.30$ eV. La línea continua vertical marca el nivel de Fermi μ hasta el cual se deben computar las integrales para obtener $\langle n_\uparrow \rangle$ y $\langle n_\downarrow \rangle$. En el panel derecho hay un solapamiento de ρ_\uparrow y ρ_\downarrow .

2.21. Para el caso considerado de adsorción en un sitio *top* de una impureza en grafeno, se obtuvieron tiempos de vida de $\sim 10^{-13}$ s, consistentes con los resultados reportados en la literatura [106, 107].

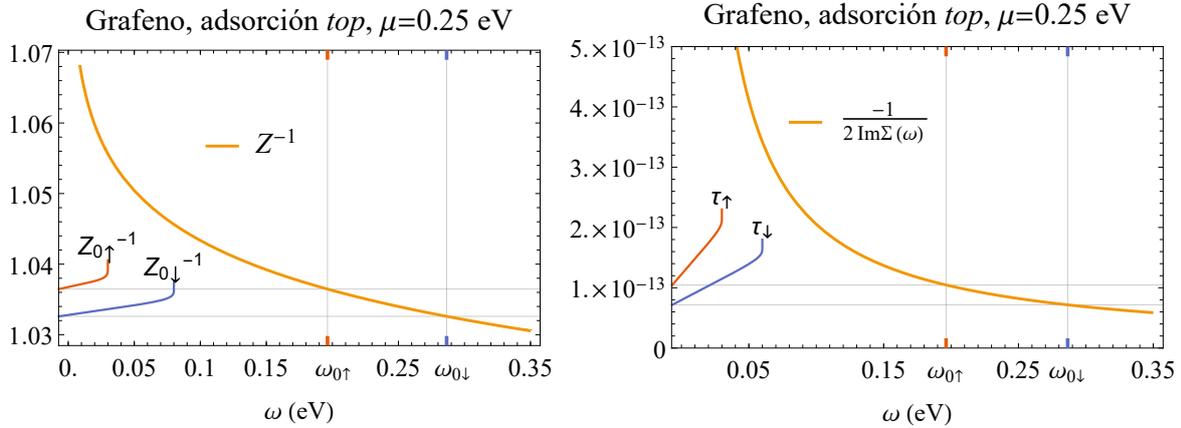


Figura 2.21: En el panel izquierdo, se grafica el residuo de cuasipartícula $Z^{-1}(\omega)$ y se muestran las inversas de los factores de renormalización de la densidad de estados, a saber, $Z_{0,\uparrow} \approx 0.965$ eV y $Z_{0,\downarrow} \approx 0.968$ eV. En el panel derecho, se observan los tiempos de vida de cuasipartícula $\tau_{\uparrow} \approx 1.04 \times 10^{-13}$ s y $\tau_{\downarrow} \approx 0.72 \times 10^{-13}$ s. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV, $r = 0.1$ y $\mu = 0.25$ eV.

Resulta interesante comparar la forma de las densidades de estados típicas para adsorción entre los sitios *top* y *hollow*. Se puede observar que las densidades presentadas en la Figura 2.22 poseen un ancho mucho menor a aquellas vistas anteriormente en la Figura 2.20 para un caso *top*. Esto tiene su origen en los diferentes órdenes de magnitud de los valores que alcanza $\text{Im} \Sigma_s$ para cada uno de los sitios de adsorción (ver Figuras 2.18 y 2.17). También se puede encontrar el factor de renormalización de la densidad de estados $Z_{0,s}$ y el tiempo de vida τ_s , que se muestran en la Figura 2.23 para adsorción *hollow*. Los valores de tiempo de vida encontrados para este caso particular son $\sim 10^{-12}$ s, *i.e.* de un orden de magnitud mayores que aquellos que se hallaron para adsorción *top* en grafeno, Figura 2.21. Nuevamente este fenómeno se atribuye a la discrepancia entre las partes imaginarias de la autoenergía en ambos casos de adsorción.

2.3.2. Efectos de la interacción espín-órbita y del campo eléctrico perpendicular sobre la magnetización

Resulta interesante conocer cuáles son las consecuencias de la inclusión del efecto espín-órbita y de un campo eléctrico perpendicular a la capa de X-eno. En el panel superior izquierdo de la Figura 2.24, se muestran las gráficas de $\rho_s(\omega)$ para adsorción en un sitio *top* de grafeno, siliceno, germaneno y estaneno cuando la cantidad de portadores de carga en el material es tal que $\mu = -0.075$ eV y la intensidad de la

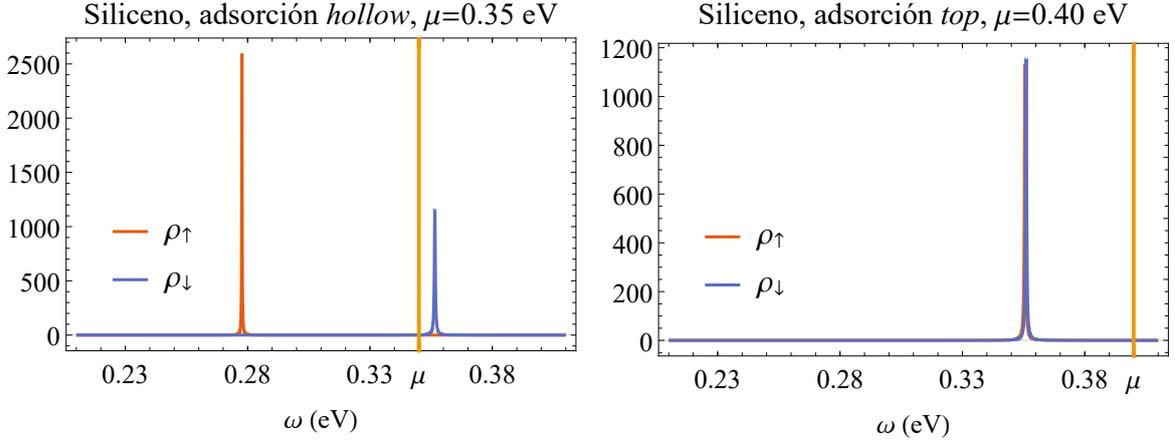


Figura 2.22: Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para un caso magnético (izquierda) y otro no magnético (derecha) de adsorción de una impureza en un sitio *hollow* de siliceno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV, $r = 0.1$ y $|\eta| = 0.5$. También se fijó $eEz \approx 0.395$ eV/Å y para t , λ_{SO} y l se utilizaron los valores de la Tabla 2.1. Izq.: $\mu = 0.35$ eV. Der.: $\mu = 0.40$ eV. La línea continua vertical marca el nivel de Fermi μ hasta el cual se deben computar las integrales para obtener $\langle n_\uparrow \rangle$ y $\langle n_\downarrow \rangle$. En el panel derecho hay un solapamiento de ρ_\uparrow y ρ_\downarrow .

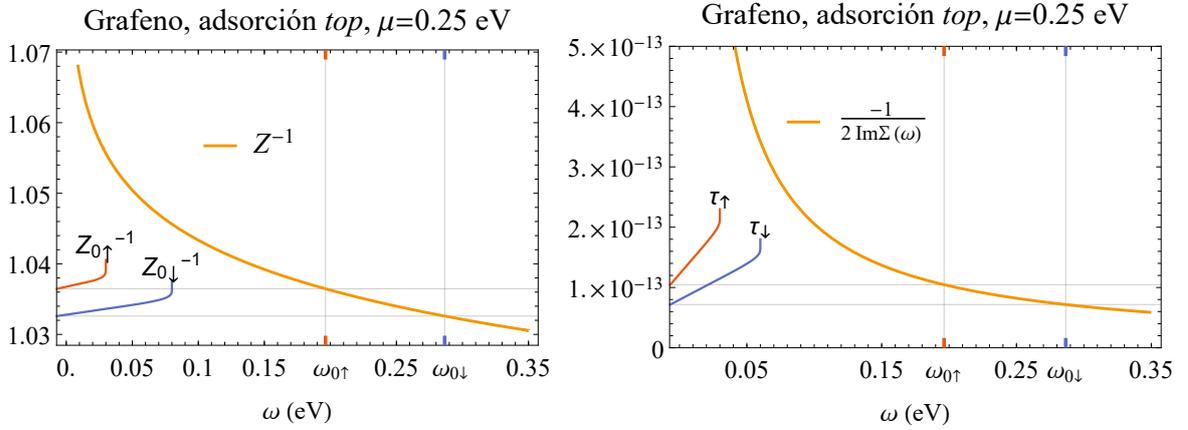


Figura 2.23: En el panel izquierdo, se grafica el residuo de cuasipartícula $Z^{-1}(\omega)$ y se muestran las inversas de los factores de renormalización de la densidad de estados, a saber, $Z_{0,\uparrow} \approx 0.909$ eV y $Z_{0,\downarrow} \approx 0.906$ eV. En el panel derecho, se observa el tiempo de vida de cuasipartícula $\tau_\uparrow \approx 2.68 \times 10^{-12}$ s y $\tau_\downarrow \approx 1.19 \times 10^{-12}$ s. En ambos casos se consideró un caso particular de adsorción de una impureza en el sitio *hollow* de siliceno. Se utilizó $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $U = 0.1$ eV, $V = 0.5$ eV, $r = 0.1$, $\mu = 0.35$ eV, $|\eta| = 0.5$ y $eEz \approx 0.395$ eV/Å.

hibridización es lo suficientemente grande $V = 2.0$ eV como para que la diferencia de ocupación de espines sea muy chica $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle \approx 0.047$. Se consideró que el

nivel de la impureza se encontraba debajo del punto de Dirac $\epsilon_0 = -0.2$ eV, que la correlación electrónica era $U = 0.1$ eV y que $r = 0.1$. Al cambiar de material, se produce un aumento en el parámetro de espín-órbita, lo que incrementa el valor de la magnetización calculada, a saber, ≈ 0.249 , ≈ 0.476 y ≈ 0.558 , para siliceno, germaneno y estaneno, respectivamente. Esto indicaría que una mayor interacción espín-órbita produciría un efecto protector de la magnetización frente al aumento de la hibridización V con las subredes. El abrupto descenso a cero del ensanchamiento de $\rho_s(\omega)$ —Ecuación (2.58)—, que se ve muy claramente en germaneno y estaneno a partir de $\omega = -\lambda_{\text{SO}}$, se debe a la función de Heaviside presente en $\text{Im} \Sigma_s^{\text{top}}(\omega)$, Ecuación (2.83).

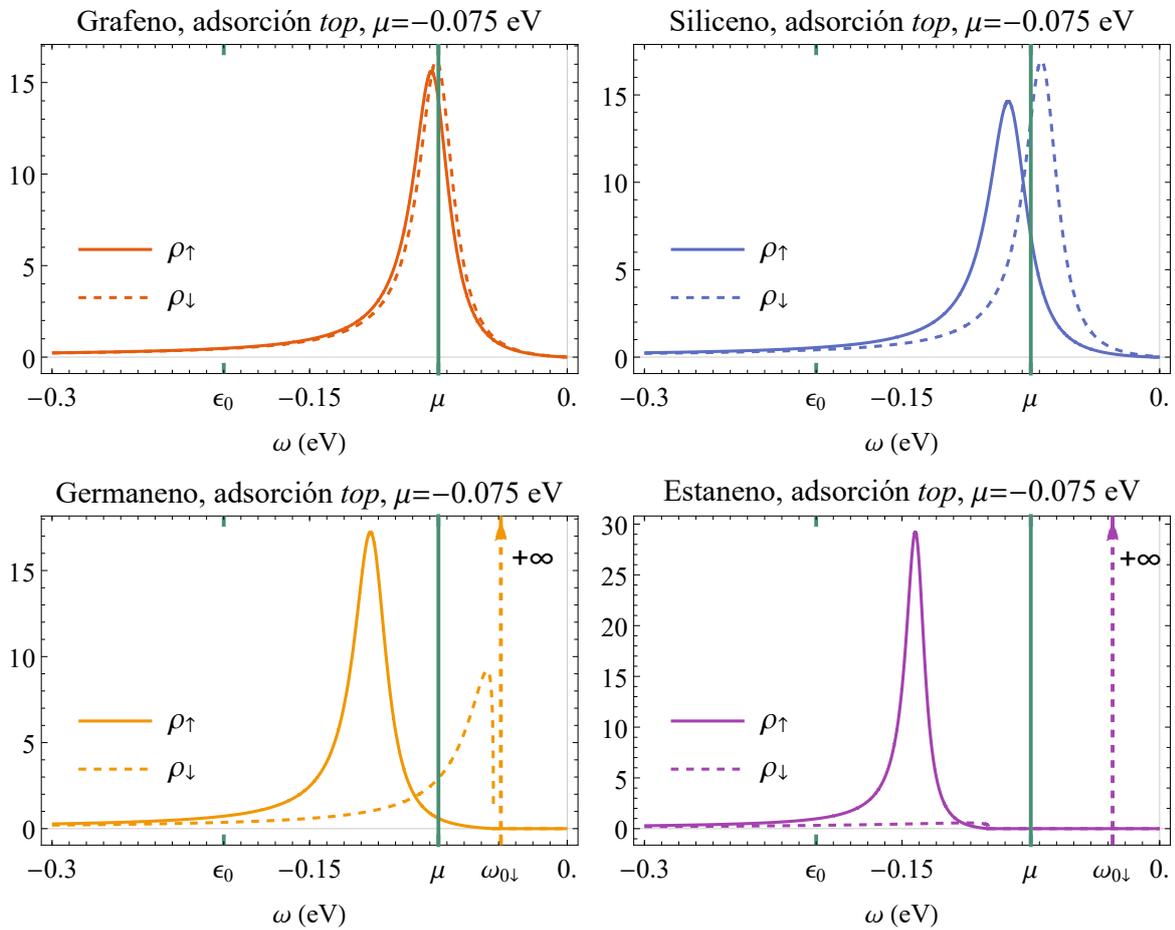


Figura 2.24: Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para adsorción de una impureza en un sitio *top* de grafeno, siliceno, germaneno y estaneno. Se utilizó $\epsilon_0 = -0.2$ eV, $\mu = -0.075$ eV (línea continua verde vertical), $U = 0.1$ eV, $V = 2.0$ eV y $r = 0.1$. A medida que aumenta λ_{SO} se observa un aumento en la diferencia $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$, a saber ≈ 0.047 , ≈ 0.249 , ≈ 0.476 y ≈ 0.558 .

Por otra parte, la adición de un campo eléctrico perpendicular desplazará el nivel de energía de la impureza a $\epsilon = \epsilon_0 + (1 + r)eEz$, que serán las abscisas de los picos de las densidades de estados en el nivel de la impureza sin perturbar. La variación de la intensidad de un campo eléctrico normal a la monocapa permite modificar la intensidad de la magnetización, e inclusive pasar de una fase magnética a una no magnética y viceversa, como se observa en la Figura 2.25. El cálculo de dicha imagen se realizó modificando eEz de valores negativos a valores positivos, mostrándose los casos representativos correspondientes a $eEz \approx -0.198 \text{ eV/\AA}$, $eEz = 0.0 \text{ eV/\AA}$, $eEz \approx 0.198 \text{ eV/\AA}$ y $eEz \approx 0.395 \text{ eV/\AA}$; para los cuales los valores encontrados de $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$ fueron ≈ 0.000 , ≈ 0.177 , ≈ 0.645 y ≈ 0.005 , respectivamente.

2.3.3. Regiones magnéticas en función de la hibridización con las subredes y la energía de Fermi

Se buscó caracterizar el efecto de modificar el nivel de Fermi μ en la formación de momentos magnéticos locales en los dos sitios de adsorción estudiados. Dicho nivel de Fermi puede ser manipulado a través de la aplicación de un voltaje de compuerta V_g de manera perpendicular a la monocapa del material [1]. Un ejemplo que ilustra lo que ocurre al variar μ se muestra en la Figura 2.26 para adsorción *top*, $U = 0.1 \text{ eV}$, $V = 1.0 \text{ eV}$ y $r = 0.1$. En un principio, los números de ocupación crecen en la misma medida hasta que $\mu \approx 0.175 \text{ eV}$, valor a partir del cual la ocupación de espín *up* aumenta mientras que aquella correspondiente a espín *down* disminuye. Al alcanzar el nivel de Fermi un valor de $\mu \approx 0.195 \text{ eV}$ la población de espín *down* vuelve a crecer. Un poco más adelante, para $\mu \approx 0.235 \text{ eV}$, la ocupación *up* disminuye. Finalmente, cuando $\mu \approx 0.255 \text{ eV}$, ambas poblaciones de espines vuelven a igualarse y a aumentar en sintonía. Es por ello que, en este caso, se espera magnetización para valores en el rango 0.175 eV a 0.255 eV .

En cambio, cuando consideramos adsorción en un sitio *hollow*, la gráfica de número de ocupación en función de la variación de la energía de Fermi es distinta, como se muestra en la Figura 2.27 para grafeno. En esta situación los números de ocupación para ambos espines presentan cambios mucho más abruptos, provocando un pasaje mucho más marcado de una fase no magnética a una magnética, o viceversa. Esta característica de la adsorción en sitio *hollow* tiene su origen en el menor ensanchamiento de sus densidades de estados típicas (ver Figura 2.22 para siliceno), lo cual provoca que ante la variación de un parámetro como la energía de Fermi que produce un

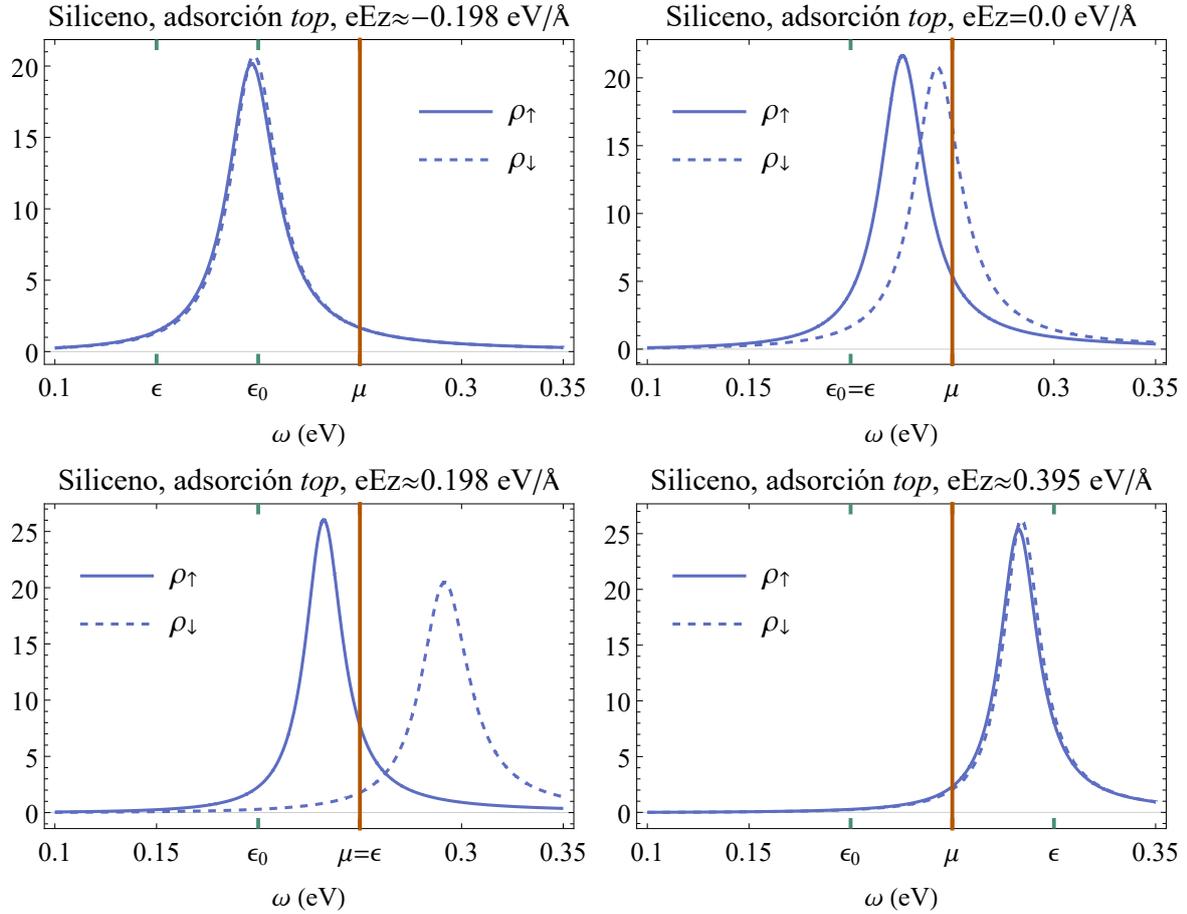


Figura 2.25: Densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza para adsorción de una impureza en un sitio *top* de siliceno para diferentes valores de campo eléctrico perpendicular aplicado, con $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$ y $\epsilon = \epsilon_0 + (1 + r)elE_z$. La línea continua roja vertical denota el nivel de Fermi $\mu = 0.25 \text{ eV}$. Además, se utilizó $U = 0.1 \text{ eV}$, $V = 1.0 \text{ eV}$ y $r = 0.1$. Se evidencia que variando la intensidad de eE_z se puede pasar de una fase no magnética a una magnética y viceversa. Los valores obtenidos de $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ son ≈ 0.000 , ≈ 0.177 , ≈ 0.645 y ≈ 0.005 .

desplazamiento de los picos angostos, necesariamente se obtenga una magnetización o desmagnetización muy marcada.

Se buscó graficar las regiones magnéticas para cada uno de los sitios de adsorción considerados (*hollow* y *top*), así como también para los diferentes materiales considerados (con sus respectivos parámetros t , l y λ_{SO}), diferentes intensidades de campo eléctrico externo aplicado eE_z y para valores del nivel de la impureza ϵ_0 por encima y por debajo del punto de Dirac en el caso de grafeno, y de la mitad del *bandgap* en el caso de los X-enos. En el eje x se varió la intensidad de la hibridización V , mientras en el eje y se hizo lo mismo con la energía de Fermi μ .

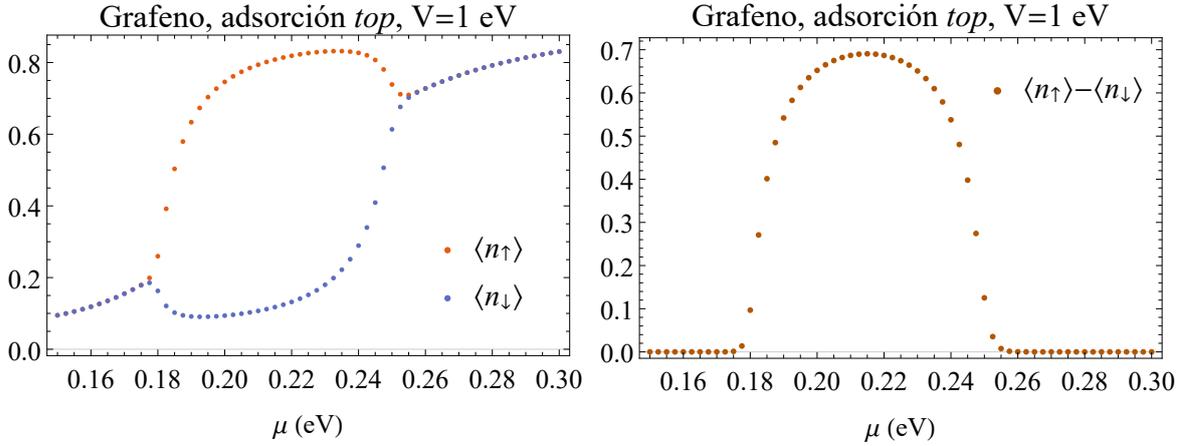


Figura 2.26: Evolución de los números de ocupación de cada espín en el nivel de la impureza (izq.) y diferencia entre ellos (der.), al variar la energía de Fermi μ para adsorción de una impureza con $\epsilon_0 = 0.2$ eV, en un sitio *top* de grafeno. Se utilizó $U = 0.1$ eV y $V = 1.0$ eV.

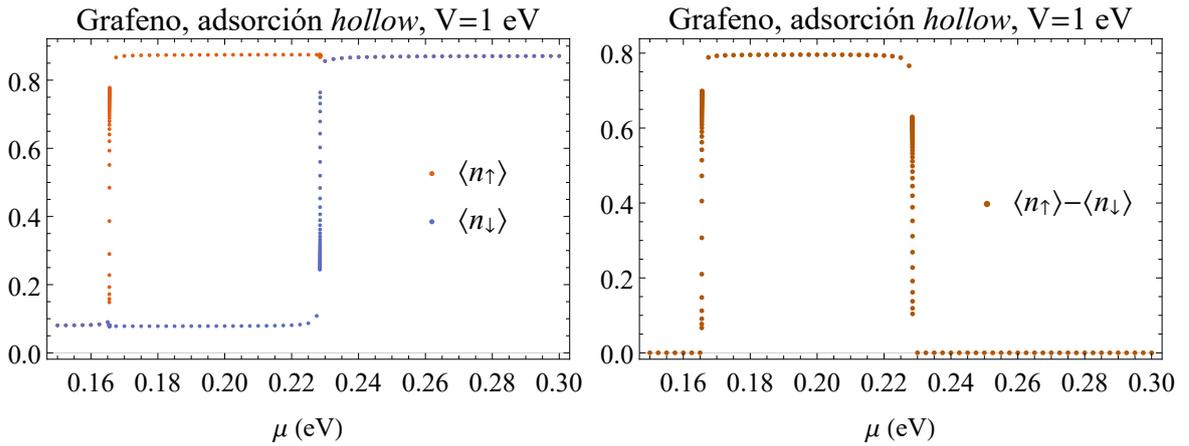


Figura 2.27: Evolución de los números de ocupación de cada espín en el nivel de la impureza (izq.) y diferencia entre ellos (der.), al variar la energía de Fermi μ para adsorción de una impureza con $\epsilon_0 = 0.2$ eV, en un sitio *hollow* de grafeno. Se utilizó $U = 0.1$ eV y $V = 1.0$ eV. Se muestra una mayor densidad de puntos cerca de los niveles de Fermi correspondientes a los saltos en la magnetización.

Con este fin, se definieron las variables

$$x = \frac{\pi V^2}{UD} \quad (2.85)$$

$$y = \frac{\mu - \epsilon_0 - (1+r)eE_z}{U}, \quad (2.86)$$

de manera muy similar a los trabajos de Anderson [83] y Uchoa *et al.* ya citados [87]. La única diferencia radica en la adición del término $-(1+r)elE_z/U$ a la definición de la variable y , debido al corrimiento de la energía de un electrón en la impureza introducido por el campo eléctrico. Al haberse agregado un término independiente de μ , dicho cambio no afecta a la escala en el eje y , constituyéndose en un mero desplazamiento vertical.

En particular, para $\mu = \epsilon_0 + (1+r)elE_z$, es decir cuando la energía de Fermi es del valor de la de un solo electrón en la impureza sin hibridizar, el valor de la ordenada es $y = 0$. Asimismo, para $\mu = \epsilon_0 + (1+r)elE_z + U$, nos encontramos en la condición de que la energía de Fermi iguala la energía del segundo electrón que pobla la impureza sin hibridizar, siendo $y = 1$. Recordemos que para un metal es sólo entre estos valores donde se puede encontrar formación de momentos magnéticos locales (consulte la Sección 1.5).

Trabajos anteriores [108, 87] usaron la condición de Debye para elegir el *cutoff* de momento k_c de manera que se conservase el número total de estados en la zona de Brillouin. Teniendo en cuenta el bandgap inducido por el acoplamiento espín-órbita y el campo eléctrico externo, obtendríamos $\pi(k_c^2 - \Delta_s^2) = \frac{(2\pi)^2}{A_u}$, donde $A_u = \frac{3\sqrt{3}a^2}{2}$ es el área de la celda unidad hexagonal en el espacio real. En este trabajo, utilizamos un mismo valor de D en todos los casos, argumentando que los picos de las densidades de estados polarizadas en espín localizadas en la impureza $\rho_s(\omega)$ siempre se encuentran relativamente cerca de los valores utilizados para la energía de un electrón en el nivel de la impureza ϵ_0 ; por lo que ρ_s decae a valores prácticamente nulos al alejarnos una distancia del orden de 1 eV de estos valores. Es por ello que la elección particular de D no modifica los resultados obtenidos.

Por esta razón, para los cálculos se utilizaron valores típicos de energía de corte $D = 7$ eV para todos los materiales analizados. Se eligió este valor para facilitar la comparación con gráficas publicadas anteriormente por Uchoa *et al.* para grafeno [87], las cuales se reproducen en la Figura 2.28, ya que en ellas se utiliza la variable x definida en la Ecuación (2.85), lo que implica que modificar el valor de D modifica el aspecto de las gráficas obtenidas, dificultando la comparación.

Para adsorción en sitio *top* se realizaron gráficas de la magnetización como un gradiente de color en función de las variables x e y en los ejes cartesianos, las que se muestran en las Figuras 2.29, 2.30, 2.31 y 2.32. Se consideró un parámetro de Hubbard $U = 0.1$ eV y un valor de $r = 0.1$ para modelar la correlación electrónica en el nivel de la impureza y la altura de adsorción de la impureza, respectivamente. Además, se utilizaron valores de campo eléctrico sustancialmente menores a aquel de

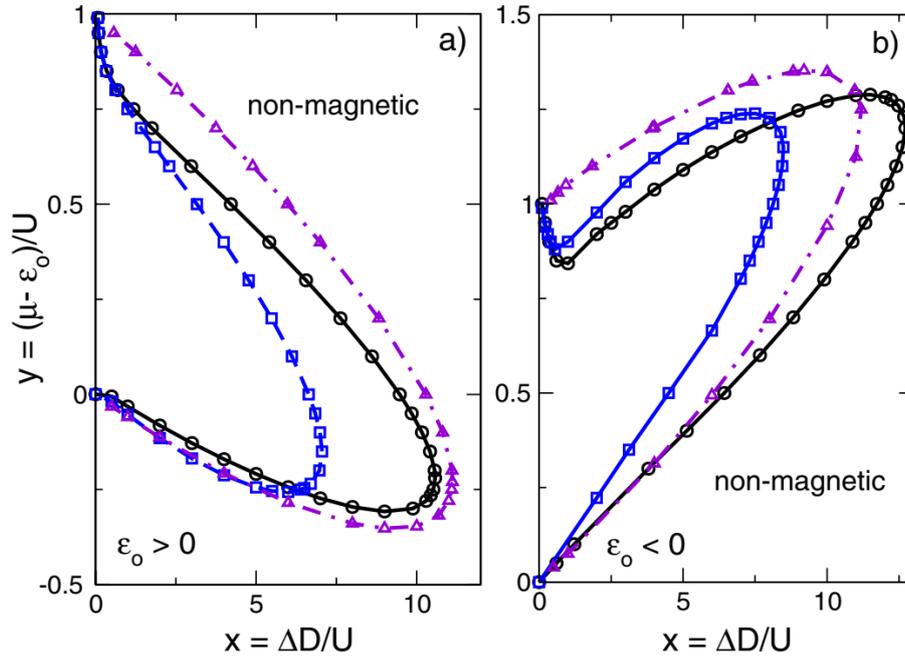


Figura 2.28: Frontera entre los estados magnéticos y no magnéticos de la impureza reportada por Uchoa *et al.* para grafeno en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*. a) $\epsilon_0 > 0$ y b) $\epsilon_0 < 0$. Círculos: $|\epsilon_0| = 0.203$ y $V = 0.98$ eV; cuadrados: $|\epsilon_0| = 0.301$ y $V = 0.98$ eV; y triángulos: $|\epsilon_0| = 0.203$ y $V = 0.21$ eV. Imagen extraída de [87].

$eE_z^{max} \approx 2.6$ eV/Å, reportado por Drummond *et al.*, para el cual la estructura panel de abejas del siliceno se hace inestable [45]. Las Figuras 2.29 y 2.31 representan casos en los que la energía en el nivel de la impureza $\epsilon_0 = 0.2$ eV se encuentra sobre el punto de Dirac (o mitad del *bandgap*), mientras que las Figuras 2.30 y 2.32 muestran el caso opuesto, $\epsilon_0 = -0.2$ eV.

Para todos los casos de adsorción estudiados, se puede observar que el área magnética no es simétrica respecto de $y = 0.5$, a diferencia de lo que ocurre en metales [83], debido a la ruptura de la simetría entre la banda de valencia y de conducción inducida por la presencia del nivel de la impureza. Se produce un efecto conjunto de la parte real de la autoenergía que corre el centro del pico de una de las densidades de estados polarizadas en espín de la impureza por debajo de $\epsilon_0 + (1+r)eE_z$ y de la parte imaginaria de la autoenergía que ensancha este mismo pico. Para el caso $\epsilon_0 > 0$, esto implica que se puede producir una ocupación desigual de estados con diferente espín para valores de energía de Fermi $\mu < \epsilon_0 + (1+r)eE_z$, lo que permite que se encuentre magnetización por debajo de $y = 0$. En cambio, cuando $\epsilon_0 < 0$ habrá formación de

momentos magnéticos inclusive para $\mu > \epsilon_0 + (1+r)elE_z + U$, *i.e.*, por encima de $y = 1$.

Las densidades de estados para $\mu = 0.25$ eV y $\mu = 0.30$ eV representadas en la Figura 2.20 corresponden a los puntos (1.12, 0.5) y (1.12, 1.0), respectivamente, de la gráfica de magnetización en grafeno mostrada en el panel superior izquierdo de la Figura 2.29. Hay concordancia entre ambas figuras debido a que las densidades de estados calculadas para cada una de las energías de Fermi predicen un estado magnético en (1.12, 0.5) y uno no magnético en (1.12, 1.0). Por otro lado, las densidades de los dos paneles superiores de la Figura 2.24 para grafeno y siliceno se corresponden al punto (17.95, 1.25) de los cuadros superiores de la Figura 2.30, evidenciándose también una gran correspondencia al ser dicho punto no magnético (o con una magnetización ínfima) en grafeno y magnético para siliceno sin campo eléctrico aplicado. Finalmente, la evolución del momento magnético en función de la energía de Fermi ilustrada en la Figura 2.26 constituye un análisis de una parte de la gráfica para grafeno de la Figura 2.29. Dicho parte de la gráfica comprende el segmento vertical que comienza en el punto (1.12, -0.5) y culmina en el punto (1.12, 1.0).

Por otra parte, se puede observar que, si consideramos cortes paralelos al eje y , como el de la Figura 2.26, los segmentos magnéticos que obtenemos van disminuyendo en longitud a medida que V aumenta para grafeno y siliceno (Figuras 2.29 y 2.30). No ocurre lo mismo en el caso de germaneno y estaneno, para los cuales, a medida que V aumenta los segmentos magnéticos también aumentan. Si se continúa la gráfica hacia valores más grandes de V y de $|\mu|$ se podrá observar que dichos segmentos vuelven a disminuir hasta desaparecer. No se debe pensar que este fenómeno es exclusivo de germaneno y estaneno, y que en grafeno y siliceno no ocurre, sino que no se puede observar debido al valor particular de $|\epsilon_0|$ escogido. En el otro límite, en el que $V \rightarrow 0$, lo que implica $x \rightarrow 0$, se recupera el caso metálico [83] para el cual la magnetización ocurre para $0 < y < 1$.

En las gráficas 2.30 y 2.32 se puede apreciar, comparando los diferentes materiales—grafeno, siliceno, germaneno y estaneno—, una clara ampliación de la región magnética a medida que aumenta λ_{SO} . De ello, se deduce que el acoplamiento espín-órbita posee un efecto protector de la magnetización respecto de la variación de la hibridización con las subredes y la energía de Fermi. Esto se explica a partir de dos razones principales que favorecen la formación de momentos magnéticos locales. La primera es el súbito estrechamiento de ciertas regiones de las densidades de estados en el nivel de la impureza para $|\omega| < \lambda_{SO}$, causadas por $\mathcal{H}(\omega^2 - \Delta_s^2)$ en la Ecuación (2.83). La segunda es la presencia del factor $\omega + \Delta_s$ en la Ecuación (2.80), que difiere para cada espín

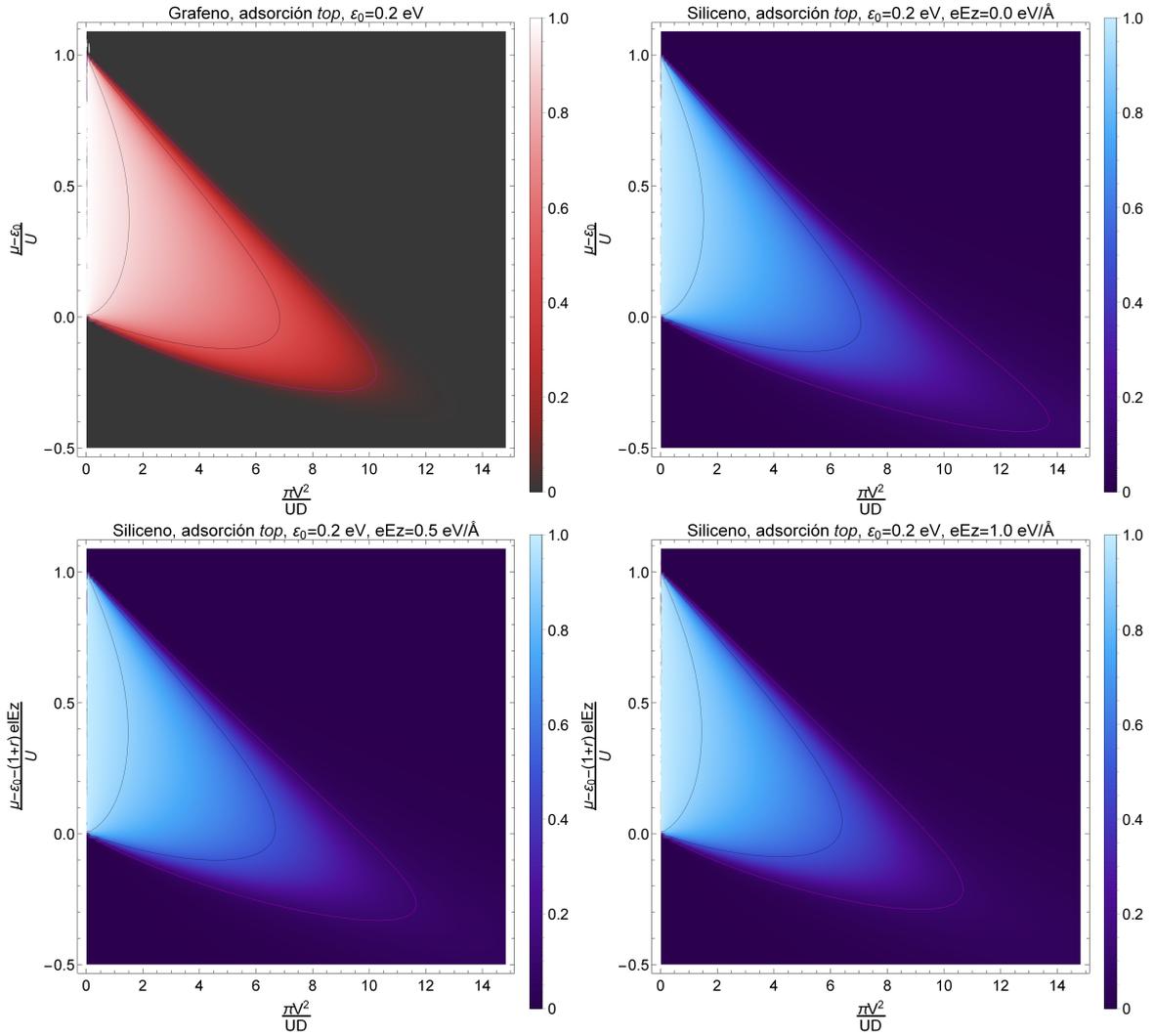


Figura 2.29: Área de estados magnéticos de la impureza para $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$ en grafeno y siliceno para distintos valores de eE_z en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio top , considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

y provoca un desplazamiento desigual en los centros de las densidades de estados. Ambas situaciones se observan claramente en la Figura 2.24 para siliceno, germaneno y estaneno.

Por el contrario, la región magnética se achica al incrementarse el valor del campo eléctrico perpendicular aplicado. En este sentido, la curva de nivel correspondiente a una diferencia en la población de espines $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ igual a 0.1 se contrae tanto hacia el eje x , como hacia el eje y , mientras que aquellas correspondientes a una diferencia de 0.5 y 0.9 prácticamente no se ven afectadas. Esto se relaciona con el hecho de que

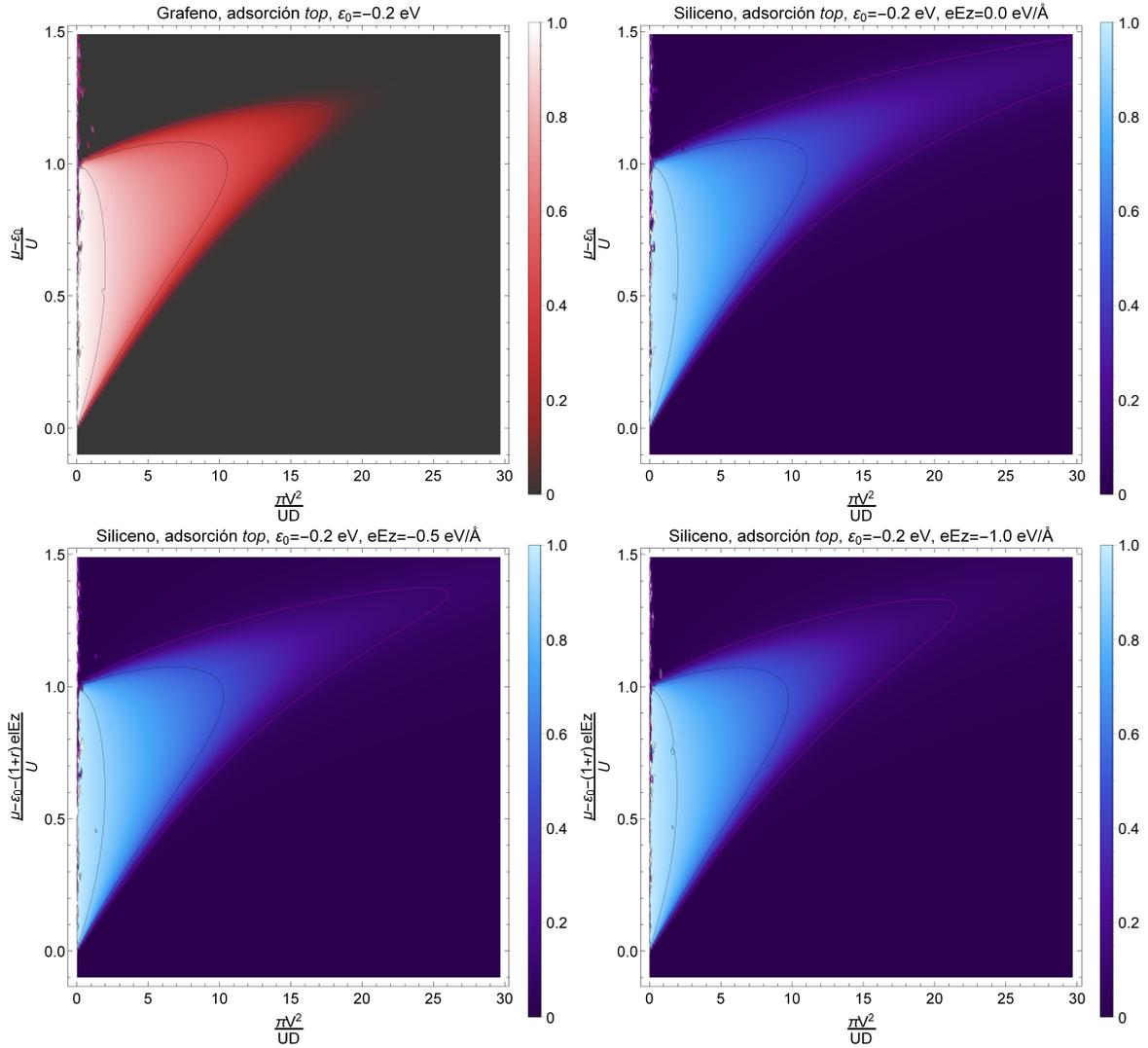


Figura 2.30: Área de estados magnéticos de la impureza para $\epsilon_0 = -0.2$ eV en grafeno y siliceno para distintos valores de eE_z en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*, considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

el aumento en la intensidad del campo eléctrico tiende a mover los picos de $\rho_\uparrow(\omega)$ y $\rho_\downarrow(\omega)$ por encima del nivel de Fermi, como se ilustra en la Figura 2.25 para siliceno, disminuyendo las poblaciones de espines.

Para el caso de adsorción en sitio *hollow* la situación es similar, sólo que se tiene un parámetro extra $|\eta|$ para dar cuenta del cociente entre las intensidades de hibridación de la impureza con cada una de las subredes. Recordemos que para grafeno $|\eta| = 1$ siempre, debido a la ausencia de *buckling*. Se graficaron las regiones magnéticas para los casos extremos $|\eta| = 1$ y $|\eta| = 0$ en las Figuras 2.33, 2.34 y 2.35.

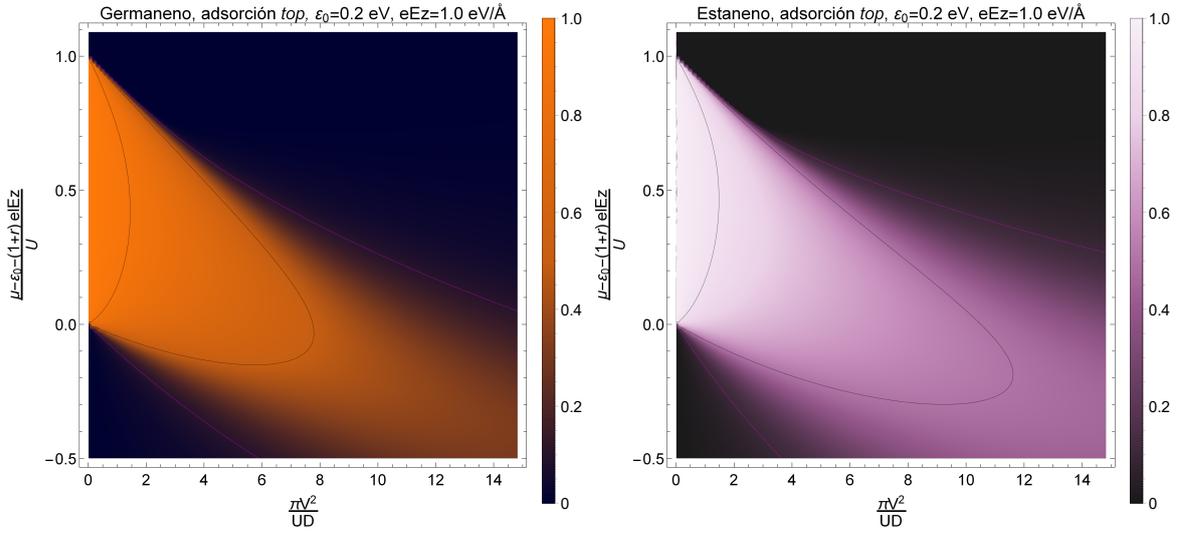


Figura 2.31: Región magnética para germaneno y estaneno para $eE_z = 1.0 \text{ eV}/\text{\AA}$ en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*, considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. En la figura $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$, es decir, por encima de la mitad del *bandgap*. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

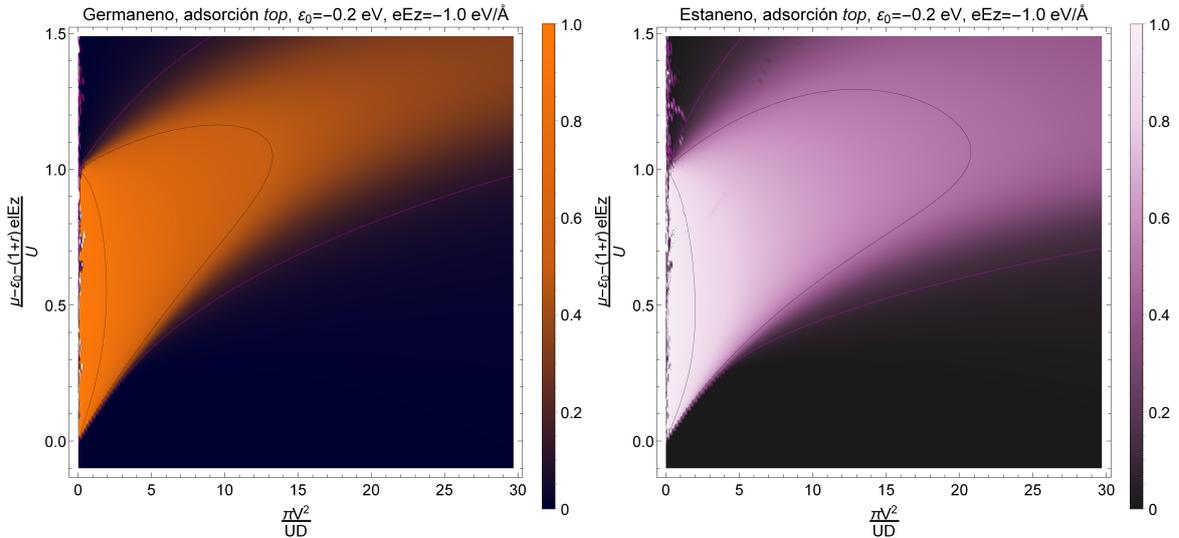


Figura 2.32: Región magnética para germaneno y estaneno para $eE_z = 1.0 \text{ eV}/\text{\AA}$ en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *top*, considerando $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. En la figura $\epsilon_0 = -0.2 \text{ eV}$, es decir, por debajo de la mitad del *bandgap*. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

Se puede observar en la Figura 2.33 para $|\eta| = 1$ que la región magnética no crece a medida que se modifica el material, aumentando λ_{SO} . En la Figura 2.35, correspondientes a $|\eta| = 0$, podemos apreciar que la situación se modifica y en esta ocasión sí se agranda la zona de magnetización a medida que aumenta tanto la

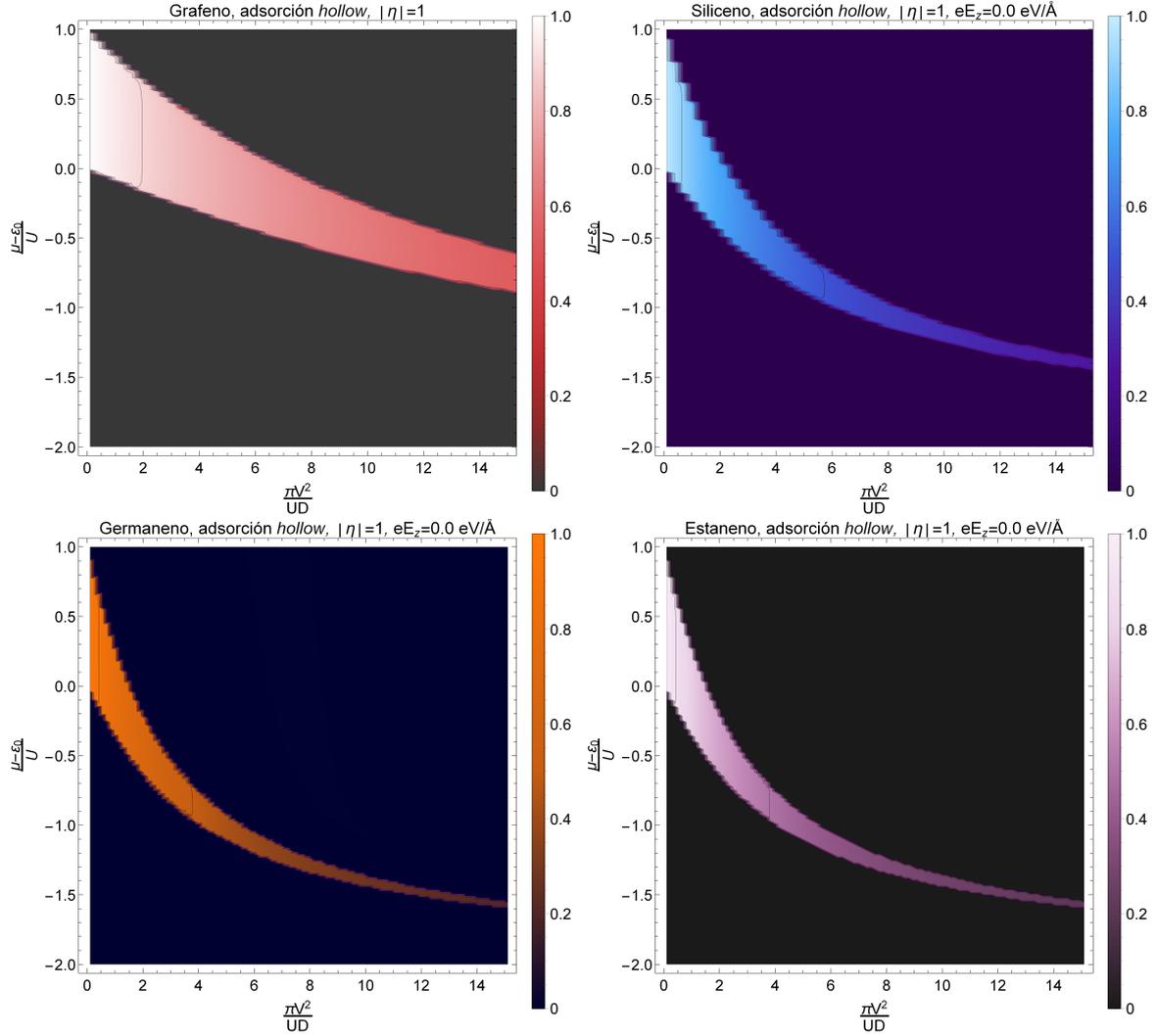


Figura 2.33: Área de estados magnéticos de la impureza en grafeno, siliceno, germaneno y estaneno en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *hollow* y $|\eta| = 1$, considerando $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $eE_z = 0.0$ eV/Å, $r = 0.1$ y $U = 0.1$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

interacción espín-órbita como el campo eléctrico. Se debe tener en cuenta que la expresión para $\text{Im} \Sigma_s^{\text{hollow}}$ presente en el numerador de $\rho_s(\omega)$ posee un factor de $1 - \eta^2$ multiplicando un término lineal en Δ_s . Cuando $|\eta| = 0$ el término está presente en su totalidad, pero a medida que $|\eta|$ aumenta, este término se va atenuando hasta hacerse cero para $|\eta| = 1$.

Por otro lado, en la Figura 2.34 se ve el efecto del campo eléctrico, que modifica la región magnética, moviéndola hacia la izquierda.

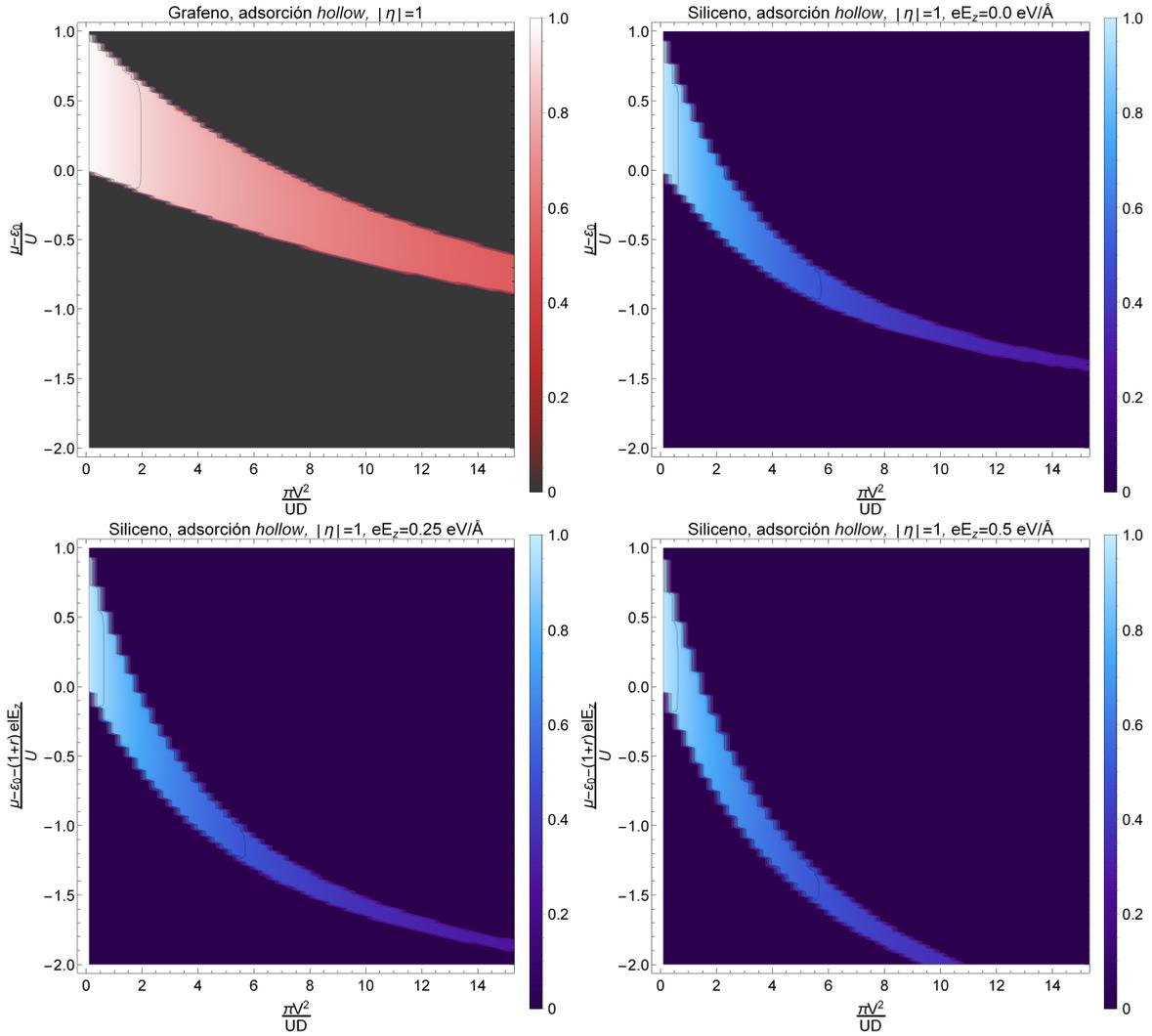


Figura 2.34: Variación del área magnética con el campo eléctrico en siliceno, para adsorción en sitio *hollow* y $|\eta| = 1$, considerando $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $r = 0.1$ y $U = 0.1$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

El cambio en las densidades de estados en función de la energía de Fermi que se muestra en la Figura 2.27 representa un análisis de un segmento de la gráfica para grafeno de la Figura 2.33. Dicho segmento vertical inicia en el punto (1.12, -0.5) y finaliza en (1.12, 1.0). Se puede observar en las gráficas para grafeno, siliceno, germaneno y estaneno que los segmentos magnéticos verticales disminuyen en longitud a medida que aumenta el valor de x considerado. Si se continúa estudiando para valores más elevados de hibridación y energías de Fermi más negativas, se alcanza a observar que las regiones magnéticas son finitas, reduciéndose los segmentos magnéticos verticales hasta alcanzar una longitud nula.

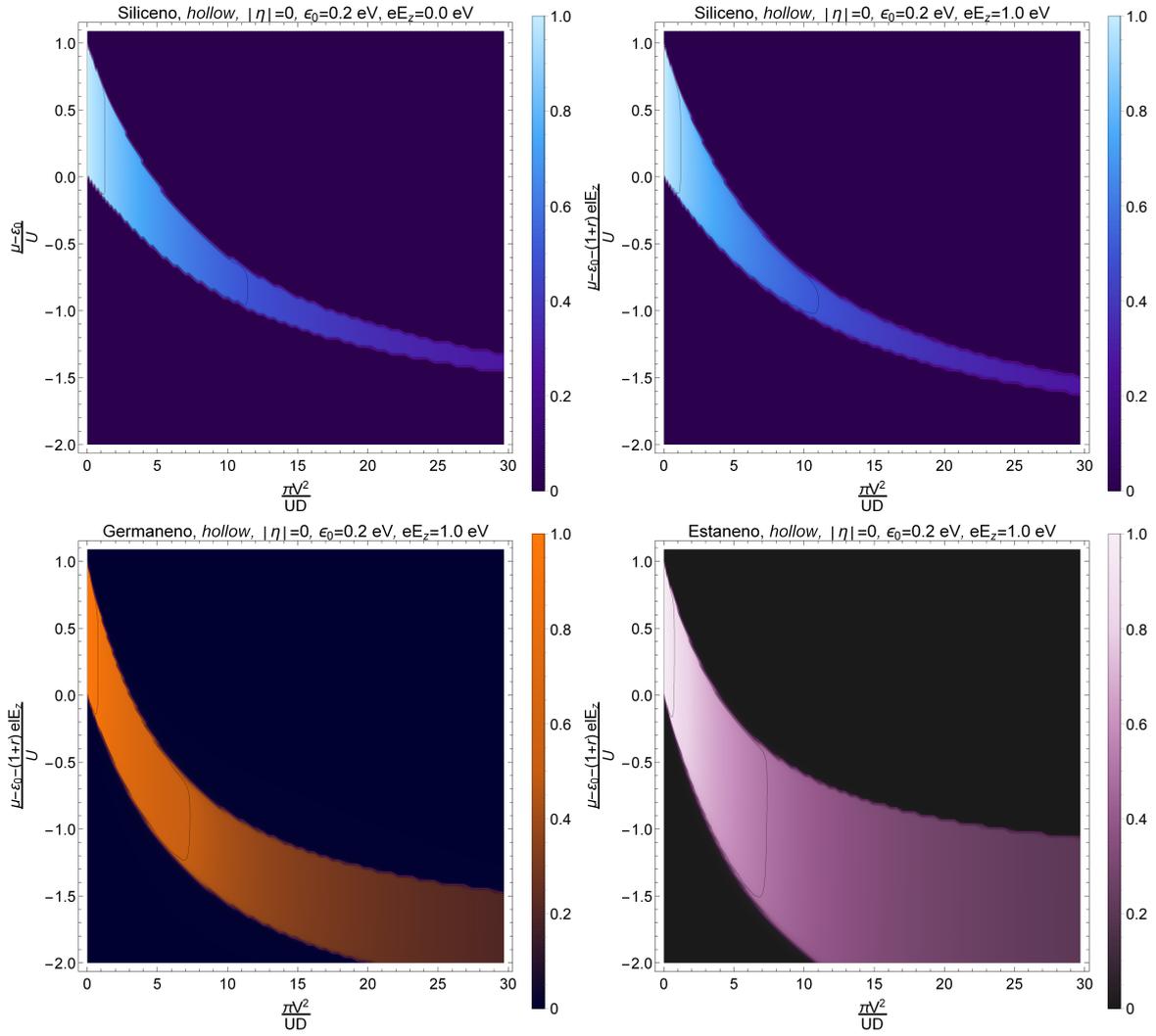


Figura 2.35: Área de estados magnéticos de la impureza para $\epsilon_0 = 0.2 \text{ eV}$ en siliceno con $eE_z = 0.0 \text{ eV/\AA}$ y siliceno, germaneno y estaneno con $eE_z = 1.0 \text{ eV/\AA}$ en las variables adimensionales x e y , para adsorción en sitio *hollow*, considerando $|\eta| = 0$, $r = 0.1$ y $U = 0.1 \text{ eV}$. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

En la Figura 2.36 se muestra la diferencia entre los números de ocupación en función de la energía de Fermi μ para diferentes valores del parámetro de hibridización $|\eta|$, teniendo en cuenta que $|\eta| = 1$ implica una intensidad de hibridización idéntica entre la impureza y cada una de las dos subredes, y $|\eta| = 0$ implica hibridización sólo con la subred A . Se consideró tanto un nivel de la impureza $\epsilon_0 < 0$ —por debajo de la mitad del *bandgap*— y $\epsilon_0 > 0$ —por encima de la mitad del *bandgap*—. Se puede observar en ambos casos un desplazamiento hacia el cero de energía y un estrechamiento del rango

de energías del nivel de Fermi μ en el que se produce magnetización a medida que se considera una mayor hibridización con la subred inferior B . Se encontró que, dado un mismo conjunto de parámetros fijos, la magnetización es máxima en el caso en que $\eta = 0$ y para valores más grandes de η , la magnetización va disminuyendo.

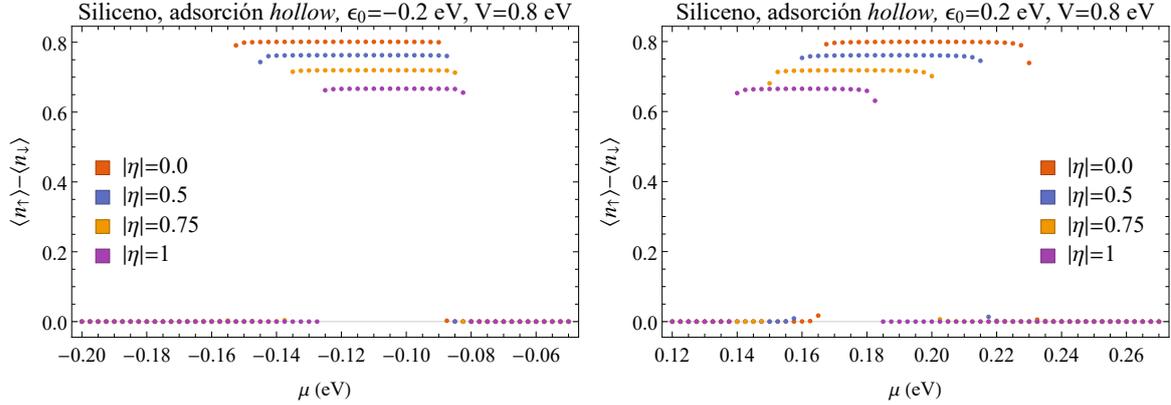


Figura 2.36: Diferencia entre los números de ocupación en función de la energía de Fermi μ para distintos valores del parámetro de hibridización en siliceno para $\epsilon_0 = 0.2$ eV (izq.) y $\epsilon_0 = -0.2$ eV (der.). Se usó $V = 0.8$ eV, $U = 0.1$ eV, $r = 0.1$ y $eE_z = 0.0$ eV/Å.

2.3.4. Dependencia de la magnetización en los parámetros de Hubbard, de hibridización y de energía en el nivel de la impureza

Resulta particularmente importante conocer la dependencia de la magnetización del parámetro de Hubbard U . La diferencia entre las ocupaciones de espines en términos de U y μ se muestra en la Figura 2.37 para adsorción en sitio *top* y *hollow* de siliceno, considerando $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $V = 1$ eV, $r = 0.1$ y, en el caso *hollow*, $|\eta| = 0.5$. Se puede observar que las regiones poseen formas muy similares, particularmente para valores grandes de U . Para valores chicos del parámetro de Hubbard se alcanza a apreciar que, para el sitio *top*, la región magnética en el plano $U\mu$ recién empieza en $U \sim 0.04$ eV, mientras que para el sitio *hollow* esto ocurre para valores extremadamente chicos de $U \sim 10^{-3}$ eV. Otro contrapunto a destacar es que para el sitio *hollow* la región magnética posee un mayor nivel de definición en el gráfico que la correspondiente al caso *top*, a pesar de estar usándose la misma cantidad de puntos de muestreo. Esto ocurre debido a que las densidades de estados en el caso *hollow* son mucho más estrechas (ver

Figura 2.22), provocando una modificación en la magnetización mucho más súbita (ver Figura 2.27).

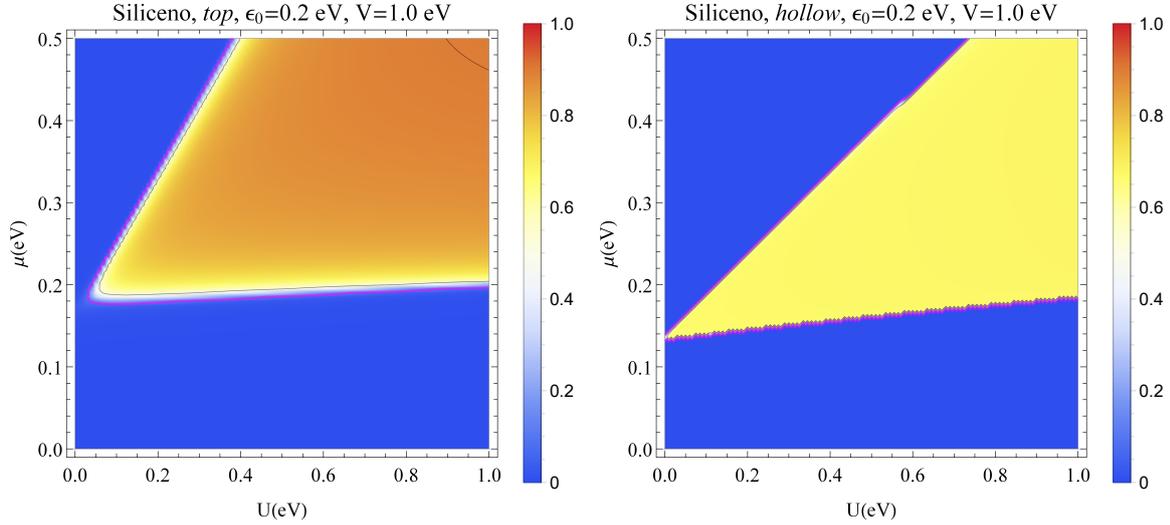


Figura 2.37: Región magnética en función del parámetro de Hubbard U y la energía de Fermi μ para adsorción en los sitios *top* (izquierda) y *hollow* (derecha) en siliceno para $|\eta| = 0.5$, $\epsilon_0 = 0.2$ eV, $V = 1.0$ eV, $r = 0.1$ y $elE_z = 0.0$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

En segundo lugar, en la Figura 2.39 se muestra la diferencia en los números de ocupación para un parámetro de hibridización V y energía de Fermi μ variables. Para adsorción en el sitio *hollow* se puede observar que la magnetización persiste aún para valores elevados de $V \sim 4.3$ eV, si bien para un rango de energías de Fermi muy pequeño, en claro contraste con lo que ocurre para el sitio *top*, que posee una magnetización remanente muy pequeña por encima de $V \sim 1.8$ eV. Estas figuras guardan una estrecha correlación con aquellas mostradas en la Sección 2.3.3, radicando su principal diferencia en que en aquellas la variable x del eje horizontal depende cuadráticamente de la intensidad de la hibridización V , mientras que en éstas la dependencia es lineal.

En la Figura 2.38 se puede apreciar la zona de estados magnéticos en función de la energía del orbital de la impureza ϵ_0 y de la energía de Fermi μ , comparando ambos sitios de adsorción. En el sitio *top* se observa que la franja vertical de energías de Fermi en las que es posible la formación de momentos magnéticos locales se va afinando y alejando de la mitad del *bandgap* a medida que aumenta el valor de la energía de la impureza ϵ_0 , desapareciendo para valores de $\epsilon_0 \sim 0.5$ eV. No ocurre lo mismo para el sitio *hollow*, para el cual la franja se mantiene prácticamente constante en longitud para los valores considerados, esperándose que se anule para valores de μ extremadamente grandes en los que presumiblemente la aproximación de onda larga deje de ser válida

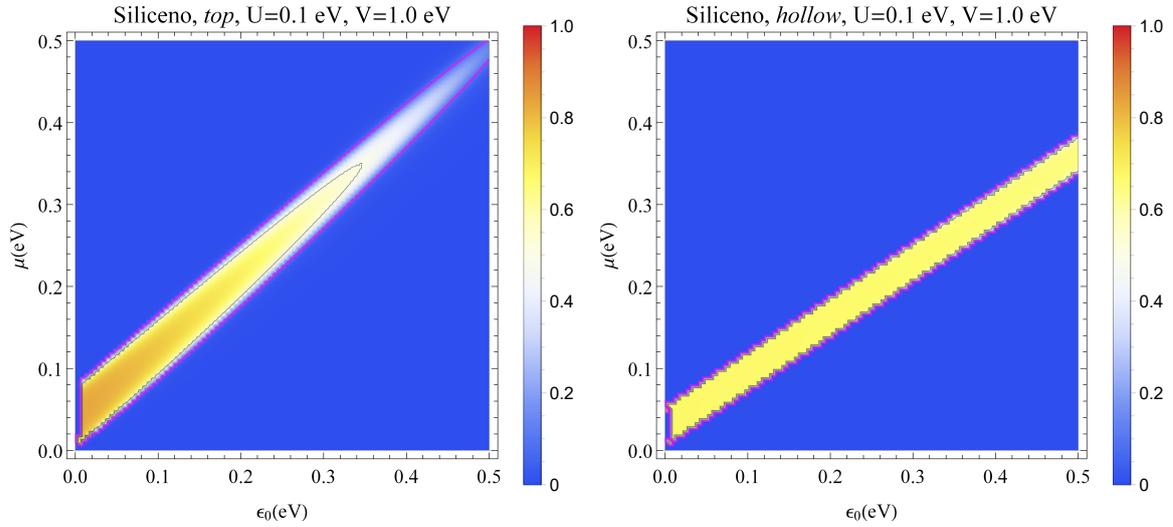


Figura 2.38: Región magnética en función de la energía del nivel de la impureza ϵ_0 y la energía de Fermi μ para adsorción en los sitios *top* (izquierda) y *hollow* (derecha) en siliceno para $|\eta| = 0.5$, $U = 0.1$ eV, $V = 1.0$ eV, $r = 0.1$ y $elE_z = 0.0$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

($\mu \ll t = 1.6$ eV). Las Figuras 2.37, 2.38 y 2.39 para siliceno pueden ser comparadas con aquellas correspondientes a grafeno consultando el trabajo [109]. Por otro lado, al igual que en el resto de las gráficas, también se puede percibir la marcada definición de la zona magnética, ocasionada por los abruptos cambios en los números de ocupación.

Desde el punto de vista experimental, cabe destacar que el nivel de Fermi μ es posible de ser manipulado, variando la cantidad de portadores de carga a través de la aplicación de un voltaje de *gate* V_g , lo que se conoce como efecto de campo eléctrico [1], que permite desplazarse en las gráficas de forma paralela al eje vertical y . Es importante aclarar que este voltaje produce un campo eléctrico externo perpendicular a la monocapa $E_z = -V_g/2l$ y además producirá un cambio en el nivel de la energía de Fermi μ , que depende de ciertas características experimentales, tales como la naturaleza y el grosor del aislante presente en el dispositivo utilizado para provocar la diferencia de potencial. De esta manera, la magnetización puede ser, en principio, prendida o apagada, de acuerdo a la intensidad del voltaje V_g aplicado a la monocapa.

De esta manera, se podría obtener un momento magnético local oscilante si se variara el campo eléctrico, lo cual sería apropiado para dispositivos espintrónicos. Existiría la posibilidad de crear ondas de espín en X-enos mediante la introducción de varias impurezas en diferentes sitios y un campo eléctrico variable. Se debe tener en cuenta que los diferentes cubrimientos de impurezas introducirían perturbaciones en

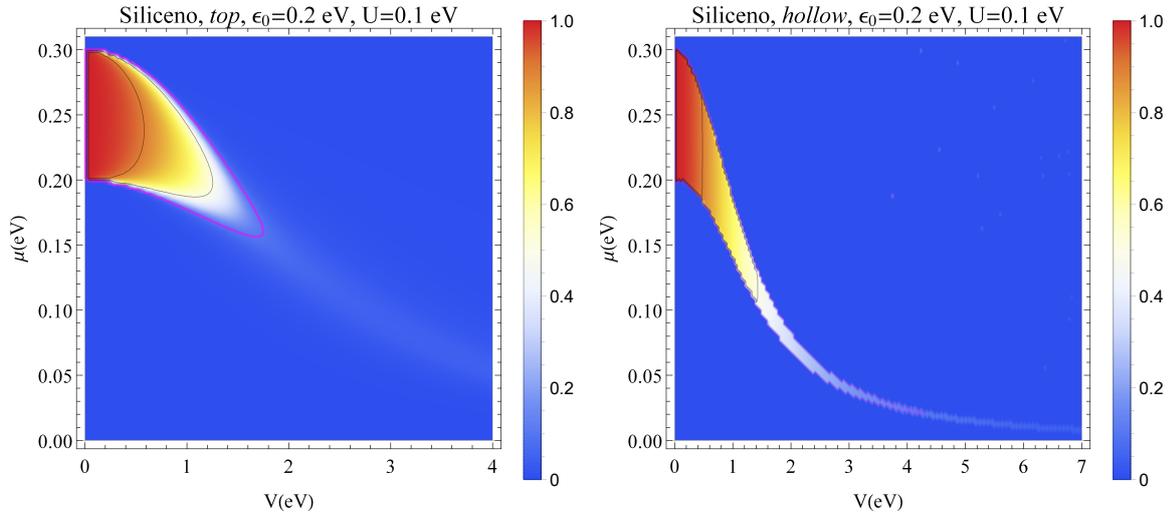


Figura 2.39: Región magnética en función de la intensidad de la hibridación con las subredes V y la energía de Fermi μ para adsorción en los sitios *top* (izquierda) y *hollow* (derecha) en siliceno para $|\eta| = 0.5$, $U = 0.1$ eV, $V = 1.0$ eV, $r = 0.1$ y $eE_z = 0.0$ eV. Se dibujaron los contornos correspondientes a $\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle$ iguales a 0.1 (violeta), 0.5 y 0.9.

las densidades de estados, que deben ser consideradas en los cálculos autoconsistente de los números de ocupación, debido a las interacciones entre las impurezas [110].

2.4. Conclusiones

En este capítulo se estudió la formación de momentos magnéticos locales en una impureza magnética adsorbida en un sitio *top* o *hollow* en una monocapa de X-eno sometido a un campo eléctrico externo perpendicular, a través de un modelo de Anderson, utilizando un Hamiltoniano de *tight-binding* en el formalismo de segunda cuantización que consideraba interacción espín-órbita. Se encontraron expresiones analíticas para las densidades de estados polarizadas en espín en el nivel de la impureza en la aproximación de onda larga.

Posteriormente, mediante la resolución de un sistema de ecuaciones acopladas autoconsistente se pudieron caracterizar los estados magnéticos del sistema en función de diferentes parámetros como la energía ϵ_0 del orbital de la impureza, la energía U de repulsión electrostática entre electrones en el nivel de la impureza, la hibridación V (V_A y V_B para adsorción *hollow*) de la impureza con las subredes del X-eno, la energía de Fermi μ del X-eno y el campo eléctrico perpendicular aplicado eE_z . En particular,

se graficaron los estados magnéticos en términos de las variables $x = \pi V^2/(UD)$ e $y = [\mu - \epsilon_0 - (1 + r)elE_z]/U$.

Para el caso de adsorción en un sitio *top*, se evidenció que la interacción espín-órbita tenía un efecto protector de la magnetización con respecto a la hibridización con la subred y al nivel de Fermi. El campo eléctrico, en cambio, tendió a disminuir los rangos de valores de estos parámetros para los cuales ocurría una ocupación desigual de espines en la impureza.

Para el caso *hollow*, se mostró que la magnetización también era sensible a la hibridización relativa de la impureza con cada una de las subredes, medida a través del parámetro $\eta = V_B/V_A$. A medida que se consideró un valor más grande de $|\eta|$, el área de la región magnética en el plano xy disminuyó. Asimismo, para $|\eta| = 1$, ni la modificación del material ni la aplicación de un campo eléctrico resultaron favorables para la formación de momentos magnéticos respecto de los valores de V y μ . En contraste, para $|\eta| = 0$ se volvió a apreciar el efecto amplificador de la zona magnética propio de la interacción espín-órbita.

La aplicación de un voltaje de *gate* en la monocapa permitiría variar el nivel de Fermi, modificando el carácter magnético o no magnético del nivel de la impureza. Esto podría tener potenciales aplicaciones en dispositivos espintrónicos, en los cuales fuese necesaria la variación de un momento magnético local. Además, si se consideraran campos eléctricos oscilantes, se podrían obtener ondas de espín utilizando diferentes cubrimientos de impurezas magnéticas en siliceno.

Capítulo 3

Interacción efectiva entre impurezas magnéticas en siliceno

3.1. Objetivo

El objetivo de este capítulo fue el de estudiar la interacción efectiva entre dos impurezas no interactuantes adsorbidas en dos sitios *top* de una monocapa de X-eno, como se muestra en la Figura 3.1, considerando los efectos de la aplicación de un campo eléctrico externo perpendicular a la capa.

3.2. Desarrollo teórico

3.2.1. Hamiltoniano de *tight-binding* para dos impurezas adsorbidas

A fin de resolver el problema planteado se usó un modelo de Anderson de adsorción de impurezas (ver Sección 1.5). Para denotar a cada una de las impurezas consideradas se usó $J = 1$ y $J = 2$. Los primeros tres términos del Hamiltoniano consistían en términos propios de la subred, a saber, un término de *hopping* a primeros vecinos, un término de *hopping* a segundos vecinos y el potencial electrostático generado por un campo eléctrico perpendicular aplicado a la monocapa de X-eno [89]. Además, se adicionaron términos correspondientes al modelo de Anderson sobre X-eno, *i.e.* un término para caracterizar la energía de un electrón en el nivel de la impureza, otro para caracterizar la repulsión electrostática al estar doblemente ocupado este nivel y, finalmente, un término que da cuenta de la hibridización entre el nivel de la impureza

adsorbida y el átomo de la subred A que se encuentra inmediatamente debajo de la impureza [83, 87, 95]. De esta manera, el Hamiltoniano utilizado fue

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, s} a_{is}^\dagger b_{js} + \text{h.c.} + \frac{i\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, s} s\nu_{ij} (a_{is}^\dagger a_{js} + b_{is}^\dagger b_{js}) - e l E_z \sum_{i,s} (a_{is}^\dagger a_{is} - b_{is}^\dagger b_{is}) + \sum_{J,s} \epsilon_0 f_{J,s}^\dagger f_{J,s} + \sum_J U n_{J\uparrow} n_{J\downarrow} + \sum_{J,s} V a_{J,s}^\dagger(\mathbf{R}_J) f_{J,s} + \text{h.c.}, \quad (3.1)$$

que consiste en una extensión para dos impurezas de aquel correspondiente al caso *top* explicado en detalle en la Sección 2.2.3.

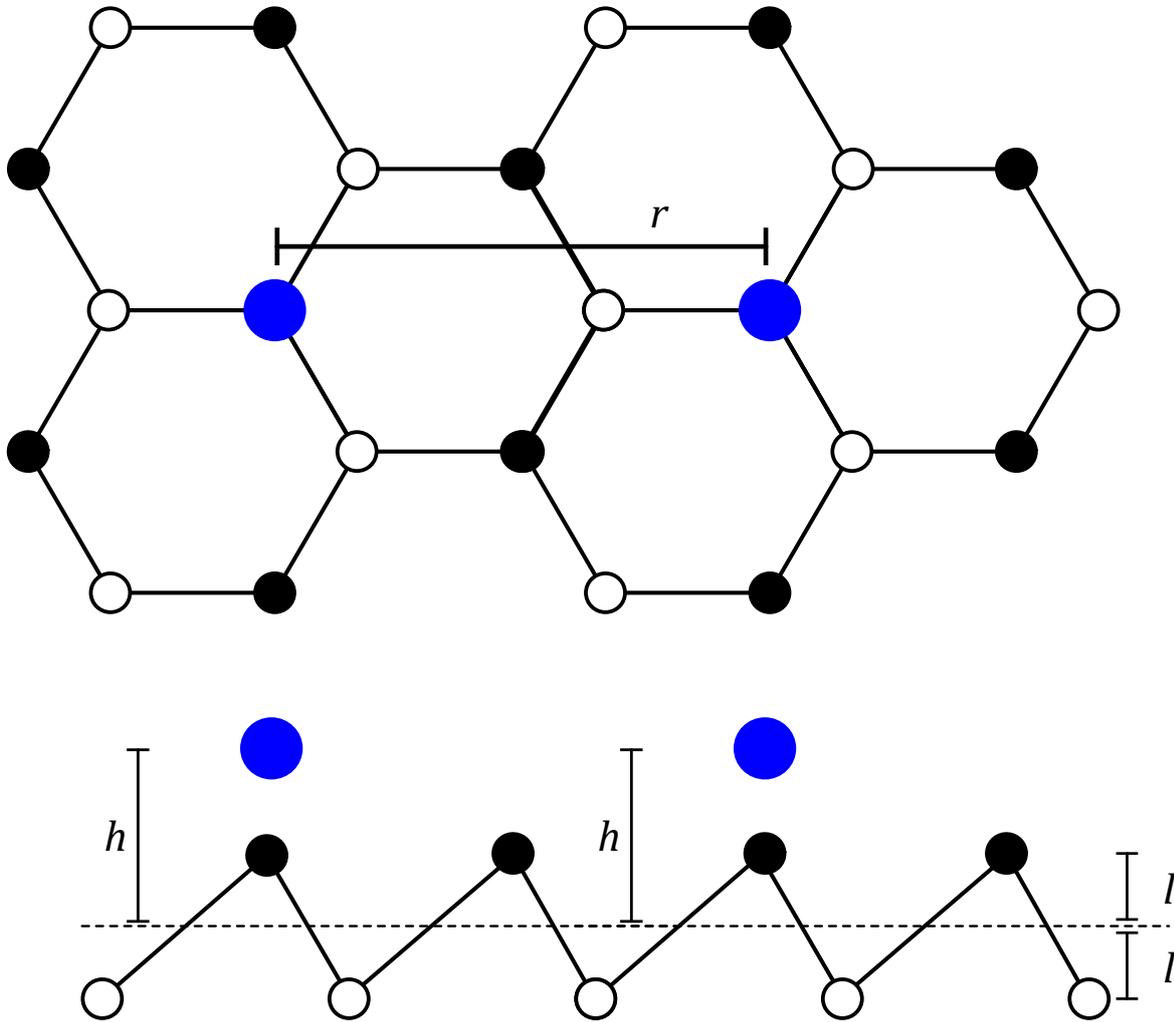


Figura 3.1: Adsorción de dos impurezas (azules) en sitios *top* de una capa de X-eno a una altura h respecto de la mitad del *buckling*.

Aplicando una transformación de Fourier discreta, el Hamiltoniano en el espacio recíproco \mathbf{k} quedó escrito

$$H = - \sum_{\mathbf{k}s} t\phi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger b_{\mathbf{k}s} + \text{h.c.} + \sum_{\mathbf{k}s} \Delta_{\mathbf{k}s} (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} - b_{\mathbf{k}s}^\dagger b_{\mathbf{k}s}) + \sum_{J_s} \epsilon_0 f_{J,s}^\dagger f_{J,s} + \sum_J U n_{J\uparrow} n_{J\downarrow} + \sum_{J\mathbf{k}s} \frac{V}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_J} a_{\mathbf{k}s}^\dagger f_{J_s} + \text{h.c.} \quad (3.2)$$

donde, de la misma manera que en la Sección 2.2.1, se usó

$$\phi_{\mathbf{k}} = \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} \quad (3.3)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}s} = \frac{i\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} s\xi_{\mathbf{k}} - e l E_z \quad (3.4)$$

$$\xi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n}} \nu_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{n}} 2i \text{sen}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}). \quad (3.5)$$

Los tres primeros términos describen las interacciones sobre un electrón en la banda de valencia o de conducción, sin tener en cuenta los efectos de las impurezas y están escritos en la base $\mathcal{B} = \{a_{\mathbf{k}s}^\dagger, b_{\mathbf{k}s}^\dagger\}$ de operadores de creación en la subred A y en la subred B de un electrón con momento \mathbf{k} y espín s . Estos términos del Hamiltoniano fueron diagonalizados, realizando una transformación de Bogoliubov, para pasar a la base $\mathcal{B}' = \{c_{\mathbf{k}s}^{(-)\dagger}, c_{\mathbf{k}s}^{(+)\dagger}\}$ de operadores de creación en la banda de valencia $(-)$ y en la banda de conducción $(+)$ de un electrón con momento \mathbf{k} y espín s .

Evidentemente, el Hamiltoniano de las subredes diagonalizado en la base \mathcal{B}' es

$$H_{\text{sil}} = \sum_{\alpha\mathbf{k}s} \epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}s}^\alpha, \quad (3.6)$$

donde los autovalores satisfacen la conocida relación de dispersión

$$\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha = \alpha\epsilon_{\mathbf{k}s} = \sqrt{t^2|\phi_{\mathbf{k}}|^2 + \Delta_{\mathbf{k}s}^2} \quad (3.7)$$

y los operadores de creación $c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}$ (ver Ecuación (2.15)) que diagonalizan esta parte del Hamiltoniano se pueden escribir, expresando $\phi_{\mathbf{k}} = |\phi_{\mathbf{k}}|e^{i\theta}$, como

$$\begin{cases} c_{\mathbf{k}s}^{(+)\dagger} = \frac{t|\phi_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{2\epsilon_{\mathbf{k}s}(\epsilon_{\mathbf{k}s} - \Delta_{\mathbf{k}s})}} \left[a_{\mathbf{k}s}^\dagger - e^{-i\theta} \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} - \Delta_{\mathbf{k}s}}{t|\phi_{\mathbf{k}}|} \right) b_{\mathbf{k}s}^\dagger \right] \\ c_{\mathbf{k}s}^{(-)\dagger} = \frac{t|\phi_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{2\epsilon_{\mathbf{k}s}(\epsilon_{\mathbf{k}s} + \Delta_{\mathbf{k}s})}} \left[a_{\mathbf{k}s}^\dagger + e^{-i\theta} \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \Delta_{\mathbf{k}s}}{t|\phi_{\mathbf{k}}|} \right) b_{\mathbf{k}s}^\dagger \right]. \end{cases} \quad (3.8)$$

Al invertir estas relaciones, se expresaron $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$ y $b_{\mathbf{k}s}^\dagger$ en función de $c_{\mathbf{k}s}^{(+1)\dagger}$ y $c_{\mathbf{k}s}^{(-1)\dagger}$

$$\begin{cases} a_{\mathbf{k}s}^\dagger = \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \alpha \Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} \\ b_{\mathbf{k}s}^\dagger = \sum_{\alpha} (-\alpha) e^{i\theta} \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} - \alpha \Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger}. \end{cases} \quad (3.9)$$

Además, usando (3.9) se transformó el término de hibridización, obteniéndose

$$H_V = \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} V_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.}, \quad (3.10)$$

donde el coeficiente $V_{\mathbf{k}s}^{J\alpha}$ se define como

$$V_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} = \frac{V}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_J} \Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}}, \quad (3.11)$$

haciendo referencia a la fase de *tight-binding* $\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}}$ (ver Ecuación (2.31)), cuya expresión es

$$\Theta_{\alpha\mathbf{k}s}^{\text{top}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \alpha \Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}}}. \quad (3.12)$$

Habiendo reexpresado el Hamiltoniano de hibridización en la nueva base, se estuvo finalmente en condiciones de reescribir el Hamiltoniano completo en la base $\mathcal{B}' = \{c_{\mathbf{k}s}^{(-1)\dagger}, c_{\mathbf{k}s}^{(+1)\dagger}, f_{J_s}^\dagger\}$. La expresión resultante es

$$H = \sum_{\alpha\mathbf{k}s} \epsilon_{\mathbf{k}s}^{\alpha} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha} + \sum_{J_s} \epsilon_0 f_{J_s}^\dagger f_{J_s} + \sum_J U n_{J\uparrow} n_{J\downarrow} + \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} V_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \quad (3.13)$$

3.2.2. Transformación de Schrieffer-Wolff

Como se mencionó anteriormente, nuestro objetivo era estudiar la interacción efectiva entre las dos impurezas no interactuantes. Para ello, se hizo uso de la transformación de Schrieffer-Wolff [111, pág. 109], considerando al término de hibridización H_V como nuestra perturbación. Por ello, se reescribió

$$H = H_0 + H_V, \quad (3.14)$$

donde H_0 y H_V son

$$H_0 = \sum_{\alpha \mathbf{k} s} \epsilon_{\mathbf{k} s}^{\alpha} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha} + \sum_{J_s} \epsilon_0 f_{J_s}^{\dagger} f_{J_s} + \sum_J U n_{J \uparrow} n_{J \downarrow} \quad (3.15)$$

$$H_V = \sum_{J \alpha \mathbf{k} s} V_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \quad (3.16)$$

Se le aplicó una transformación de similitud al Hamiltoniano completo y se realizó una expansión en Taylor

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= e^S H e^{-S} \\ &= H + [S, H] + \frac{1}{2}[S, [S, H]] + \dots \\ &= H_0 + H_V + [S, H_0] + [S, H_V] + \frac{1}{2}[S, [S, H_0]] + \frac{1}{2}[S, [S, H_V]] + \dots \end{aligned}$$

A fin de eliminar algunos términos de la expansión, se le pidió a S que cumpla la condición

$$H_V + [S, H_0] = 0, \quad (3.17)$$

por lo que el Hamiltoniano transformado, reemplazando $[S, H_0]$ por $-H_V$, adoptó la forma

$$\tilde{H} = H_0 + [S, H_V] - \frac{1}{2}[S, H_V] + \underbrace{\frac{1}{2}[S, [S, H_V]]}_{\mathcal{O}(V^3)} + \dots$$

Finalmente, se consideró hasta el menor orden perturbativo en H_V , *i.e.*, hasta segundo orden en la perturbación V ; por ende, el Hamiltoniano transformado al que se buscó arribar es

$$\tilde{H} \approx H_0 + \frac{1}{2}[S, H_V]. \quad (3.18)$$

Para encontrar \tilde{H} , antes debe hallarse S que cumpla con (3.17), para luego calcular $[S, H_V]$ y reemplazar el conmutador en (3.18). Con este fin, se propuso como *ansatz* para el operador S a

$$S = \sum_{J \alpha \mathbf{k} s} (A_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} + B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha}) c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} f_{J_s} - \text{h.c.} \quad (3.19)$$

$A_{\mathbf{k} s}^{J \alpha}$ y $B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha}$ son coeficientes a determinar, a través de requerir que se cumpla la condición (3.17). Se buscó hallar $[H_0, S]$, para lo cual previamente se calcularon los

conmutadores

$$[n_{\mathbf{k}s}^\alpha, c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{s'}] = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_{s'}} \quad (3.20)$$

$$[n_{J_s}, c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{J_{s'}}] = -\delta_{JJ'} \delta_{ss'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{J_s} \quad (3.21)$$

$$[n_{J_\uparrow} n_{J_\downarrow}, c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{J_{s'}}] = -\sum_s \delta_{JJ'} \delta_{ss'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} n_{J-s} f_{J_s}, \quad (3.22)$$

así como también

$$[n_{\mathbf{k}s}^\alpha, n_{J-s'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{J_{s'}}] = \delta_{JJ'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} n_{J-s'} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_{s'}} \quad (3.23)$$

$$[n_{J_s}, n_{J'-s'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{J_{s'}}] = -\delta_{JJ'} \delta_{ss'} n_{J'-s'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{J_s} \quad (3.24)$$

$$[n_{J_\uparrow} n_{J_\downarrow}, n_{J'-s'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} f_{J_{s'}}] = -\sum_s \delta_{JJ'} \delta_{ss'} n_{J'-s'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha\dagger} n_{J-s} f_{J_s}. \quad (3.25)$$

Sabiendo además que $A^\dagger = A \implies [A, B^\dagger] = -[A, B]^\dagger$, se obtuvo

$$\begin{aligned} [H_0, S] &= \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} \epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} n_{J-s}) c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \\ &\quad - \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} \epsilon_0 (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} n_{J-s}) c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \\ &\quad - \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} U (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} n_{J-s}) n_{J-s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Agrupando los términos de acuerdo a los operadores que forman parte de los mismos

$$\begin{aligned} [H_0, S] &= \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} (\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha - \epsilon_0) A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \\ &\quad + \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} [(\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha - \epsilon_0 - U) B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} - U A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha}] n_{J-s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \end{aligned} \quad (3.27)$$

y comparando con (3.10) se pudo ver que para que $[H_0, S] = H_V$ se necesita que se cumplan simultáneamente las siguientes condiciones

$$\begin{cases} (\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha - \epsilon_0) A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} = V_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} \\ (\epsilon_{\mathbf{k}s}^\alpha - \epsilon_0 - U) B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} - U A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} = 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

Despejando de (3.28) se encontraron los coeficientes $A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha}$ y $B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha}$ que forman parte de la expresión (3.19) para S

$$A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} = \frac{V_{\mathbf{k}s}^{J\alpha}}{\epsilon_{\mathbf{k}s}^{\alpha} - \epsilon_0} \quad (3.29)$$

$$B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} = \frac{UV_{\mathbf{k}s}^{J\alpha}}{(\epsilon_{\mathbf{k}s}^{\alpha} - \epsilon_0 - U)(\epsilon_{\mathbf{k}s}^{\alpha} - \epsilon_0)}. \quad (3.30)$$

A fin de conocer la expresión transformada (3.18) del Hamiltoniano se debió calcular $[S, H_V]$. Para ahorrar esfuerzo de cálculo, se reescribió al conmutador como la suma de dos conmutadores más su conjugado hermítico

$$\begin{aligned} [S, H_V] &= [(S_1 - S_1^\dagger), (H_1 + H_1^\dagger)] \\ &= [S_1, H_1] + [S_1, H_1^\dagger] + \text{h.c.}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

donde S_1 y H_1 se definieron como

$$S_1 = \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} n_{-s}) c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} \quad (3.32)$$

$$H_1 = \sum_{J\alpha\mathbf{k}s} V_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s}. \quad (3.33)$$

El cálculo de $[S, H_V]$ requirió que, previamente, se calcularan los conmutadores

$$[c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s}, c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'\dagger} f_{J's'}] = 0 \quad (3.34)$$

$$[c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s}, f_{J's'}^\dagger c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'}] = -\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} f_{J's'}^\dagger f_{J_s} + \delta_{JJ'} \delta_{ss'} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'}, \quad (3.35)$$

así como también

$$[n_{J-s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s}, c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'\dagger} f_{J's'}] = -\delta_{JJ'} \delta_{-ss'} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'\dagger} f_{J-s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} [n_{J-s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s}, f_{J's'}^\dagger c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'}] &= -\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} n_{J-s} f_{J's'}^\dagger f_{J_s} + \delta_{JJ'} \delta_{ss'} n_{J-s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'} \\ &\quad + \delta_{JJ'} \delta_{-ss'} f_{J-s}^\dagger c_{\mathbf{k}'s'}^{\alpha'} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} \end{aligned} \quad (3.37)$$

De esta manera, se arribó a que

$$\begin{aligned}
[S, H_V] = & - \sum_{JJ'\alpha\mathbf{k}s} V_{\mathbf{k}s}^{J'\alpha*} (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} n_{J-s}) f_{J's}^\dagger f_{J_s} + \text{h.c.} \\
& + \sum_{\substack{J\alpha\mathbf{k}s \\ \alpha'\mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}'s}^{J\alpha'*} (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} n_{J-s}) c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}'s}^{\alpha'} + \text{h.c.} \\
& + \sum_{\substack{J\alpha\mathbf{k}s \\ \alpha'\mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}'-s}^{J\alpha'} B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} f_{J-s}^\dagger c_{\mathbf{k}'s}^{\alpha'} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \\
& - \sum_{\substack{J\alpha\mathbf{k}s \\ \alpha'\mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}'-s}^{J\alpha'*} B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} c_{\mathbf{k}'-s}^{\alpha'\dagger} f_{J-s} c_{\mathbf{k}s}^{\alpha\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \tag{3.38}
\end{aligned}$$

El primer término se separó en dos partes de acuerdo a si $J' = J$ o si $J' \neq J$, es decir, conforme a si los índices de los operadores hacían referencia a la misma impureza o a distintas impurezas, respectivamente. El primer caso corresponde a un término que aporta una corrección a la energía en el sitio de la impureza y a la correlación electrónica, mientras que el segundo caso es el que nos interesa, que corresponde a *interacción efectiva entre impurezas*. Reemplazando (3.38) en (3.18) se obtuvo finalmente

$$\tilde{H} = H_{sil} + H_U + H_{sil}' + H_U' + H_{ch} + H_{hop} + H_{dir} + H_{exch}, \tag{3.39}$$

donde

$$H_{sil} = \sum_{\alpha \mathbf{k} s} \epsilon_{\mathbf{k} s}^{\alpha} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha} \quad (3.40)$$

$$H_U = \sum_J \left(\sum_s \epsilon_0 f_{J_s}^{\dagger} f_{J_s} + U n_{J_{\uparrow}} n_{J_{\downarrow}} \right) \quad (3.41)$$

$$H_{sil}' = \sum_{\substack{J \alpha \mathbf{k} s \\ \alpha' \mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}' s}^{J \alpha' *} A_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} c_{\mathbf{k}' s}^{\alpha'} + \text{h.c.} \quad (3.42)$$

$$H_U' = -\frac{1}{2} \sum_{J \alpha \mathbf{k} s} V_{\mathbf{k} s}^{\alpha *} (A_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} + B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} n_{J-s}) n_{J_s} + \text{h.c.} \quad (3.43)$$

$$H_{ch} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{J \alpha \mathbf{k} s \\ \alpha' \mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}' -s}^{J \alpha'} B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} c_{\mathbf{k}' -s}^{\alpha' \dagger} f_{J-s} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \quad (3.44)$$

$$H_{hop} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{J' \alpha \mathbf{k} s \\ J' \neq J}} V_{\mathbf{k}' s}^{J' \alpha' *} (A_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} + B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} n_{J-s}) f_{J' s}^{\dagger} f_{J_s} + \text{h.c.} \quad (3.45)$$

$$H_{dir} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{J \alpha \mathbf{k} s \\ \alpha' \mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}' s}^{J \alpha' *} B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} (n_{J_s} + n_{J-s}) c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} c_{\mathbf{k}' s}^{\alpha'} + \text{h.c.} \quad (3.46)$$

$$H_{exch} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{J \alpha \mathbf{k} s \\ \alpha' \mathbf{k}'}} \left[V_{\mathbf{k}' -s}^{J \alpha' *} B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} f_{J-s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}' -s}^{\alpha'} c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} f_{J_s} - \frac{1}{2} V_{\mathbf{k}' s}^{J \alpha' *} B_{\mathbf{k} s}^{J \alpha} (n_{J_s} - n_{J-s}) c_{\mathbf{k} s}^{\alpha \dagger} c_{\mathbf{k}' s}^{\alpha'} \right] + \text{h.c.} \quad (3.47)$$

En (3.39), los términos H_{sil} y H_U son los ya conocidos términos de energía de un electrón en las bandas y energía en el sitio y correlación electrónica U de las impurezas. En cambio, el resto de los términos son nuevos. H_{sil}' y H_U' representan correcciones a estas energías, introducidas por la hibridización. H_{ch} representa la energía de un proceso en el que dos electrones de espín opuesto que ocupan una impureza saltan a las bandas α y α' con momentos \mathbf{k} y \mathbf{k}' . H_{hop} es el término que nos interesa analizar, que cuantifica la energía de salto de un electrón de una impureza a la otra, pudiendo haber ocupación de un electrón con espín opuesto en alguna de las dos impurezas. Finalmente, H_{dir} es un término de salto electrónico intrabanda o interbandas y H_{exch} simboliza procesos de intercambio electrónico. Este último término da lugar a la interacción de Kondo [112].

3.2.3. Interacción efectiva entre impurezas

Llegado a este punto, se procedió a analizar el término de *hopping* que era el que nos interesaba,

$$H_{hop} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{J\alpha\mathbf{k}s \\ J' \neq J}} \left[V_{\mathbf{k}s}^{J'\alpha*} (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha} n_{J-s}) f_{J's}^\dagger f_{J_s} + V_{\mathbf{k}s}^{J'\alpha} (A_{\mathbf{k}s}^{J\alpha*} + B_{\mathbf{k}s}^{J\alpha*} n_{J-s}) f_{J_s}^\dagger f_{J's} \right]$$

$$H_{hop} = \sum_s (T_s + \bar{T}_{1s} n_{1-s} + \bar{T}_{2s}^* n_{2-s}) f_{1s}^\dagger f_{2s} + \text{h.c.}, \quad (3.48)$$

donde las amplitudes T_s y \bar{T}_{J_s} son

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha k} \left(V_{\mathbf{k}s}^{2\alpha} A_{\mathbf{k}s}^{1\alpha*} + V_{\mathbf{k}s}^{1\alpha*} A_{\mathbf{k}'s}^{2\alpha'} \right) \quad (3.49)$$

$$\bar{T}_{1s} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha k} V_{\mathbf{k}s}^{2\alpha} B_{\mathbf{k}s}^{1\alpha*} \quad (3.50)$$

$$\bar{T}_{2s}^* = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha k} V_{\mathbf{k}s}^{1\alpha*} B_{\mathbf{k}s}^{2\alpha}. \quad (3.51)$$

Utilizando (3.11), (3.12), (3.29) y (3.30), se pudo escribir de manera más explícita a las amplitudes de *hopping* efectivo entre impurezas

$$T_s = -\sum_{\alpha\mathbf{k}} \frac{V^2}{N} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \alpha\Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}(\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s} - \epsilon_0)} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)} \quad (3.52)$$

$$\bar{T}_s = -\sum_{\alpha\mathbf{k}} \frac{UV^2}{2N} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}s} + \alpha\Delta_{\mathbf{k}s}}{2\epsilon_{\mathbf{k}s}(\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s} - \epsilon_0)(\alpha\epsilon_{\mathbf{k}s} - \epsilon_0 - U)} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)}, \quad (3.53)$$

donde escribimos simplemente \bar{T}_s , ya que $\bar{T}_{1s} = \bar{T}_{2s}^* = \bar{T}_s$.

Las expresiones se simplifican al computar la suma en el índice de las bandas

$$T_s = -\frac{V^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_0 + \Delta_{\mathbf{k}s}}{\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 - \epsilon_0^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)} \quad (3.54)$$

$$\bar{T}_s = -\frac{UV^2}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 + (\epsilon_0 + \Delta_{\mathbf{k}s})(\epsilon_0 + U) + \Delta_{\mathbf{k}s}\epsilon_0}{(\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 - \epsilon_0^2)(\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 - (\epsilon_0 + U)^2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)}, \quad (3.55)$$

Llegado a este punto se hizo uso de la aproximación de onda larga (ver Sección 2.2.8), según la cual

$$\Delta_{\mathbf{k}s} \approx \Delta_s = \lambda_{\text{SO}} s - e l E_z \quad (3.56)$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}s} \approx \sqrt{\Delta_s^2 + \hbar^2 v_F^2 k^2} \quad (3.57)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \approx \int_0^D \int_0^{2\pi} \frac{A}{(2\pi)^2} f(\mathbf{k}) k dk d\theta. \quad (3.58)$$

De esta forma, definiendo $r = \|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1\|$, en la aproximación de onda larga resulta válido que

$$T_s \approx -\frac{V^2}{N} \frac{A}{(2\pi)^2} \int_0^{D/\hbar v_F} \int_0^{2\pi} \frac{\epsilon_0 + \Delta_s}{\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 - \epsilon_0^2} e^{-ikr \cos \theta} k dk d\theta \quad (3.59)$$

$$\bar{T}_s \approx -\frac{UV^2}{2N} \frac{A}{(2\pi)^2} \int_0^{D/\hbar v_F} \int_0^{2\pi} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 + (\epsilon_0 + \Delta_s)(\epsilon_0 + U) + \epsilon_0 \Delta_s}{(\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 - \epsilon_0^2)(\epsilon_{\mathbf{k}s}^2 - (\epsilon_0 + U)^2)} e^{-ikr \cos \theta} k dk d\theta. \quad (3.60)$$

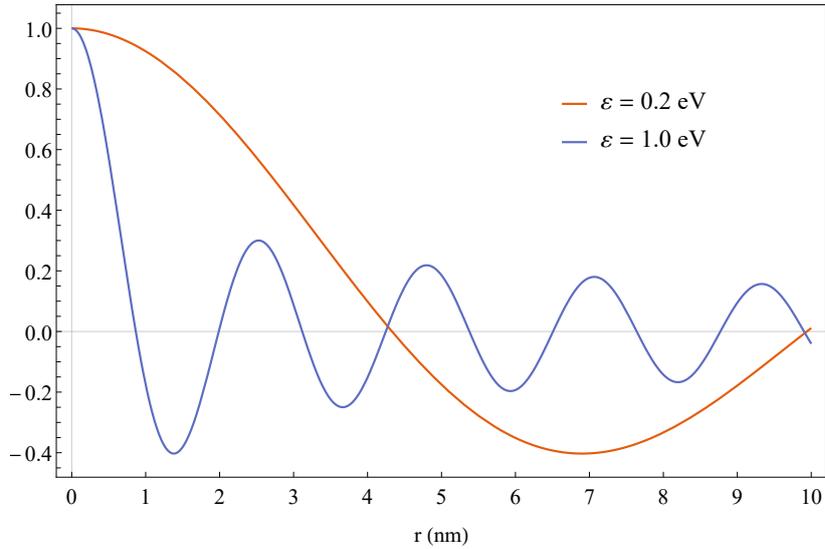


Figura 3.2: Función de Bessel $J_0\left(\frac{\epsilon}{\hbar v_F} r\right)$ en términos de la distancia entre impurezas a medida que se modifica la energía ϵ .

Llegado a este punto, se debe recordar la representación integral de las funciones de Bessel del primer tipo [113, pág. 360], según la cual para orden $n = 0$

$$J_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{iz \cos \theta} d\theta. \quad (3.61)$$

Fácilmente se demuestra, utilizando la paridad de $J_0(z)$, que

$$\int_0^{2\pi} e^{iz\cos\theta} d\theta = \int_0^\pi e^{iz\cos\theta} d\theta = 2\pi J_0(-kr) = 2\pi J_0(kr). \quad (3.62)$$

De esta manera, realizando la sustitución $\varepsilon = \hbar v_F k$ de manera que $\varepsilon_{\mathbf{k}_s}^2 \approx \varepsilon^2 + \Delta_s^2$, las amplitudes de *hopping* efectivo entre las impurezas encontradas son

$$T_s(r) \approx -2 \frac{V^2}{D^2} \int_0^D \frac{\varepsilon_0 + \Delta_s}{\varepsilon^2 + \Delta_s^2 - \varepsilon_0^2} \varepsilon J_0\left(\frac{r}{\hbar v_F} \varepsilon\right) d\varepsilon \quad (3.63)$$

$$\bar{T}_s(r) \approx -\frac{UV^2}{D^2} \int_0^D \frac{\varepsilon^2 + \Delta_s^2 + (\varepsilon_0 + \Delta_s)(\varepsilon_0 + U) + \varepsilon_0 \Delta_s}{(\varepsilon^2 + \Delta_s^2 - \varepsilon_0^2)(\varepsilon^2 + \Delta_s^2 - (\varepsilon_0 + U)^2)} \varepsilon J_0\left(\frac{r}{\hbar v_F} \varepsilon\right) d\varepsilon. \quad (3.64)$$

donde se usó que $D = \hbar v_F \sqrt{4\pi \frac{N}{A}}$.

3.3. Resultados

Recordando el Hamiltoniano efectivo obtenido para el salto electrónico entre impurezas (3.48), T_s nos brinda una medida cuantitativa de la energía de salto de un electrón entre impurezas no pobladas por ningún otro electrón, mientras que \bar{T}_s representa la amplitud de *hopping* efectivo suponiendo la presencia de un electrón con espín opuesto en una de las dos impurezas. Ambas amplitudes se expresaron como una función de la distancia entre impurezas $r = \|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1\|$ —Ecuaciones (3.63) y (3.64)—. Dicha variable r se encuentra dentro del argumento de la función de Bessel del primer tipo de orden cero $J_0\left(\frac{r}{\hbar v_F} \varepsilon\right)$, la cual tiene un comportamiento oscilatorio alrededor de $y = 0$, a la vez que tiende a cero en el límite $r \rightarrow \infty$. A medida que se va recorriendo el ancho de la banda, de $\varepsilon = 0$ a $\varepsilon = D$, $J_0\left(\frac{r}{\hbar v_F} \varepsilon\right)$ va disminuyendo en amplitud y aumentando la frecuencia de sus oscilaciones, como se muestra en la Figura 3.2.

Los integrandos de las amplitudes $T_s(r)$ y $\bar{T}_s(r)$ en la aproximación de bajas energías —Ecuaciones (3.63) y (3.64), respectivamente—, poseen singularidades, como se muestra para grafeno en la Figura 3.3. En el caso que $|\Delta_s| < |\varepsilon_0 + U|$, el integrando de la expresión para \bar{T}_s tiene una singularidad en $\varepsilon_1 = \sqrt{(\varepsilon_0 + U)^2 - \Delta_s^2}$. Por otro lado, si se cumple que $|\Delta_s| < |\varepsilon_0|$ entonces ambos integrandos tendrán una singularidad en $\varepsilon_2 = \sqrt{\varepsilon_0^2 - \Delta_s^2}$. Como los límites laterales por izquierda y por derecha de los integrandos cuando ε tiende a una singularidad ε_i nos dan $-\infty$ y $+\infty$, o viceversa, se utilizó una estrategia numérica para resolver esta integral definida, la cual consistió en dividir el segmento de integración de manera de evitar integrar en un entorno de centro ε_i

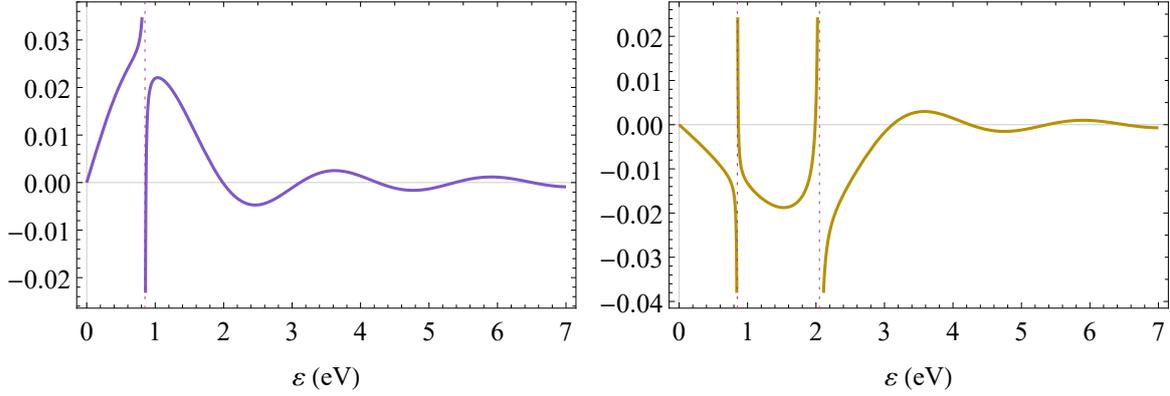


Figura 3.3: Integrandos presentes en las expresiones para T_s (izq.) y \bar{T}_s (der.) en términos de la energía ε para $r = 1$ nm en grafeno, *i.e.* $l = 0$ Å y $\lambda_{\text{SO}} \sim 0$ meV. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.85$ eV y $U = 1.82$ eV. Para este caso, T_s posee una singularidad en $\varepsilon \approx \epsilon_0$ y \bar{T}_s tiene una en $\varepsilon \approx \epsilon_0$ y otra en $\varepsilon \approx \epsilon_0 + U$.

y radio δ , donde ϵ_i es cada singularidad y δ es un valor positivo muy pequeño. En nuestro caso, se eligió $\delta = 0.0001$ eV.

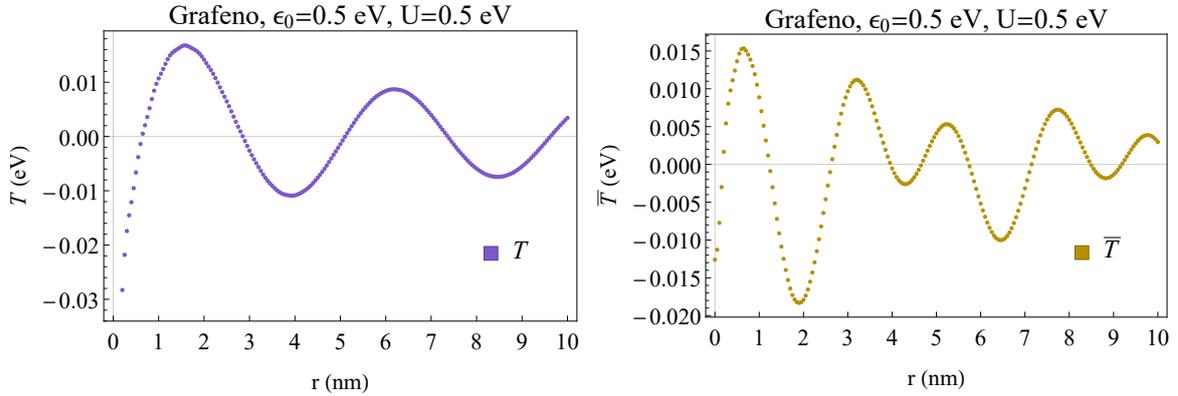


Figura 3.4: $T_s(r)$ (izq.) y $\bar{T}_s(r)$ (der.) obtenida numéricamente para grafeno. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.5$ eV y $U = 0.5$ eV.

El caso más simple se da si se considera *buckling* nulo e interacción espín-órbita despreciable, como sería el caso de una monocapa de grafeno con dos impurezas adsorbidas; caso para el cual se muestran $T_s(r)$ y $\bar{T}_s(r)$ en la Figura 3.4 para valores particulares de $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.5$ eV y $U = 0.5$ eV. Evidentemente, como en este caso $\Delta_s = 0$, las amplitudes de *hopping* consideradas no están polarizadas en espín.

Por otro lado, para una monocapa de siliceno con un campo eléctrico perpendicular de $eEz = 1.0$ eV/Å, se muestra en la Figura 3.5 cómo se modifica \bar{T}_s a medida que se consideran diferentes valores para el parámetro de Hubbard U , es decir, considerando

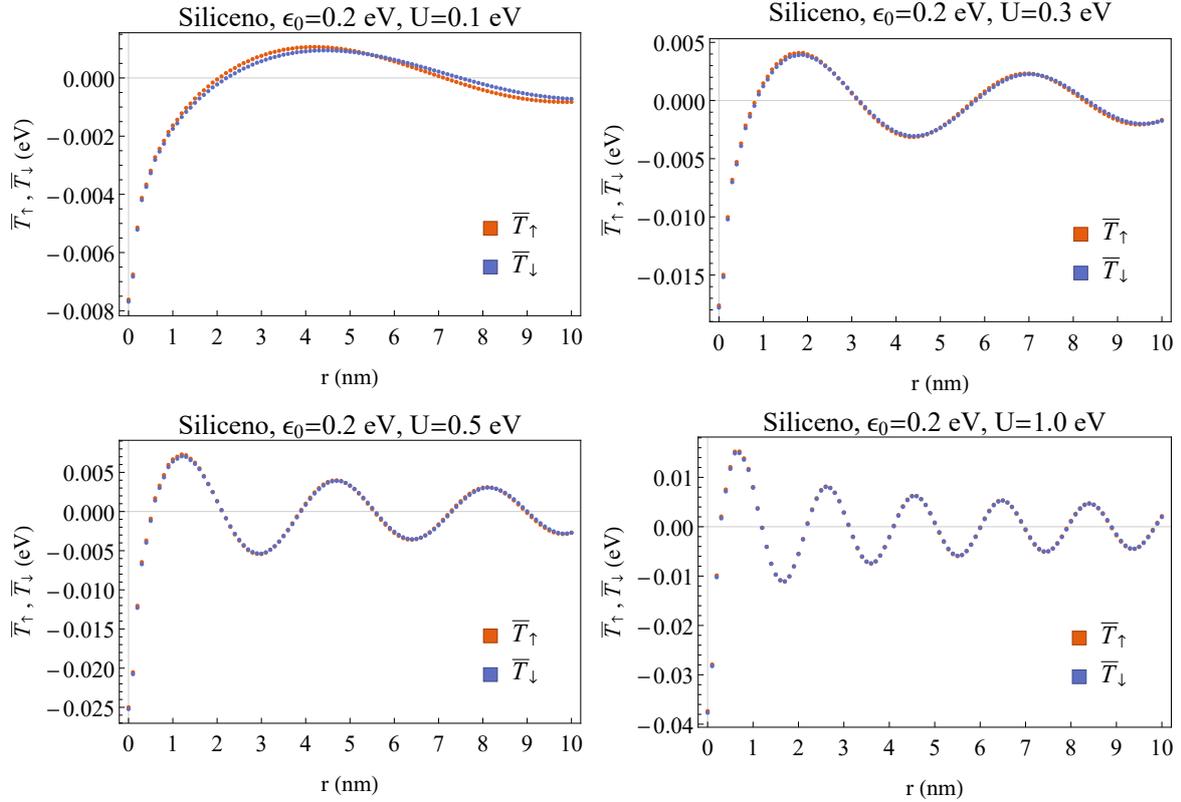


Figura 3.5: Modificación de la amplitud de *hopping* efectivo $\bar{T}_s(r)$ en siliceno al variar el parámetro U de interacción Coulombiana. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.2$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $U = 0.1$ eV, $U = 0.3$ eV, $U = 0.5$ eV y $U = 1.0$ eV.

diferentes intensidades de la correlación electrónica Coulombiana. Se puede observar que la amplitud de *hopping* oscila más rápidamente con la distancia entre impurezas a medida que aumenta el parámetro de Hubbard U . Cuando ϵ_0 y U son ambos chicos, como en el panel superior izquierdo de la Figura 3.5, \bar{T}_s oscila muy poco en el rango de distancias considerado. Evidentemente, en ausencia de correlación Coulombiana $U = 0.0$ eV, esta amplitud de salto se anula. Para siliceno, al no ser demasiado grande el efecto espín-órbita, apenas se distingue la dependencia en el espín. En cambio, en la Figura 3.6 el efecto conjunto de la interacción espín-órbita y el campo eléctrico externo aplicado se puede observar muy claramente.

Por su parte, T_s no variará al modificarse U , ya que esta amplitud de *hopping* solo debe ser considerada cuando las impurezas no están pobladas por otro electrón además de aquel que efectúa el salto, como se refleja en el hecho de que en la Ecuación (3.64) no aparece U .

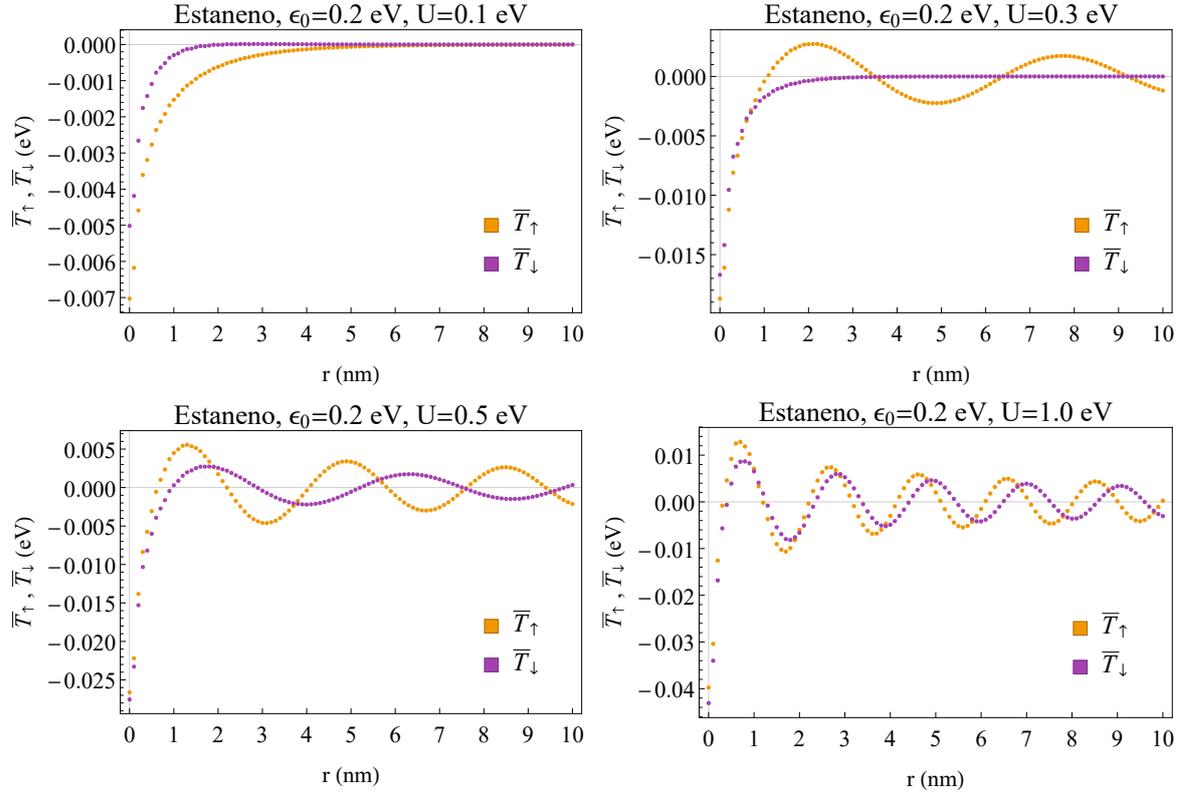


Figura 3.6: Modificación de la amplitud de *hopping* efectivo $\bar{T}_s(r)$ en estaneno al variar el parámetro U de interacción Coulombiana. Se usó $V = 1$ eV, $\epsilon_0 = 0.2$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $U = 0.1$ eV, $U = 0.3$ eV, $U = 0.5$ eV y $U = 1.0$ eV.

Otro parámetro cuyos efectos sobre $T_s(r)$ y $\bar{T}_s(r)$ son interesantes de observar es el valor de energía ϵ_0 de un electrón en el orbital de la impureza que participa en el modelo. El aumento de ϵ_0 resulta en un fenómeno muy similar al que se observa para U en el que las oscilaciones se suceden de manera más frecuente en el espacio. Un caso particular (ver panel superior izquierdo de la Figura 3.7) ocurre cuando la impureza, al adsorber, aporta un nivel electrónico en $\epsilon_0 = 0.0$ eV, es decir exactamente a la mitad del *bandgap*. En esta situación no se observan oscilaciones en $T_s(r)$, la cual decrece asintóticamente.

Otra circunstancia particular ocurre cuando $\Delta_s = \epsilon_0$ (ver el panel superior derecho de la Figura 3.7), condición en la que $T_s(r)$ se anula por la presencia del factor $\epsilon_0 + \Delta_s$ en el numerador. Esto implica que en este caso, no es posible que un electrón con espín s pueda saltar de una impureza a la otra de no haber un electrón con espín $-s$ en alguna de las dos impurezas. Sin embargo, el salto electrónico sí está permitido cuando

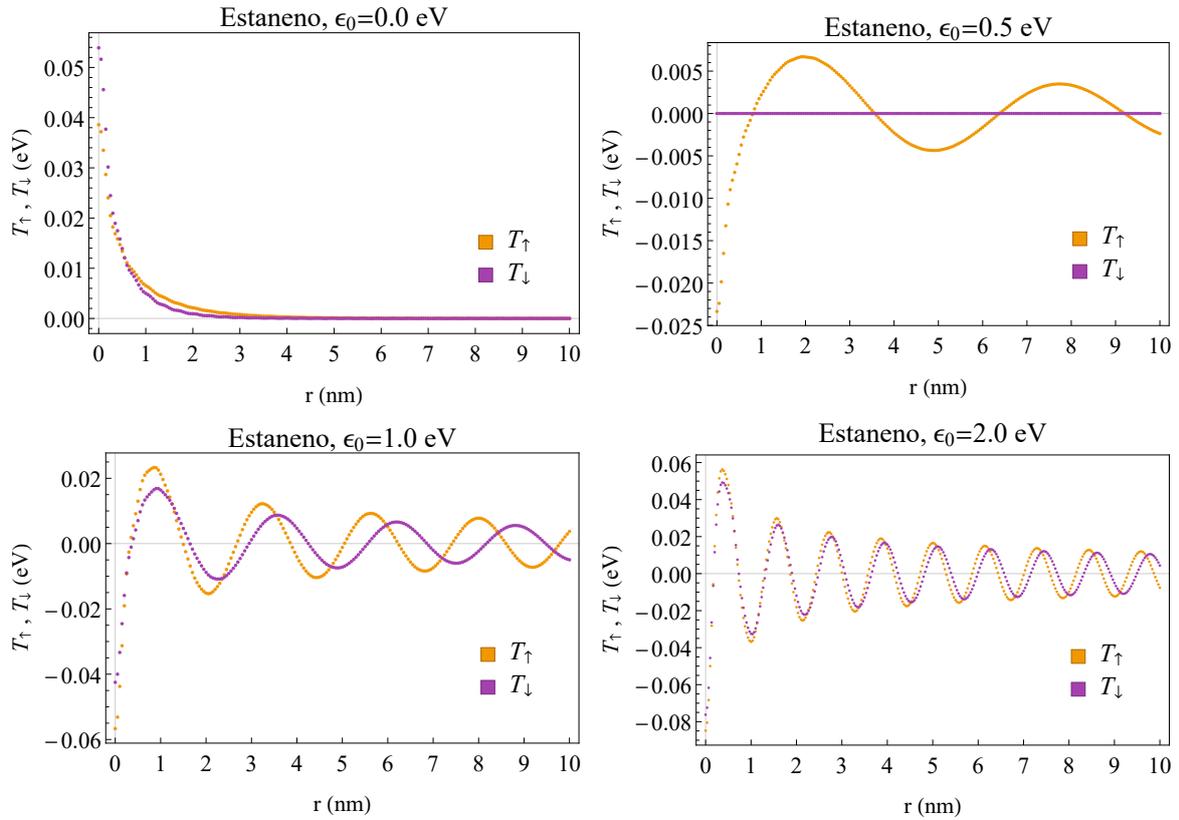


Figura 3.7: Modificación de $T_s(r)$ en estaneno al variar ϵ_0 . Se usó $V = 1$ eV, $U = 1.0$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $\epsilon_0 = 0.0$ eV, $\epsilon_0 = 0.5$ eV, $\epsilon_0 = 1.0$ eV y $\epsilon_0 = 2.0$ eV.

una de las impurezas está ocupada por un electrón con espín opuesto al que realiza el salto, como se infiere del panel superior derecho de la Figura 3.8.

A partir de una observación conjunta de las figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8, se puede determinar que los valores de la imagen de las funciones graficadas son relativamente pequeños, ya que en ninguno de los casos mostrados se superan los 0.1 eV en valor absoluto, en contraste con el valor de *hopping* a primeros vecinos en siliceno de $t = 1.6$ eV.

Finalmente, cabe mencionar que, cuando las dos impurezas se sitúen en subredes distintas, las hibridaciones de cada una de las impurezas con las subredes correspondientes van a ser diferentes, por lo que necesariamente se deben considerar dos intensidades V_1 y V_2 distintas en el modelo.

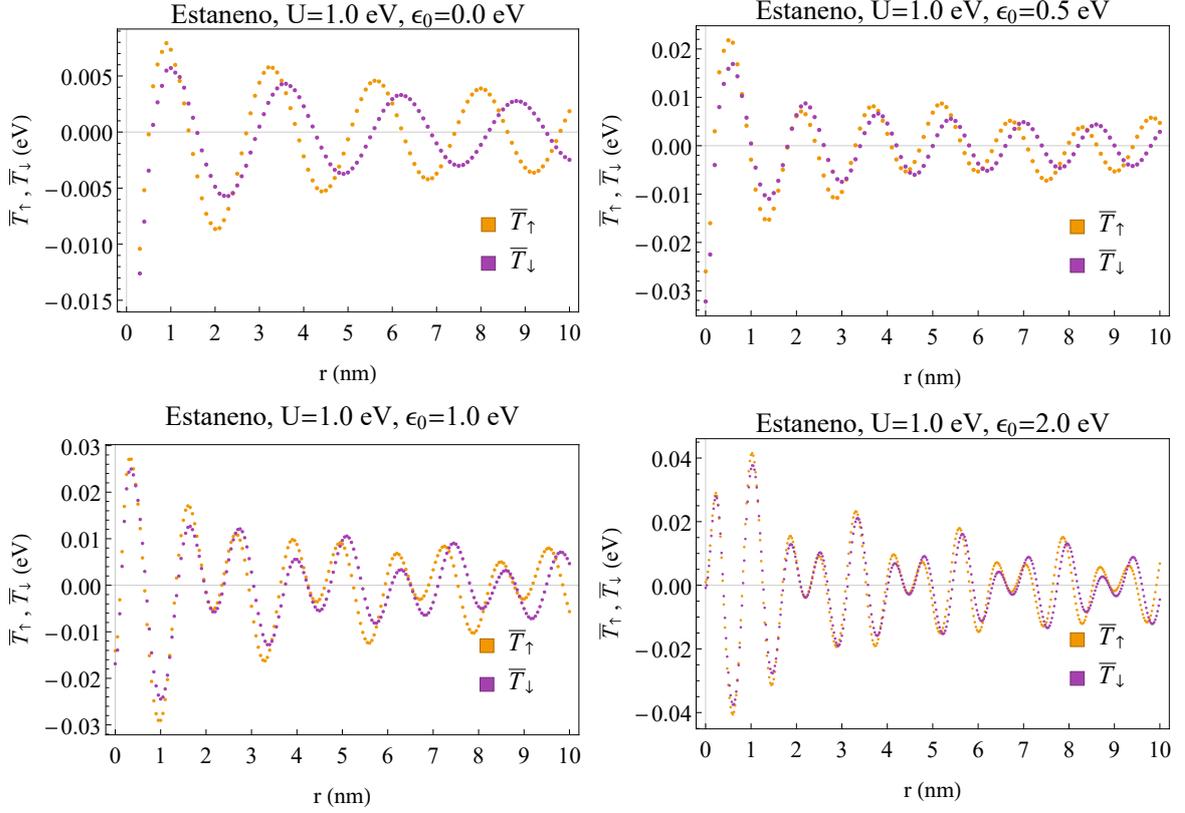


Figura 3.8: Modificación de $\bar{T}_s(r)$ en estaneno al variar ϵ_0 . Se usó $V = 1$ eV, $U = 1.0$ eV y $eE_z = 1.0$ eV/Å. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: $\epsilon_0 = 0.0$ eV, $\epsilon_0 = 0.5$ eV, $\epsilon_0 = 1.0$ eV y $\epsilon_0 = 2.0$ eV.

3.4. Conclusiones

En este capítulo se estudió la interacción efectiva entre dos impurezas no interactuantes adsorbidas en sitios *top* de una monocapa de X-eno, a través de la aplicación de una transformación de Schrieffer-Wolff. Se encontraron términos de *hopping* efectivo entre las impurezas y se aplicó la aproximación de onda larga para encontrar una expresión analítica para sus amplitudes. Se encontraron dos amplitudes características, una que caracterizaba al salto electrónico entre impurezas que no estuvieran pobladas por otro electrón y otra para el caso en que sí hubiera ocupación por parte de un electrón con espín opuesto. Se encontró una representación integral para las expresiones analíticas de ambas amplitudes en función de la distancia r entre las impurezas, cuyos integrandos dependían de la función de Bessel del primer tipo de orden cero y de funciones racionales con singularidades. Debido a que en ambos casos la distancia entre impurezas formaba parte del argumento de la función de Bessel, el comportamiento de las amplitudes fue de tipo oscilatorio, convergiendo a cero en valor absoluto para $r \rightarrow \infty$.

Se estudió su sensibilidad a los parámetros de energía en el sitio ϵ_0 y de correlación Coulombiana U , mostrándose que para ambas variables, su aumento implicaba un incremento tanto en la frecuencia como en la amplitud de las oscilaciones de T_s y \bar{T}_s en función de la distancia. Se individualizó un caso particular en el que la interacción efectiva T_s se anulaba totalmente, a saber, $\Delta_s = \epsilon_0$. Finalmente, se argumentó que la interacción efectiva era relativamente pequeña, nunca superando los 0.1 eV en valor absoluto en ninguno de los casos mostrados.

Bibliografía

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science 306.5696, 666-669, (2004). DOI: [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896). 1, 61, 75
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos y A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature 438.7065, 197-200, (2005). DOI: [10.1038/nature04233](https://doi.org/10.1038/nature04233). 1
- [3] C. L. Kane y E. J. Mele. *Quantum Spin Hall Effect in Graphene*. Phys. Rev. Lett. 95, 226801, (2005). DOI: [10.1103/PhysRevLett.95.226801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.226801). 1, 17, 21, 22, 24
- [4] C. L. Kane y E. J. Mele. *Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect*. Phys. Rev. Lett. 95, 146802, (2005). DOI: [10.1103/PhysRevLett.95.146802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.146802). 1, 8, 21, 22
- [5] H. Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, L. Kleinman y A. H. MacDonald. *Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets*. Phys. Rev. B 74, 165310, (2006). DOI: [10.1103/PhysRevB.74.165310](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.165310). 2, 8
- [6] Y. Yao, F. Ye, X.-L. Qi, S.-C. Zhang y Z. Fang. *Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations*. Phys. Rev. B 75, 041401, (2007). DOI: [10.1103/PhysRevB.75.041401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.041401). 2, 8
- [7] M. Gmitra, S. Konschuh, C. Ertler, C. Ambrosch-Draxl y J. Fabian. *Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles*. Phys. Rev. B 80, 235431, (2009). DOI: [10.1103/PhysRevB.80.235431](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235431). 2, 8
- [8] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn y E. Rotenberg. *Quasiparticle dynamics in graphene*. Nature Physics 3.1, 36-40, (2007). DOI: [10.1038/nphys477](https://doi.org/10.1038/nphys477). 2
- [9] F. Xia, D. B. Farmer, Y.-m. Lin y P. Avouris. *Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature*. Nano Letters 10.2. PMID: 20092332, 715-718, (2010). DOI: [10.1021/nl9039636](https://doi.org/10.1021/nl9039636). 2
- [10] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang y J. Wang. *Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications*. J. Mater. Chem. C 5, 11992-12022, (2017). DOI: [10.1039/C7TC04300G](https://doi.org/10.1039/C7TC04300G). 2
- [11] Y. Yang, Y. Peng, M. F. Saleem, Z. Chen y W. Sun. *Hexagonal Boron Nitride on III-V Compounds: A Review of the Synthesis and Applications*. Materials 15.13, (2022). DOI: [10.3390/ma15134396](https://doi.org/10.3390/ma15134396). 2

- [12] S. S. Karim, A. Sudais, M. S. Shah, S. Farrukh, S. Ali, M. Ahmed, Z. Salahuddin y X. Fan. *A contemplating review on different synthesis methods of 2D-Molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets*. Fuel 351, 128923, (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128923>. 2
- [13] N. Chinnappan y S. Punniyakoti. *Emerging advances of 2D molybdenum disulfide (MoS₂) and their composites towards high-performance supercapacitors: A comprehensive review*. Journal of Energy Storage 102, 114040, (2024). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114040>. 2
- [14] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev y A. Kis. *2D transition metal dichalcogenides*. Nature Reviews Materials 2.8. Published on 2017/06/13, 17033, (2017). DOI: [10.1038/natrevmats.2017.33](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33). 2
- [15] S. Joseph, J. Mohan, S. Lakshmy, S. Thomas, B. Chakraborty, S. Thomas y N. Kalarikkal. *A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures*. Materials Chemistry and Physics 297, 127332, (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127332>. 2
- [16] S. Chabi y K. Kadel. *Two-Dimensional Silicon Carbide: Emerging Direct Band Gap Semiconductor*. Nanomaterials 10.11, (2020). DOI: [10.3390/nano10112226](https://doi.org/10.3390/nano10112226). 2
- [17] S. Chabi, Z. Guler, A. J. Brearley, A. D. Benavidez y T. S. Luk. *The Creation of True Two-Dimensional Silicon Carbide*. Nanomaterials 11.7, (2021). DOI: [10.3390/nano11071799](https://doi.org/10.3390/nano11071799). 2
- [18] M. Houssa, A. Dimoulas y A. Molle. *Silicene: a review of recent experimental and theoretical investigations*. Journal of Physics: Condensed Matter 27.25, 253002, (2015). DOI: [10.1088/0953-8984/27/25/253002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/25/253002). 2, 8
- [19] S. Chowdhury y D. Jana. *A theoretical review on electronic, magnetic and optical properties of silicene*. Reports on Progress in Physics 79.12, 126501, (2016). DOI: [10.1088/0034-4885/79/12/126501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/12/126501). 2, 9
- [20] J. Zhao, H. Liu, Z. Yu, R. Quhe, S. Zhou, Y. Wang, C. C. Liu, H. Zhong, N. Han, J. Lu, Y. Yao y K. Wu. *Rise of silicene: A competitive 2D material*. Progress in Materials Science 83, 24-151, (2016). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.04.001>. 2, 9
- [21] A. Molle, C. Grazianetti, L. Tao, D. Taneja, M. H. Alam y D. Akinwande. *Silicene, silicene derivatives, and their device applications*. Chem. Soc. Rev. 47, 6370-6387, (2018). DOI: [10.1039/C8CS00338F](https://doi.org/10.1039/C8CS00338F). 2
- [22] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. Farmanbar, A. van Houselt, A. N. Rudenko, M. Lingenfelder, G. Brocks, B. Poelsema, M. I. Katsnelson y H. J. W. Zandvliet. *Germanene: the germanium analogue of graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter 27.44, 443002, (2015). DOI: [10.1088/0953-8984/27/44/443002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/44/443002). 2
- [23] N. Liu, G. Bo, Y. Liu, X. Xu, Y. Du y S. X. Dou. *Recent Progress on Germanene and Functionalized Germanene: Preparation, Characterizations, Applications, and Challenges*. Small 15.32, 1805147, (2019). DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201805147>. 2
- [24] M. W. Ochapski y M. P. de Jong. Open Physics 20.1, 208-223, (2022). DOI: [doi:10.1515/phys-2022-0021](https://doi.org/10.1515/phys-2022-0021). 2

- [25] S. Rani, K. Suganthi y S. C. Roy. *Stanene: State of the Art and Future Prospects*. Journal of Electronic Materials 52.6. Published on 2023/06/01, 3563-3575, (2023). DOI: [10.1007/s11664-023-10377-y](https://doi.org/10.1007/s11664-023-10377-y). 2
- [26] M. Pica y R. D'Amato. *Chemistry of Phosphorene: Synthesis, Functionalization and Biomedical Applications in an Update Review*. Inorganics 8.4, (2020). DOI: [10.3390/inorganics8040029](https://doi.org/10.3390/inorganics8040029). 2
- [27] S. Dongre S, S. R, C. Hunsur Ravikumar, L. C y R. G. Balakrishna. *Review on 2D Arsenene and Antimonene: Emerging Materials for Energy, Electronic and Biological Applications*. Advanced Materials Interfaces 9.23, 2200442. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202200442>. 2
- [28] T. Zhong, L. Zeng, Z. Li, L. Sun, Z. Qiao, Y. Qu, G. Liu y L. Li. *Research Progress and Applications of 2D Antimonene*. Applied Sciences 13.1, (2023). 2
- [29] J. Sivek. *Silicene buckling.svg*. online. Este trabajo se comparte sin cambios bajo una licencia de Creative Commons 3.0. Para ver una copia de la licencia, visite <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.en>. (2013). 3
- [30] C.-C. Liu, W. Feng e Y. Yao. *Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium*. Phys. Rev. Lett. 107, 076802, (2011). DOI: [10.1103/PhysRevLett.107.076802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.076802). 3, 8
- [31] K. Takeda y K. Shiraishi. *Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite*. Phys. Rev. B 50, 14916-14922, (1994). DOI: [10.1103/PhysRevB.50.14916](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.14916). 4
- [32] G. G. Guzmán-Verri y L. C. Lew Yan Voon. *Electronic structure of silicon-based nanostructures*. Phys. Rev. B 76, 075131, (2007). DOI: [10.1103/PhysRevB.76.075131](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075131). 4
- [33] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin y S. Ciraci. *Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium*. Phys. Rev. Lett. 102, 236804, (2009). DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.236804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.236804). 4, 5
- [34] C. Leandri, G. L. Lay, B. Aufray, C. Girardeaux, J. Avila, M. Dávila, M. Asensio, C. Ottaviani y A. Cricenti. *Self-aligned silicon quantum wires on Ag(110)*. Surface Science 574.1, L9-L15, (2005). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.10.052>. 4
- [35] M. E. Davila, C. Leandri, A. Kara, B. Ealet, P. de Padova, B. Aufray y G. Le Lay. *Graphene-like Silicon Nano-ribbons on the Silver (110) Surface. 2008 International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*. (2008), 9-16. DOI: [10.1109/ASDAM.2008.4743366](https://doi.org/10.1109/ASDAM.2008.4743366). 4
- [36] A. Kara, C. Léandri, M. E. Dávila, P. D. Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray y G. L. Lay. *Physics of Silicene Stripes*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 22.3, 259-263, (2009). DOI: [10.1007/s10948-008-0427-8](https://doi.org/10.1007/s10948-008-0427-8). 4
- [37] G. Le Lay, B. Aufray, C. Léandri, H. Oughaddou, J.-P. Biberian, P. De Padova, M. Dávila, B. Ealet y A. Kara. *Physics and chemistry of silicene nano-ribbons*. Applied Surface Science 256.2. Physics at Surfaces and Interface, 524-529, (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.114>. 4
- [38] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet y G. Le Lay. *Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene*. Applied Physics Letters 96.18, 183102, (2010). DOI: [10.1063/1.3419932](https://doi.org/10.1063/1.3419932). 4

- [39] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray y G. Le Lay. *Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons*. Applied Physics Letters 96.26, 261905, (2010). DOI: [10.1063/1.3459143](https://doi.org/10.1063/1.3459143). 4
- [40] R. Bernard, T. Leoni, A. Wilson, T. Lelaidier, H. Sahaf, E. Moyen, L. Assaud, L. Santinacci, F. Leroy, F. Cheynis, A. Ranguis, H. Jamgotchian, C. Becker, Y. Borensztein, M. Hanbücken, G. Prévot y L. Masson. *Growth of Si ultrathin films on silver surfaces: Evidence of an Ag(110) reconstruction induced by Si*. Phys. Rev. B 88, 121411, (2013). DOI: [10.1103/PhysRevB.88.121411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.121411). 5
- [41] S. Colonna, G. Serrano, P. Gori, A. Cricenti y F. Ronci. *Systematic STM and LEED investigation of the Si/Ag(110) surface*. Journal of Physics: Condensed Matter 25.31, 315301, (2013). DOI: [10.1088/0953-8984/25/31/315301](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/31/315301). 5
- [42] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet y B. Aufray. *Epitaxial growth of a silicene sheet*. Applied Physics Letters 97.22, 223109, (2010). DOI: [10.1063/1.3524215](https://doi.org/10.1063/1.3524215). 5
- [43] M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev y A. Stesmans. *Can silicon behave like graphene? A first-principles study*. Applied Physics Letters 97.11, 112106, (2010). DOI: [10.1063/1.3489937](https://doi.org/10.1063/1.3489937). 5
- [44] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu y U. Schwingenschlögl. *Doped silicene: Evidence of a wide stability range*. Europhysics Letters 95.1, 17005, (2011). DOI: [10.1209/0295-5075/95/17005](https://doi.org/10.1209/0295-5075/95/17005). 5
- [45] N. D. Drummond, V. Zólyomi y V. I. Fal'ko. *Electrically tunable band gap in silicene*. Phys. Rev. B 85, 075423, (2012). DOI: [10.1103/PhysRevB.85.075423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.075423). 5, 7, 65
- [46] G. L. Lay, P. D. Padova, A. Resta, T. Bruhn y P. Vogt. *Epitaxial silicene: can it be strongly strained?* Journal of Physics D: Applied Physics 45.39, 392001, (2012). DOI: [10.1088/0022-3727/45/39/392001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/39/392001). 5, 6
- [47] S. Cahangirov, H. Sahin, G. Lay y A. Rubio. *Introduction to the Physics of Silicene and other 2D Materials*. Lecture Notes in Physics. Springer International Publishing, (2017). 5
- [48] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi y M. Kawai. *Structure of Silicene Grown on Ag(111)*. Applied Physics Express 5.4, 045802, (2012). DOI: [10.1143/APEX.5.045802](https://doi.org/10.1143/APEX.5.045802). 6, 25
- [49] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet y G. Le Lay. *Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon*. Phys. Rev. Lett. 108, 155501, (2012). DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.155501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501). 6, 7
- [50] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli y A. Molle. *Local Electronic Properties of Corrugated Silicene Phases*. Advanced Materials 24.37, 5088-5093, (2012). DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201202100>. 6
- [51] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen y K. Wu. *Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111)*. Nano Letters 12.7, 3507-3511, (2012). DOI: [10.1021/nl301047g](https://doi.org/10.1021/nl301047g). 6

- [52] L. Chen, C.-C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao y K. Wu. *Evidence for Dirac Fermions in a Honeycomb Lattice Based on Silicon*. Phys. Rev. Lett. 109, 056804, (2012). DOI: [10.1103/PhysRevLett.109.056804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.056804). 6
- [53] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang e Y. Yamada-Takamura. *Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films*. Phys. Rev. Lett. 108, 245501, (2012). DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.245501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.245501). 6
- [54] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W. A. Hofer y H.-J. Gao. *Buckled Silicene Formation on Ir(111)*. Nano Letters 13.2, 685-690, (2013). DOI: [10.1021/nl304347w](https://doi.org/10.1021/nl304347w). 6
- [55] D. Chiappe, E. Scalise, E. Cinquanta, C. Grazianetti, B. van den Broek, M. Fanciulli, M. Houssa y A. Molle. *Two-Dimensional Si Nanosheets with Local Hexagonal Structure on a MoS2 Surface*. Advanced Materials 26.13, 2096-2101, (2014). DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201304783>. 6
- [56] S. Cahangirov, M. Audiffred, P. Tang, A. Iacomino, W. Duan, G. Merino y A. Rubio. *Electronic structure of silicene on Ag(111): Strong hybridization effects*. Phys. Rev. B 88, 035432, (2013). DOI: [10.1103/PhysRevB.88.035432](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035432). 6
- [57] P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, J. Avila, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, T. Hirahara, T. Shirai, S. Hasegawa, M. Carmen Asensio y G. Le Lay. *Evidence of Dirac fermions in multilayer silicene*. Applied Physics Letters 102.16, 163106, (2013). DOI: [10.1063/1.4802782](https://doi.org/10.1063/1.4802782). 6
- [58] V. O. Özçelik y S. Ciraci. *Local Reconstructions of Silicene Induced by Adatoms*. The Journal of Physical Chemistry C 117.49, 26305-26315, (2013). DOI: [10.1021/jp408647t](https://doi.org/10.1021/jp408647t). 6
- [59] S. Cahangirov, V. O. Özçelik, L. Xian, J. Avila, S. Cho, M. C. Asensio, S. Ciraci y A. Rubio. *Atomic structure of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ phase of silicene on Ag(111)*. Phys. Rev. B 90, 035448, (2014). DOI: [10.1103/PhysRevB.90.035448](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035448). 6
- [60] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu y J. Lu. *Tunable Bandgap in Silicene and Germanene*. Nano Letters 12.1, 113-118, (2012). DOI: [10.1021/nl203065e](https://doi.org/10.1021/nl203065e). 6, 7
- [61] H. Li, L. Wang, Q. Liu, J. Zheng, W.-N. Mei, Z. Gao, J. Shi y J. Lu. *High performance silicene nanoribbon field effect transistors with current saturation*. The European Physical Journal B 85.8, 274, (2012). DOI: [10.1140/epjb/e2012-30220-2](https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30220-2). 6
- [62] T. Fukui e Y. Hatsugai. *Quantum Spin Hall Effect in Three Dimensional Materials: Lattice Computation of Z2 Topological Invariants and Its Application to Bi and Sb*. Journal of the Physical Society of Japan 76.5, 053702, (2007). DOI: [10.1143/JPSJ.76.053702](https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.053702). 8
- [63] C.-C. Liu, H. Jiang e Y. Yao. *Low-energy effective Hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin*. Phys. Rev. B 84, 195430, (2011). DOI: [10.1103/PhysRevB.84.195430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195430). 8, 21, 22
- [64] M. Ezawa. *Valley-Polarized Metals and Quantum Anomalous Hall Effect in Silicene*. Phys. Rev. Lett. 109, 055502, (2012). DOI: [10.1103/PhysRevLett.109.055502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.055502). 8

- [65] Y. Feng, D. Liu, B. Feng, X. Liu, L. Zhao, Z. Xie, Y. Liu, A. Liang, C. Hu, Y. Hu, S. He, G. Liu, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, L. Chen, K. Wu, Y.-T. Liu, H. Lin, Z.-Q. Huang, C.-H. Hsu, F.-C. Chuang, A. Bansil y X. J. Zhou. *Direct evidence of interaction-induced Dirac cones in a monolayer silicene/Ag(111) system*. Proceedings of the National Academy of Sciences 113.51, 14656-14661, (2016). DOI: [10.1073/pnas.1613434114](https://doi.org/10.1073/pnas.1613434114). 8
- [66] B. Feng, H. Zhou, Y. Feng, H. Liu, S. He, I. Matsuda, L. Chen, E. F. Schwier, K. Shimada, S. Meng y K. Wu. *Superstructure-Induced Splitting of Dirac Cones in Silicene*. Phys. Rev. Lett. 122, 196801, (2019). DOI: [10.1103/PhysRevLett.122.196801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.196801). 8
- [67] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle y D. Akinwande. *Silicene field-effect transistors operating at room temperature*. Nature Nanotechnology 10.3, 227-231, (2015). DOI: [10.1038/nnano.2014.325](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.325). 8
- [68] W.-F. Tsai, C.-Y. Huang, T.-R. Chang, H. Lin, H.-T. Jeng y A. Bansil. *Gated silicene as a tunable source of nearly 100 % spin-polarized electrons*. Nature Communications 4.1, 1500, (2013). DOI: [10.1038/ncomms2525](https://doi.org/10.1038/ncomms2525). 8
- [69] M. A. Kharadi, G. F. A. Malik, F. A. Khanday y S. Mittal. *Silicene-Based Spin Filter With High Spin-Polarization*. IEEE Transactions on Electron Devices 68.10, 5095-5100, (2021). DOI: [10.1109/TED.2021.3106279](https://doi.org/10.1109/TED.2021.3106279). 8
- [70] Y.-Y. Wang, R.-G. Quhe, D.-P. Yu y J. Lü. *Silicene spintronics — A concise review**. Chinese Physics B 24.8, 087201, (2015). DOI: [10.1088/1674-1056/24/8/087201](https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/8/087201). 8
- [71] M. Spencer y T. Morishita. *Silicene: Structure, Properties and Applications*. Springer Series in Materials Science. Springer International Publishing, (2016). 9, 22
- [72] P. Bampoulis, C. Castenmiller, D. J. Klaassen, J. van Mil, Y. Liu, C.-C. Liu, Y. Yao, M. Ezawa, A. N. Rudenko y H. J. W. Zandvliet. *Quantum Spin Hall States and Topological Phase Transition in Germanene*. Phys. Rev. Lett. 130, 196401, (2023). DOI: [10.1103/PhysRevLett.130.196401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.196401). 9
- [73] J.-K. Lyu, S.-F. Zhang, C.-W. Zhang y P.-J. Wang. *Stanene: A Promising Material for New Electronic and Spintronic Applications*. Annalen der Physik 531.10, 1900017, (2019). DOI: [10.1002/andp.201900017](https://doi.org/10.1002/andp.201900017). 9
- [74] J. D. Fuhr, P. Roura-Bas y A. A. Aligia. *Maximally localized Wannier functions for describing a topological phase transition in stanene*. Phys. Rev. B 103, 035126, (2021). DOI: [10.1103/PhysRevB.103.035126](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.035126). 9
- [75] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio y G. L. Lay. *Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene*. New Journal of Physics 16.9, 095002, (2014). DOI: [10.1088/1367-2630/16/9/095002](https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002). 9
- [76] V. O. Özçelik, E. Durgun y S. Ciraci. *New Phases of Germanene*. The Journal of Physical Chemistry Letters 5.15, 2694-2699, (2014). DOI: [10.1021/jz500977v](https://doi.org/10.1021/jz500977v). 9
- [77] F.-f. Zhu, W.-j. Chen, Y. Xu, C.-l. Gao, D.-d. Guan, C.-h. Liu, D. Qian, S.-C. Zhang y J.-f. Jia. *Epitaxial growth of two-dimensional stanene*. Nature Materials 14.10, 1020-1025, (2015). DOI: [10.1038/nmat4384](https://doi.org/10.1038/nmat4384). 9

- [78] D. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Cambridge University Press, (2024). 9
- [79] A. Zangwill. *Modern Electrodynamics*. Modern Electrodynamics. Cambridge University Press, (2013). 10
- [80] B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, A. M. Clogston, E. Corenzwit y R. C. Sherwood. *Magnetic Moment of Transition Metal Atoms in Dilute Solution and Their Effect on Superconducting Transition Temperature*. Phys. Rev. Lett. 5, 542-544, (1960). DOI: [10.1103/PhysRevLett.5.542](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.5.542). 10
- [81] A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit y R. C. Sherwood. *Local Magnetic Moment Associated with an Iron Atom Dissolved in Various Transition Metal Alloys*. Phys. Rev. 125, 541-552, (1962). DOI: [10.1103/PhysRev.125.541](https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.541). 10
- [82] J. Friedel. *Metallic alloys*. Il Nuovo Cimento (1955-1965) 7.2, 287-311, (1958). DOI: [10.1007/BF02751483](https://doi.org/10.1007/BF02751483). 10
- [83] P. W. Anderson. *Localized Magnetic States in Metals*. Phys. Rev. 124, 41-53, (1961). DOI: [10.1103/PhysRev.124.41](https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.41). 10, 11, 12, 14, 15, 17, 25, 55, 64, 65, 80
- [84] A. Altland y B. Simons. *Condensed Matter Field Theory*. 3.^a ed. Cambridge University Press, (2023). 12
- [85] E. Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, (2006). 13, 29
- [86] H. Bruus y K. Flensberg. *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction*. Corrected version. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, (2016). 13, 26
- [87] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres y A. H. Castro Neto. *Localized Magnetic States in Graphene*. Phys. Rev. Lett. 101, 026805, (2008). DOI: [10.1103/PhysRevLett.101.026805](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026805). 17, 29, 38, 53, 55, 65, 80
- [88] B. Uchoa, T. G. Rappoport y A. H. Castro Neto. *Kondo Quantum Criticality of Magnetic Adatoms in Graphene*. Phys. Rev. Lett. 106, 016801, (2011). DOI: [10.1103/PhysRevLett.106.016801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.016801). 17, 29
- [89] M. Ezawa. *Monolayer Topological Insulators: Silicene, Germanene, and Stanene*. Journal of the Physical Society of Japan 84.12, 121003, (2015). DOI: [10.7566/JPSJ.84.121003](https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.121003). 21, 79
- [90] M. Ezawa. *A topological insulator and helical zero mode in silicene under an inhomogeneous electric field*. New Journal of Physics 14.3, 033003, (2012). DOI: [10.1088/1367-2630/14/3/033003](https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/3/033003). 21
- [91] Y. A. Bychkov y E. I. Rashba. *Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers*. Journal of Physics C: Solid State Physics 17.33, 6039, (1984). DOI: [10.1088/0022-3719/17/33/015](https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/33/015). 22
- [92] M. Zare. *RKKY interaction in biased single-layer silicene*. Phys. Rev. B 100, 085434, (2019). DOI: [10.1103/PhysRevB.100.085434](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.085434). 22
- [93] X.-L. Zhang, L.-F. Liu y W.-M. Liu. *Quantum Anomalous Hall Effect and Tunable Topological States in 3d Transition Metals Doped Silicene*. Scientific Reports 3.1, 2908, (2013). DOI: [10.1038/srep02908](https://doi.org/10.1038/srep02908). 25

- [94] J. Hubbard y B. H. Flowers. *Electron correlations in narrow energy bands*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 276.1365, 238-257, (1963). DOI: [10.1098/rspa.1963.0204](https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204). 25
- [95] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres y A. H. C. Neto. *Orbital symmetry fingerprints for magnetic adatoms in graphene*. New Journal of Physics 16.1, 013045, (2014). DOI: [10.1088/1367-2630/16/1/013045](https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/1/013045). 27, 28, 46, 53, 55, 80
- [96] G. Mahan. *Many-Particle Physics*. Physics of Solids and Liquids. Springer, (2000). 30, 32, 33, 39
- [97] T. Lancaster y S. Blundell. *Quantum Field Theory for the Gifted Amateur*. OUP Oxford, (2014). 32
- [98] G. Arfken, H. Weber y F. Harris. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*. 7.^a ed. Academic Press, (2011). 37, 39, 49
- [99] Y. Du, J. Zhuang, H. Liu, X. Xu, S. Eilers, K. Wu, P. Cheng, J. Zhao, X. Pi, K. W. See, G. Peleckis, X. Wang y S. X. Dou. *Tuning the Band Gap in Silicene by Oxidation*. ACS Nano 8.10, 10019-10025, (2014). DOI: [10.1021/nm504451t](https://doi.org/10.1021/nm504451t). 38
- [100] M. Pizzochero, M. Bonfanti y R. Martinazzo. *Hydrogen on silicene: like or unlike graphene?* Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 15654-15666, (2016). DOI: [10.1039/C6CP01491G](https://doi.org/10.1039/C6CP01491G). 38
- [101] M. Scheffler, D. Haberer, L. Petaccia, M. Farjam, R. Schlegel, D. Baumann, T. Hänke, A. Grüneis, M. Knupfer, C. Hess y B. Büchner. *Probing Local Hydrogen Impurities in Quasi-Free-Standing Graphene*. ACS Nano 6.12, 10590-10597, (2012). DOI: [10.1021/nm303485c](https://doi.org/10.1021/nm303485c). 38
- [102] R. Jishi. *Feynman Diagram Techniques in Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, (2013). 41
- [103] J. E. Marsden y M. J. Hoffman. *Basic complex analysis*. Macmillan, (1999). 40
- [104] W. R. Inc. *Mathematica, Version 11.3*. Champaign, IL, 2018. 55
- [105] J. Hoffman y S. Frankel. *Numerical Methods for Engineers and Scientists, Second Edition*, Taylor & Francis, (2001). 55
- [106] D. V. Fedorov, M. Gradhand, S. Ostanin, I. V. Maznichenko, A. Ernst, J. Fabian e I. Mertig. *Impact of Electron-Impurity Scattering on the Spin Relaxation Time in Graphene: A First-Principles Study*. Phys. Rev. Lett. 110, 156602, (2013). DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.156602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.156602). 57
- [107] S. Irmer, D. Kochan, J. Lee y J. Fabian. *Resonant scattering due to adatoms in graphene: Top, bridge, and hollow positions*. Phys. Rev. B 97, 075417, (2018). DOI: [10.1103/PhysRevB.97.075417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.075417). 57
- [108] N. M. R. Peres, F. Guinea y A. H. Castro Neto. *Electronic properties of disordered two-dimensional carbon*. Phys. Rev. B 73, 125411, (2006). DOI: [10.1103/PhysRevB.73.125411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125411). 64
- [109] F. N. Escudero. *Propiedades magnéticas de materiales 2D*. Tesis doct. Universidad Nacional del Sur, (2020). 75
- [110] Y. Gao, G. Zhou y K.-H. Ding. *Effect of interaction between impurities on localized magnetic states in graphene*. Solid State Communications 159, 1-5, (2013). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.01.018>. 76

-
- [111] P. Phillips. *Advanced Solid State Physics*. Cambridge University Press, (2012). 82
- [112] A. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge Studies in Magnetism. Cambridge University Press, (1997). 87
- [113] M. Abramowitz, U. S. N. B. of Standards e I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Applied Mathematics Series. U.S. Government Printing Office, (1972). 89

Lista de publicaciones

PUBLICACIONES EN REVISTAS SCI EN EL MARCO DEL TRABAJO DE LA TESIS

- J. Villareal, F. Escudero, J. S. Ardenghi y P. Jasen. *Formation of localized magnetic states in silicene in an external electric field*. Superlattices and Microstructures 130, 285-296, (2019). DOI: [10.1016/j.spmi.2019.04.036](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.04.036).
- J. Villarreal, F. Escudero, J. S. Ardenghi y P. Jasen. *Effect of an external electric field on local magnetic moments in silicene*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 524, 167598, (2021). DOI: [10.1016/j.jmmm.2020.167598](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167598).
- J. Villarreal, J. Juan, P. Jasen y J. S. Ardenghi. *Effective hopping between magnetic impurities in silicene*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 562, 169726, (2022). DOI: [10.1016/j.jmmm.2022.169726](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169726).

OTRAS PUBLICACIONES EN REVISTAS SCI EN EL MARCO DEL DOCTORADO

- J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, J. Villarreal, F. Gaztañaga, P. V. Jasen, R. Faccio y E. A. González. *Charged Lithium adsorption on pristine and defective silicene: A theoretical study*, Journal of Physics: Condensed Matter, 34, 245001, (2022). DOI: [10.1088/1361-648X/ac630a](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac630a).

TRABAJOS EN EVENTOS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA PUBLICADOS

- J. Villarreal, M. Patrignani y J. S. Ardenghi. *Formación de momentos magnéticos locales en siliceno*. XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, 185-186, Editorial de la Universidad Nacional del Sur, (2024). ISBN: [978-987-655-346-9](https://doi.org/978-987-655-346-9).
- M. Patrignani, J. Villarreal, P. Jasen, O. Nagel, C. Luna y W. Reimers. *Estudio DFT de SWCNT (8,0) decorado con metales de transición para el sensado de CO y NO*. XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, 222-223, Editorial de la Universidad Nacional del Sur, (2024). ISBN: [978-987-655-346-9](https://doi.org/978-987-655-346-9).

PRESENTACIONES A CONGRESOS EN EL MARCO DEL TRABAJO DE LA TESIS

- J. Villarreal. *Formación de momentos magnéticos locales en sistemas de baja dimensión con impurezas*, 1ras. Jornadas de Posgrado del Departamento de Física, IFISUR, CONICET-UNS, Bahía Blanca, Argentina, 05 mayo – 06 de mayo (2022).
- J. Villarreal, M. Patrignani y J. S. Ardenghi. *Formación de momentos magnéticos locales en siliceno*. XXII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, INQUISUR, CONICET-UNS, Bahía Blanca, Argentina, 06 de septiembre – 08 de septiembre (2023).
- J. Villarreal y J. S. Ardenghi. *Impurezas magnéticas en sistemas de baja dimensión*. 108° Reunión Anual de Física 2023, IFISUR, CONICET-UNS, Bahía Blanca, Argentina, 19 de septiembre – 22 de septiembre (2023).
- J. Villarreal, P. Jasen y J. S. Ardenghi. *A tight-binding approach to impurity adsorption on 2D Xenos*. At the Frontiers of Condensed Matter VII, CNEA-CONICET, Buenos Aires, Argentina, 18 de diciembre – 20 de diciembre (2024).

OTRAS PRESENTACIONES A CONGRESOS EN EL MARCO DEL DOCTORADO

- M. Patrignani, J. Villarreal, P. Jasen, O. Nagel, R. Luna y W. Reimers. *Estudio DFT de SWCNT (8,0) decorado con metales de transición para el sensado de CO y NO*. XXII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, INQUISUR, CONICET-UNS, Bahía Blanca, Argentina, 06 de septiembre – 08 de septiembre (2023).