

Universidad Autonoma de Nuevo León

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

REPORTE 1

SILICIO, SILICENO Y SILICANO

Autor:

Jesús Eduardo Loera Casas 1898887

1 de abril de 2021

Índice

1. Actividad	2
2. Métodos computacionales	3
3. Simulación estructural y electrónica del silicio.	4
3.1. Optimización Ecutwfc [Silicio]	5
3.2. Optimización Ecutrho [Silicio]	6
3.3. Optimización K-points [Silicio]	7
3.4. Optimización Lattice parameter [Silicio]	8
3.5. Conclusiones [Silicio]	9
4. Simulación estructural y electrónica del siliceno.	10
4.1. Optimización K-points [Siliceno]	12
4.2. Optimización Lattice parameter (parámetro de red) [Siliceno]	13
4.3. Cálculo de bandas [Siliceno]	14
4.4. Densidad de estados sin considerar el spin [Siliceno]	15
4.5. Densidad de estados considerando el spin [Siliceno]	16
5. Datos estructurales del silicio, siliceno y silicano.	18
5.1. Optimización Ecutwfc [Silicano]	20
5.2. Optimización Ecutrho [Silicano]	21
5.3. Optimización K-points [Silicano]	22
5.4. Optimización Lattice parameter (parámetro de red) [Silicano]	23
5.5. Cálculo de bandas [Silicano]	24
5.6. Densidad de estados sin considerar spin [Silicano]	25
5.7. Densidad de estados considerando el spin [Silicano]	26
Referencias	27

Resumen

En este documento se presenta la actividad 1 del proyecto de investigación en Nanociencia, usando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). En este mismo se reportan los resultados de las simulaciones de una serie de cálculos realizados con el silicio y el siliceno con el fin de describir las características electrónicas de sus celdas unitarias; además se reportan datos recabados en la literatura de dichos materiales además del siliceno.

Se encontraron los parámetros de red del silicio, siliceno y siliceno, los cálculos mostraron que se encontraban cercanos a 5.4, 3.8 y 3.9 Å, respectivamente. Además se hicieron cálculos de bandas y densidad de estados para posteriormente graficarlos.

1. Actividad

Simulación estructural y electrónica del silicio.

Objetivos:

- Optimización de `ecutwfc`
- Optimización de `ecut`
- Optimización de puntos `k`
- Optimización de parámetro de red

Simulación estructural y electrónica del Siliceno.

Objetivos:

- Optimización de puntos `k`
- Optimización de parámetro de red

Silicio, siliceno y siliceno.

- Hacer una búsqueda en la literatura (artículos científicos) de los parámetros estructurales (parámetro de red, longitud de enlace, ángulos) y propiedades electrónicas (estructura de bandas electrónicas, densidad de estados electrónicos) del silicio, siliceno y siliceno.

2. Métodos computacionales

Para el desarrollo de esta actividad, usamos la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y el software Quantum Espresso, los cuales nos sirvieron para estudiar los materiales previamente mencionados.

Quantum Espresso es un software programado en Fortran y C, cuyo código es gratis y distribuido por la Licencia Pública General GNU, usa ondas planas como funciones base y pseudopotenciales para describir las interacciones entre iones y electrones. [1]

El cuál nos permite, entre otras cosas, realizar los siguientes cálculos: [1]

- Cálculos para el estado base
- Optimización estructural
- Estados de transición de caminos de mínima energía
- Dinámica molecular ab initio
- Transporte cuántico
- Propiedades espectroscópicas



Figura 1: Quantum Espresso, software utilizado para realizar el presente trabajo. Hoy en día es una herramienta muy versátil para investigadores que se adentran en la ciencia de materiales.

3. Simulación estructural y electrónica del silicio.

El silicio es un semiconductor del grupo IVA de la tabla periódica con número atómico 14, un peso atómico de 28.086 y una densidad de $2.33 \text{ Mg} / m^3$. Se derrite a 1410° C . La configuración electrónica del átomo de silicio es: $(\text{Ne}) 3s^2 3p^2$, y el radio atómico es 0.132 nm.

El silicio tiene la estructura de cristal cúbico de diamante con un parámetro de red de 0.543 nm. La distancia del vecino más cercano es 0.235 nm. La estructura de cristal cúbico de diamante tiene una red fcc con una base de dos átomos de silicio.

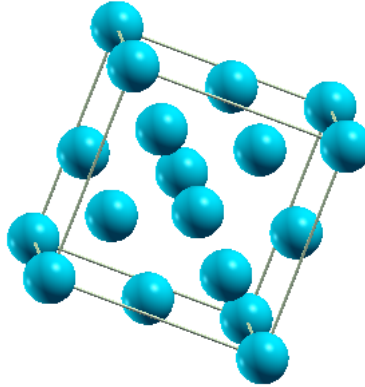


Figura 2: Estructura cristalina del Silicio obtenida del archivo input con Xcrysden

Archivo inicial	
ibrav	2
nat	2
ntype	1
occupations	smearing
degauss	0.01
Atomic Positions Crystal	Si 0.000 0.000 0.000 Si 0.250 0.250 0.250

Cuadro 1: Principales parámetros del silicio

A continuación, realizaremos las siguientes optimizaciones:

- Optimización Ecutwfc [Silicio]
- Optimización Ecutrho [Silicio]
- Optimización K-points [Silicio]
- Optimización Lattice parameter (parámetro de red) [Silicio]

3.1. Optimización Ecutwfc [Silicio]

En los cálculos de DFT, la elección del Ecutwfc es muy importante y juega un papel decisivo en la precisión de los resultados obtenidos. Por esta razón, el primer paso en cualquier trabajo de DFT es verificar la convergencia de la propiedad deseada versus esta cantidad.

Buscamos obtener un valor mínimo para el parámetro Ecutwfc donde podamos observar una convergencia en la energía del sistema.

Vamos a variar el valor del parámetro Ecutwfc de 20 a 50 en pasos de 5 en 5, así realizaremos un cálculo de SCF y un plot de Ecutwfc contra la energía total de la estructura.

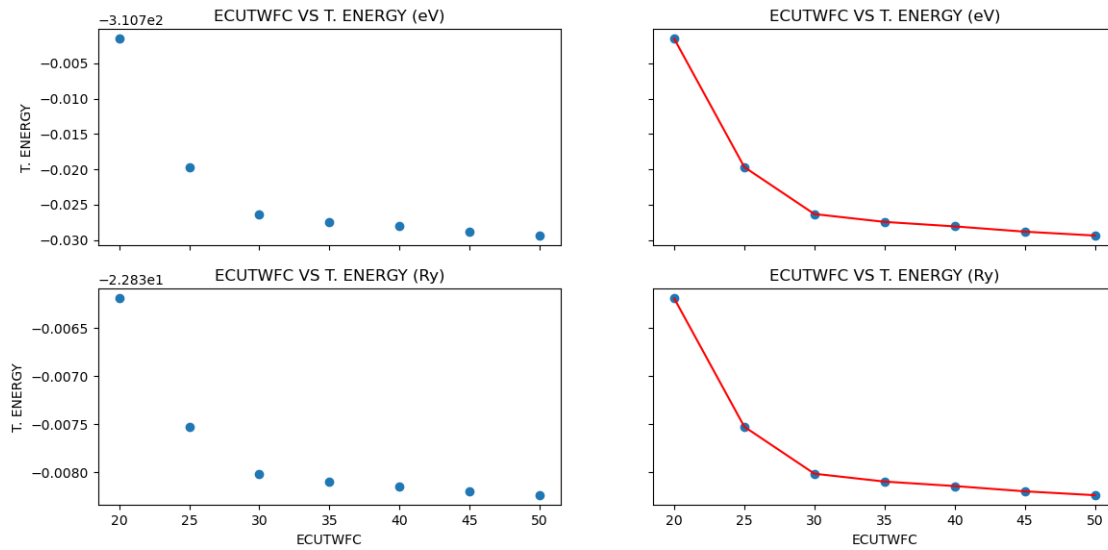


Figura 3: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro ecutwfc

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (ecutwfc) empieza a tomar valores cercanos a 30.

3.2. Optimización Ecutrho [Silicio]

Ahora vamos a buscar optimizar el valor del parámetro Ecutrho, donde para fines de nuestra actividad supondremos que es un múltiplo de el valor que toma Ecutwfc, donde depende de la siguiente forma:

$$Ecutrho = k * Ecutwfc$$

Donde $k \in \mathbb{N}$

Buscamos obtener un valor mínimo para k de tal manera que podamos observar una convergencia en la energía del sistema.

Vamos a variar el valor de k de 1 a 12 en pasos de 1 en 1, así realizaremos un cálculo de SCF y un ploteo del valor de k contra la energía total de la estructura.

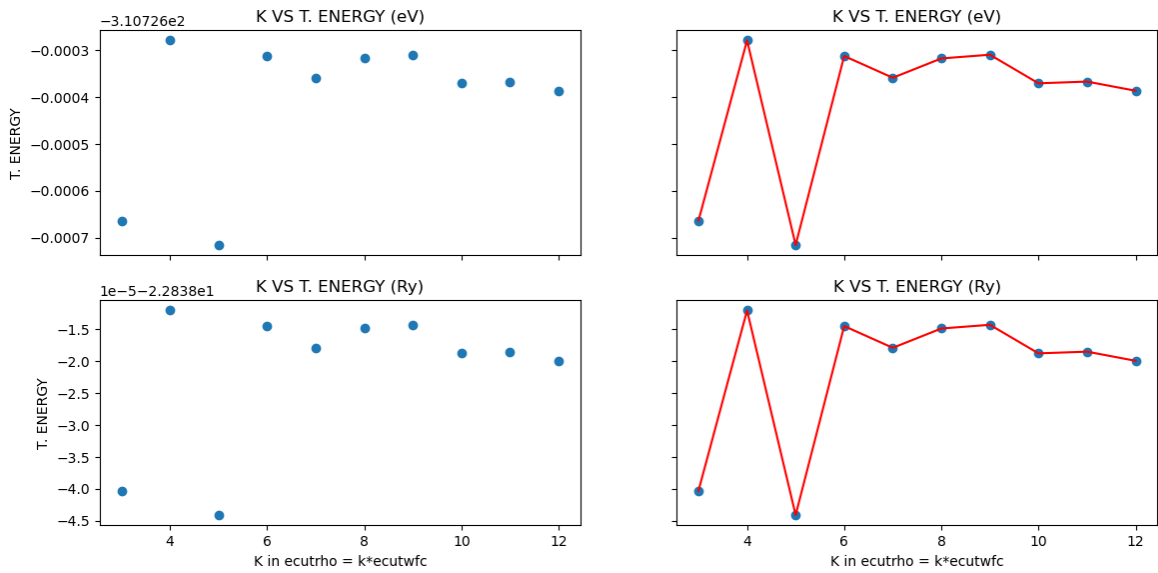


Figura 4: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k, nos centramos en el intervalo [4,12]

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (ecutwfc) empieza a tomar valores cercanos a 8.

3.3. Optimización K-points [Silicio]

La siguiente de las optimizaciones para el silicio será la de puntos K. En nuestro archivo input estos tienen la forma de la siguiente expresión: $i\ i\ i\ 0\ 0\ 0$ donde $i \in \mathbb{N}$.

Buscamos obtener un valor mínimo para i de tal manera que podamos observar una convergencia en la energía del sistema.

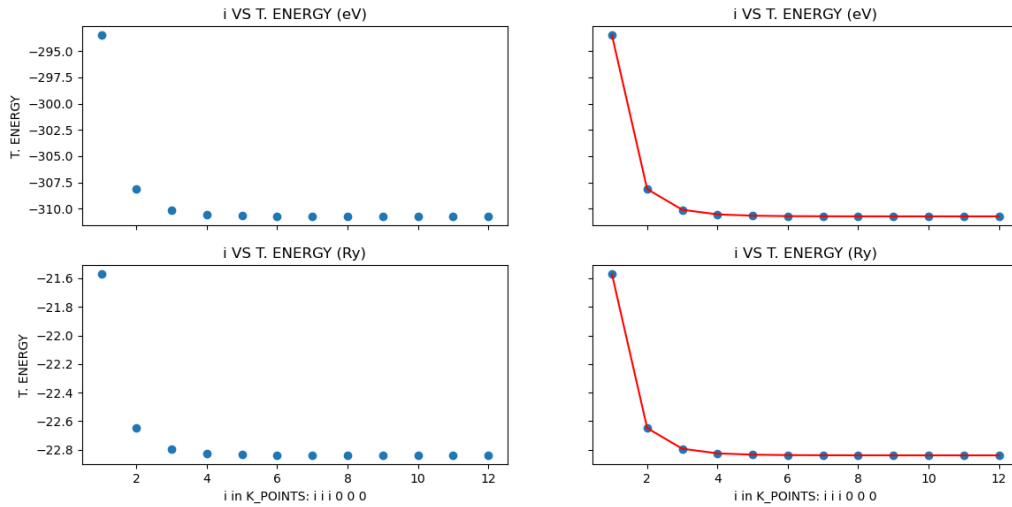


Figura 5: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k , nos centramos en el intervalo $[1,12]$

Vamos a realizar la misma gráfica en un rectángulo de inspección más pequeño.

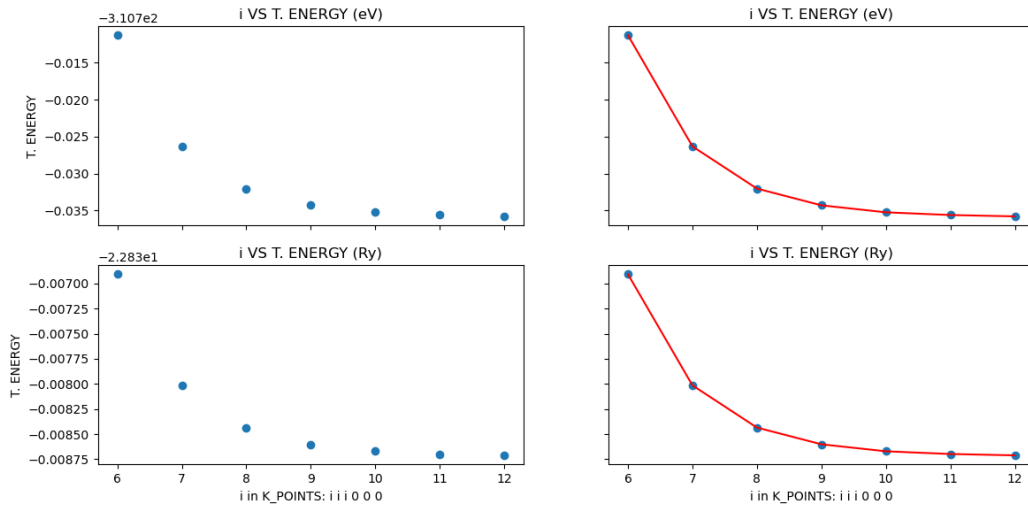


Figura 6: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k , nos centramos en el intervalo $[4,12]$

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (i) empieza a tomar valores cercanos a 8.

3.4. Optimización Lattice parameter [Silicio]

Ahora vamos a buscar optimizar el valor del parámetro de red, haremos una inspección probando valores en el siguiente intervalo $[4.4, 6.4]$.

Buscamos obtener un valor mínimo para el parámetro de red de tal manera que podamos observar una convergencia en la energía del sistema.

Empezaremos desde el 4.4 y para cada uno haremos un calculo del tipo relax", repetiremos el proceso en saltos de 0.1 en 0.1 hasta alcanzar el valor de 6.4.

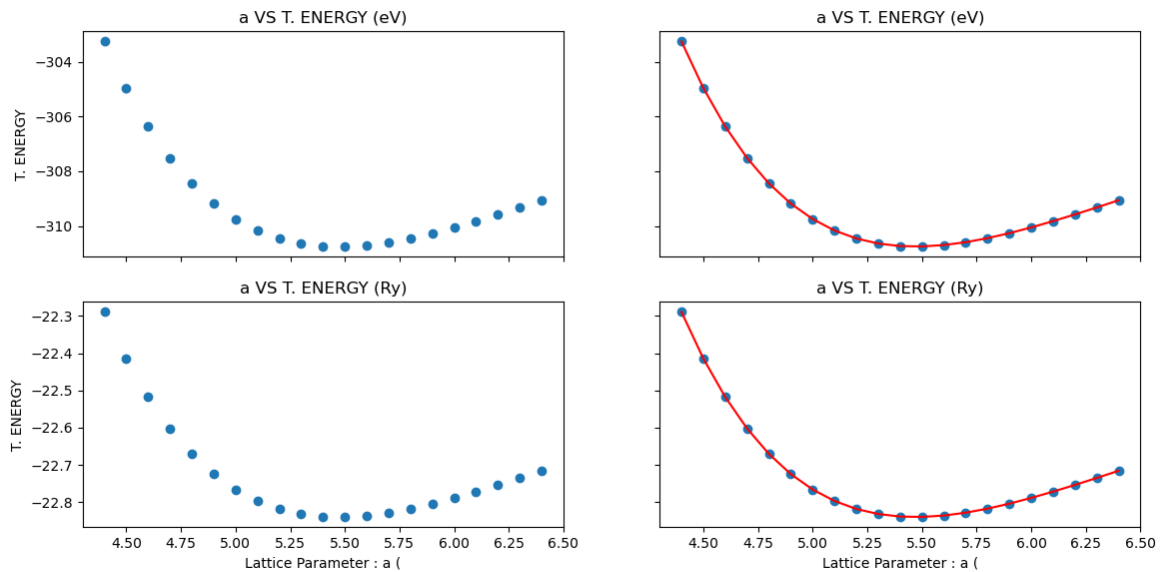


Figura 7: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k , nos centramos en el intervalo $[4.4, 6.4]$

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (parámetro de red) empieza a tomar valores cercanos a 5.5.

3.5. Conclusiones [Silicio]

Los resultados de la optimización del silicio nos llevan a elegir los siguientes valores como aquellos óptimos luego de hacer los cálculos, los gráficos y el análisis de cada optimización.

Parámetros optimizados	
Ecutwfc	30
K en Ecutrho	8
i	8
Parámetro de red	5.5

Cuadro 2: Valores elegidos después de cada optimización.

4. Simulación estructural y electrónica del siliceno.

Un cristal bidimensional que ha despertado interés en la comunidad científica es el siliceno. De manera semejante al grafeno conformado por átomos de carbono, el siliceno también tendría una estructura hexagonal tipo panal de abeja conformada por átomos de silicio, por el hecho de encontrarse el silicio debajo del carbono en la tabla periódica y podría tener la hibridización de los orbitales $3s$, $3p_x$ y $3p_y$ para conformar tres enlaces covalentes sp^2 -orbitales σ -, para formar la red hexagonal en el plano xy . [2]

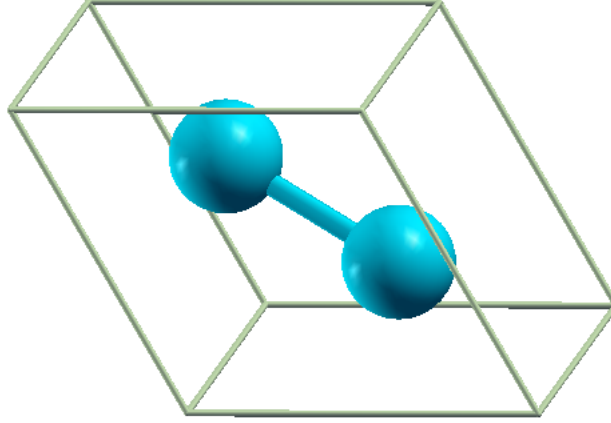


Figura 8: Estructura cristalina del Siliceno obtenida del archivo input con Xcrysden [Celda primitiva]

Archivo inicial	
ibrav	4
nat	2
ntype	1
occupations	smearing
degauss	0.01
smearing	'm-p'
c	12
Atomic Positions Crystal	Si 0.33333333 0.66666667 0.491879248 Si 0.66666667 0.33333333 0.533106764

Cuadro 3: Principales parámetros del siliceno

A continuación, realizaremos los siguientes cálculos y optimizaciones:

- Optimización K-points [Siliceno]
- Optimización Lattice parameter (parámetro de red) [Siliceno]
- Cálculo de bandas [Siliceno]
- Densidad de estados sin considerar el spin [Siliceno]

- Densidad de estados considerando el spin [Siliceno]

Veamos a continuación una representación del siliceno en su forma bidimensional.

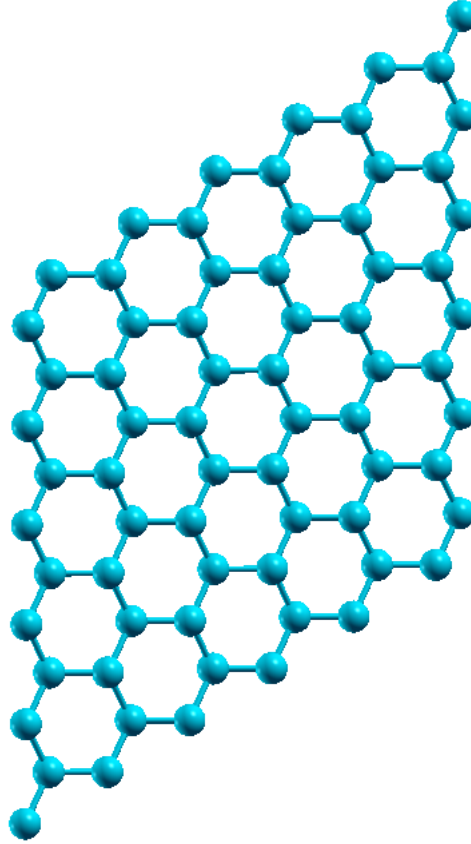


Figura 9: Estructura cristalina del Siliceno obtenida del archivo input con Xcrysden [Celda primitiva]

4.1. Optimización K-points [Siliceno]

La primer optimización que realizaremos sobre el siliceno será la de puntos K. En nuestro archivo input estos tienen la forma de la siguiente expresión: $i\ i\ i\ 0\ 0\ 0$ donde $i \in \mathbb{N}$.

Buscamos obtener un valor mínimo para i de tal manera que podamos observar una convergencia en la energía del sistema.

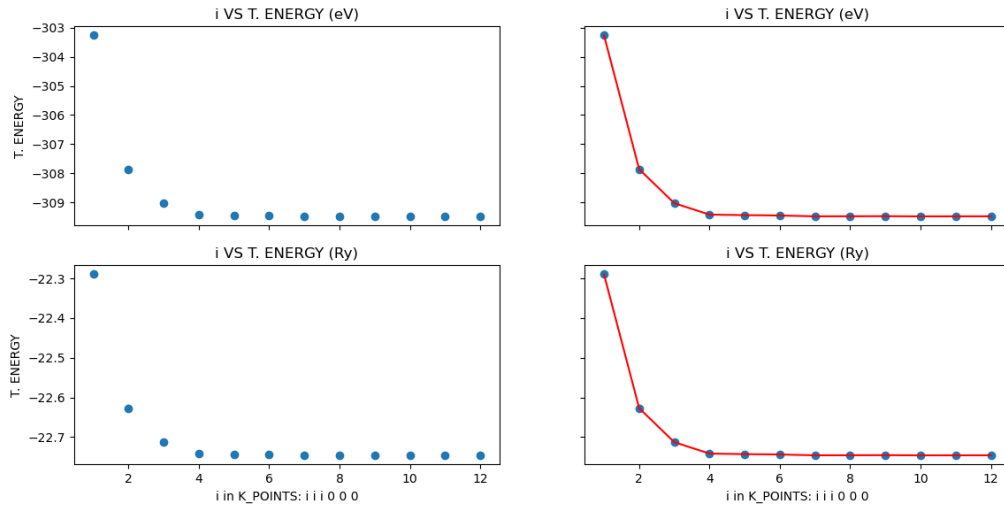


Figura 10: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k , nos centramos en el intervalo $[1,12]$

Vamos a analizar la misma gráfica en un rectángulo de inspección más pequeño.

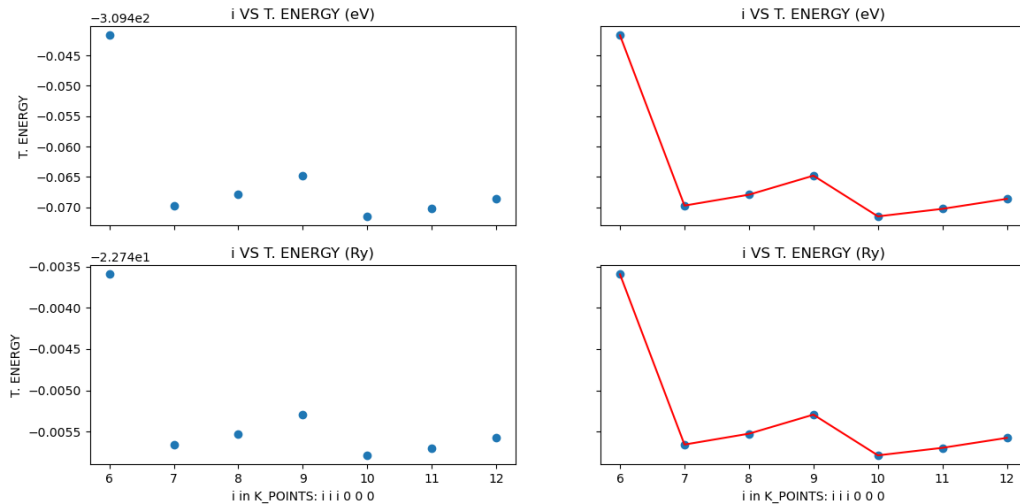


Figura 11: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k , nos centramos en el intervalo $[6,12]$

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (i) empieza a tomar valores a partir de 7.

4.2. Optimización Lattice parameter (parámetro de red) [Siliceno]

Ahora vamos a buscar optimizar el valor del parámetro de red, haremos una inspección probando valores en el siguiente intervalo $[3.0, 4.5]$.

Buscamos obtener un valor mínimo para el parámetro de red de tal manera que podamos observar una convergencia en la energía del sistema.

Empezaremos desde el 3.0 y para cada uno haremos un calculo del tipo relax", repetiremos el proceso en saltos de 0.1 en 0.1 hasta alcanzar el valor de 4.5.

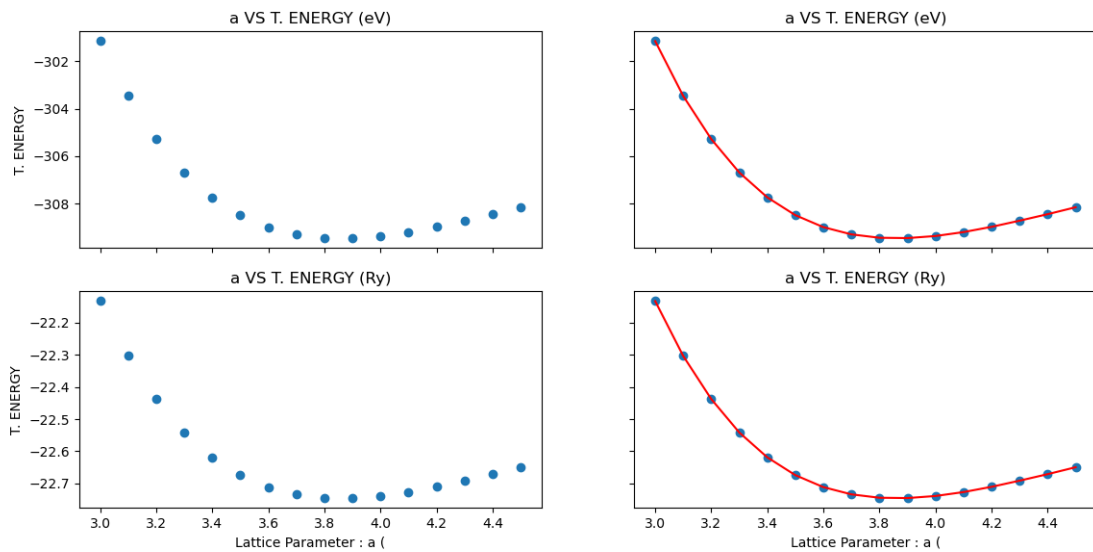


Figura 12: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k, nos centramos en el intervalo $[3.0, 4.5]$

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (parámetro de red) empieza a tomar valores cercanos a 3.8.

4.3. Cálculo de bandas [Siliceno]

En el siguiente apartado damos una gráfica con la estructura electrónica de bandas del siliceno. Para obtener esta estructura es necesario realizar la siguiente serie de cálculos. Primero realizamos un cálculo con el módulo pw.x, después otro cálculo del tipo scf y por último uno del tipo bands.

Se llegó al siguiente gráfico:

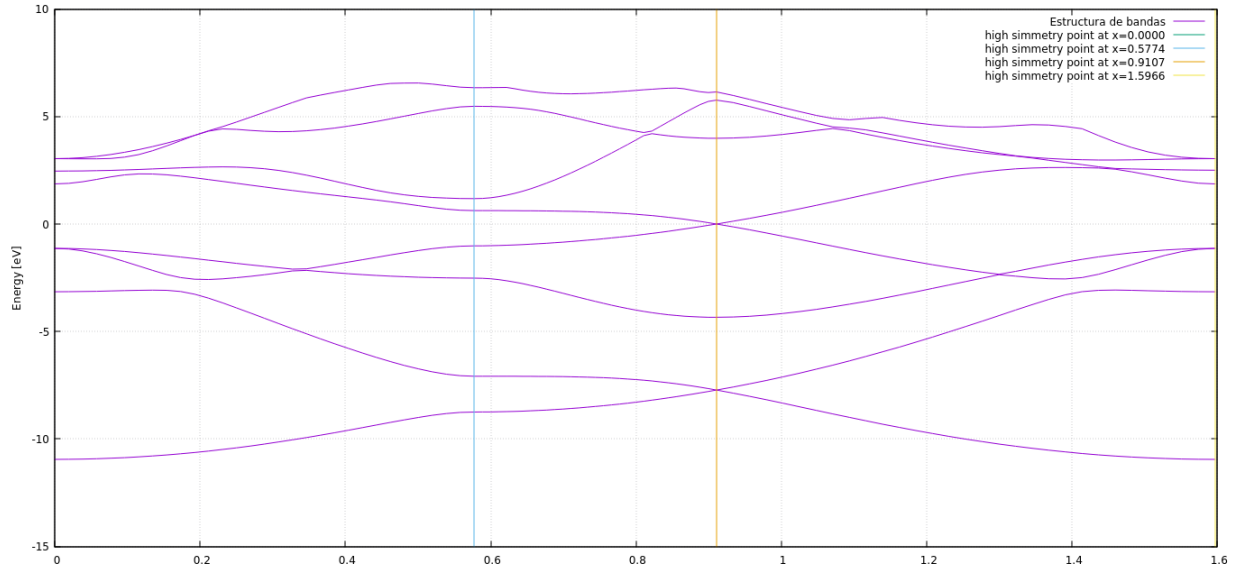


Figura 13: Gráfica que nos muestra la estructura de bandas del siliceno, cuyo cálculo fue elaborado por cuenta propia

En la literatura podemos encontrar estructuras similares, como por ejemplo:

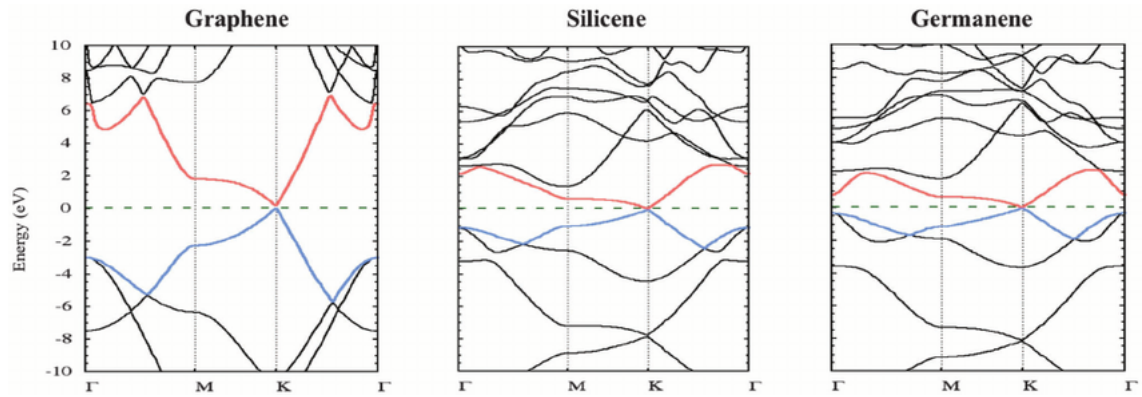


Figura 14: Gráfica que nos muestra la estructura de bandas del siliceno (al centro) [3]

Observación: Las estructuras propia y de la literatura muestran semejanza.

4.4. Densidad de estados sin considerar el spin [Siliceno]

En el siguiente apartado damos una gráfica con la densidad de estados del siliceno. Para ello se hizo el cálculo dentro del mismo Quantum Espresso con el módulo pw.x, primero se hizo uno cálculo del tipo nscf y después otro del tipo DOS. También para este momento se trabajó con la estructura ya relajada.

Importante: En el siguiente cálculo no se consideró el spin.

Parámetros destacados	
ecutwfc	30
ecutrho	240
occupations	smearing
smearing	m-p
degauss	0.01
Parámetro de red	3.88
nbnd	8
k-points	40 40 1 0 0 0

Cuadro 4: Algunos parámetros empleados en el siguiente cálculo.

Se llegó al siguiente gráfico:

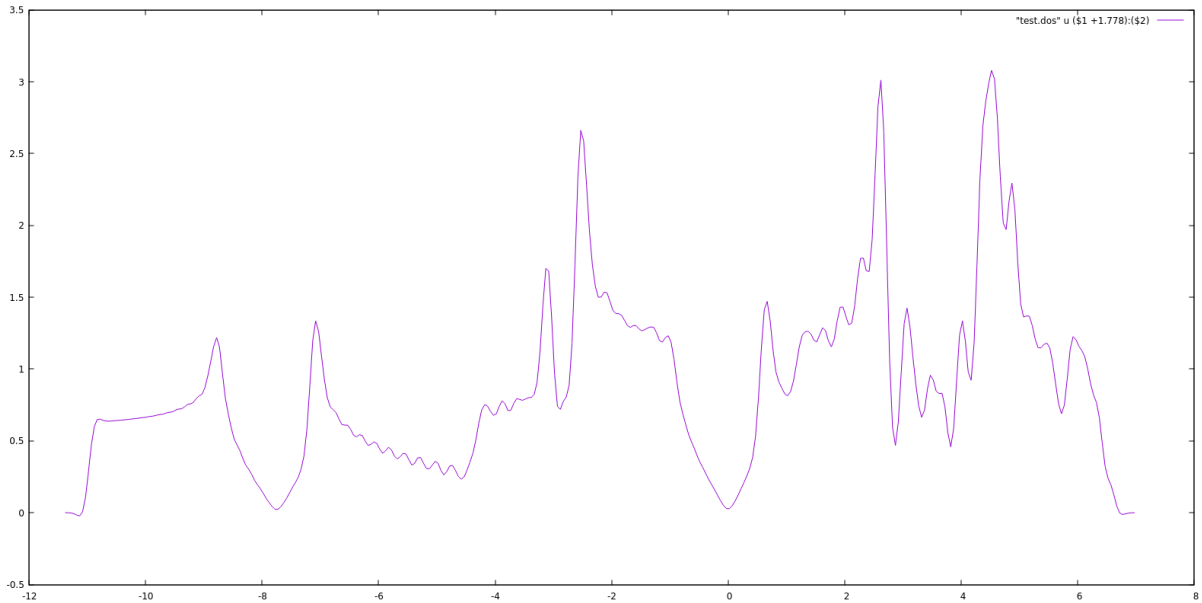


Figura 15: Gráfica que nos muestra la densidad de estados del siliceno, sin considerar el spin.

4.5. Densidad de estados considerando el spin [Siliceno]

En el siguiente apartado damos una gráfica con la densidad de estados del siliceno. Para ello se hizo el cálculo dentro del mismo Quantum Espresso con el módulo pw.x, primero se hizo uno cálculo del tipo nscf y después otro del tipo DOS.

Importante: En el siguiente cálculo se consideró el spin.

Parámetros destacados	
ecutwfc	30
ecutrho	240
occupations	smearing
smearing	m-p
degauss	0.01
Parámetro de red	3.88
nbnd	8
k-points	70 70 1 0 0 0
nspin	2
starting magnetization (1)	1

Cuadro 5: Algunos parámetros empleados en el siguiente cálculo.

Se llegó al siguiente gráfico:

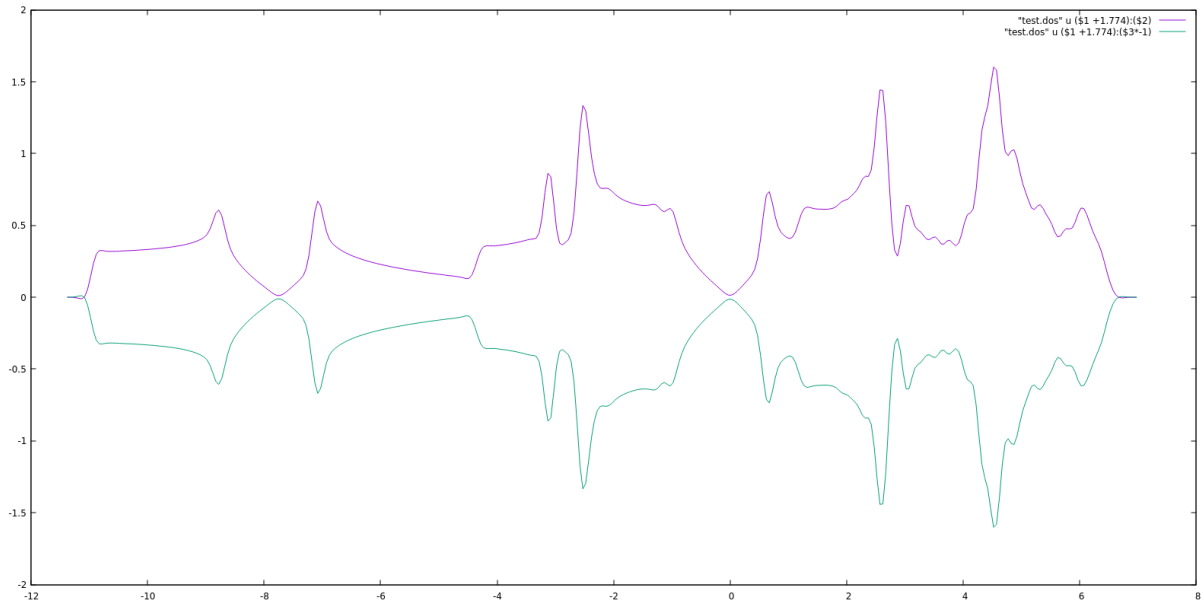


Figura 16: Gráfica que nos muestra la densidad de estados del siliceno, considerando el spin.

A continuación proporcionaremos una gráfica que nos muestra la energía por nivel orbital.

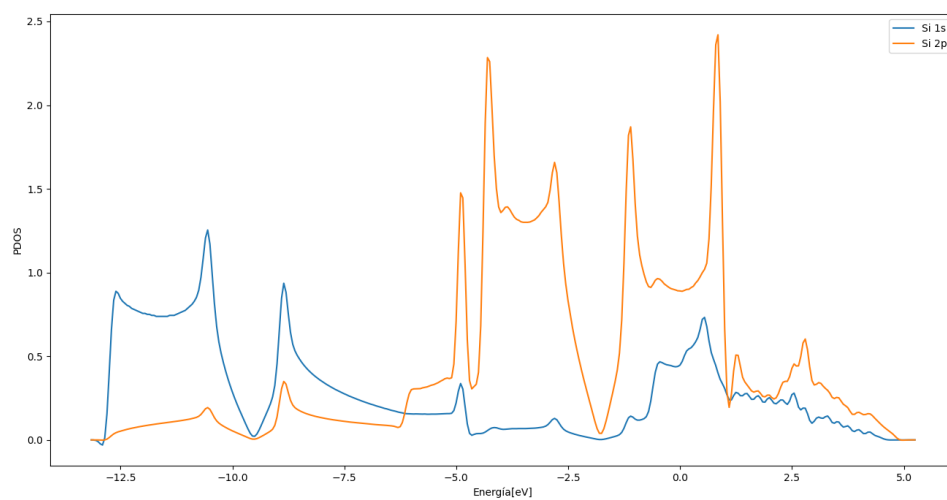


Figura 17: Gráfica que nos muestra la energía en los orbitales del siliceno, considerando el spin.

5. Datos estructurales del silicio, siliceno y silicano.

El siliceno hidrogenado es conocido como el silicio, tiene una estructura similar al siliceno pero con átomos de hidrógeno alternando en el plano formando una hibridación sp^3 .

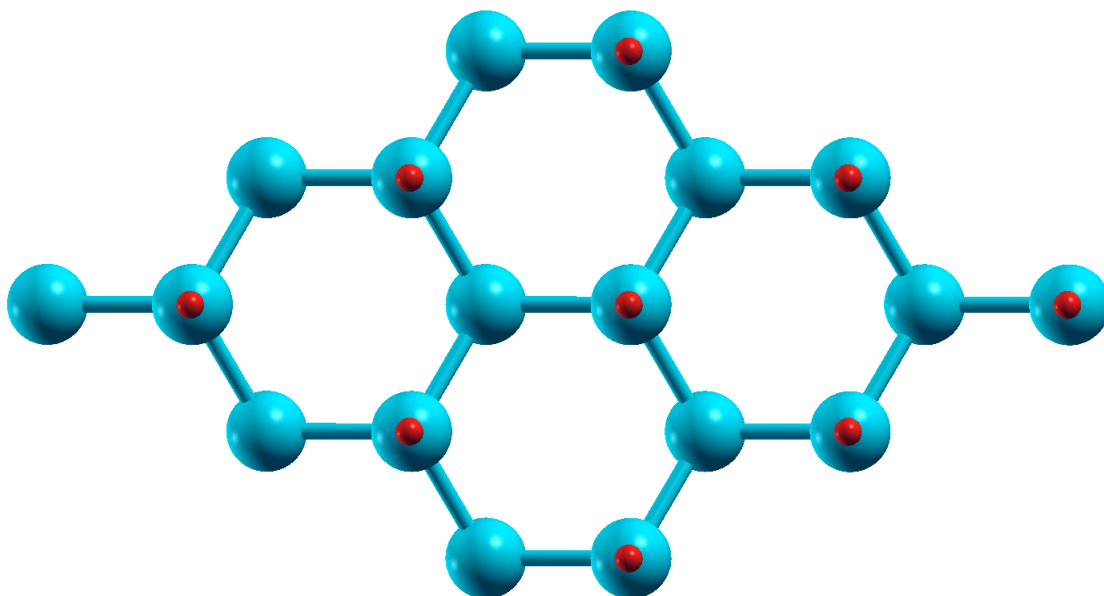


Figura 18: Estructura cristalina del Siliceno obtenida del archivo input con Xcrysden [Celda primitiva]

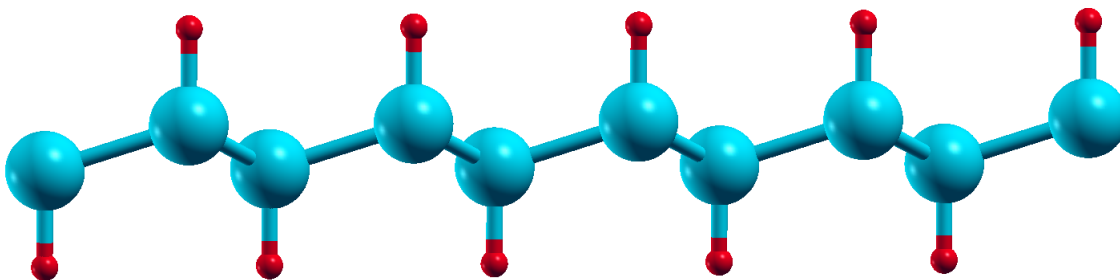


Figura 19: Estructura cristalina del Siliceno (otra perspectiva) [Celda primitiva]

Archivo inicial	
ibrav	0
nat	4
ntype	2
occupations	smearing
degauss	0.01
smearing	'm-p'
Cell parameters alat	0.500 0.866 0.000 -0.500 0.866 0.000 0.000 0.000 5.144
Atomic Positions Crystal	H 0.000 0.000 0.000 Si 0.000 0.000 0.075 Si 0.333 0.333 0.111 H 0.333 0.333 0.186

Cuadro 6: Principales parámetros del silicano

A continuación, realizaremos los siguientes cálculos y optimizaciones:

- Optimización Ecutwfc [Silicano]
- Optimización Ecutrho [Silicano]
- Optimización K-points [Silicano]
- Optimización Lattice parameter (parámetro de red) [Silicano]
- Cálculo de bandas [Silicano]
- Densidad de estados sin considerar el spin [Silicano]
- Densidad de estados considerando el spin [Silicano]

5.1. Optimización Ecutwfc [Silicano]

Buscamos obtener un valor mínimo para el parámetro Ecutwfc donde podamos observar que converge la energía de la estructura cristalina.

Vamos a variar el valor del parámetro Ecutwfc de 20 a 50 en pasos de 5 en 5, así realizaremos un cálculo de SCF y un plot de Ecutwfc contra la energía total de la estructura.

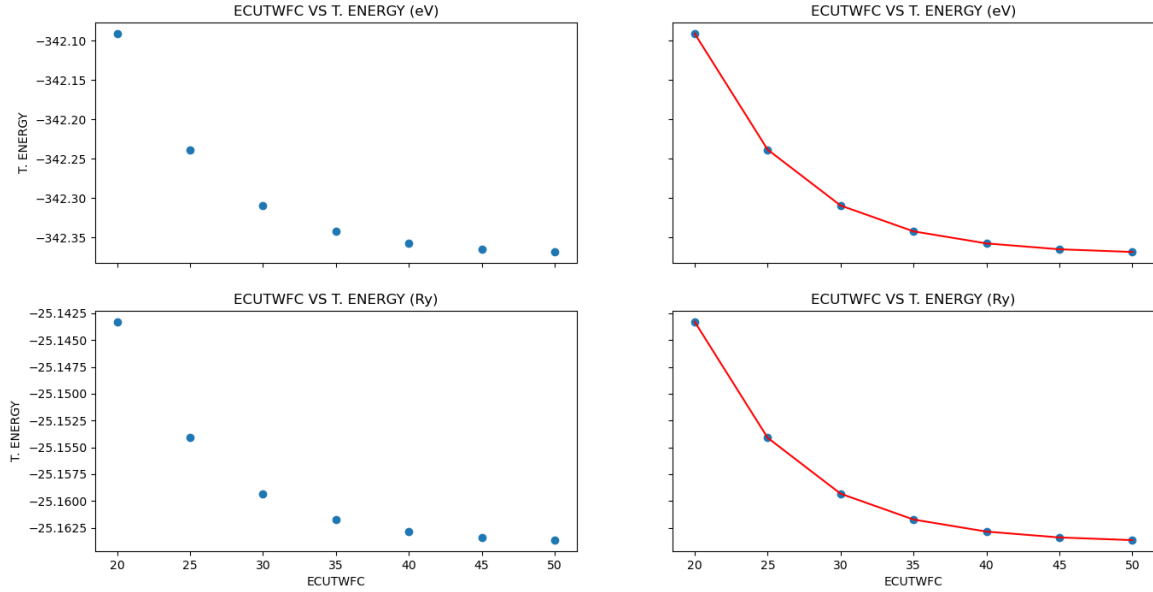


Figura 20: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro ecutwfc.

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (ecutwfc) empieza a tomar valores a partir de 35.

5.2. Optimización Ecutrho [Silicano]

Ahora vamos a buscar optimizar el valor del parámetro Ecutrho, donde para fines de nuestra actividad supondremos que es un múltiplo de el valor que toma Ecutwfc, donde depende de la siguiente forma:

$$Ecutrho = k * Ecutwfc$$

Donde $k \in \mathbb{N}$

Buscamos obtener un valor mínimo para k de tal manera que podamos observar que la energía de la estructura cristalina converge.

Vamos a variar el valor de k de 1 a 12 en pasos de 1 en 1, así realizaremos un cálculo de SCF y un ploteo del valor de k contra la energía total de la estructura.

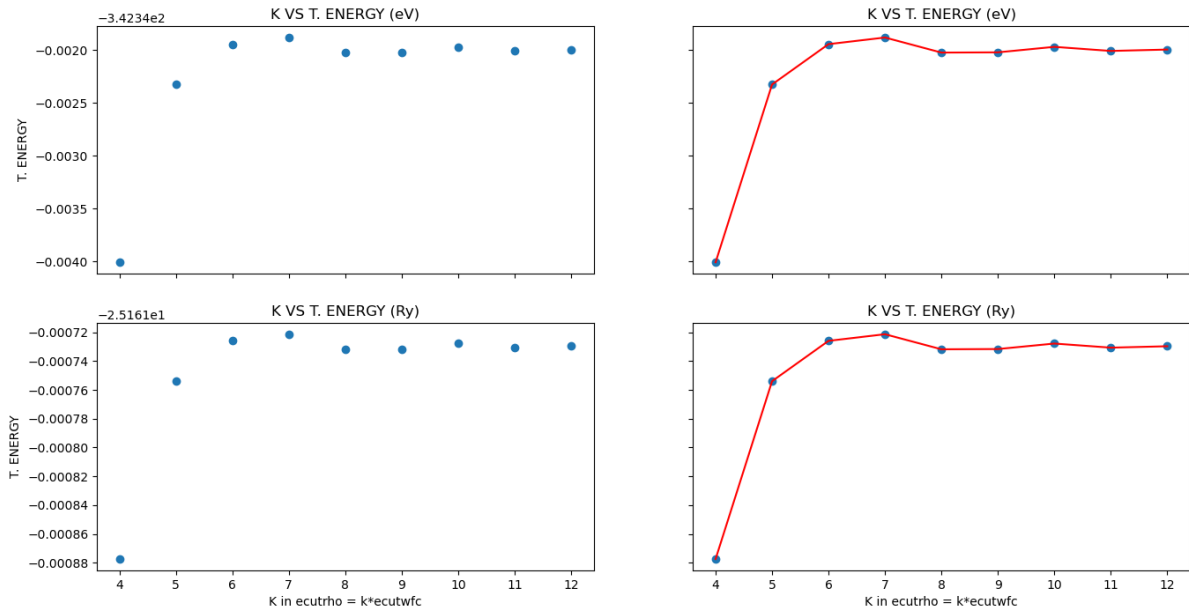


Figura 21: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k, nos centramos en el intervalo [4,12]

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (ecutwfc) empieza a tomar valores a partir de 6.

5.3. Optimización K-points [Silicano]

A continuación realizaremos una optimización para los puntos K del silicano. En nuestro archivo input estos tienen la forma de la siguiente expresión:

$$i \ i \ 1 \ 0 \ 0 \ 0$$

Donde $i \in \mathbb{N}$.

Buscamos obtener un valor mínimo para i de tal manera que podamos observar una convergencia en la energía del sistema.

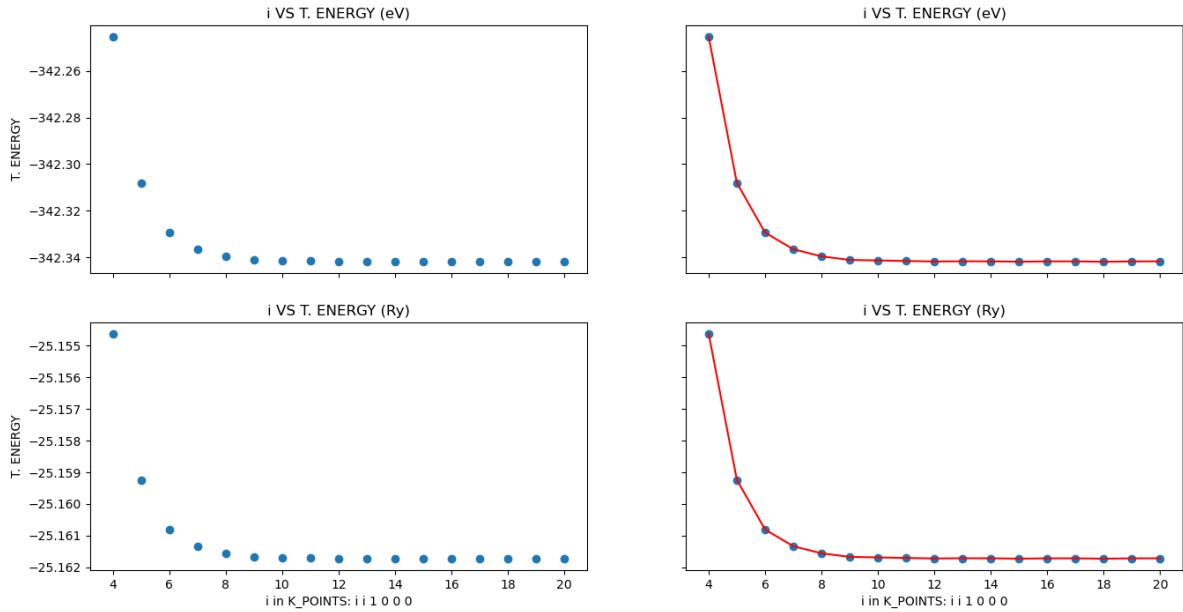


Figura 22: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k , nos centramos en el intervalo $[4,12]$

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (i) empieza a tomar valores alrededor de 8.

5.4. Optimización Lattice parameter (parámetro de red) [Silicano]

Ahora vamos a buscar optimizar el valor del parámetro de red, haremos una inspección probando valores en el siguiente intervalo $[3.0, 5.0]$.

Buscamos obtener un valor mínimo para el parámetro de red de tal manera que podamos observar que la energía de la estructura cristalina converge.

Empezaremos desde el 3.0 y para cada uno haremos un calculo del tipo relax", repetiremos el proceso en saltos de 0.1 en 0.1 hasta alcanzar el valor de 5.0.

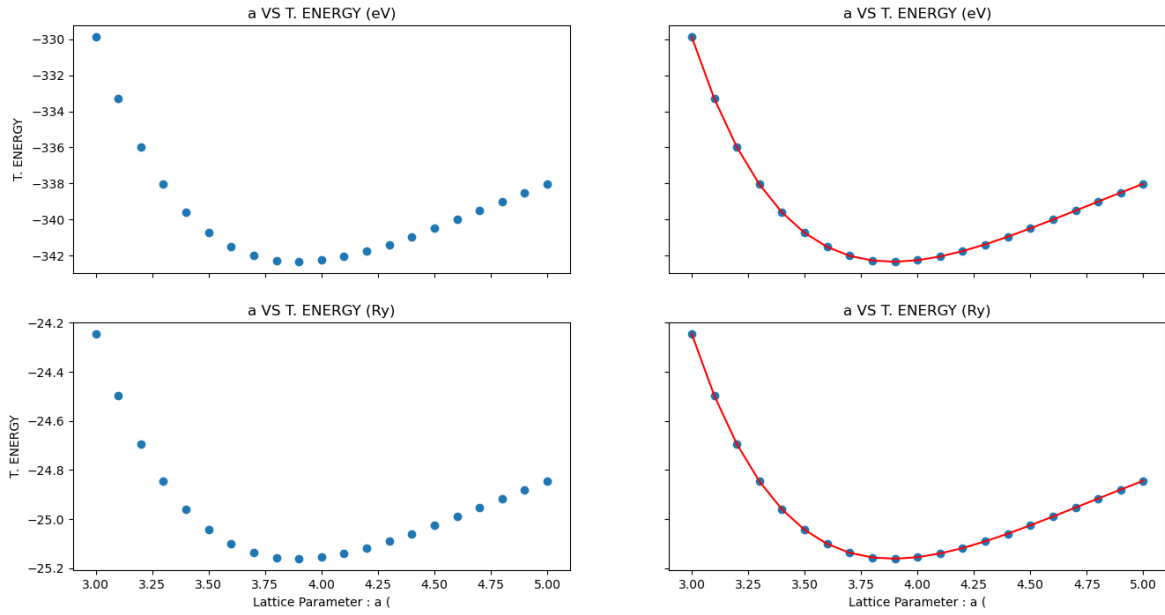


Figura 23: Gráfica que nos muestra la energía total del sistema contra la variación del parámetro k, nos centramos en el intervalo $[3.0, 5.0]$

Observación: el valor de la variable dependiente (la energía total) empieza su convergencia cuando la variable independiente (parámetro de red) empieza a tomar valores cercanos a 3.9.

5.5. Cálculo de bandas [Silicano]

En el siguiente apartado damos una gráfica con la estructura electrónica de bandas del silicano. Para obtener esta estructura es necesario realizar la siguiente serie de cálculos. Primero realizamos un cálculo con el módulo pw.x, después otro cálculo del tipo scf y por último uno del tipo bands. Se llegó al siguiente gráfico:

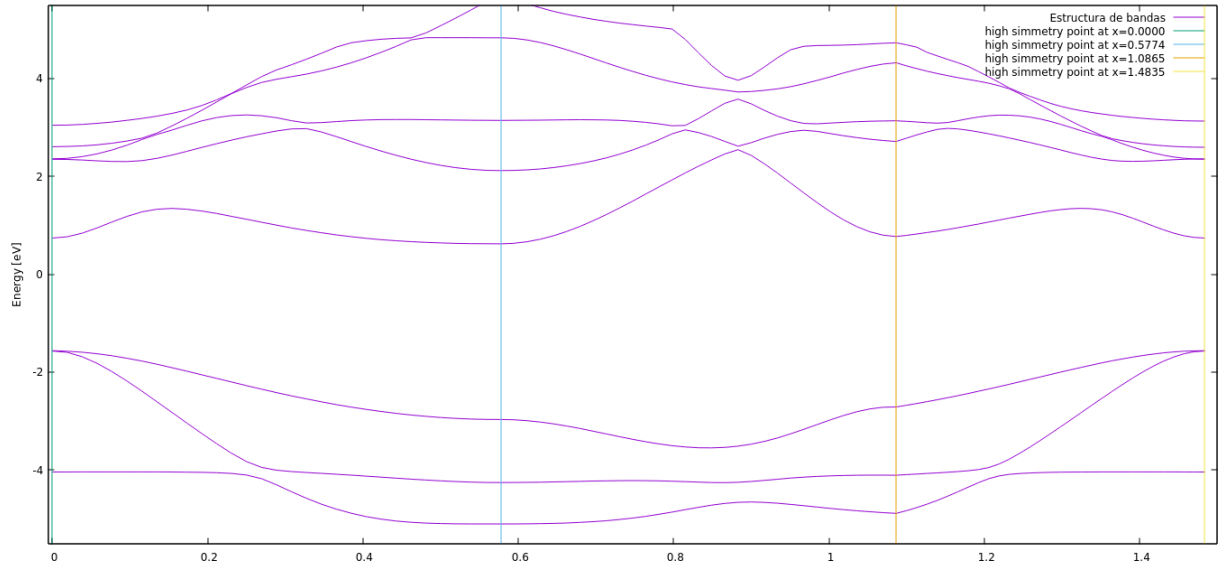


Figura 24: Gráfica que nos muestra la estructura de bandas del silicano, cuyo cálculo fue elaborado por cuenta propia

En la literatura podemos encontrar estructuras similares, como por ejemplo:

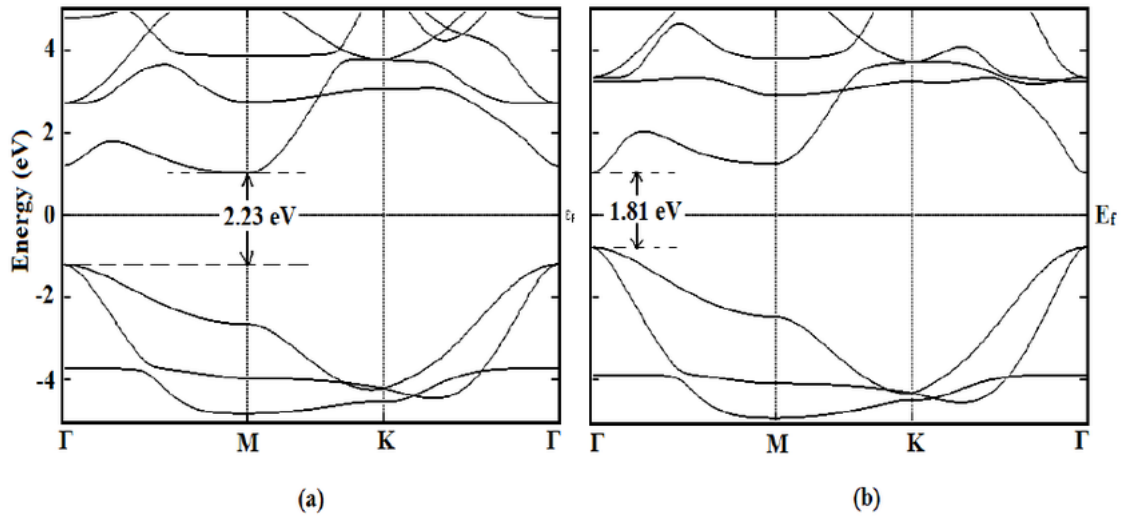


Figura 25: Gráfica que nos muestra la estructura de bandas del silicano [a)] [4]

Observación: Ambas son semejantes. Se observan discrepancias, sin embargo, cabe la posibilidad que sea debido al poder de computo del que se dispone.

5.6. Densidad de estados sin considerar spin [Silicano]

En el siguiente apartado damos una gráfica con la densidad de estados del siliceno. Para ello se hizo el cálculo dentro del mismo Quantum Espresso con el módulo pw.x, primero se hizo uno cálculo del tipo nscf y después otro del tipo DOS. También para este momento se trabajó con la estructura ya relajada.

Importante: En el siguiente cálculo no se consideró el spin.

Se llegó al siguiente gráfico:

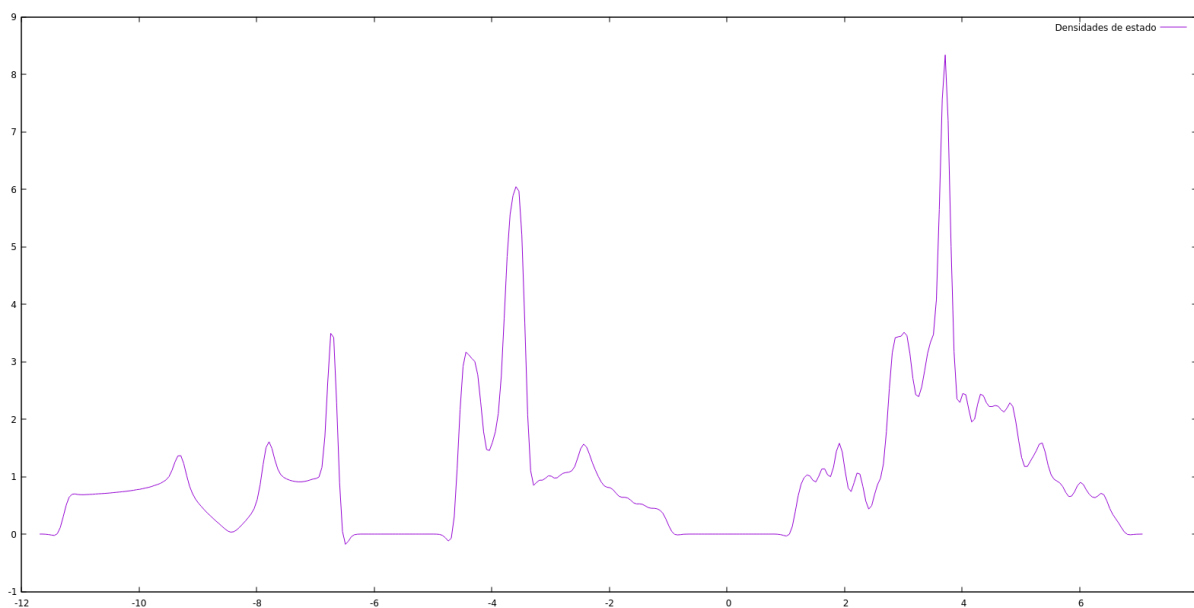


Figura 26: Gráfica que nos muestra la densidad de estados del siliceno, sin considerar el spin.

5.7. Densidad de estados considerando el spin [Silicano]

En el siguiente apartado damos una gráfica con la densidad de estados del siliceno. Para ello se hizo el cálculo dentro del mismo Quantum Espresso con el módulo pw.x, primero se hizo uno cálculo del tipo nscf y después otro del tipo DOS. También para este momento se trabajó con la estructura ya relajada.

Importante: En el siguiente cálculo se consideró el spin.

Se llegó al siguiente gráfico:

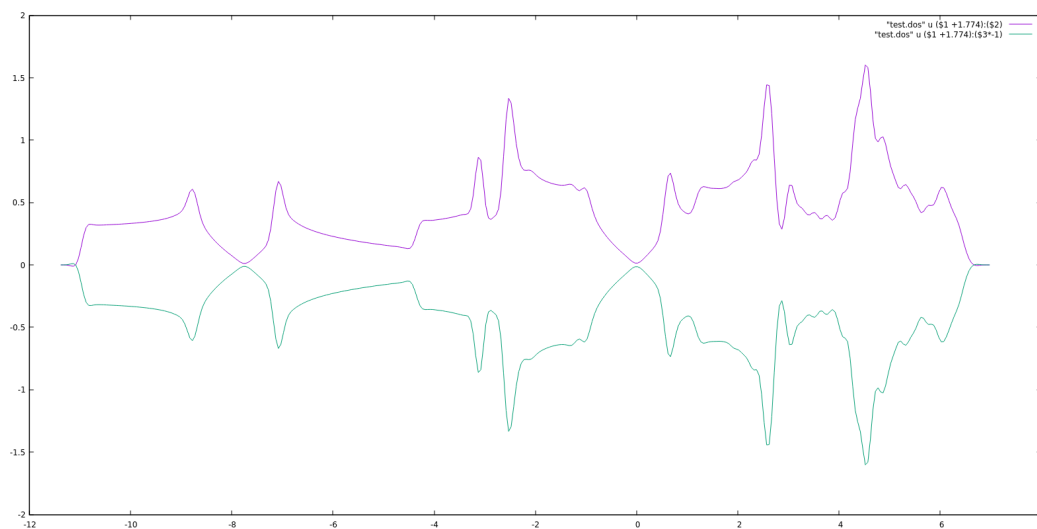


Figura 27: Gráfica que nos muestra la densidad de estados del siliceno, considerando el spin.

A continuación proporcionaremos una gráfica que nos muestra la energía por nivel orbital.

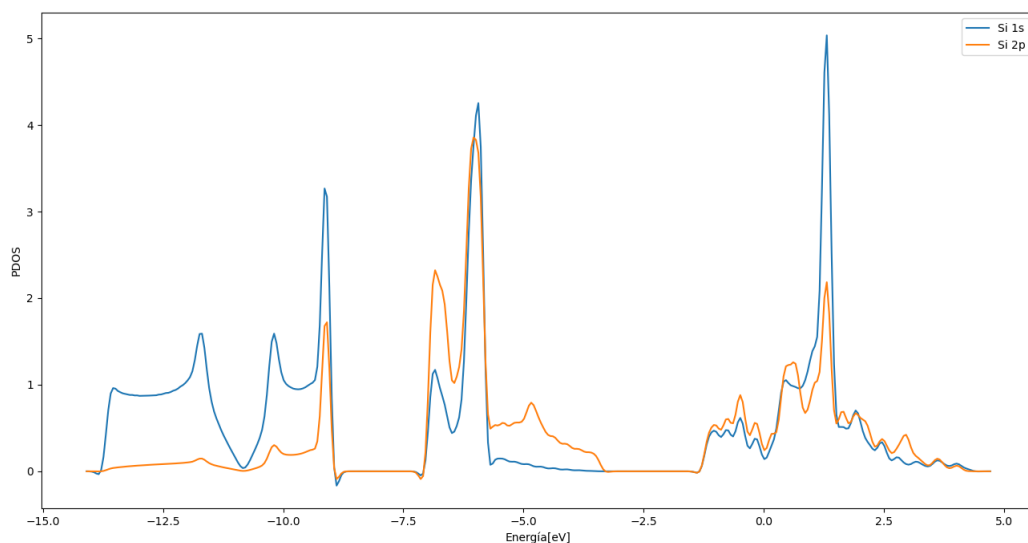


Figura 28: Gráfica que nos muestra la energía en los orbitales del siliceno, considerando el spin.

Referencias

- [1] Diego Morachis Galindo. Simulación de la adsorción de aldehídos sobre siliceno hidrogenado, 2016.
- [2] DI Arrieta, YE Huamán, MC Gutiérrez, RA Montalvo, and PH Rivera. Sistemas cristalinos bidimensionales. *Revista de investigación de física*, 17(01):1–12, 2014.
- [3] Pere Miró, Martha Audiffred, and Thomas Heine. An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, 43(18):6537–6554, 2014.
- [4] Shyam Trivedi, Anurag Srivastava, and Rajnish Kurchania. Silicene and germanene: a first principle study of electronic structure and effect of hydrogenation-passivation. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 11(3):781–788, 2014.