



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS
DE SILICENO MEDIANTE SIMULACIONES DE
DINÁMICA MOLECULAR"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:

MARÍA DEL RAYO CHÁVEZ CASTILLO

ASESOR(ES):

DR. MARIO ALBERTO RODRÍGUEZ MEZA
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

DRA. LILIA MEZA MONTES
INSTITUTO DE FÍSICA

OCTUBRE 2016

©2016 - María del Rayo Chávez Castillo

Derechos Reservados

„Das Einfache ist nicht immer das Beste. Aber das Beste ist immer einfach.“

Heinrich Tessenow (7. April 1876 - 1. November 1950)

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a la Dra. Lilia Meza Montes y al Dr. Mario Alberto Rodríguez Meza, por ser mis asesores en la realización de esta tesis, por su paciencia en la elaboración y revisión de la misma y por haberme dado la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Minerva González Melchor, Dr. Antonio Flores Riveros, Dr. César Márquez Beltrán, al Dr. Víctor Dossetti Romero y al Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera, por sus sugerencias y comentarios para la obtención de una versión mejorada de esta tesis.

Quiero agradecer a CONACyT por la beca nacional y la Beca-Mixta que me otorgó para llevar acabo mis estudios de doctorado, así como al Proyecto VIEP-BUAP por su apoyo económico. Finalmente, un agradecimiento al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades mecánicas, a través del módulo de Young, de nanocintas de siliceno (NCS). Se analizan los casos con y sin defectos, particularmente vacancias, en función de la longitud, la quiralidad, el tipo de vacancias y la temperatura. Para el análisis de las propiedades mecánicas de nanocintas de siliceno -sujetas a tensión uniaxial- se realizaron simulaciones de dinámica molecular clásica utilizando el potencial de interacción dependiente del ambiente (*Environment Dependent Interatomic Potential*, EDIP) implementado en el código libre LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). En general, el comportamiento observado en las nanocintas puede explicarse en términos del número y la orientación de los enlaces perdidos.

En el caso de nanocintas con defectos, se consideraron tres tipos de vacancias (mono- y bi-vacancias), así como configuraciones que involucran la combinación de ellas. El análisis a temperatura ambiente, mostró que el módulo de Young, tanto para las NCS prístinas, como para las nanocintas con vacancias no combinadas, presenta una dependencia del tamaño, en ambas direcciones de quiralidad. Además, se observa que el valor del módulo de Young, para las NCS con y sin vacancias no combinadas, se aproxima al valor de la hoja de siliceno cuando la longitud de la nanocinta se aproxima a 100 Å. En consecuencia, el valor del módulo de Young no se ve afectado por los defectos de vacancias a medida que aumenta la longitud de la NCS.

Para las NCS con combinaciones de vacancias, se obtiene un comportamiento del módulo de Young complejo, que depende no solo del tipo de combinación de vacancias, sino también de la quiralidad y de la dirección de deformación. Se observa que, para monovacancias colocadas cerca de los bordes de la nanocinta, éstas no coalescen en la formación de multivacancias; este fenómeno es atribuido al mecanismo de auto-sanación de vacancias. Además, se encuentra que para dos longitudes de nanocinta con la misma densidad de defectos, el valor del módulo de Young depende no solo de la densidad de defectos, sino también de la quiralidad, así como del número y posición de las vacancias.

En cuanto al efecto de la temperatura, se obtiene que el módulo de Young de la NCS prístina y con vacancias no combinadas muestra un comportamiento no lineal. Sin embargo, se observa que para cierto tipo de combinaciones de vacancias, el módulo de Young presenta un comportamiento muy particular que depende principalmente de la temperatura.

Los resultados de este trabajo pueden ser de gran utilidad para el diseño y funcionamiento de dispositivos basados en este material. No obstante, es importante señalar que éstos deben ser considerados como valores límites inferiores, ya que el comportamiento del módulo de Young también podría verse afectado por la presencia de un sustrato.

Abstract

A study of the mechanical properties is presented, through the Young's modulus of Silicene Nanoribbons (SNRs). Cases with and without defects, particularly vacancies, depending on the length, chirality, the type of vacancies and temperature are analyzed.

We perform classical molecular-dynamics simulations of pristine and defective SNRs, under uniaxial tension, using the free code LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). To describe the interaction of the Si atoms we used the Environment-Dependent Interatomic Potential (*EDIP*) as implemented in LAMMPS. For defective nanoribbons, three types of vacancies (mono- and bi- vacancies) were considered, as well as configurations involving a combination of them. In general, the observed behavior of the nanoribbons can be explained in terms of the number and orientation of missing bonds.

An analysis at room temperature showed that the Young's modulus for both pristine SNRs, as for nanoribbons with non-combined vacancies, has a size dependence, in both directions of the chirality. Moreover, it is observed that the value of Young's modulus, for SNRs with and without non-combined vacancies, approaches the value of the silicene sheet when the length approaches 100 Å. Consequently, the value of Young's modulus is not affected by vacancy defects as the length of the SNRs increases.

For SNRs with combinations of vacancy-defects, a complex behavior of the Young's modulus is obtained, that depends not only on the type of combination of vacancies, but also on the chirality and direction of deformation. It is noted that for monovacancies placed near the edges of the nanoribbon, they do not coalesce into a multivacancy. This behavior is attributed to the self-healing mechanism of vacancy-defects. Furthermore, it is found that for two nanoribbons with different length and with the same defect density, the value of the Young's modulus depends not only on the density of defects, but also on the chirality, as well as on the number and position of vacancies.

As for the temperature, it is found that the Young's modulus of pristine and with non-combined vacancies SNRs shows a nonlinear behavior. However, it is observed that for

certain combinations of vacancies, the Young's modulus has an unusual behavior that depends mainly on the temperature.

The results of this work can be useful for the design and to improve the performance of devices based on this material. However, it is important to note that these should be considered as lower bounds, because the behavior of the Young's modulus could also be affected by the presence of a substrate.

Lista de publicaciones y participaciones en eventos

Publicaciones

- M. R. Chávez-Castillo, M. A. Rodríguez-Meza, L. Meza-Montes “Size, vacancy and temperature effects on Young’s modulus of silicene nanoribbons”, *RSC Adv.*, 5, 96052 (2015).

Participaciones en eventos

- Vacancy Effects on the Electronic Properties of Silicene Nanoribbons under Strain, L. Meza-Montes, J. Hernández-Tecorralco, M. A. Chávez-Castillo, M. A. Rodríguez-Meza, 22nd Latin American Symposium on Solid State Physics - SLAFES 2015, Puerto Varas, Chile (2015).
- Estudio de las propiedades mecánicas de bicapas de nanocintas de siliceno, M. R. Chávez-Castillo, L. Meza-Montes, M. A. Rodríguez-Meza, Congreso Nacional de Física 2015. Mérida Yuc., México (2015).
- Vacancies and Temperature Effects on the Mechanical Properties of Silicene Nanoribbons, M. R. Chávez-Castillo, L. Meza-Montes, M. A. Rodríguez-Meza, March Meeting 2015, San Antonio, Tx. Estados Unidos (2015).
- Size effects on the mechanical properties of silicene nanoribbons, M. R. Chávez-Castillo, L. Meza-Montes, M. A. Rodríguez-Meza, ICANano 2014: International Congress on Applications of Nanotechnology, Ciudad de México, México (2014).

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Lista de publicaciones y participaciones en eventos	V
Índice general	VII
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XIX
Introducción	1
1. Siliceno	3
1.1. Materiales bidimensionales	3
1.2. Siliceno	4
1.3. Nanocintas de siliceno	7
1.4. Crecimiento epitaxial de siliceno	8
1.4.1. Siliceno sobre sustratos de Ag	8
1.4.2. Siliceno sobre otros sustratos	9
1.5. Propiedades mecánicas	17
1.5.1. Comportamiento curva esfuerzo-deformación	17
1.5.2. Propiedades mecánicas de siliceno	18
1.6. Defectos en materiales 2D: de la teoría al experimento	22
1.6.1. Tipos de defectos en grafeno	23
1.6.1.1. Defectos puntuales	23
1.6.1.2. Defectos de línea	25

2. Método de simulación	27
2.1. Dinámica molecular	27
2.1.1. Introducción	27
2.1.2. Potencial de interacción dependiente del ambiente	30
2.2. Algoritmo de simulación	34
2.2.1. Integración de las ecuaciones de movimiento	34
2.2.1.1. Control de la temperatura	35
2.2.2. Condiciones de frontera	36
2.2.3. Implementación numérica	37
2.2.4. Deformación del siliceno	38
2.3. Detalles de la simulación	40
3. Resultados	43
3.1. Introducción	43
3.2. Efectos de tamaño y quiralidad en el módulo de Young	44
3.2.1. Nanocintas de siliceno prístino	44
3.2.2. Nanocintas de siliceno en presencia de defectos	49
3.2.2.1. Defectos de monovacancias centrales y externas	53
3.2.2.2. Defectos de bivacancias centrales y externas	55
3.2.2.3. Combinación de vacancias	58
3.2.3. Formación de multivacancias	68
3.2.4. Dependencia en la densidad de defectos	69
3.3. Efectos de temperatura en el módulo de Young	70
3.3.1. Defectos de monovacancias centrales y externas	71
3.3.2. Defectos de bivacancias centrales y externas	74
3.3.3. Combinación de vacancias	76
4. Conclusiones	85
Apéndices	89
A. Representación de enlaces perdidos	91
B. Distribución de esfuerzos	95
Bibliografía	99

Índice de figuras

1.1. Estructuras hexagonales de grafeno (izquierda) y siliceno (derecha) ²²	5
1.2. Estructuras hexagonales tipo grafeno.	6
1.3. Izquierda: Nanocinta tipo zig-zag. Derecha: Nanocinta tipo armchair. Las líneas rojas resaltan la dirección de quiralidad.	7
1.4. Imagen STM de nanoalambres de siliceno (NAS) sobre un sustrato de Ag(110) ¹⁴	8
1.5. Monocapa de nanocintas de silicio crecidas sobre la superficie Ag(110) de un cristal de plata; (a) imagen STM de nanocintas de silicio presentando una estructura de panal, (b) modelo atómico equivalente ⁶	9
1.6. (a) Imagen de la superficie limpia de Ag (111), (b) monocapa perfecta de silicio en una red de panal, (c) modelo de esferas propuesto para siliceno sobre Ag(111) ⁵²	10
1.7. (a) Modelo atómico de la estructura relajada de siliceno sobre Ag(111) obtenida mediante cálculos de primeros principios. (b) Vista lateral del modelo presentado en (a). (c) Imagen ampliada del anillo hexagonal de siliceno indicando la longitud de enlace Si-Si y el valor del desplazamiento en la dirección z. (d) Izquierda: imagen STM simulada para el modelo mostrado en (a). Derecha: imagen STM obtenida experimentalmente. Se observa que la imagen simulada presenta la misma configuración que la imagen experimental ¹³	11
1.8. (a) Imagen STM de ~ 0.2 monocapas de Si mostrando una superestructura de Si/Au(110). (b) Perfil a lo largo de la línea "A". La entidad formada por tres átomos se indica mediante la elipse ⁵⁵	12
1.9. (a) Imagen STM de alta resolución de nanocintas de silicio sobre un sustrato de Au (110). (b) Perfil a lo largo de la línea "A" mostrando la periodicidad de la NC. (c) Perfil a lo largo de "B" que muestra la asimetría a través de la anchura de las NC ⁵⁶	12

- 1.10. (a) Imagen STM de una monocapa de Si sobre la superficie Ir(111). La estructura hexagonal se encuentra indicada por los hexágonos en color negro. (b) Imagen STM simulada donde se muestran la concordancia entre los resultados experimentales y teóricos. (c) Vista superior del modelo atómico de la estructura relajada⁵⁷. 13
- 1.11. (a) Imagen STM donde se muestra la orientación de los dos dominios presentes en la estructura de Si/Pt(111). (b) Imagen STM de la topografía de una región de Pt(111) -5×7.2 nm- cubierta casi en su totalidad por una estructura de Si- $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$. El recuadro triangular muestra la señal δf obtenida a través de una medición simultánea STM/AFM a una altura z constante. (c) Mallado superpuesto a la imagen STM correspondiente a las posiciones de los átomos de Pt en la red. Los vectores de la red superficial se determinaron a partir de la orientación de los principales ejes cristalográficos de la superficie y la periodicidad. (d) Izquierda: Imagen STM de alta resolución de la topografía. Centro: Imagen STM simulada. Derecha: Modelo atómico⁵⁸. 13
- 1.12. Imágenes STM de la superficie de ZrB₂ a diferentes longitudes de escala: (a) 20×9.5 nm y (b) 4.2×2 nm. Las líneas blancas destacan el contraste entre los dominios sucesivos. La celda unitaria de (2×2) y el mallado hexagonal se encuentran resaltados con las líneas verde y azul, respectivamente⁵⁹. 14
- 1.13. Evolución de la morfología del siliceno durante su crecimiento sobre un sustrato de Ag(111). (a) Imagen LEEM del crecimiento inicial y la expansión de dominios de átomos de silicio sobre el sustrato. (b) La fracción de la cobertura del sustrato por los átomos de silicio aumenta, hasta que inicia una disminución de la misma al alcanzar una cobertura máxima de 0.96. (c) y (d) La cobertura fraccional del sustrato continúa hasta alcanzar una cobertura de 0.13⁶¹. 15
- 1.14. Imagen de indentación STM del crecimiento epitaxial de nanohojas de Si sobre un sustrato de MoS₂. Las zonas más claras delimitan la parte cubierta del sustrato⁶⁴. 16
- 1.15. Arriba: imágenes STM de acercamiento y simulada de la estructura hexagonal de la red de Si. Abajo: vista lateral de la estructura estable que muestra la capa de Si a una distancia de aproximadamente de 3.3 \AA por arriba del sustrato y una corrugación de alrededor de 2 \AA ⁶⁴. 16

1.16. Descripción esquemática de una curva esfuerzo-deformación. La barra superior indica la forma adquirida en cada región. l_o representa la longitud inicial, l_e y l_u el alargamiento uniforme en la región elástica y plástica, respectivamente y l_t el alargamiento total justo antes de la fractura.	17
1.17. Defecto Stone-Wales, SW(55-77) ⁷⁹	24
1.18. Defecto de monovacancia ⁷⁹	24
1.19. (a-c) Estructuras atómicas de defectos de bivacancias reconstruidas en grafeno obtenidas de cálculos DFT. (d-f) Imágenes TEM experimentales de las estructuras mostradas en (a)-(c), respectivamente. (a, d) Bivacancia $V_2(5-8-5)$; (b, e) Bivacancia $V_2(555-777)$ obtenida por el defecto $V_2(5-8-5)$ mediante la rotación de un enlace, el cual se encuentra marcado en el inciso a; (c, f) Defecto $V_2(5555-6-7777)$ formado por el defecto $V_2(555-777)$ por otra rotación (enlace marcado en el inciso b) ⁷⁹	25
1.20. Defecto de línea formado por la alineación de estructuras de vacancias ⁷⁸	26
2.1. Esquema de la geometría de un triplete de átomos que interaccionan a través de un potencial de tres cuerpos ⁸⁵	29
2.2. Estructuras de Silicio ⁸⁹	30
2.3. Esquema de las interacciones entre dos y tres cuerpos.	31
2.4. Esquema de la contribución de vecinos al número de coordinación efectivo Z	32
2.5. Condiciones de frontera periódicas. Cuando una partícula se mueve fuera de la caja de simulación, una partícula imagen se mueve para reemplazarla. En el cálculo de las interacciones de las partículas dentro del rango de corte, tanto los vecinos reales y de imagen son incluidos ⁹¹	37
2.6. Esquema general de una simulación de dinámica molecular.	39
2.7. Nanocinta de siliceno prístina. Las líneas rojas representan la dirección de quiralidad, zig-zag y armchair. Las líneas punteadas indican las fronteras de la caja de simulación. Las flechas definen la dirección de deformación, mientras que los rectángulos en gris representan el área fija del sistema sujeta a la caja de simulación.	40
2.8. Arriba: Estructura ideal de siliceno prístina. Abajo: Vista lateral de la estructura corrugada de siliceno prístino. h representa la distancia de corrugación.	41
2.9. Representación de los tipos de vacancias presentes en las NCS.	41

3.1. Gráficas esfuerzo-deformación de una hoja de siliceno sometida a tensión uniaxial.	44
3.2. Configuración atómica inicial de la NCS-ach(zz)2 prístina a 300 K.	45
3.3. Estructura atómica relajada de la NCS-ach(zz)2 prístina a 300 K.	45
3.4. Nanocintas de Siliceno prístino en la dirección zz y ach.	46
3.5. Configuraciones atómicas de la NCS de 81 Å de longitud, a diferentes deformaciones a lo largo de la dirección zig-zag.	47
3.6. Deformación de enlaces bajo tensión uniaxial.	48
3.7. Posiciones de las monovacancias dentro de la NCS de longitud ~ 40 Å.	50
3.8. Posiciones de las bivacancias dentro de la NCS de longitud ~ 40 Å.	51
3.9. Módulo de Young de NCS-ach en presencia de vacancias en distintas posiciones dentro de la nanocinta como función de la longitud. Las líneas punteadas sirven para guiar a la vista.	52
3.10. Módulo de Young de NCS-zz en presencia de vacancias en distintas posiciones dentro de la nanocinta como función de la longitud. Las líneas punteadas sirven para guiar a la vista.	52
3.11. (a) Representación esquemática de los defectos de monovacancias (mv) en el centro y en los extremos. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con defectos de monovacancias en las direcciones ach y zz <i>vs.</i> longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro, indicado con (c), y en los extremos, indicado con (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.	54
3.12. (a) Representación esquemática de los defectos de bivacancias angulares (bva) en el centro y en los extremos. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con defectos de bivacancias en las direcciones ach y zz <i>vs.</i> longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro, indicado con (c), y en los extremos, indicado con (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.	56
3.13. (a) Representación esquemática de los defectos de bivacancias paralelas (bvp) en el centro y en los extremos. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con defectos de bivacancias en las direcciones ach y zz <i>vs.</i> longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro, indicado con (c), y en los extremos, indicado con (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.	57

3.14. (a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa. 60

3.15. a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa. 61

3.16. a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa. 63

- 3.17. a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones *ach* y *zz* *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa. 64
- 3.18. a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones *ach* y *zz* *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa. 66
- 3.19. a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones *ach* y *zz* *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa. 67
- 3.20. Estructura atómica relajada de la nanocinta de siliceno con defectos de monovacancias y longitud $\sim 32 \text{ \AA}$ 69
- 3.21. Configuración atómica relajada de nanocintas de siliceno con defectos, cuyas longitudes varían de (a) L (32 \AA) a (b) $2L$ 70

- 3.22. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con defectos de monovacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 71
- 3.23. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con defectos de bivacancias paralelas en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 74
- 3.24. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con defectos de bivacancias angulares en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 76
- 3.25. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 77
- 3.26. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 79

- 3.27. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 80
- 3.28. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 81
- 3.29. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 82
- 3.30. Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa. 83
- A.1. Representación esquemática de los enlaces perdidos en las monovacancias (mv). Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo. 91
- A.2. Representación esquemática de los enlaces perdidos en las bivacancias angulares (bva). Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo. . . 92

A.3. Representación esquemática de los enlaces perdidos en las bivacancias paralelas (bvp). Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.	92
A.4. Representación esquemática de los enlaces perdidos en las combinaciones de mono- y bi-vacancias; bv y mv, respectivamente. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.	93
A.5. Representación esquemática de los enlaces perdidos en las combinaciones de mono- y bi-vacancias; mv y bv, respectivamente. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.	93
A.6. Representación esquemática de los enlaces perdidos en las combinaciones de mono- y bi-vacancias; mv y bv, respectivamente. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.	94
B.1. Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 prístina a distintos pasos de tiempo (t).	95
B.2. Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 con una monovacancia en el centro (mvc) a distintos pasos de tiempo (t).	96
B.3. Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 con bivacancias angulares cerca de los bordes de la nanocinta en el centro (bvae) a distintos pasos de tiempo (t).	97
B.4. Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 con la combinación de vacancias mvc+bvae a distintos pasos de tiempo (t).	98

Índice de tablas

2.1. Parámetros que definen el potencial EDIP ⁸⁸	33
2.2. Nanocintas cuadradas de siliceno tipo armchair y zig-zag. La quiralidad está representada por <i>ach</i> o <i>zz</i> , mientras que los números representan el tamaño de la NCS.	42
3.1. Nanocintas cuadradas de siliceno tipo armchair y zig-zag. La quiralidad está representada por <i>achp</i> o <i>zsp</i> , mientras que los números representan el tamaño de la NCS.	49

Introducción

En los últimos años, la ciencia de materiales ha comenzado a desplazarse de la escala micro-métrica para dar lugar al estudio de los materiales a escala atómica, *i.e.* a escala nanométrica. A esta escala, los efectos relacionados con un solo átomo o molécula, así como determinadas características estructurales (p. ej. defectos en la red), pueden redefinir el comportamiento del material en comparación con su análogo en el bulto.

Así, desde el descubrimiento experimental del grafeno, el estudio de los materiales bidimensionales (2D) se ha convertido en una de las áreas de mayor interés¹⁻⁹, por lo que este descubrimiento se convirtió en un parteaguas para explorar no solo la posible existencia de otros materiales bidimensionales, sino también sus posibles aplicaciones. En este sentido, uno de los materiales análogos al grafeno, que ha llamado fuertemente la atención en áreas como la física, la ciencia de materiales y la ingeniería, es el *siliceno*, el cual presenta -en algunos aspectos- un comportamiento químico similar al grafeno. De este modo, el siliceno se ha convertido en el material con mayor potencial para reemplazar al grafeno por su compatibilidad inherente con la electrónica actual basada en silicio.

El siliceno es un alótropo del silicio, similar al grafeno, que ha sido estudiado teóricamente desde 1994¹⁰. Sin embargo, no fue hasta el 2004 que recibió este nombre de la mano del Dr. Lok Lew Yan Voon y su estudiante Gian Guzmán Verri del Departamento de Física de la Universidad de Wright State. Ambos, aplicaron la aproximación de enlace fuerte (*Tight-Binding*) tanto a hojas bidimensionales planas y corrugadas de silicio, así como a nanotubos de silicio⁴. No obstante, este material tomó mucho más relevancia después de lograrse su síntesis y observación experimental¹¹⁻¹⁴.

Si bien el estudio de materiales análogos al grafeno se ha centrado en las propiedades electrónicas de éstos, debido a que han sido considerados los más estables para ser utilizados en dispositivos electrónicos^{3,5}, la investigación de las propiedades mecánicas de materiales que presentan una estructura bidimensional se ha convertido en uno de los campos de mayor interés, ya que presentan aplicaciones muy prometedoras en dispositivos nanoelectromecánicos.

Además, debido a la flexibilidad estructural que estos materiales presentan, es posible modificar y ajustar no solo sus propiedades mecánicas sino también su propiedades electrónicas, de tal manera que se adecúen de mejor forma a las necesidades de funcionamiento de los dispositivos de interés.

En consecuencia, entender cómo se ven afectadas las propiedades mecánicas de los materiales 2D cuando éstos son deformados, no solo ofrece nuevas y atractivas áreas de estudio, sino también permite el desarrollo de innovadores dispositivos empleando lo que se conoce como “ingeniería de deformación” (*straintronics*¹⁵) .

Ahora bien, se sabe que toda desviación de la perfección en la estructura de un material puede ser utilizada para crear nuevas funcionalidades y, en este sentido, una de las desviaciones más inevitable en todo material es la presencia de defectos. Por esto, será de suma importancia entender cómo es la influencia de éstos en la respuesta mecánica del material para que sea posible el desarrollo y mejoramiento de la tecnología basada en materiales 2D.

Para los defectos puntuales, como lo son los defectos de vacancias, se sabe que éstos reducirán la rigidez y la resistencia del material debido a la pérdida de masa local y a la concentración de esfuerzos que éstos generan. Aunado a esto, se tiene que al reducirse la bidimensionalidad del material su comportamiento puede ser aún más interesante, por lo que las propiedades mecánicas de los materiales bidimensionales estarán redefinidas por la presencia de estos defectos.

Así, debido a que los defectos pueden afectar las propiedades mecánicas del material, con un impacto que será mayor o menor según el tipo de defecto, en este trabajo realizaremos simulaciones de dinámica molecular para investigar el comportamiento mecánico de nanocintas de siliceno con y sin defectos de vacancias, en función del tamaño y la quiralidad de la NCS, así como el efecto de la temperatura.

La organización de esta tesis es la siguiente: en el Capítulo 1 presentamos una breve introducción a los materiales, centrándonos principalmente en siliceno, mientras que en el Capítulo 2 describimos brevemente en qué consiste una simulación de dinámica molecular. En el Capítulo 3 se discuten los resultados obtenidos y en el Capítulo 4 se presentan las conclusiones. Por último, mostramos en los Apéndices A y B la representación de los enlaces perdidos en la estructura de las nanocintas de siliceno debido a la presencia de vacancias y la distribución de esfuerzos para las nanocintas estudiadas, respectivamente.

Capítulo 1

Siliceno

1.1. Materiales bidimensionales

La posible existencia de los materiales bidimensionales, durante el siglo XX, fue un tema de gran interés científico ya que de acuerdo a la física clásica, estos materiales no podían existir. La principal teoría sobre la inexistencia de estos materiales, propuesta por Landau y Peierls, señalaba que los materiales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, esto debido a una contribución divergente de las fluctuaciones térmicas en las redes cristalinas de baja dimensionalidad, lo que llevaría a desplazamientos atómicos comparables a las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita, produciendo una desintegración del cristal. Este argumento fue apoyado por Mermin y comprobado mediante una serie de observaciones experimentales, entre ellas, el hallazgo de que la temperatura de fusión de películas delgadas decrece rápidamente al disminuir su espesor, provocando que la película se vuelva inestable para espesores correspondientes a aproximadamente una docena de capas atómicas². No obstante, en 1947, el estudio teórico sobre la estructura electrónica de una monocapa de grafito¹⁶ ya había sido reportado y, para 1962, láminas delgadas de carbono eran obtenidas experimentalmente y recibirían el nombre de *grafeno*¹⁷.

Con resultados experimentales que contradecían la teoría, el debate sobre la existencia o no de materiales en dos dimensiones llegó a su fin con el descubrimiento experimental del grafeno en 2004 y otros cristales bidimensionales, tales como el nitruro de boro (NB) y el bismuto calcio estroncio óxido de cobre (BSCCO). Es importante destacar que no sólo se encontró que estos cristales eran estables, sino que también presentaban una alta calidad cristalina². Es así como, en la última década, los materiales con estructura hexagonal han dominado la nanociencia. La simetría orbital única de estas estructuras es la base de varias de

las excepcionales propiedades de los nanomateriales basados en carbono, tales como los fullerenos, los nanotubos, el grafeno y sus cintas cuasi-unidimensionales. Con un átomo de espesor y extraordinarias propiedades, tales como una alta movilidad de carga y una alta conductividad eléctrica y térmica, el grafeno se ha convertido no solo en el material más investigado en la física y la nanotecnología^{6,18}, sino también en el material más representativo de toda una nueva clase de materiales bidimensionales entre los que se encuentran: nitruro de boro^{19–21}, dicalcogenuros^{19,21–25}, germaneno^{8,21,26–30}, siliceno^{8,13,21,26–28,30–33}, estaneno^{26,30,34}, fosforeno^{30,35–37}, borofeno^{38,39}, trisulfuro de titanio⁴⁰, arseneno y antimoneno⁴¹, entre otros.

Con una amplia gama de potenciales aplicaciones, basadas principalmente en sus propiedades electrónicas que van desde los dispositivos electrónicos hasta los biológicos, pasando por los sensores, el almacenamiento de energía y la óptica, los materiales bidimensionales también presentan propiedades mecánicas únicas que los convierten en grandes candidatos para aplicaciones en sistemas nanoelectromecánicos (*nanoelectromechanical systems, NEMS*).

Si bien el grafeno presenta grandes ventajas sobre la mayoría de los materiales convencionales empleados en la electrónica, hasta el momento sus aplicaciones no han sido comercializadas⁴²; esto debido principalmente a que no ha sido posible controlar de manera adecuada el ancho de su banda prohibida y a su incompatibilidad para ser incorporado en la tecnología actual basada en silicio. Debido a esto, la búsqueda de un nuevo material bidimensional, que presente propiedades tan extraordinarias como las del grafeno, ha llevado al estudio de la posible existencia del siliceno. Esta estructura hexagonal (análoga al grafeno) ha sido de gran interés teórico desde hace ya dos décadas, y es considerada desde el punto de vista electrónico equivalente al grafeno. Su fácil integración a los dispositivos electrónicos actuales es una de sus principales ventajas, sin embargo, obtener una estructura hexagonal requiere de la formación de enlaces sp^2 , los cuales son mucho menos comunes que para el carbono. Así, debido a la naturaleza de los enlaces del silicio, la síntesis de silicio en una estructura similar al grafeno es extremadamente demandante²⁷.

Sobre las futuras aplicaciones del siliceno, podemos mencionar el almacenamiento de hidrógeno y el almacenamiento de energía⁴³, así como la fabricación del primer transistor de efecto de campo (*Field Effect Transistor, FET*)⁴⁴ que funciona a temperatura ambiente. Otras de sus posibles aplicaciones son los diodos emisores de luz y los microprocesadores.

1.2. Siliceno

Con cuatro electrones sp en la banda de valencia, el silicio es químicamente similar al carbono, sin embargo, éste se comporta de forma muy diferente. Las diferencias químicas que presentan

el carbono y el silicio, se pueden atribuir principalmente a sus diferentes capacidades para la formación de enlaces π . De este modo, se pueden identificar varias diferencias. Primero, el mayor tamaño atómico del silicio da lugar a enlaces Si-Si más largos, de 2.35 Å y más débiles con energía de enlace de 222 kJ/mol, en comparación con los enlaces C-C de 1.54 Å y energía de enlace de 345.6 kJ/mol. Por otro lado, como resultado del menor traslape de los orbitales π - π , los enlaces Si=Si (de longitud 2.16 Å y energía de enlace de 327 kJ/mol) son mucho más débiles que los enlaces C=C (con longitud de 1.34 Å y energía de enlace de 602 kJ/mol); en consecuencia, los átomos de Si y por lo tanto sus enlaces, no se encuentran en el mismo plano. Segundo, la diferencia de energía entre los orbitales de valencia s y p para el silicio ($E_{3p}-E_{3s}=5.66$ eV) es alrededor de la mitad del valor correspondiente al carbono ($E_{2p}-E_{2s}=10.60$ eV). Como resultado, el silicio tiende a utilizar sus tres orbitales de valencia π , lo que resulta en una hibridación sp^3 , en contraste con el carbono, que puede *activar* un orbital de valencia π a la vez para producir hibridaciones sp , sp^2 y sp^3 . Ya que la distancia interatómica aumenta de manera significativa al pasar del carbono al silicio, la superposición de los orbitales π - π disminuye (en más o menos un orden de magnitud), produciendo enlaces π más débiles para el silicio en comparación con los del carbono. Así, los enlaces Si=Si son en general mucho más débiles que los enlaces C=C^{45,46}, por lo tanto la hibridación sp^2 en el silicio no es energéticamente favorable. Por lo que, debido a que el silicio tiene una energía de enlace π inferior a la del carbono, la formación de hojas bidimensionales de silicio, nanotubos de silicio y otras estructuras con este tipo de enlace podrían considerarse improbables. Sin embargo, la evidencia experimental del enlace sp^2 en moléculas de *tetrahidruro de di-silicio* o *disilano* (Si_2H_4)⁴⁷ y nanotubos de una sola capa ya ha sido reportada⁴⁸.

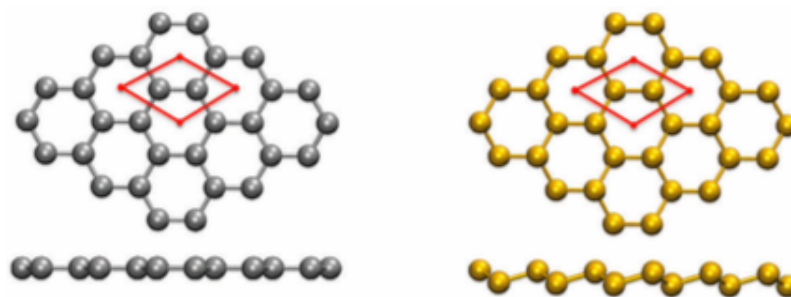
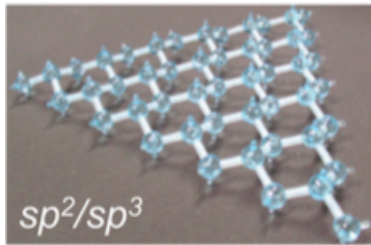


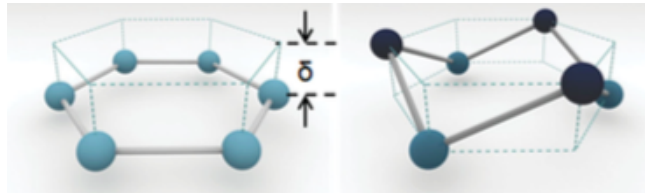
Figura 1.1: Estructuras hexagonales de grafeno (izquierda) y siliceno (derecha)²².

Teóricamente, la posible existencia de una estructura en dos dimensiones tipo grafeno, pero formada por átomos de silicio, fue reportada por primera vez en 1994 por Takeda y Shiraishi. Sus resultados muestran que la estructura cristalina de una hoja de silicio libre presenta una estructura hexagonal similar a la del grafeno, que difiere de ésta no solo en sus

constantes de red, sino también en el grado de planitud (ver Figura 1.1), *i.e.* en sus estructuras más estables, el grafeno presenta una estructura hexagonal en la que todos sus átomos se encuentran en un solo plano formando hibridaciones sp^2 , mientras que la estructura bidimensional del silicio presenta una estructura hexagonal corrugada formada por dos subredes desplazadas entre sí en la dirección z (fuera del plano) y en la que los átomos se enlazan formando hibridaciones sp^2-sp^3 (ver Figura 1.2(a))^{8,10}.



(a) Estructura de siliceno⁴⁹.



(b) Estructuras: plana (izquierda) y corrugada (derecha)³⁰.

Figura 1.2: Estructuras hexagonales tipo grafeno.

Para 2005, estudios teóricos sobre nanotubos de silicio eran reportados⁵⁰. Sin embargo, hasta ese momento, las estructuras formadas por hojas de silicio con un átomo de espesor no habían recibido ningún nombre en particular. Fue hasta 2007 que Guzmán-Verri y Lew Yan Voon presentaron sus estudios acerca de las propiedades electrónicas de nanoestructuras de silicio que el término *siliceno* fue introducido. En este trabajo se define al *siliceno* como una hoja bidimensional con estructura hexagonal formada por átomos de Si que presentan hibridación sp^2 , *i.e.*, una estructura tipo grafeno perfectamente plana compuesta por átomos de Si en lugar de átomos de C. Además, define como *hoja de Si (111)* a las estructuras con estructura igual a la de siliceno pero con un conjunto de átomos desplazados verticalmente hacia abajo, esto debido a la formación de enlaces sp^3 (ver Figura 1.2(b))⁴. Es así como la estructura plana recibe el nombre de *siliceno* y la estructura corrugada *hoja de Si(111)*. Cabe destacar que actualmente el término *siliceno* se usa para nombrar cualquier estructura hexagonal formada por átomos de silicio.

Si bien el siliceno libre es, hasta ahora, una estructura hipotética, resultados de la síntesis de este material basado en silicio sobre sustratos ordenados comenzaron a aparecer a partir del 2001. Sin embargo, con el descubrimiento experimental del grafeno, la síntesis del siliceno se volvió de gran interés para la comunidad científica.

1.3. Nanocintas de siliceno

En la nanoescala, un material difiere de su material correspondiente en el bulto en sus dimensiones. Se sabe que esta reducción en el tamaño del material define toda una nueva gama de propiedades físicas, por lo que el estudio de las nanocintas ofrece una área de investigación bastante amplia, esto no solo debido a la finitud del sistema, sino también por el tipo de bordes que presentan, lo cual puede ser esencial en la búsqueda de aplicaciones.

Una nanocinta (NC) puede ser definida como un material unidimensional, y en este sentido, éstas presentan periodicidad en una sola dirección, por lo que sus propiedades físicas se verán fuertemente afectadas por su ancho. Otro factor importante a considerar es el tipo de borde que presenten. Así, las NC generalmente se clasifican en: *zig-zag* (*zz*) o *armchair* (*ach*). En la Figura 1.3 se muestran ambos tipos de borde o quiralidad. Como se puede observar, las NC tipo *zz* presentan un borde que se asemeja ligeramente a la letra *V*, mientras que en las NC tipo *ach* los bordes tienen forma de canasta.

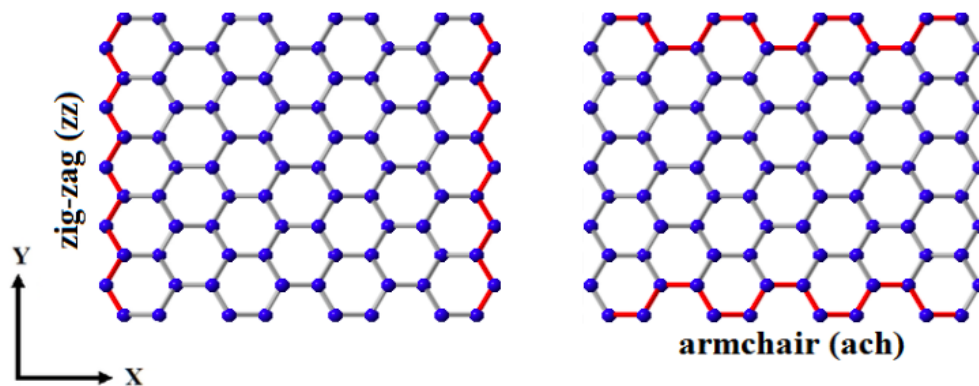


Figura 1.3: Izquierda: Nanocinta tipo zig-zag. Derecha: Nanocinta tipo armchair. Las líneas rojas resaltan la dirección de quiralidad.

En los últimos años, las nanocintas de grafeno (NCG) han emergido como uno de los componentes fundamentales en el desarrollo de la nanoelectrónica del grafeno. Sin embargo, los materiales basados en silicio continúan siendo los más importantes, debido a que son más compatibles con los requerimientos de operación de la industria electrónica actual. Además, de acuerdo a la ley de Moore, el tamaño de un dispositivo electrónico de silicio se hace progresivamente más pequeño con el paso del tiempo, por lo que se sugiere que la estructura final de un dispositivo basado en Si es de una monocapa de silicio, *i.e.* el *siliceno*. En la Sección 1.4 presentamos un panorama breve sobre el crecimiento de hojas y nanocintas de siliceno.

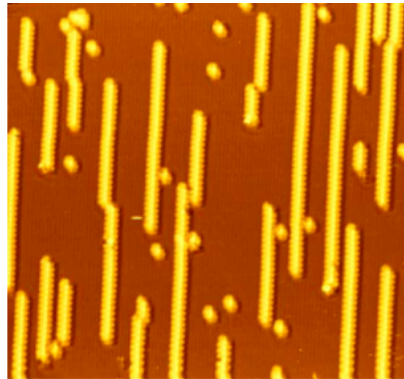


Figura 1.4: Imagen STM de nanoalambres de siliceno (NAS) sobre un sustrato de Ag(110)¹⁴.

1.4. Crecimiento epitaxial de siliceno

1.4.1. Siliceno sobre sustratos de Ag

El crecimiento de silicio sobre superficies de plata, ha sido estudiado mediante espectroscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy, STM*). Los primeros intentos para la obtención de siliceno iniciaron en el 2001, con el crecimiento capa por capa (hasta 5 monocapas) sobre una superficie de plata en la dirección (100) -Ag (100)- a temperatura ambiente. Este estudio no mostró ningún tipo de estructura ordenada durante el crecimiento⁵¹. Sin embargo, un par de años más tarde, átomos de silicio fueron depositados sobre la superficie Ag(110) para dar lugar al crecimiento masivo de nanoalambres unidimensionales de silicio (Figura 1.4). Estos nanoalambres se encuentran alineados paralelamente entre sí, presentando un mismo ancho y un comportamiento metálico¹⁴.

También, sobre la superficie Ag(110), se tiene que el silicio se auto alinea en un arreglo paralelo de nanocintas, las cuales presentan un fuerte carácter metálico. En las imágenes STM de alta resolución, mostradas en la Figura 1.5, se observa claramente la estructura de panel de las nanocintas autoensambladas de silicio. Estas nanocintas se encuentran alineadas a lo largo de la dirección Ag(110) con periodicidad $\times 2$. Los resultados DFT de este estudio muestran una distancia de enlace Si-Si de 2.24 Å⁶.

No fue hasta el 2010 que se dan las primeras señales sobre la existencia de hojas de siliceno (*silicene sheets*). Lalmi *et al.* muestran evidencia experimental de una hoja de siliceno crecida epitaxialmente sobre la superficie Ag(111). Imágenes STM muestran monocapas de silicio altamente ordenadas dentro de una red hexagonal (ver Figura 1.6), mientras que estudios LEED (*Low Energy Electron Diffraction* o *difracción de electrones de baja energía*), determinaron que la distancia de enlace Si-Si es 1.9 Å. Este trabajo muestra, por primera vez, que la estructura del siliceno está formada por dos subredes que ocupan distintas alturas indicando la posible formación de enlaces híbridos sp^2 - sp^3 ⁵².

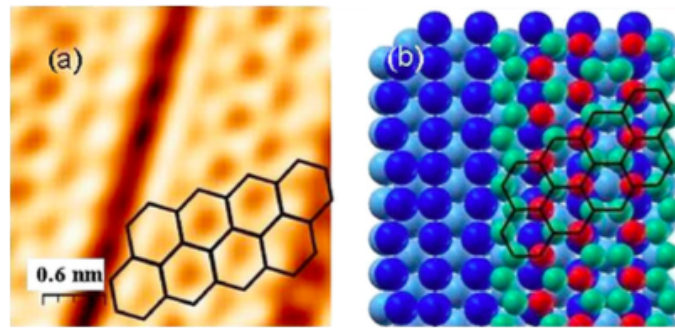


Figura 1.5: Monocapa de nanocintas de silicio crecidas sobre la superficie Ag(110) de un cristal de plata; (a) imagen STM de nanocintas de silicio presentando una estructura de panal, (b) modelo atómico equivalente⁶.

Estudios DFT^{4,10} y cálculos de dispersión de fonones⁸, han confirmado que estas estructuras de baja curvatura, que no presentan exactamente ni una configuración sp^3 ni una sp^2 , son sin duda las más estables.

A pesar de este logro, se consideraba que la obtención del siliceno aún no era una realidad ya que, para algunos, no existían pruebas suficientes que llevaran a determinar que se había realmente obtenido siliceno, cuestionando los resultados presentando por Lalmi *et al.* Así, Vogt *et al.* publican en 2012 sus resultados sobre el crecimiento epitaxial de láminas de siliceno sobre la superficie Ag(111) y sostienen que su trabajo presenta la verdadera obtención de siliceno, argumentando que sus muestras son de mejor calidad y que la distancia de enlace Si-Si se ajusta más al valor obtenido por cálculos de primeros principios¹³. La Figura 1.7 muestra las imágenes obtenidas por cálculos de primeros principios y experimentalmente. Al igual que en el trabajo anterior, se muestra que la estructura del siliceno está formada por dos subredes desplazadas entre sí una distancia h en la dirección z .

1.4.2. Siliceno sobre otros sustratos

Debido a que el siliceno libre es completamente inestable a temperatura y presión ambiente, la búsqueda para sintetizar este material sobre otros sustratos que permitan soportar la estructura del siliceno sin destruirse, ha sido uno de los principales objetivos a lograrse en el área experimental. La selección de los sustratos se lleva a cabo según los siguientes criterios: (i) el parámetro de red del sustrato debe ser similar al parámetro de red de la plata, y (ii) la energía de enlace entre el siliceno y la superficie de soporte debe ser pequeña, esto permite que la deformación o los esfuerzos en el plano sean mínimos, lo cual favorecerá la estabilidad de la capa de siliceno depositada^{53,54}. Bajo estos criterios, el depósito de siliceno sobre sustratos

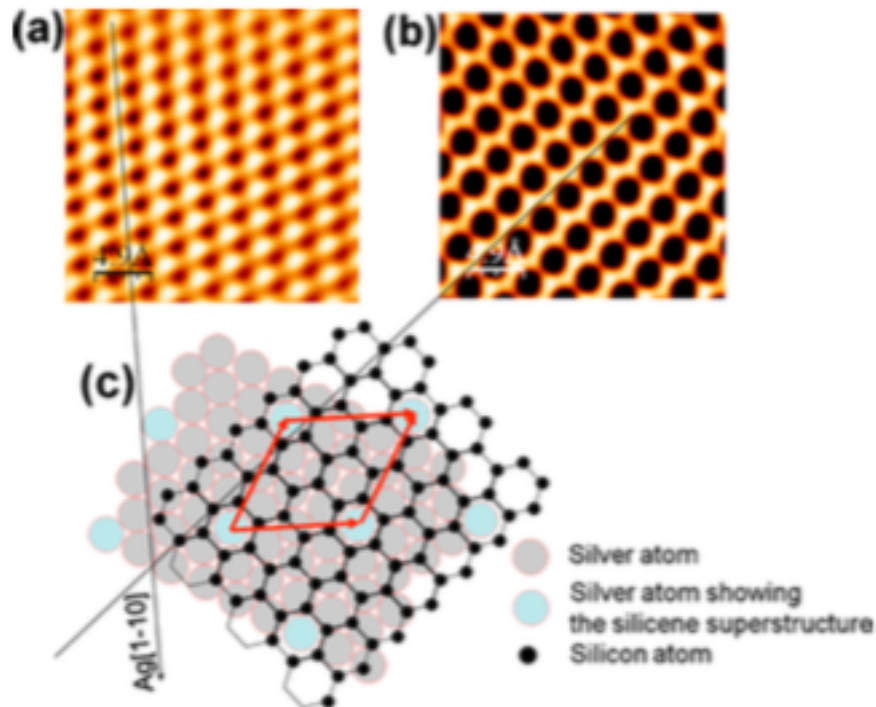


Figura 1.6: (a) Imagen de la superficie limpia de Ag (111), (b) monocapa perfecta de silicio en una red de panal, (c) modelo de esferas propuesto para siliceno sobre Ag(111)⁵².

metálicos y aislantes ya se han llevado a cabo.

El oro (Au) es un metal que tiene una celda unitaria de la misma dimensión que la de Ag (4.09 Å) y al igual que esta última, la formación de una aleación con el Si no es favorable. Por esto, se espera que durante el depósito, los átomos de Si se segreguen en la superficie de tal modo que el crecimiento de una capa de siliceno sea energéticamente estable. Enriquez *et. al.* han reportado que, posterior al crecimiento de una sub-monocapa (equivalente al depósito de 0.2 monocapas) de Si sobre un sustrato de Au(110), se observa la formación de una aleación de superficie Si-Au altamente ordenada. Además, se muestra que esta aleación presenta una estructura bidimensional y una estequiometría cercana a Au_3Si , y que es estable a temperaturas por arriba de los 500°C , lo cual indica que existe una fuerte interacción entre los átomos de Si y Au (ver Figura 1.8)⁵⁵.

Si bien estos resultados no eran los esperados, los estudios sobre sustratos de Au continuaron y ya se ha reportado el crecimiento de nanocintas de silicio (NCS) sobre estos sustratos. La obtención de las NC sigue el procedimiento del estudio anterior; *i.e.* durante el depósito de Si, se tiene que a una cobertura de ~ 0.2 monocapas, comienza a formarse una nueva estructura, la cual corresponde a la aleación de la superficie bidimensional Si/Au(110).

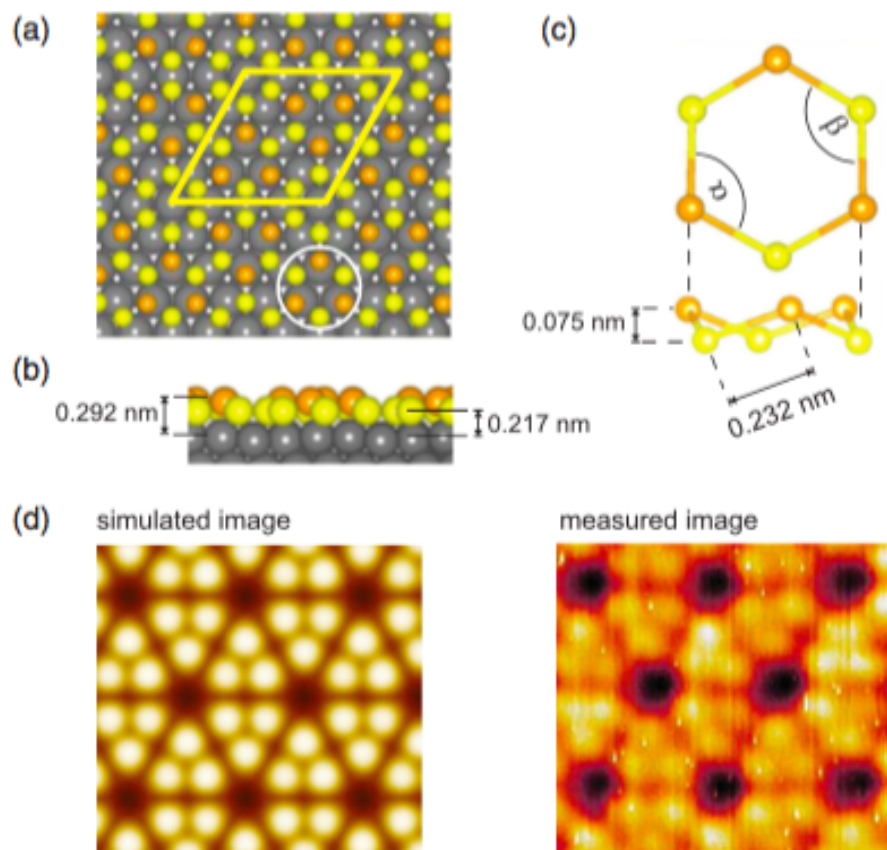


Figura 1.7: (a) Modelo atómico de la estructura relajada de siliceno sobre Ag(111) obtenida mediante cálculos de primeros principios. (b) Vista lateral del modelo presentado en (a). (c) Imagen ampliada del anillo hexagonal de siliceno indicando la longitud de enlace Si-Si y el valor del desplazamiento en la dirección z . (d) Izquierda: imagen STM simulada para el modelo mostrado en (a). Derecha: imagen STM obtenida experimentalmente. Se observa que la imagen simulada presenta la misma configuración que la imagen experimental¹³.

Sin embargo, por arriba de esta cobertura la aleación comienza a desaparecer y la formación de una estructura rectangular aparece a una cobertura de ~ 0.3 monocapas. Los análisis STM de alta resolución y de espectroscopia de fotoemisión indican que estas NC tienen un ancho de 1.6 nm, como se puede observar en la Figura 1.9⁵⁶.

La síntesis de siliceno también se ha llevado a cabo sobre otro sustrato metálico, el Iridio (Ir). El depósito de Si sobre la superficie de Ir(111) ha mostrado la formación de una monocapa de Si sobre esta superficie. Imágenes STM muestran una estructura hexagonal con una altura de corrugación de 0.7 \AA . Por otro lado, los cálculos DFT (*Density Functional Theory* o Teoría del Funcional de la Densidad) reportan que la estructura que más se ajusta a las imágenes STM corresponde a una monocapa de Si corrugada, la cual está formada por

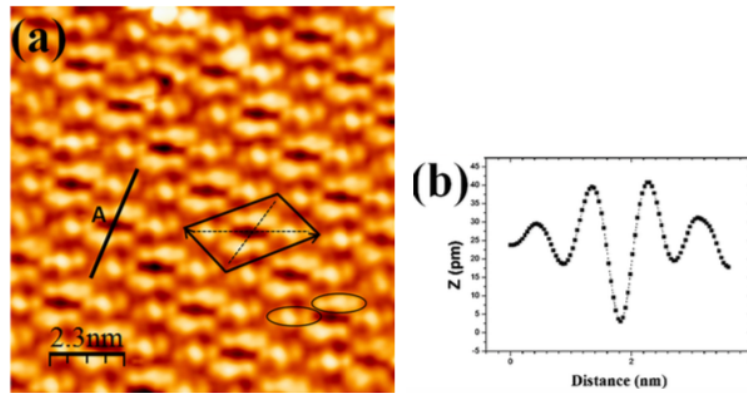


Figura 1.8: (a) Imagen STM de ~ 0.2 monocapas de Si mostrando una superestructura de Si/Au(110). (b) Perfil a lo largo de la línea “A”. La entidad formada por tres átomos se indica mediante la elipse⁵⁵.

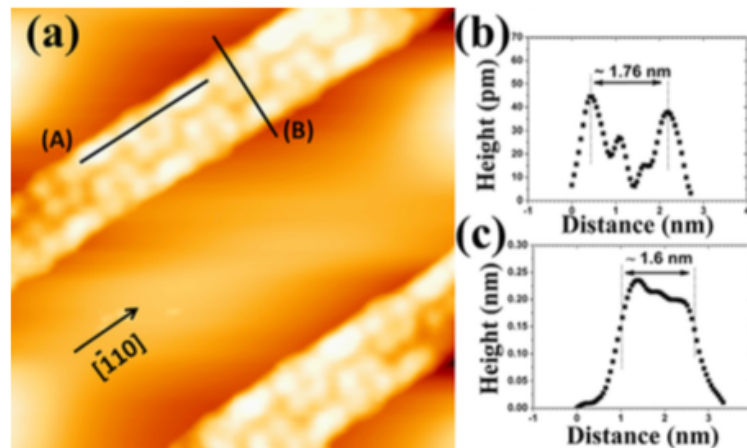


Figura 1.9: (a) Imagen STM de alta resolución de nanocintas de silicio sobre un sustrato de Au (110). (b) Perfil a lo largo de la línea “A” mostrando la periodicidad de la NC. (c) Perfil a lo largo de “B” que muestra la asimetría a través de la anchura de las NC⁵⁶.

una red hexagonal (ver Figura 1.10)⁵⁷.

Estudios STM y de microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*) sobre el depósito de Si en una superficie de platino en la dirección 111 -Pt(111)- muestran la formación de una estructura hexagonal ordenada que cubre la mayor parte del sustrato. En la estructura se observan dos dominios, los cuales tienen un desplazamiento angular de 13° y una periodicidad de $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ con respecto a los átomos de la superficie de Pt(111). Cálculos DFT muestran que el modelo atómico que más se ajusta a las imágenes STM corresponde a una aleación de superficie con estequiometría Pt_3Si , la cual es similar a la observada en la síntesis de Si sobre un sustrato de Au (ver Figura 1.11)^{55,58}.

El primer sustrato no metálico sobre el cual se ha realizado el crecimiento epitaxial

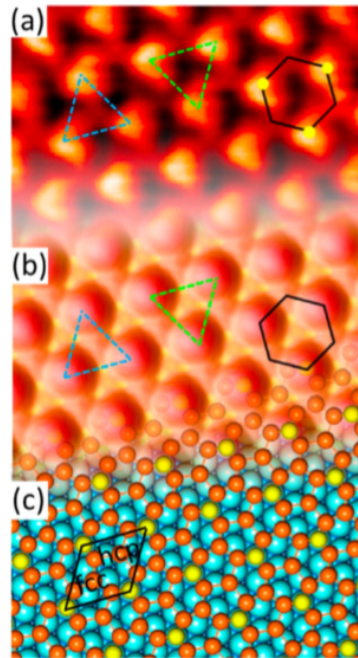


Figura 1.10: (a) Imagen STM de una monocapa de Si sobre la superficie Ir(111). La estructura hexagonal se encuentra indicada por los hexágonos en color negro. (b) Imagen STM simulada donde se muestran la concordancia entre los resultados experimentales y teóricos. (c) Vista superior del modelo atómico de la estructura relajada⁵⁷.

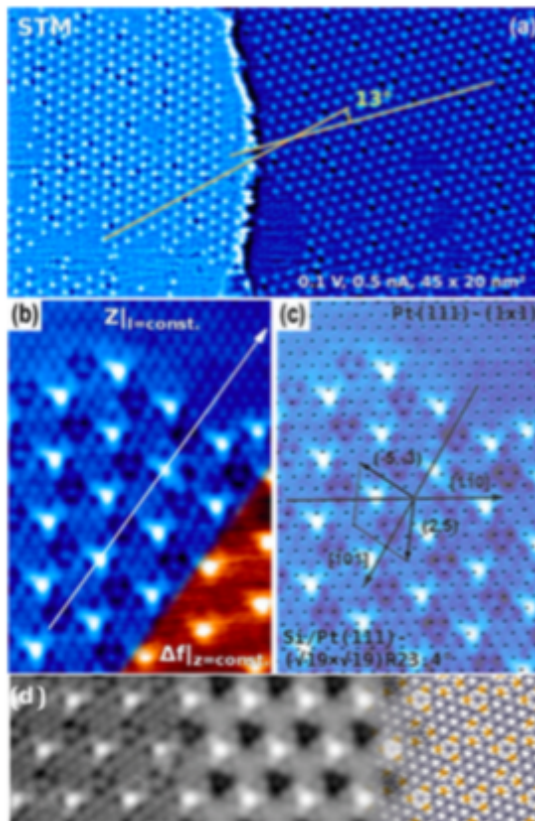


Figura 1.11: (a) Imagen STM donde se muestra la orientación de los dos dominios presentes en la estructura de Si/Pt(111). (b) Imagen STM de la topografía de una región de Pt(111) -5×7.2 nm- cubierta casi en su totalidad por una estructura de Si- $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$. El recuadro triangular muestra la señal δf obtenida a través de una medición simultánea STM/AFM a una altura z constante. (c) Mallado superpuesto a la imagen STM correspondiente a las posiciones de los átomos de Pt en la red. Los vectores de la red superficial se determinaron a partir de la orientación de los principales ejes cristalográficos de la superficie y la periodicidad. (d) Izquierda: Imagen STM de alta resolución de la topografía. Centro: Imagen STM simulada. Derecha: Modelo atómico⁵⁸.

de una capa de siliceno es el diboruro de circonio (ZrB_2). El crecimiento epitaxial de siliceno sobre este sustrato ocurre a altas temperaturas y para su obtención, se crece una película delgada de ZrB_2 (0001) sobre un sustrato de Si(111). Durante este proceso el Si se separa del sustrato para formar una monocapa de Si. Las mediciones de radiación de sincrotrón confirman que solo una capa de átomos de Si cubren la superficie del sustrato. Además, imágenes STM muestran que la superficie cubierta por los átomos de Si está compuesta de una capa compacta de cintas de Si con un ancho aproximado de 10 nm, las cuales se forman debido al esfuerzo inducido por el desajuste entre las distancias de enlace de equilibrio del Si-Si y la película de ZrB_2 . La monocapa formada presenta una periodicidad de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ con respecto a la red del sustrato de ZrB_2 (ver Figura 1.12)⁵⁹.

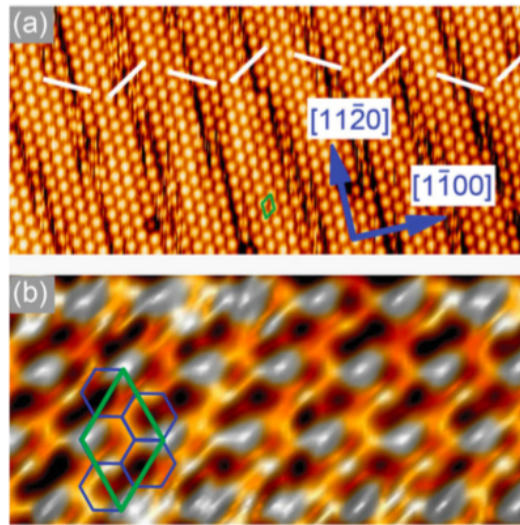


Figura 1.12: Imágenes STM de la superficie de ZrB_2 a diferentes longitudes de escala: (a) 20×9.5 nm y (b) 4.2×2 nm. Las líneas blancas destacan el contraste entre los dominios sucesivos. La celda unitaria de (2×2) y el mallado hexagonal se encuentran resaltados con las líneas verde y azul, respectivamente⁵⁹.

El acoplamiento que existe entre los átomos de silicio y los átomos de la superficie de los sustratos metálicos sugiere que las propiedades intrínsecas del siliceno se vean alteradas debido a la presencia de éstos. Así, uno de los principales retos experimentales es el crecimiento de siliceno sobre sustratos aislantes. Una de las superficies aislantes de mayor interés es el aluminato de lantano (LaAlO_3), el cual es un óxido cristalino que tiene una constante dieléctrica grande ($\kappa=24$) y es termodinámicamente estable con respecto al silicio. El crecimiento epitaxial de una monocapa de silicio sobre la superficie de $\text{LaAlO}_3(111)$ ha sido confirmado mediante estudios de difracción de electrones reflejados de alta energía (*reflection high energy*

electron diffraction, RHEED) y de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*). Los resultados muestran que el crecimiento epitaxial y bidimensional de la monocapa de silicio depende de la temperatura a la que se encuentre el sustrato durante el depósito. Además, señalan que el tratamiento térmico a 600°C de la monocapa depositada no promueve la formación de estructuras tridimensionales, lo cual asegura la estabilidad de la estructura bidimensional⁶⁰.

A pesar de estos logros experimentales, aún existe un gran debate acerca de la existencia del siliceno. Dos estudios claves que pueden resumir este debate son los trabajos publicados por Acun *et al.*⁶¹ a finales del 2013 y el de De Padova *et al.* a mediados del 2014. En el primero, se realiza un estudio en tiempo real del depósito de siliceno sobre un sustrato de Ag(111). Durante las primeras etapas del depósito se logra el crecimiento de una hoja de siliceno, sin embargo, después de alcanzar una cobertura del sustrato del 0.96, da inicio una disminución constante de la cobertura fraccional del sustrato, la cual continúa hasta alcanzar un valor de 0.13. La disminución en la cobertura del sustrato se debe al proceso de formación de la estructura de diamante del silicio, lo cual sigue a la gran inestabilidad de la estructura del siliceno. En la Figura 1.13 se muestran las imágenes de microscopía de electrones de baja energía (*Low Energy Electron Microscopy, LEEM*) obtenidas durante el crecimiento⁶¹.

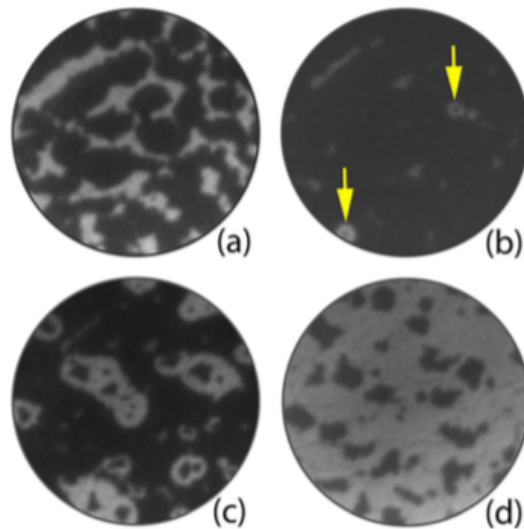


Figura 1.13: Evolución de la morfología del siliceno durante su crecimiento sobre un sustrato de Ag(111). (a) Imagen LEEM del crecimiento inicial y la expansión de dominios de átomos de silicio sobre el sustrato. (b) La fracción de la cobertura del sustrato por los átomos de silicio aumenta, hasta que inicia una disminución de la misma al alcanzar una cobertura máxima de 0.96. (c) y (d) La cobertura fraccional del sustrato continúa hasta alcanzar una cobertura de 0.13⁶¹.

Figura 1.14: Imagen de indentación STM del crecimiento epitaxial de nanohojas de Si sobre un sustrato de MoS₂. Las zonas más claras delimitan la parte cubierta del sustrato⁶⁴.

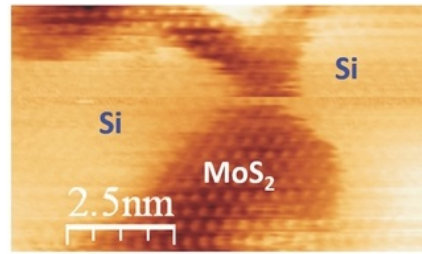
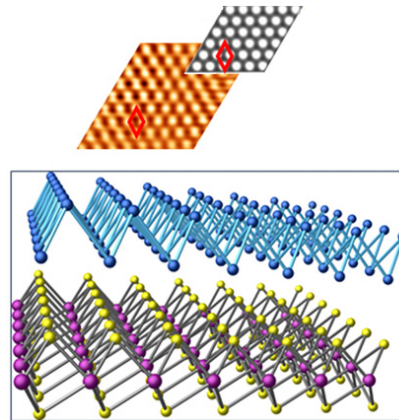


Figura 1.15: Arriba: imágenes STM de acercamiento y simulada de la estructura hexagonal de la red de Si. Abajo: vista lateral de la estructura estable que muestra la capa de Si a una distancia de aproximadamente de 3.3 Å por arriba del sustrato y una corrugación de alrededor de 2 Å⁶⁴.



En el segundo trabajo, se muestra el crecimiento experimental de multicapas de siliceno, las cuales muestran una pequeña capa de óxido de aluminio (Al₂O₃) sobre su superficie después de ser expuestas al aire durante 24 horas. La delgada capa de óxido sirve como protección para el resto de la estructura del siliceno, lo cual permite realizar mediciones de espectroscopía Raman y difracción de rayos-X (*X-ray Diffraction*), éstas son esenciales para explorar las propiedades fundamentales de estas multicapas⁶².

Finalmente, Scalise *et al.*⁶³ muestran a través de cálculos de primeros principios que los calcogenuros de metales de transición (*CMT*) pueden servir como sustratos para la estructura del siliceno. Similar al grafeno, los *CMT* (*p. ej.*, GaSe, MoTe₂ y MoS₂) están formados por capas bidimensionales con simetría hexagonal, que pueden ser exfoliadas fácilmente, además, cada una de estas capas es estable y su superficie no presenta enlaces sueltos, lo cual produce una interacción mínima con los átomos de Si que serán adsorbidos en la superficie permitiendo el crecimiento epitaxial de siliceno. Se obtiene que la corrugación del siliceno está correlacionada con el desajuste de red entre las capas de siliceno y el sustrato. Con un desajuste de red de $\sim 18\%$, el sustrato de MoS₂ proporciona la mayor distancia de corrugación para el siliceno con ~ 1.9 Å. Experimentalmente ya se ha reportado la síntesis de nanohojas de Si sobre un sustrato de MoS₂. Imágenes STM muestran que los átomos de Si se auto-organizan localmente en nano-dominios con estructura hexagonal. Esto sugiere que la periodicidad de la capa de Si reproduce la constante de red de la superficie del sustrato de MoS₂, por lo que éste actúa

como una plantilla en la determinación del arreglo atómico en los dominios de Si (ver Figura 1.14)⁶⁴.

Como se muestra en la Figura 1.15, la capa de Si se contrae de forma natural y los átomos de Si se distribuyen en dos planos distintos cuya separación vertical es $\sim 2 \text{ \AA}$ ⁶⁴, la cual corresponde a una configuración de alta curvatura, que ya ha sido reportada teóricamente como la estructura más estable para siliceno por Cahangirov *et al.*⁸.

1.5. Propiedades mecánicas

Una de las propiedades mecánicas más importantes de un material es el Módulo de Young (MY), la cual puede ser obtenida a través de una curva esfuerzo-deformación. En la Sección 1.5.1 se describen brevemente las principales regiones de esta curva.

1.5.1. Comportamiento curva esfuerzo-deformación

La figura 1.16 se muestra un diagrama esquemático de una curva esfuerzo-deformación.

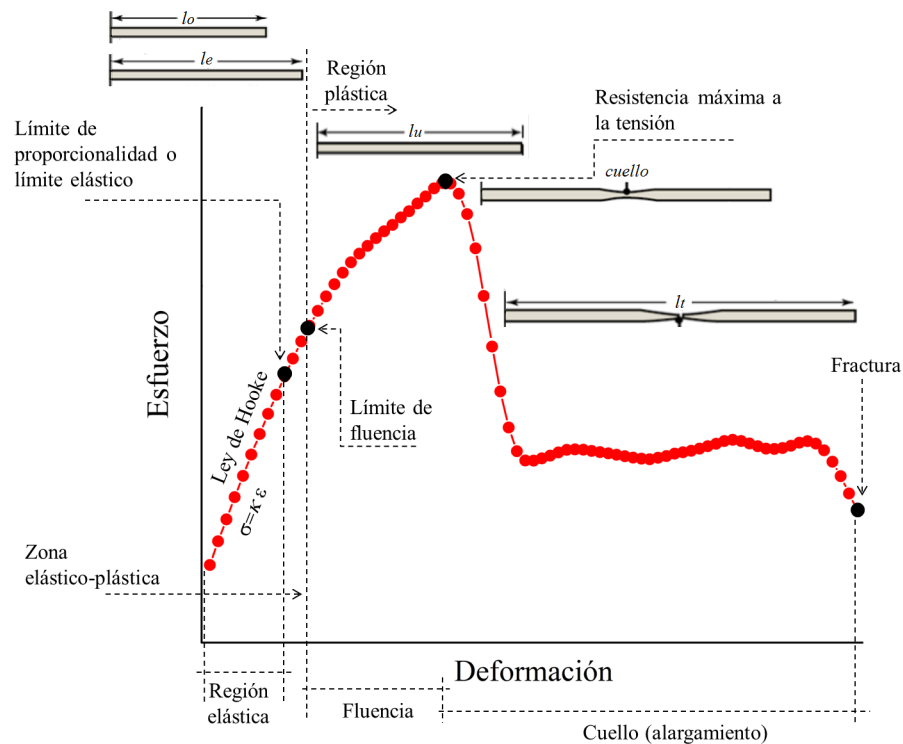


Figura 1.16: Descripción esquemática de una curva esfuerzo-deformación. La barra superior indica la forma adquirida en cada región. l_o representa la longitud inicial, l_e y l_u el alargamiento uniforme en la región elástica y plástica, respectivamente y l_t el alargamiento total justo antes de la fractura.

Se sabe que el grado con el que un material se deforma depende de la magnitud de la tensión impuesta. Para muchos materiales, cuando son sometidos a esfuerzos de tensión pequeños, la tensión -esfuerzo- (σ) y la deformación (ϵ) son proporcionales según la relación:

$$\sigma = \kappa\epsilon, \quad (1.1)$$

la cual se conoce como *Ley de Hooke*, donde κ es una constante de proporcionalidad conocida como *módulo de Young* o *módulo de elasticidad*. Cuando se cumple que el esfuerzo es proporcional a la deformación, se obtiene una relación lineal como se muestra en la Figura 1.16. La deformación dentro de esta región se denomina *deformación elástica*. Así, la pendiente de este segmento de línea corresponde al MY. Este módulo describe la rigidez o resistencia de un material a la deformación elástica, y puede ser definido como la relación entre el esfuerzo y la deformación de un material sometido a un esfuerzo que está por debajo de su límite de elasticidad.

Una vez que un material alcanza el límite de elasticidad, su deformación sufre una transición elástico-plástica, en la cual comienzan a aparecer deformaciones permanentes (plásticas) hasta alcanzar su límite de fluencia, punto a partir del cual ocurren únicamente deformaciones plásticas. Después de iniciarse la deformación plástica, el esfuerzo necesario para continuar con la deformación aumenta hasta un máximo llamado *resistencia máxima de tensión* o *esfuerzo último de tensión*, el cual representa la tensión máxima que un material puede soportar antes de comenzar a fracturarse. Cuando se alcanza la tensión máxima comienza a formarse una disminución localizada de la sección transversal del material, la cual se denomina *cuello*. Si la tensión aplicada se mantiene, se producirá la ruptura del material, en el esfuerzo de ruptura o fractura (ver Figura 1.16).

Como se mencionó anteriormente, el MY es la pendiente de la recta en el régimen lineal (región elástica) de una curva esfuerzo-deformación. Así, para encontrar el valor del MY de las NCS se realizará una interpolación lineal en esta región en cada una de las curvas obtenidas.

1.5.2. Propiedades mecánicas de siliceno

Hasta el momento, el grafeno es el material mecánicamente más fuerte que ha sido reportado. Su esfuerzo de ruptura es 100 veces mayor a una película delgada de acero de aproximadamente el mismo espesor, además de que es más flexible y ligero que éste. Así, en los últimos años, el interés por incorporar materiales bidimensionales a los sistemas nanoelectromecánicos ha ido en aumento y, debido a que el siliceno presenta una estructura similar a la del grafeno, se

espera que al igual que con sus propiedades electrónicas, las propiedades mecánicas del siliceno también sean muy parecidas.

Sin embargo, al igual que en el grafeno, el estudio del siliceno -así como de sus nanocintas- está enfocado principalmente a sus propiedades electrónicas, por lo que trabajos acerca de sus propiedades elásticas se centran en su mayoría en el efecto de la deformación en su estructura electrónica. En este sentido, estudios acerca de las propiedades mecánicas de siliceno ya han sido reportados y a continuación resumimos los resultados más importantes.

A través de estudios de primeros principios, dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT), se han determinado las constantes elásticas de nanocintas de siliceno -así como también de grafeno, y nitruro de boro (NB)- sometidas a esfuerzos de tensión uniaxial. También se han examinado las estructuras atómicas, electrónicas y magnéticas en el rango de la deformación plástica y elástica. Durante el estiramiento en el rango elástico, las propiedades electrónicas y magnéticas pueden ser fuertemente modificadas, en particular, se demuestra que la banda prohibida de una nanocinta tipo armchair específica se cierra bajo tensión, mientras que la banda de valencia y la banda de conducción están alineadas. De esta manera, el comportamiento de fermiones de Dirac sin masa puede ser alcanzado incluso en una nanocinta semiconductor. Bajo una deformación plástica, la estructura hexagonal cambia irreversiblemente y ofrece una serie de nuevas estructuras y funciones¹⁸.

Por otro lado, cálculos DFT para el estudio de las propiedades electrónicas y mecánicas de siliceno sometidas a deformación uniaxial, muestran que estas propiedades dependen fuertemente de la quiralidad cuando son sometidas a grandes deformaciones. Desde el punto de vista electrónico, las deformaciones uniaxiales no producen la apertura de una banda prohibida en el siliceno, esto como consecuencia de una desviación de los puntos de Dirac a partir de los puntos de alta simetría y a una transición semimetal-metal del siliceno. Además, se tiene que tanto la estructura geométrica del siliceno así como la relación variable que existe entre los enlaces sp^3/sp^2 , da lugar a propiedades electrónicas bajo deformación uniaxial completamente diferentes a las reportadas para grafeno, debido a que la velocidad de Fermi del siliceno muestra un comportamiento fuertemente anisotrópico con respecto a las direcciones del vector de onda, y que cambia ligeramente antes de que se lleve a cabo la transición semimetal-metal⁶⁵.

Asimismo, trabajos centrados únicamente en el estudio de las propiedades mecánicas del siliceno ya han sido reportados. Por ejemplo, cálculos de primeros principios para el estudio de las propiedades mecánicas del siliceno, bajo un esfuerzo de tensión uniaxial en diferentes direcciones, revelan que las propiedades mecánicas del siliceno se ven afectadas por la quiralidad. Se obtiene que el siliceno comienza a fallar debido a la inestabilidad de su es-

estructura de baja curvatura. Además, con el aumento del esfuerzo de tensión uniaxial, aparece una pequeña banda prohibida que tiende a cero antes de que el siliceno alcance su condición de inestabilidad, la cual es independiente de la quiralidad⁶⁶. Mediante este mismo método se han determinado las propiedades mecánicas del siliceno cuando se encuentra sometido a un esfuerzo de tensión. Se ha observado que la rigidez en el siliceno es menor que en el grafeno. De igual forma, cuando el siliceno es sometido a expansiones uniformes, en condiciones ideales, presenta deformaciones de $\sim 20\%$. Se muestra que los cambios estructurales debidos a los esfuerzos homogéneos influyen en las propiedades electrónicas, presentándose una transición semimetal-metal, en donde el estado semimetálico puede mantenerse solo hasta un esfuerzo del 7%, por lo que esfuerzos mayores producen cambios a un estado metálico en el siliceno⁶⁷.

Estudios *in-situ* de microscopía electrónica de transmisión, así como simulaciones de dinámica molecular en nanoalambres de silicio, sometidos a tensión uniaxial y flexión, han revelado que el comportamiento mecánico de los nanoalambres está relacionado con el diámetro del alambre, las condiciones de carga y los estados de tensión. Se tiene que bajo tensión, el nanoalambre se deforma elásticamente hasta llegar a una ruptura abrupta. El esfuerzo de tensión muestra una clara dependencia con el tamaño, además de que el esfuerzo más grande llegó hasta 11,3 GPa. Por otro lado, cuando el nanoalambre es sometido a flexión se obtiene un comportamiento plástico. Bajo un esfuerzo de flexión menor a 14%, el nanoalambre puede doblarse varias veces sin agrietarse, mostrando una transición de la fase cristalina a la fase amorfa⁶⁸.

Resultados acerca de las propiedades mecánicas de nanocintas de siliceno (NCS) también ya pueden ser encontrados. Uno de ellos es el estudio realizado por Jing *et al.* a NCS sometidas a tensión uniaxial. En este trabajo se comparan resultados de primeros principios y simulaciones de dinámica molecular empleando diferentes potenciales de interacción. Obtienen que el estudio del Módulo de Young (MY) del siliceno en bulto *i.e.*, una hoja de siliceno, empleando el potencial de interacción dependiente del ambiente (*Environment Dependent Interatomic Potential, EDIP*) arroja resultados que se ajustan mejor a los valores obtenidos en sus cálculos de primeros principios. Así, empleando este potencial, muestran que el MY de NCS depende no solo del tamaño, si no también de la quiralidad de la nanocinta, *i.e.*, por un lado el valor del MY aumenta al incrementarse el tamaño de la NCS y por el otro, la dirección de quiralidad *zig-zag* presenta valores del MY mayores⁶⁹.

Igualmente, a través de simulaciones de dinámica molecular, Roman *et al.* estudian las propiedades mecánicas del siliceno empleando un potencial *ReaxFF* para describir las interacciones Si-Si. Los valores del MY obtenidos para hojas de siliceno sometidas a tensión uniaxial

en las direcciones de quiralidad *zig-zag* y *armchair* son 62.31 y 50.44 N/m, respectivamente⁷⁰. Con base en estos resultados, se tiene que el siliceno es más frágil que el grafeno, cuyo MY es ~ 340 N/m⁷², sin embargo, Roman *et al.* muestran que el siliceno es más rígido cuando es sometido a esfuerzos de flexión. Esto es debido a que la estructura del siliceno presenta una mayor resistencia a ser deformada por flexión que la del grafeno, lo cual indica que a mayor corrugación de la estructura, mayor es la resistencia a la flexión de ésta. Finalmente, obtienen que el esfuerzo último de tensión es del orden de 5.85 N/m a una deformación de $\sim 18\%$ ⁷⁰.

Simulaciones de dinámica molecular con un potencial de interacción Tersoff han sido realizadas para nanohojas de siliceno bajo tensión uni- y bi-axial. Para ambos tipos de deformación los resultados muestran que tanto el MY como el esfuerzo último de tensión son menores a los del grafeno. La disminución de estos parámetros es atribuida no solo a que los enlaces Si-Si son más largos, sino también a la naturaleza de la estructura⁷³.

Por otro lado, se han realizado cálculos DFT para estudiar las propiedades elásticas no lineales de mono- y bi-capas de siliceno (incluido grafeno) bajo tensiones uniaxiales y equiaxiales. Para las bicapas de siliceno el estudio muestra que la interacción entre las capas es de tipo covalente y que la distancia entre éstas disminuye uniformemente con el aumento de la deformación. Además se obtienen las constantes elásticas a segundo y tercer orden. Se observa que la rigidez en el plano de las bicapas es ligeramente mayor a la rigidez obtenida para las monocapas. Sin embargo, y a pesar de la interacción covalente Si-Si que existe entre las capas, la rigidez de la bicapa de siliceno es mucho menor que la rigidez obtenida para las mono- y las bi-capas de grafeno. Por último, se tiene que el módulo de Poisson de las bicapas de siliceno se mantiene casi constante en comparación con el de las monocapas⁷⁴.

En cuanto al efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas de siliceno, los resultados de dinámica molecular reportados por Pei *et al.* para nanoalamabres de siliceno muestran un valor del MY ~ 110 GPa y un esfuerzo de fractura en el rango de 13 a 15 GPa. Además, a temperatura ambiente obtienen, para una nanohoja de siliceno de dimensiones de 33×33 nm, un valor del MY de aproximadamente 82.2 GPa, el cual es mucho menor que el del silicio en bulto (170 GPa). Sin embargo, se observa que el esfuerzo de fractura de esta nanohoja es mucho mayor al reportado para siliceno en bulto (12.5 GPa) y que éste a su vez es mayor al del silicio en bulto ($\sim 5-7$ GPa). Con base en estos resultados, se tiene que el siliceno es un material más flexible *i.e.*, es más fácil de deformar, pero al mismo tiempo más difícil de romper. Por otro lado, para temperaturas en el rango de 100 a 450 K se obtiene que tanto el esfuerzo como la deformación de fractura del siliceno disminuye con el aumento de la temperatura. También, se muestra que un aumento en la razón de deformación de la nanohoja

produce un ligero aumento en el esfuerzo y la deformación de fractura, no obstante, este efecto es mucho menos significativo que el de la temperatura⁷⁵.

La estabilidad mecánica de las estructuras plana y de baja curvatura del siliceno usando cálculos DFT fue reportada por Peng *et al.* en 2013. Su estudio muestra que estas estructuras presentan deformaciones no lineales por arriba de la deformación última de tensión. Asimismo se obtiene que la deformación, el esfuerzo último de tensión y la fractura del siliceno presentan un comportamiento anisotrópico. Debido a la presencia de deformaciones no lineales se realiza, dentro del marco del modelo del continuo, el estudio de las constantes elásticas. Los resultados arrojados por este modelo muestran que las constantes elásticas de tercero, cuarto y quinto orden son necesarias para realizar un análisis exacto de las propiedades mecánicas del siliceno para deformaciones mayores a 0.03, 0.06 y 0.08. En cuanto a las constantes elásticas de segundo orden y el MY, se encuentra que éstas aumentan uniformemente con el esfuerzo, mientras que el módulo de Poisson disminuye también de manera uniforme con el aumento de éste. En base a estos resultados, se concluye que las estructuras plana y de baja curvatura son mecánicamente estables⁷⁶.

1.6. Defectos en materiales 2D: de la teoría al experimento

Como en cualquier otro material, la presencia de defectos en la red cristalina de un material bidimensional no es una excepción, y en consecuencia, las propiedades físicas de estos materiales también pueden verse fuertemente afectadas. En algunos casos el efecto de estos defectos puede mejorar sus propiedades, por lo que el cambio en la concentración de éstos en el material se convierte en un medio para ajustar localmente sus propiedades y así pueda ser utilizado en aplicaciones muy específicas. Debido a que el grafeno es el material de referencia en el estudio y entendimiento de las propiedades de los materiales en dos dimensiones, el efecto de los defectos ha sido abordado principalmente en éste.

Durante el proceso de crecimiento de un material, la creación de defectos es casi inevitable, sin embargo los defectos también pueden ser introducidos a través de irradiación láser, haz de electrones o tratamientos químicos, por lo que el papel de los defectos en el estudio de nanomateriales como el grafeno, ha llevado a la creación de una nueva área de estudio llamada *ingeniería de defectos*, la cual tiene como finalidad entender y controlar las propiedades de los materiales en función de la densidad de defectos presentes.

Se sabe que las propiedades electrónicas y mecánicas de muestras de grafeno con una alta perfección cristalina son extraordinarias, sin embargo, los defectos estructurales pueden aparecer durante el proceso de crecimiento y, como ya lo hemos mencionado, estas imperfec-

ciones en la red tienen una fuerte influencia en las propiedades electrónicas, ópticas, térmicas y mecánicas de los materiales. De hecho, muchas de las características de los materiales tecnológicamente más importantes, tales como la conductancia o el esfuerzo mecánico de un semiconductor, están gobernadas por los defectos⁷⁷.

1.6.1. Tipos de defectos en grafeno

A diferencia de los materiales en bulto, que presentan defectos con diferentes dimensiones (0-D, 1-D, 2-D y 3-D), en el grafeno solo existen dos tipos de defectos, esto debido a que tiene una dimensión reducida, la cual disminuye el número de defectos posibles en él. El primer tipo de defectos son los defectos puntuales, generalmente vacancias o átomos intersticiales, y el segundo tipo son los defectos de línea. Los primeros son considerados defectos cero-dimensionales, mientras que los últimos son unidimensionales.

1.6.1.1. Defectos puntuales

Debido a que la hibridación sp^2 del grafeno permite la unión de un variado número de átomos vecinos más cercanos, los átomos de carbono pueden formar por sí mismos diferentes estructuras poligonales (no sólo hexágonos, sino también pentágonos, heptágonos y octágonos). Esta característica del grafeno lleva a la formación de estructuras de carbono no-hexagonales. El ejemplo más simple es el defecto *Stone-Wales* (SW), el cual no involucra la pérdida o ganancia de ningún átomo, por lo que los defectos son creados simplemente por la reconstrucción de la red de grafeno. Este defecto se forma a partir de la rotación de un enlace C-C, el cual permite a los polígonos del carbono cambiar entre pentágonos, hexágonos y heptágonos. El defecto SW más común en grafeno es el SW(55-77), el cual se muestra en la Figura 1.17. Como se puede ver, cuatro hexágonos pueden ser transformados en dos pares de pentágonos-heptágonos (dos pares 5-7) mediante una rotación de 90° de un enlace C-C. La estructura imperfecta conserva el mismo número de átomos que la estructura prístina y no se crean enlaces sueltos⁷⁷⁻⁷⁹.

El defecto más simple, no solo en grafeno, sino también en cualquier otro material, es la pérdida de un átomo de la red. Este tipo de defectos es llamado *monovacancia*, y ha sido observado experimentalmente a través de imágenes TEM y STM. Como se puede ver en la Figura 1.18, la monovacancia sufre una distorsión Jahn-Teller (cambio geométrico de la red, donde dos enlaces axiales pueden ser más cortos o más largos que los enlaces transversales) que lleva a la saturación de dos de los tres enlaces sueltos hacia el átomo perdido. Un enlace suelto siempre permanece debido a razones geométricas, lo que lleva a la formación de dos anillos: uno con cinco enlaces y otro con nueve enlaces. Este defecto se conoce como defecto

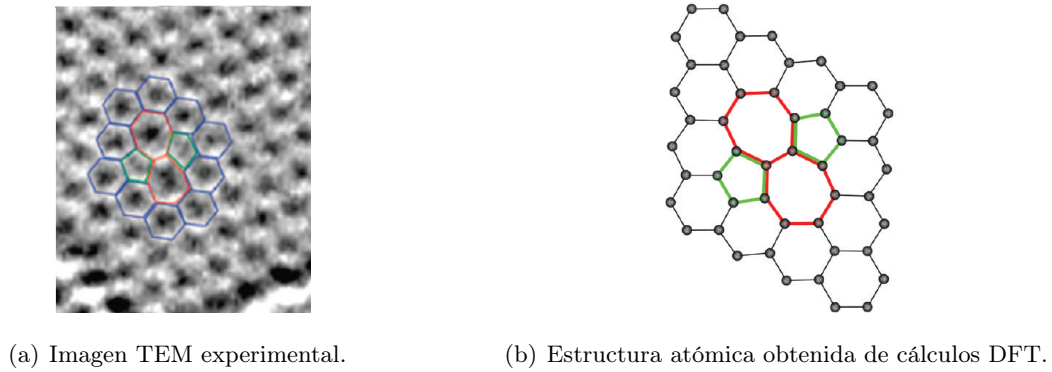


Figura 1.17: Defecto Stone-Wales, SW(55-77)⁷⁹.

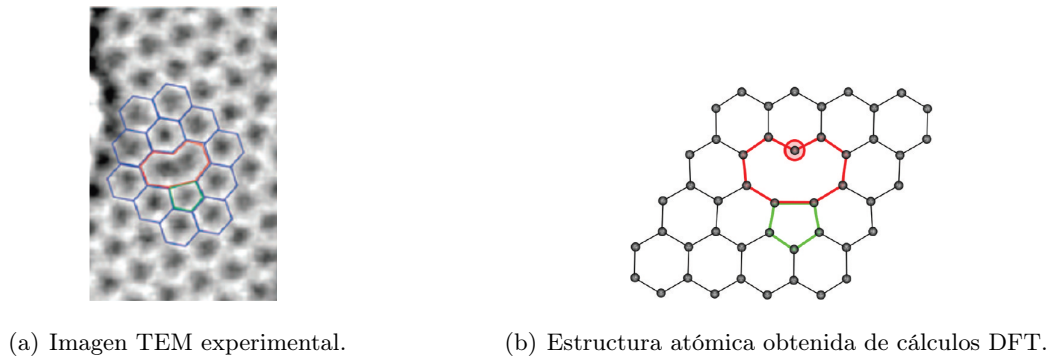


Figura 1.18: Defecto de monovacancia⁷⁹.

de vacancia (5-9)^{78,79}.

Las bivacancias pueden crearse a través de la coalescencia de dos monovacancias o mediante la eliminación de dos átomos vecinos. Debido a que no hay enlaces sueltos presentes en la bivacancia, dos pentágonos y un octágono aparecen (Vacancia (5-8-5) o $V_2(5-8-5)$) en lugar de cuatro hexágonos como en la red de grafeno prístina. La red atómica se mantiene constante con perturbaciones mínimas en las longitudes de enlace alrededor del defecto como se observa en la Figura 1.19 (a) y (d)^{77,79}.

El defecto $V_2(5-8-5)$ no es la única forma posible en la que la red de grafeno puede acomodar dos átomos faltantes. Similar a la creación de un defecto SW, la rotación de uno de los enlaces en el octágono del defecto $V_2(5-8-5)$ transforma el defecto a un arreglo de tres pentágonos y tres heptágonos $V_2(555-777)$. Otra forma más sería la transformación del $V_2(555-777)$ al $V_2(5555-6-7777)$ a través de la rotación de otro enlace. Estos defectos se muestran en la Fig. 1.19. Cabe señalar que la eliminación de más de dos átomos puede dar origen a configuraciones más grandes y complejas. En general, un número par de átomos

faltantes permite una reconstrucción completa, *i.e.* una saturación completa de enlaces sueltos; estas vacancias son energéticamente más favorables que las estructuras con un número impar de átomos faltantes, donde permanece un enlace suelto^{77,79}.

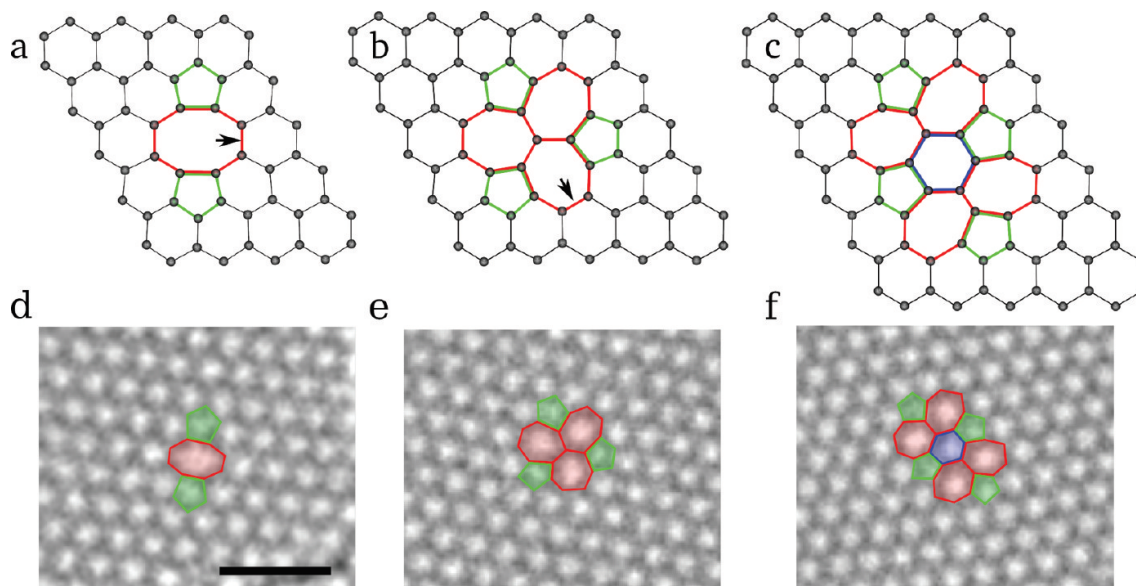


Figura 1.19: (a-c) Estructuras atómicas de defectos de bivacancias reconstruidas en grafeno obtenidas de cálculos DFT. (d-f) Imágenes TEM experimentales de las estructuras mostradas en (a)-(c), respectivamente. (a, d) Bivacancia $V_2(5-8-5)$; (b, e) Bivacancia $V_2(555-777)$ obtenida por el defecto $V_2(5-8-5)$ mediante la rotación de un enlace, el cual se encuentra marcado en el inciso a; (c, f) Defecto $V_2(5555-6-7777)$ formado por el defecto $V_2(555-777)$ por otra rotación (enlace marcado en el inciso b)⁷⁹.

1.6.1.2. Defectos de línea

El alineamiento de estructuras con mono- y bi-vacancias en grafeno puede formar defectos unidimensionales, que son los llamados *defectos de línea*. Este tipo de defectos ya han sido observados experimentalmente y, en general, estos defectos son fronteras que separan dos dominios independientes de la red con diferentes orientaciones. Estos defectos pueden ser considerados como una línea de defectos puntuales reconstruidos con o sin enlaces sueltos, como se muestra en la Figura 1.20.

El efecto de los defectos en las propiedades mecánicas del grafeno ha sido estudiado experimental y teóricamente por López-Polín *et al.*⁸⁰. En este estudio se mide la variación de la rigidez de membranas de grafeno con diámetros de 0.5 a 3 μm a través del cambio en la densidad de defectos utilizando nano-indentación por AFM. Sus resultados muestran que la rigidez del grafeno aumenta con la densidad de defectos hasta una densidad de vacancias de

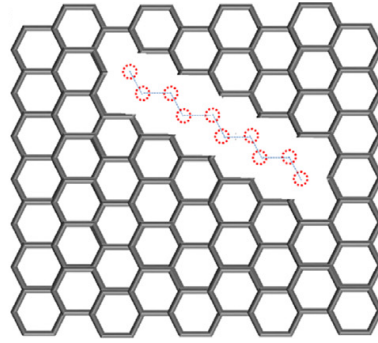


Figura 1.20: Defecto de línea formado por la alineación de estructuras de vacancias⁷⁸.

0.2 %, donde duplica su valor inicial. Para densidades de defectos mayores a ésta, el módulo de Young disminuye. El aumento inicial de la rigidez es atribuido a la extinción de las oscilaciones fuera del plano.

Capítulo 2

Método de simulación

2.1. Dinámica molecular

2.1.1. Introducción

En la actualidad, las simulaciones computacionales (SC) son una herramienta ampliamente utilizada que nos ayuda a entender el comportamiento de los materiales en un escala de longitud que es difícil o imposible de medir en un laboratorio (por ejemplo, trabajar a temperaturas o presiones extremas). Así, las SC actúan como un puente entre las escalas de longitud y tiempo microscópicas y el mundo macroscópico del laboratorio, permitiéndonos hacer predicciones, en principio exactas, acerca de las propiedades de los materiales. Estas predicciones son exactas, en el sentido de que pueden ser hechas tan exactas como queramos, ya que dependerán de las limitaciones impuestas por nuestros recursos computacionales⁸².

Las dos principales técnicas de simulación son la *dinámica molecular* y el método de *Monte Carlo*; adicionalmente hay un amplio rango de técnicas híbridas que combinan características de ambas. Estas técnicas, básicamente, consisten en analizar el comportamiento de un material a escala atómica, *i.e.*, reproducir de manera efectiva las interacciones entre los átomos que forman el sistema con la finalidad de entender su comportamiento y predecir sus propiedades en términos de la estructura y de la interacción microscópica de los átomos.

Las simulaciones de dinámica molecular clásica se basan en resolver las ecuaciones de movimiento (segunda ley de Newton) para calcular la evolución de la posición y la velocidad de cada uno de los átomos de un sistema. Durante una simulación, las interacciones entre los átomos están descritas por un potencial de interacción, el cual es la parte más importante de la simulación, ya que debe describir de manera apropiada tanto las propiedades microscópicas como las macroscópicas del material a simular.

Como las trayectorias atómicas (posiciones y velocidades \mathbf{r}_i y \mathbf{v}_i) están gobernadas por la segunda ley de movimiento de Newton, una simulación por Dinámica Molecular (DM) consistirá en la solución numérica simultánea, paso a paso, de las ecuaciones de movimiento clásicas de un sistema de N átomos, cuyas interacciones se describen mediante un potencial efectivo⁸². Para un sistema atómico simple de N átomos, la Ecuación de movimiento para el átomo i -ésimo ($i=1, 2, 3, \dots, N$) de masa m sujeto a una fuerza \mathbf{F}_i debida a los átomos restantes es

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i=1}^N \mathbf{f}_{ij}. \quad (2.1)$$

De la mecánica teórica sabemos que una fuerza conservativa se puede escribir como

$$\mathbf{f} = -\nabla U(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

así, tenemos que

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla U(\mathbf{r}_i), \quad (2.3)$$

donde $U(\mathbf{r}_i)$ es el potencial que depende únicamente de las coordenadas atómicas.

El núcleo de todas las simulaciones de dinámica molecular es la función de la energía potencial o potencial de interacción, por lo que es necesario definir un función potencial $U(\mathbf{r})$ que describa apropiadamente las interacciones de los átomos del sistema a estudiar. Una vez definida la forma del potencial es posible calcular las fuerzas \mathbf{F}_i de la ecuación 2.3. Diversos potenciales han sido desarrollados para describir las interacciones entre los átomos y pueden ser clasificados como potenciales de dos cuerpos o potenciales de muchos cuerpos, siendo estos últimos capaces de describir de manera más apropiada las interacciones entre tres cuerpos.

Debido a que el silicio tiene una estructura cristalina tipo diamante, posee un enlace direccional fuertemente covalente y un bajo número de coordinación, es un material que resulta difícil de modelar con potenciales de interacción de dos cuerpos, por ejemplo, un potencial tipo Lennard-Jones. A través de los años se han implementado diversos potenciales para estudiar al silicio, tales como el potencial Stillinger-Weber⁸³ (que contiene términos de interacción de dos y tres cuerpos), y el potencial de Tersoff, en sus distintas versiones T1, T2 y T3⁸⁴, siendo este último un potencial que incluye interacciones de muchos cuerpos en un término llamado orden de enlace. Hasta el día de hoy estos potenciales siguen siendo ampliamente utilizados.

Sin embargo, en las últimas décadas, se han desarrollado potenciales de interacción más sofisticados llamados *funcionales tipo clúster*⁸⁵. La característica de estos potenciales, es que además de incluir términos de interacción de dos y tres cuerpos, toman en cuenta el

ambiente local de cada uno de los átomos que forman el sistema a través de un número de coordinación efectivo. Dentro de esta categoría de potenciales podemos encontrar a los potenciales Tersoff-Brenner⁸⁶ para carbono y EDIP^{87,88} para silicio. Estos potenciales logran una mejor transferencia de las propiedades, ya que describen bastante bien un amplio rango de estructuras que los potenciales de interacción tradicionales no son capaces de reproducir de manera más precisa. Generalmente, la forma de estos potenciales es más complicada, presentan un gran número de parámetros de ajuste y son computacionalmente más costosos⁸⁵.

La energía potencial de un funcional tipo *clúster* considera interacciones de dos y más cuerpos. El enlace atómico es modelado a través de las interacciones a pares más un término de atracción que depende del ambiente local de los átomos, y que incluye de manera efectiva las interacciones de muchos cuerpos. La forma más general de la energía potencial para este tipo de potenciales se escribe como⁸⁵

$$U = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} f_c(r_{ij}) [A_1 \phi_1(r_{ij}) - A_2 \phi_2(r_{ij}) p(\xi_{ij})], \quad (2.4)$$

donde el símbolo de prima (') indica que todos los índices en la sumatoria son distintos, f_c es una función de corte, $\phi_{1(2)}$ son funciones de decaimiento, p es una medida del orden de enlace, la cual representa el grado de enlazamiento entre un par de átomos, $A_{1(2)}$ son parámetros de ajuste y ξ_{ij} es un número de coordinación efectivo que está dado por⁸⁵

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i,j} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (2.5)$$

$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \psi(r_{ij}, r_{ik}) g(\theta_{ijk}). \quad (2.6)$$

Debido a que el potencial de interacción de tres cuerpos, $V_3(i, j, k)$, es simétrico con respecto al intercambio de índices i, j, k , se debe cumplir que $k > j > i$ (ver Figura 2.1).

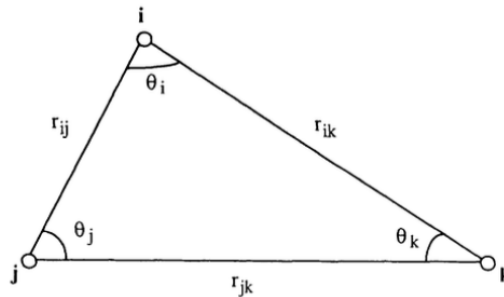


Figura 2.1: Esquema de la geometría de un triplete de átomos que interaccionan a través de un potencial de tres cuerpos⁸⁵.

El potencial de interacción de dos cuerpos puede ser extraído reescribiendo la ecuación 2.4 de la siguiente manera⁸⁵

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{2} \sum'_{i,j} A_1 \phi_1(r_{ij}) f_c(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} A_2 \phi_2(r_{ij}) f_c(r_{ij}) [1 - p(\xi_{ij})] \\
 &= \frac{1}{2} \sum'_{i,j} V_2(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} A_2 \phi_2(r_{ij}) f_c(r_{ij}) [1 - p(\xi_{ij})],
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

siendo el segundo término de la ecuación 2.7 el que describe el potencial de interacción de tres cuerpos. Es importante señalar que los potenciales de interacción de tres cuerpos tienen muchas formas sin embargo, para el estudio del siliceno haremos uso del potencial EDIP (*Environment-Dependent Interatomic Potential*), el cual será descrito de manera detallada en la Sección 2.1.2.

2.1.2. Potencial de interacción dependiente del ambiente

Un potencial de interacción describe cómo los átomos o moléculas de un sistema interactúan entre sí. Para el estudio del siliceno, las interacciones de los átomos serán descritas por el potencial EDIP, el cual es un potencial desarrollado para silicio que describe bastante bien las fases cristalina, amorfa y una fase teórica tipo grafito así como también defectos puntuales y el punto de fusión del silicio. La forma del potencial se deriva de las propiedades de cohesión obtenidas por cálculos *ab initio* de las fases diamante y grafito del silicio (ver Figura 2.2)^{87,88}.

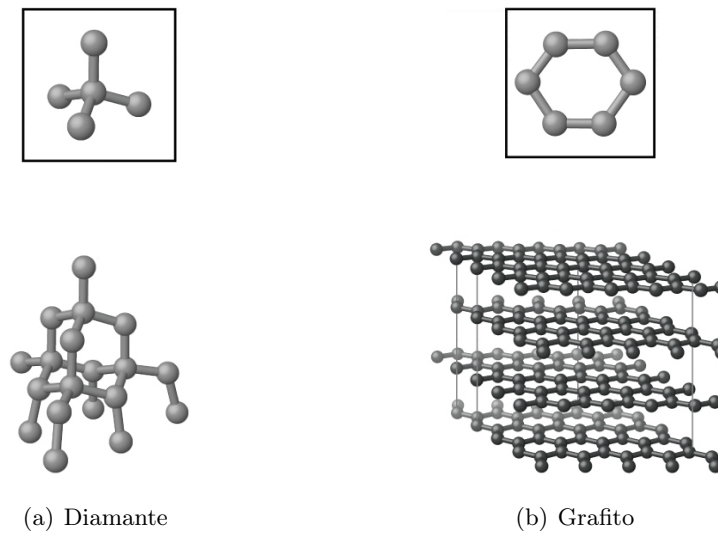


Figura 2.2: Estructuras de Silicio⁸⁹.

El potencial EDIP se basa, principalmente, en la idea de que los enlaces de una configuración arbitraria de átomos pueden describirse con un potencial de tres cuerpos que se adapta por sí mismo al ambiente local de cada átomo. Así, la energía potencial de una configuración \mathbf{r}_i puede ser expresada como una suma sobre las energías de cada átomo, *i.e.* $U = \sum_i U_i$, cada una conteniendo términos de interacción de dos y tres cuerpos. La forma funcional de la energía es⁸⁸

$$U_i = \sum_{j \neq i} V_2(\mathbf{r}_{ij}, Z_i) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > j} V_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, Z_i), \quad (2.8)$$

donde $V_2(\mathbf{r}_{ij}, Z_i)$ representa la interacción entre el par de átomos i y j , $V_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, Z_i)$ es la interacción entre el triplete de átomos i, j, k , centrados en el átomo i , los cuales representan las fuerzas angulares (ver Figura 2.3).

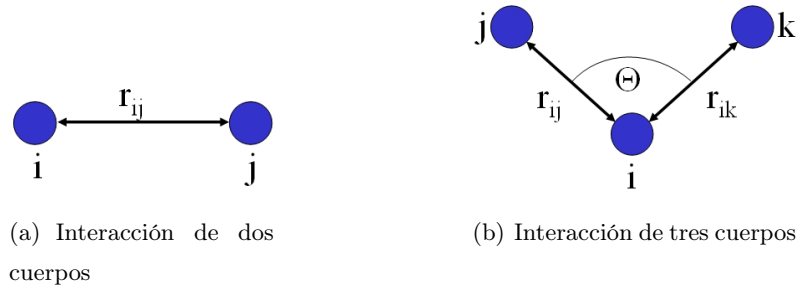


Figura 2.3: Esquema de las interacciones entre dos y tres cuerpos.

Como se observa en la ecuación 2.8, ambos tipos de interacción dependen del ambiente local del átomo i a través de su número de coordinación, el cual se define como

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(\mathbf{r}_{im}), \quad (2.9)$$

donde $f(\mathbf{r}_{im})$ es una función de corte que mide la contribución al potencial del vecino m al número de coordinación del átomo i en términos de la separación \mathbf{r}_{im} . La función $f(r)$ toma los siguientes valores

$$f(r) = \begin{cases} 1, & \text{si } r < c, \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-x^3}\right), & \text{si } c < r < a, \\ 0, & \text{si } r > a, \end{cases} \quad (2.10)$$

donde $x = (r - c)/(a - c)$ y a, c son distancias de corte. La Ecuación 2.10 nos dice que un vecino del átomo i a la distancia $r < c$ es considerado completamente un vecino y contribuye totalmente a Z_i , mientras que los vecinos que se encuentran entre las distancias a y c solo contribuyen parcialmente a Z_i ⁸⁸ (ver Figura 2.4).

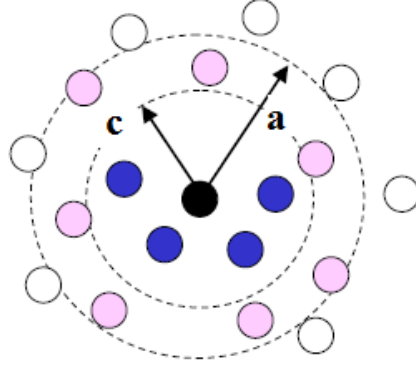


Figura 2.4: Esquema de la contribución de vecinos al número de coordinación efectivo Z .

El potencial de interacción de dos cuerpos se divide en dos términos, el primero es una componente repulsiva de corto alcance y el segundo es una componente de atracción, y se define como⁸⁸

$$V_2(r, Z) = A \left[\left(\frac{B}{r} \right)^\rho - p(Z) \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r - a} \right), \quad (2.11)$$

$p(Z)$ representa el orden de enlace, *i.e.*, determina la fuerza de atracción como una función del ambiente local de los átomos, medido a través del número de coordinación Z . La forma funcional del orden de enlace es

$$p(Z) = e^{-\beta Z^2}. \quad (2.12)$$

Por otro lado, el potencial de interacción de tres cuerpos incorpora la dependencia del ambiente local de los átomos a través de tres términos, dos angulares y uno radial, cuya forma funcional es⁸⁸

$$V_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, Z_i) = g(\mathbf{r}_{ij})g(\mathbf{r}_{ik})h(l_{ijk}, Z_i), \quad (2.13)$$

donde $l_{ijk} = \cos \theta_{ijk} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} / r_{ij}r_{ik}$, y g son funciones radiales que toman la siguiente forma

$$g(r) = \exp \left(\frac{\sigma}{r - a} \right). \quad (2.14)$$

La interacción de tres cuerpos está descrita por la función angular $h(l, Z)$, que incorpora la dependencia del ambiente local de los átomos a través de las funciones $\tau(Z)$ y $w(Z)$, las cuales controlan el ángulo de equilibrio y la magnitud de la interacción, respectivamente. Así, $h(l, Z)$ toma la siguiente forma

$$h(l, Z) = H \left(\frac{l + \tau(Z)}{w(Z)} \right), \quad (2.15)$$

como ya lo hemos definido antes, l es el ángulo entre tres átomos interactuantes medido con respecto al átomo que está sujeto a la fuerza (p. ej. el ángulo θ_i en la Figura 2.1). La función H toma la siguiente forma genérica

$$H(l, Z) = \lambda \left[\left(1 - e^{-Q(Z)(l + \tau(Z))^2} \right) + \eta Q(Z)(l + \tau(Z))^2 \right], \quad (2.16)$$

siendo $w(Z)$ igual a

$$w(Z)^{-2} = Q(Z) = Q_0 e^{\mu Z}, \quad (2.17)$$

donde λ y η son parámetros de ajuste. La función $w(Z)$ controla la magnitud de la fuerza angular como función de la coordinación en el punto de mínima energía, *i.e.*, en $Z=4$ (estructura de diamante)⁸⁸. La función $\tau(Z)$ controla el ángulo de equilibrio $\theta_0(Z)$ entre la interacción de tres cuerpos como función de la coordinación y se define como

$$\tau(Z) = -l_0(Z) = -\cos(\theta_0(Z)). \quad (2.18)$$

En la Tabla 2.1 se muestran los valores de los parámetros de ajuste del potencial EDIP.

$A = 7.9821730$ eV	$B = 1.5075463$ Å	$\rho = 1.2085196$
$a = 3.1213820$ Å	$c = 2.5609104$ Å	$\sigma = 0.5774108$ Å
$\lambda = 1.4533108$ eV	$\gamma = 1.1247945$ Å	$\eta = 0.2523244$
$Q_0 = 312.1341346$	$\mu = 0.6966326$	$\beta = 0.0070975$
$\alpha = 3.1083847$		

Tabla 2.1: Parámetros que definen el potencial EDIP⁸⁸.

2.2. Algoritmo de simulación

2.2.1. Integración de las ecuaciones de movimiento

Como ya hemos mencionado, la segunda ley de Newton es la base de la dinámica molecular, por lo que una vez definido el potencial de interacción de los átomos, es necesario implementar un algoritmo de integración para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton. Para resolver las ecuaciones de movimiento (Ecuación 2.3) se requiere de una integración numérica, la cual se debe llevar a cabo de tal forma que se maneje el tiempo de manera discreta y en pequeños incrementos de tamaño δt por medio de métodos de diferencias finitas.

El programa de simulación *LAMMPS*⁹⁰, utiliza el algoritmo de simulación *Velocity-Verlet*, que es uno de los métodos de integración en el tiempo más usados para calcular las trayectorias de los átomos. Este algoritmo no solo utiliza técnicas numéricas sencillas, si no también conserva el volumen del espacio fase, el momento lineal y la energía.

El método trabaja con las posiciones $\mathbf{r}(t)$, aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ y velocidades $\mathbf{v}(t)$ del paso anterior ($t - \delta t$). Este integrador se basa en la suma de dos expansiones de Taylor en direcciones opuestas en el tiempo⁹¹

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4), \quad (2.19)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4), \quad (2.20)$$

siendo $\mathbf{b}(t)$ la tercera derivada de la posición. Sumando las Ecuaciones 2.19 y 2.20 se obtiene la expresión para las posiciones en un tiempo ($t + \delta t$) en función de las posiciones de tiempos anteriores

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 + O(\delta t^4). \quad (2.21)$$

La Ecuación 2.21 no incluye las velocidades, las cuales no son necesarias para calcular las trayectorias de las partículas, sin embargo, pueden ser de gran utilidad para estimar la energía cinética de cada una de ellas y pueden ser obtenidas mediante la resta de las dos expansiones de Taylor a segundo orden (ecuaciones (2.19) y (2.20))

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2). \quad (2.22)$$

A partir de aquí, se desprende el integrador *Velocity-Verlet*, el cual fue diseñado para mejorar el cálculo de las velocidades. Este integrador consiste en realizar dos evaluaciones de

las velocidades, una al tiempo $(t - \delta t/2)$ y la otra al tiempo $(t + \delta t/2)$, así como una evaluación de las posiciones utilizando las velocidades a la mitad del paso de tiempo, de esta manera obtenemos

$$\mathbf{v}(t + \delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t + O(\delta t^2), \quad (2.23)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \delta t/2)\delta t + O(\delta t^3), \quad (2.24)$$

y

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \delta t/2) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \delta t)\delta t + O(\delta t^2). \quad (2.25)$$

La aceleración se puede obtener a través de

$$\mathbf{F}_i = m\mathbf{a}_i = m \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = m \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2}, \quad (2.26)$$

relacionando las ecuaciones 2.3 y 2.26 encontramos

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m} \nabla U(\mathbf{r}_i). \quad (2.27)$$

El algoritmo Velocity-Verlet calcula explícitamente las velocidades, por lo que es posible aplicar un termostato para controlar la temperatura de simulación a partir de la Ecuación 2.3, como veremos a continuación.

2.2.1.1. Control de la temperatura

Se sabe que la temperatura de un sistema está dada por la energía cinética promedio de todos los átomos que forman el sistema. En una simulación, la temperatura del sistema se controla a través de un termostato. Uno de los termostatos más utilizados en DM es el termostato *Nosé-Hoover*. Como la temperatura del sistema depende solo de las velocidades de los átomos, el termostato Noé-Hoover introduce una variable dinámica ficticia (ϱ) a las ecuaciones de movimiento. Esta variable, físicamente representa una fuerza de fricción que lentamente desacelera el movimiento de los átomos hasta que el sistema alcanza la temperatura deseada. La temperatura se calcula a través de la energía cinética y la función de partición, y está dada por las siguientes ecuaciones de movimiento^{92,93}

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i - \varrho m \mathbf{v}_i, \quad (2.28)$$

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^n m \frac{\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T_0 \right], \quad (2.29)$$

donde T_0 es la temperatura deseada, k_B es la constante de Boltzmann y n es el número de grados de libertad en el sistema. Cuando $dQ/dt = 0$ (estado estacionario), la energía cinética esta dada por la función de partición ($(3n+1)k_B T/2$), en la que hay un factor de $3n+1$ en lugar de $3n$ debido a que existe un grado de libertad adicional. Q es un parámetro de relajación de la dinámica de la fricción, el cual está definido como

$$Q = N k_B T_0 \tau_T^2. \quad (2.30)$$

La constante de tiempo τ_T especifica para las fluctuaciones de temperatura, que generalmente toma un valor de cientos de pasos de tiempo para garantizar que se llevan a cabo cambios suaves de temperatura. Es importante señalar que, durante la simulación, la temperatura no está fija, sino que tiende a ser una temperatura promedio del valor deseado de temperatura.

Finalmente, hay que destacar que para una correcta integración de las ecuaciones de movimiento, debe elegirse un paso de tiempo apropiado para la simulación. Por un lado, si el paso de tiempo es muy pequeño, esto se traducirá en tiempo de cómputo perdido y por el otro, si el paso de tiempo es demasiado grande, la dinámica del sistema será inestable y por lo tanto la energía del sistema no se conservará y tenderá a incrementarse.

2.2.2. Condiciones de frontera

La mayoría de las veces, cuando se calculan las propiedades en bulto de un material, existe la necesidad de simular sistemas infinitamente extensos (para evitar efectos de superficie). Esto es crítico en el caso del cálculo de las propiedades de un sólido cristalino, pero también se usa cuando queremos simular líquidos, gases o sistemas bidimensionales. Como no hay forma práctica de manejar un sistema real infinito en una simulación, la extensión infinita de la muestra tiene que ser imitada. Esto es posible mediante la imposición de las llamadas condiciones de frontera periódicas⁸².

Las condiciones de frontera más sencillas son aquellas en las que se consideran superficies libres, *i.e.*, no existen *paredes en el espacio de simulación*. El espacio de simulación consiste en la repetición infinita de una celda base, donde cada una de estas celdas tiene el mismo tamaño y contiene el mismo número de partículas. De esta manera, cuando una partícula atraviesa una pared, regresa al espacio de simulación por la pared opuesta (ver Figura 2.5).

Además, los átomos que se encuentran dentro de una distancia r_c de una pared, interactúan con los átomos que se encuentran en una copia adyacente, *i.e.*, los átomos cercanos a la pared opuesta; este efecto recibe el nombre de **efecto envoltura** (*wraparound*), el cual debe ser considerado tanto en la integración de las ecuaciones de movimiento como en los cálculos de interacción⁹⁴.

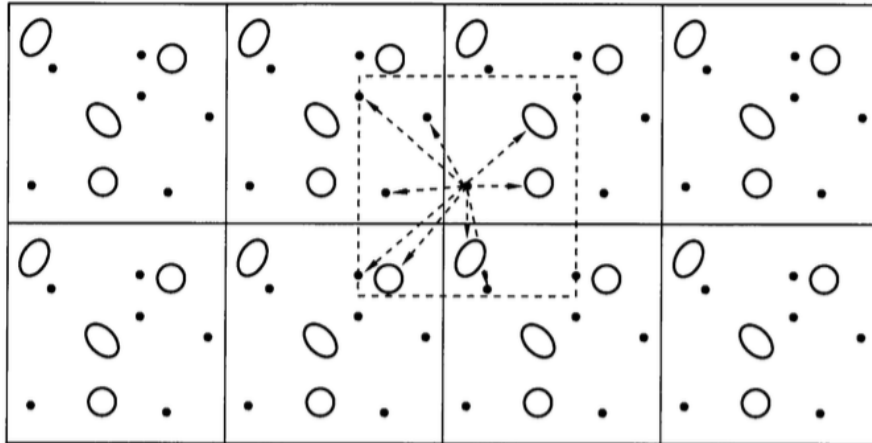


Figura 2.5: Condiciones de frontera periódicas. Cuando una partícula se mueve fuera de la caja de simulación, una partícula imagen se mueve para reemplazarla. En el cálculo de las interacciones de las partículas dentro del rango de corte, tanto los vecinos reales y de imagen son incluidos⁹¹.

2.2.3. Implementación numérica

Las simulaciones de DM son realizadas empleando el código de dinámica molecular clásica “*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*” (LAMMPS), el cual es un software libre escrito en C++ desarrollado por Sandia National Labs⁹⁰. El algoritmo básico de la metodología de DM puede resumirse en los siguientes pasos:

1. **Condiciones iniciales:** Se definen las posiciones y los momentos de cada átomo. Las velocidades iniciales de los átomos provienen de una distribución de Maxwell-Boltzmann especificando una semilla de velocidad aleatoria.
2. **Potencial de interacción:** Se define el potencial de interacción que describa la física del sistema a estudiar, para determinar las fuerzas en el sistema. La fuerza sobre un átomo es la resultante de la fuerza que sobre él ejercen sus vecinos, por lo que el cálculo de esta resultante supone recorrer la lista de átomos y verificar, para cada uno, si están en el rango del alcance, de ser así, calcular la fuerza. Debido a que el cálculo avanza con pasos de integración pequeños, el entorno de un átomo cambia muy despacio, así los

átomos que están a su alrededor, en contacto o susceptibles de entrar en contacto con él, son los mismos durante varios (o muchos) pasos de integración. De este modo resulta razonable reducir la búsqueda de contactos a los átomos que están cerca en el espacio.

3. **Cálculo de fuerzas:** Se obtienen las fuerzas del sistema de acuerdo a las ecuaciones 2.26 y 2.27.
4. **Evolución del sistema:** Se permite que evolucione el sistema manteniendo la temperatura constante. Esta evolución ocurre según la *Segunda Ley de Newton*. Conocidas las fuerzas, se resuelven las ecuaciones de movimiento mediante el llamado integrador *Velocity-Verlet*, antes descrito. Aquí se impone el ensamble canónico, *i.e.*, se está ajustando continuamente la temperatura de manera que ésta permanezca constante a lo largo de la evolución del sistema.
5. **Salida de datos:** Se realiza un registro del estado actual del sistema y se analizan las cantidades de interés.

La Figura 2.6 muestra el diagrama de flujo generalizado del proceso antes descrito.

2.2.4. Deformación del siliceno

Para poder entender cómo se deforma un material es necesario hacer un análisis de su gráfica de esfuerzo-deformación, la cual se obtiene a partir del cálculo en LAMMPS⁹⁰ del tensor del esfuerzos.

A nivel microscópico, la teoría de esfuerzos se define en analogía con la mecánica clásica; así, el tensor de esfuerzos de un sistema se basa en el teorema del virial -que expresa la relación entre la energía cinética promedio de un sistema con su energía potencial promedio- y generalmente es llamado “virial de esfuerzos”. Este tensor se compone de dos partes, una que depende de la masa y velocidad de los átomos, y otra que depende tanto de las posiciones atómicas como de las fuerzas interatómicas. De este modo, el tensor de esfuerzos se expresa como

$$\sigma_{ij}^v = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N (\mathbf{r}_i^{\beta} - \mathbf{r}_j^{\alpha}) \mathbf{F}_j^{\alpha\beta} - m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} \right], \quad (2.31)$$

donde i y j son los índices direccionales (x , y , z), β toma el valor de 1 a N átomos vecinos del átomo α , \mathbf{r}^{α} y \mathbf{r}^{β} son las posiciones del átomo α y el átomo β , respectivamente, a lo largo de la dirección i . $\mathbf{F}_j^{\alpha\beta}$ es la fuerza del átomo α debida al átomo β a lo largo de la dirección j , V es

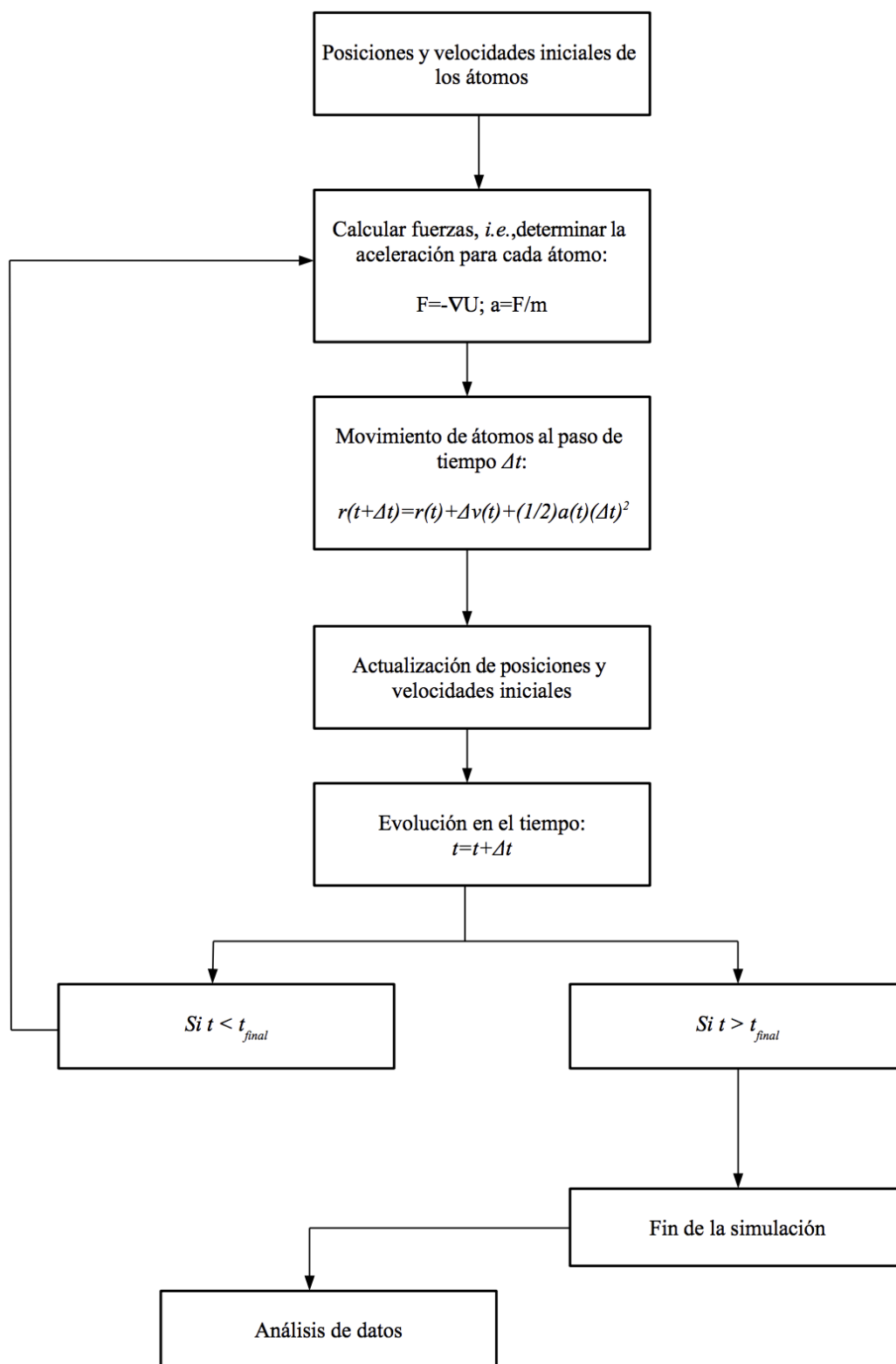


Figura 2.6: Esquema general de una simulación de dinámica molecular.

el volumen total del sistema y m^α y v^α son la masa y la velocidad del átomo α . Esta definición del tensor de esfuerzos sugiere que el tensor de esfuerzos macroscópico se puede descomponer en contribuciones individuales atómicas, por lo que σ_{ij}^v también es conocido como *esfuerzo a nivel atómico*. Es importante señalar que el virial de esfuerzos calculado en una simulación de dinámica molecular tiene que ser promediado en el tiempo para que sea equivalente al tensor de esfuerzos macroscópico^{70,71}.

La deformación del sistema en estudio se realizó a través de un proceso de tensión uniaxial. Para llevar a cabo este proceso, se aplicó una deformación a la estructura a una razón de deformación constante, dicha deformación fue aplicada en ambas direcciones de quiralidad, como se muestra en la Figura 2.7.

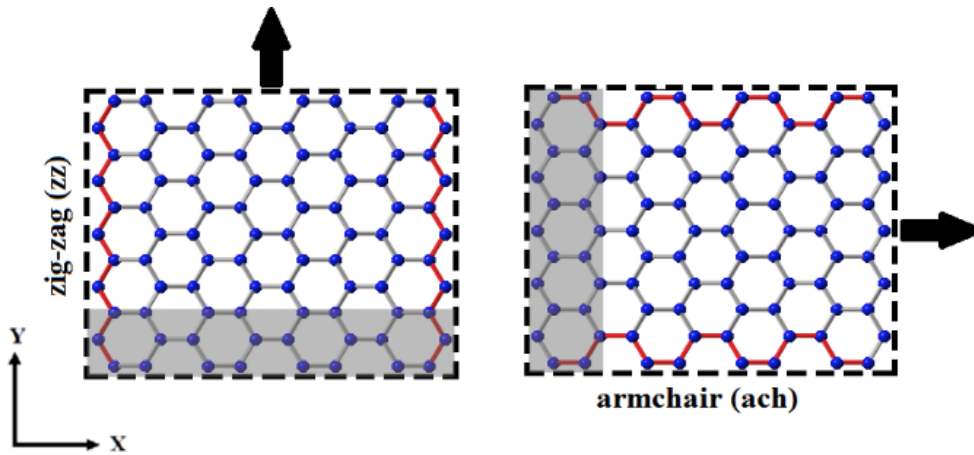


Figura 2.7: Nanocinta de siliceno prístina. Las líneas rojas representan la dirección de quiralidad, zig-zag y armchair. Las líneas punteadas indican las fronteras de la caja de simulación. Las flechas definen la dirección de deformación, mientras que los rectángulos en gris representan el área fija del sistema sujeta a la caja de simulación.

2.3. Detalles de la simulación

Para el estudio de las propiedades mecánicas de Nanocintas de Siliceno con y sin defectos, a través del Módulo de Young, realizamos simulaciones de dinámica molecular clásica utilizando LAMMPS⁹⁰. Los átomos de silicio interactúan vía el potencial EDIP^{87,88} como se encuentra implementado en el software. La Figura 2.8 muestra la estructura corrugada de siliceno prístino utilizada en cada una de las simulaciones como condición inicial.

Los defectos de vacancias fueron creados eliminando átomos en la estructura. Se consideraron dos tipos de vacancias:

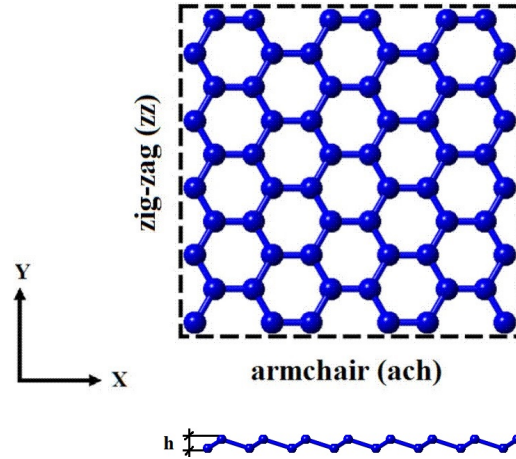


Figura 2.8: Arriba: Estructura ideal de siliceno prístina. Abajo: Vista lateral de la estructura corrugada de siliceno prístina. h representa la distancia de corrugación.

1. **monovacancias (mv)**: la monovacancia es generada eliminando un átomo,
2. **bivacancias (bv)**: la bivacancia es creada eliminando dos átomos adyacentes, a lo largo de la dirección de quiralidad. La bivacancia formada al eliminar dos átomos adyacentes en la dirección ach la llamaremos *bivacancia paralela (bvp)*, mientras que para dos átomos eliminados en la dirección zz será *bivacancia angular (bva)*.

Los tipos de vacancias se encuentran ilustrados en la Figura 2.9.

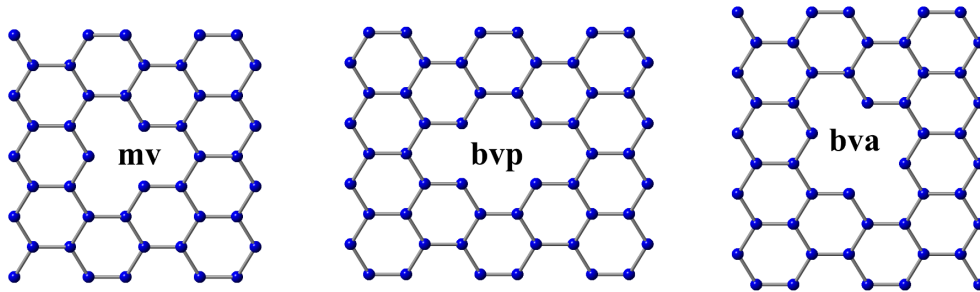


Figura 2.9: Representación de los tipos de vacancias presentes en las NCS.

Se estudió el efecto del tamaño, la quiralidad, los defectos y la temperatura en NCS cuadradas, cuyas configuraciones iniciales fueron construidas con una constante de red $a=2.32 \text{ \AA}$ y una corrugación $h=0.75 \text{ \AA}$ ^{13,73}. La Tabla 2.2 muestra los tamaños de las NCS utilizadas en este trabajo.

Debido a que la dirección de deformación coincide con la quiralidad, cada una de las NCS estará representada como *ach* o *zz* y por su número de tamaño, tal y como se definen en

Longitud (Å)	Quiralidad	
	armchair	zig-zag
32.48×32.15	ach1	zz1
60.32×60.28	ach2	zz2
81.20×80.36	ach3	zz3

Tabla 2.2: Nanocintas cuadradas de siliceno tipo armchair y zig-zag. La quiralidad está representada por *ach* o *zz*, mientras que los números representan el tamaño de la NCS.

la Tabla 2.2. Así, esta nomenclatura será utilizada para especificar la dirección de quiralidad y de tensión.

Antes de la deformación, las NCS fueron relajadas en un ensamble *NVE* con un espacio vacío de 30 Å a lo largo de las direcciones *y* y *z*. Después de la relajación se realizaron simulaciones en un ensamble *NVT*. Para evitar los efectos de frontera en la estructura, a lo largo de la dirección de tensión, se utilizaron condiciones de frontera periódicas a lo largo de ésta, la cual, como ya se mencionó, corresponde a la dirección de quiralidad. Las direcciones perpendiculares a la dirección de tensión se mantienen libres. Para simular la tensión uniaxial de las estructuras relajadas, se aplica a éstas una razón de deformación constante de 0.005 ps⁻¹ a cada paso de tiempo durante 90 ps. La integración de las ecuaciones de movimiento se realiza con el algoritmo Velocity-Verlet y un paso de tiempo de 1 fs. Es importante resaltar que las simulaciones se realizan a un sistema bidimensional cuyos átomos se mueven en sus tres direcciones.

Para estudiar la dependencia del MY con respecto al tamaño, la quiralidad y los defectos, todas las simulaciones se realizaron con los tres tamaños de NCS a temperatura ambiente (300 K), mientras que para analizar la dependencia con la temperatura, se consideró únicamente la NCS-ach(zz)2 (60×60 Å) en un rango de temperaturas entre 100 y 1000 K.

Capítulo 3

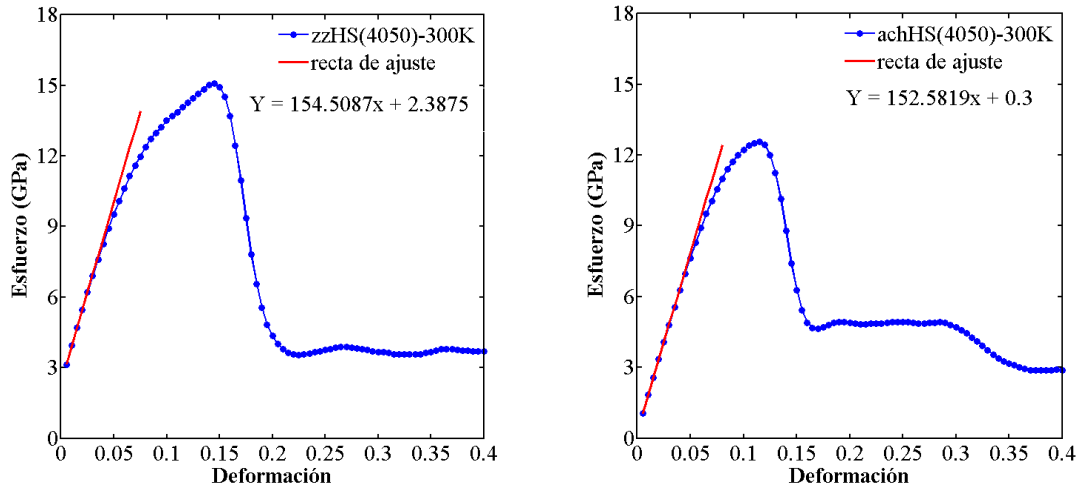
Resultados

3.1. Introducción

En este estudio analizamos el efecto del tamaño en el Módulo de Young de NCS cuadradas, así como el efecto de las vacancias y de la temperatura. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular de NCS sujetas a tensión uniaxial, utilizando el código de dinámica molecular clásica LAMMPS⁹⁰. Como lo mencionamos en la Sección 2.3, el proceso de tensión uniaxial fue realizado bajo condiciones controladas de deformación, así el esfuerzo generado por la cinta es graficado para obtener las curvas esfuerzo-deformación. Así mismo, el valor del MY se obtuvo a través de un ajuste lineal en la región elástica de cada una de las curvas obtenidas (ver Sección 1.5.1). La interpolación lineal se llevó a cabo en MatLab, y donde la recta de ajuste se realizó punto por punto. El criterio de mejor ajuste se determinó a través del cálculo de la calidad del ajuste o coeficiente de correlación (r). Para todos los casos se considera un valor de $r \leq 1$. Debido a que la interpolación lineal es un método estadístico, que consiste en ajustar los datos de tal manera que la suma de los errores sea mínima, es necesario considerar varias cifras significativas para evitar errores de redondeo, los cuales muestran su efecto en la determinación de la pendiente de la recta. Se tiene que para un número de cifras significativas menor a 4, los errores de redondeo se magnifican en los puntos sobre la recta más alejados, de tal manera que para un número de cifras significativas mayor o igual a 4 el efecto es muy poco, por lo que se obtiene un ajuste apropiado.

Primeramente, realizamos simulaciones para una Hoja de Siliceno (HS) prístino (4050 átomos) a temperatura ambiente. La simulación, así como la deformación uniaxial de esta hoja se lleva a cabo con los procedimientos descritos para las NCS en las Secciones 2.2.4 y 2.3. La Figura 3.1 muestra las gráficas esfuerzo-deformación obtenidas para la hoja en las direcciones

ach y zz. Se observa que el esfuerzo inicialmente aumenta en forma lineal con la deformación por lo que el material se comporta elásticamente. Dentro de esta región se realiza una regresión lineal para estimar el valor del MY. Se obtiene que los valores del MY para la hoja de siliceno en ambas direcciones de quiralidad son ~ 154.5 y 152.5 GPa, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los valores de 154.8 y 153.8 GPa reportados por Jing *et al.*⁶⁹.



(a) Dirección de deformación: zig-zag (zz).

(b) Dirección de deformación: armchair (ach).

Figura 3.1: Gráficas esfuerzo-deformación de una hoja de siliceno sometida a tensión uniaxial.

3.2. Efectos de tamaño y quiralidad en el módulo de Young

3.2.1. Nanocintas de siliceno prístino

Para estudiar el efecto del tamaño en el MY de NCS prístino realizamos simulaciones para tres diferentes longitudes de nanocintas (ver Tabla 2.2). Para todas las NCS, las posiciones iniciales de los átomos corresponden a los de la estructura ideal de alta curvatura del siliceno^{8,13,73}. La Fig 3.2 muestra las vistas frontal y lateral para la configuración atómica inicial de la NCS ach(zz)2. En la Figura 3.2(b) se puede observar que la estructura presenta una corrugación (*buckling*) uniforme.

Después de la relajación los átomos sobre el plano parecen mantener sus posiciones ideales como se muestra en la Figura 3.3(a). Sin embargo, en la vista lateral (Figura 3.3(b)) se puede ver que los átomos se desplazan ligeramente de su posición inicial produciendo una estructura con una corrugación variable. Un comportamiento similar es obtenido para los otros tamaños de NCS.

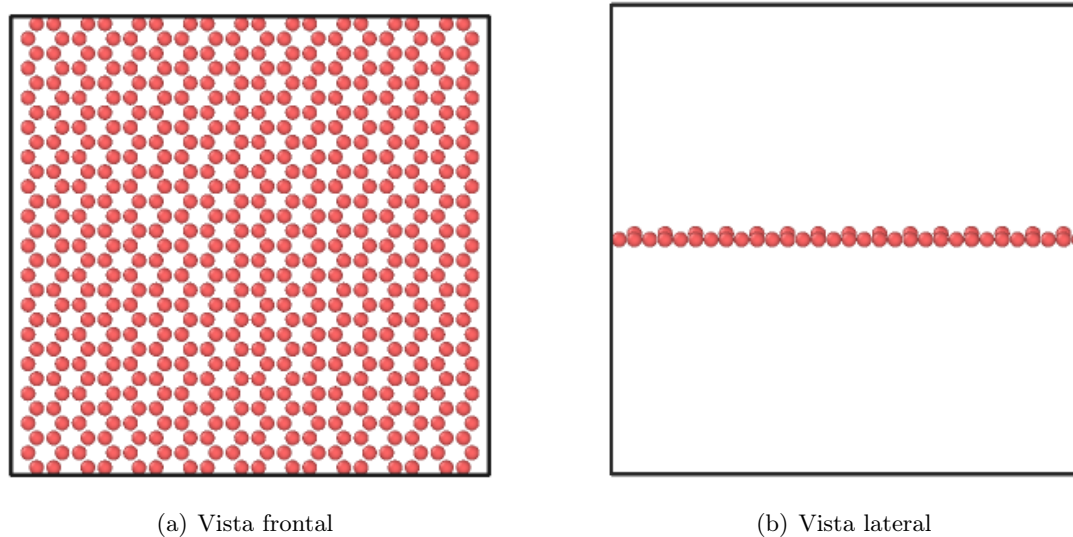


Figura 3.2: Configuración atómica inicial de la NCS-ach(zz)2 prístina a 300 K.

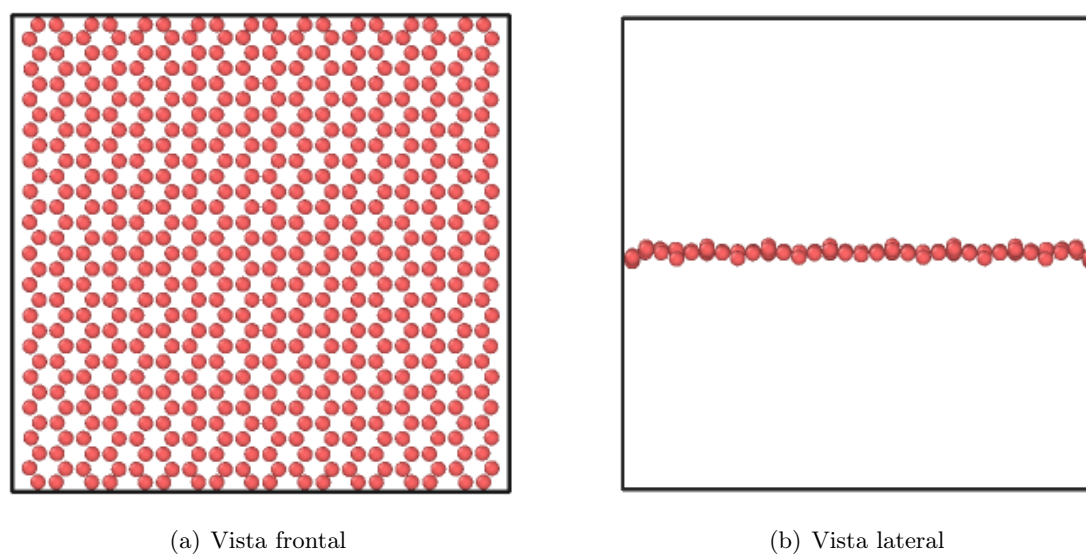
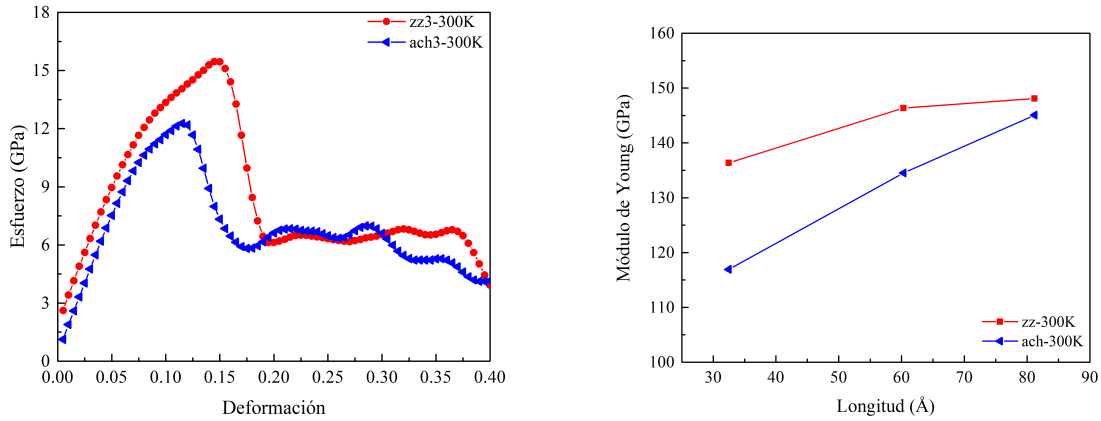


Figura 3.3: Estructura atómica relajada de la NCS-ach(zz)2 prístina a 300 K.

Una vez que la estructura ha sido relajada, ésta es sometida a una prueba de tensión uniaxial para ser deformada y obtener su curva esfuerzo-deformación. La Figura 3.4(a) muestra la curva esfuerzo-deformación para la NCS prístino zz3 y ach3 ($81.20 \times 80.36 \text{ \AA}$). Se puede observar que la región elástica se encuentra bien definida a bajas deformaciones, cumpliendo así la ley de Hook, inmediatamente después se observa la zona de fluencia hasta alcanzar el esfuerzo último de tensión (esfuerzo máximo). Una vez alcanzado este punto inicia el cuello, el cual continúa hasta alcanzar el esfuerzo de ruptura (este último no se muestra en la gráfica).



(a) Curva esfuerzo-deformación

(b) Módulo de Young como función de la longitud

Figura 3.4: Nanocintas de Siliceno prístino en la dirección zz y ach.

En la Figura 3.5 se muestran las configuraciones atómicas de la NCS-zz3 prístina a diferentes deformaciones a lo largo de la dirección zz. Cada una de éstas representa diferentes puntos de la curva esfuerzo deformación obtenida para la NCS prístino zz3 y ach3 (ver Figura 3.4(a)). La Figura 3.5(a) muestra la estructura de siliceno relajada sin deformar (0% de deformación). El esfuerzo último de tensión corresponde a la Figura 3.5(b), el cual ocurre justo antes de que aparezca el cuello. Las Figuras 3.5(c) y 3.5(d) presentan el proceso de formación del cuello de la estructura. Un comportamiento similar de deformación se observa para los diferentes tamaños de NCS en ambas direcciones de quiralidad (Apéndice A). La formación del cuello, justo antes de alcanzar el punto de ruptura, describe un comportamiento dúctil del material, por lo que las NCS consideradas en este estudio son dúctiles.

Para cada NC obtenemos el MY en ambas direcciones de quiralidad como se describió en la Sección 1.5.1. Como se puede ver en la Figura 3.4(b), el MY aumenta con el incremento de la longitud en ambas direcciones de quiralidad. Este comportamiento ya ha sido reportado por Jing *et al.*⁶⁹. Como se puede observar las NCS en la dirección zz presentan un valor del MY mayor al obtenido para las NCS en la dirección ach, por lo que el MY tienen una dependencia

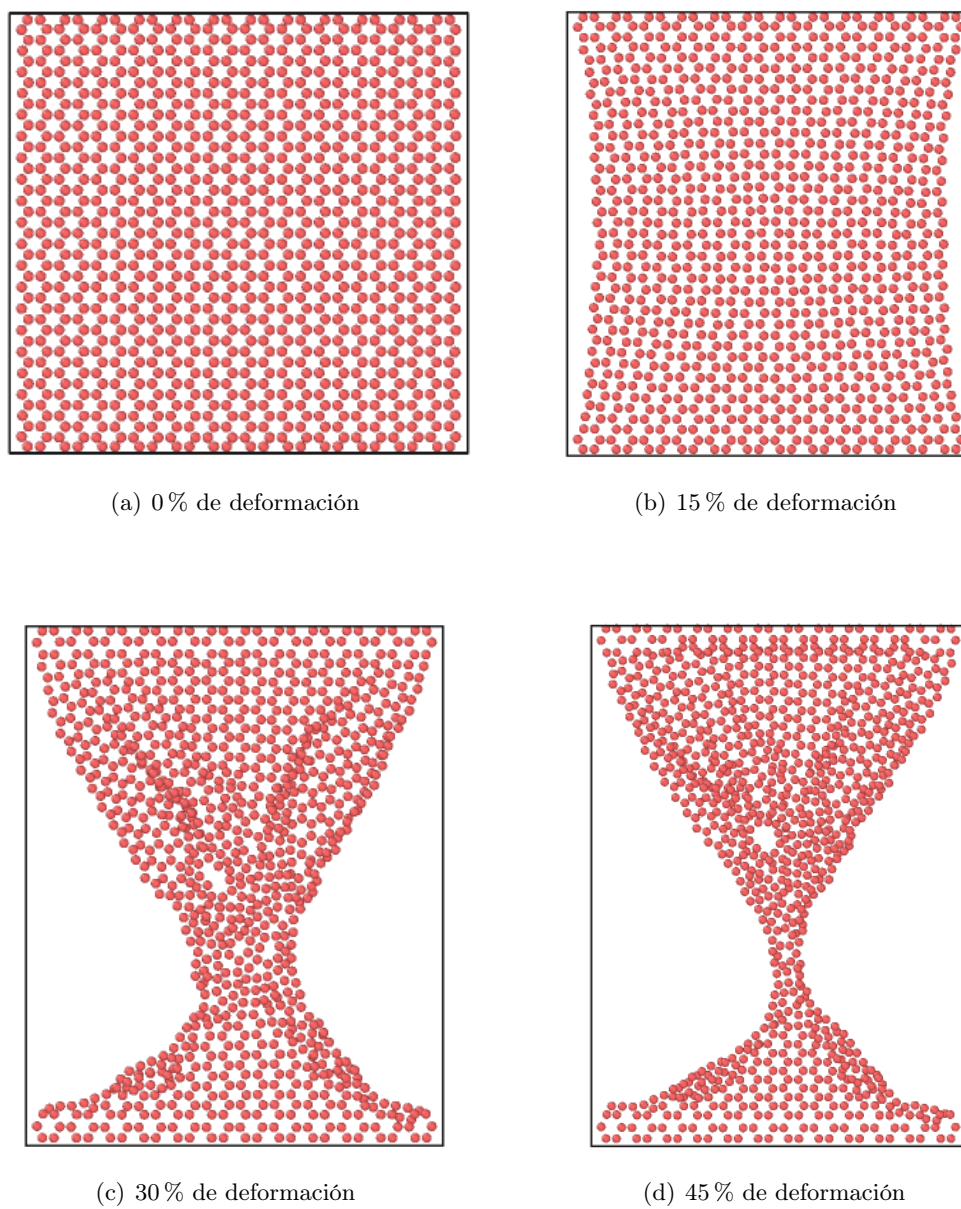


Figura 3.5: Configuraciones atómicas de la NCS de 81 Å de longitud, a diferentes deformaciones a lo largo de la dirección zig-zag.

no solo del tamaño de la NC sino también de la quiralidad. Esta dependencia también ha sido encontrada en las Nanocintas de Grafeno (NCG)⁹⁵.

La diferencia entre los valores del MY con la quiralidad se debe a la orientación de los enlaces a lo largo de la dirección de deformación. Cuando una NC es deformada la carga es soportada por los enlaces, los cuales cambiarán su longitud y/o el ángulo entre ellos, como se muestra en las Figuras 3.6(a) y 3.6(b). Así, si el esfuerzo de tensión es aplicado a lo largo de la dirección zz , *i.e.*, la deformación aplicada es perpendicular a la dirección ach , los enlaces Si-Si se encuentran inclinados (ver Figura 2.7) y, al igual que en grafeno, este tipo de enlaces soportan la carga cambiando no solo la longitud del enlace sino también el ángulo entre ellos, como se puede ver en la Figura 3.6(c). Debido a esto, las deformaciones en la dirección zz son menores. Por otro lado, si la deformación es en la dirección ach los enlaces son paralelos a la dirección de deformación, como se observa en la Figura 2.7. Los enlaces en la dirección ach controlan la deformación y sus longitudes se incrementan (alargan) con mayor facilidad en comparación con la dirección zz (ver Figura 3.6(a)), este comportamiento provoca que la recta de ajuste en la curva esfuerzo-deformación tenga una menor pendiente y, en consecuencia, un valor del MY menor⁹⁶. Debido a esto, las NCS- ach presentan una mayor dependencia en el tamaño.

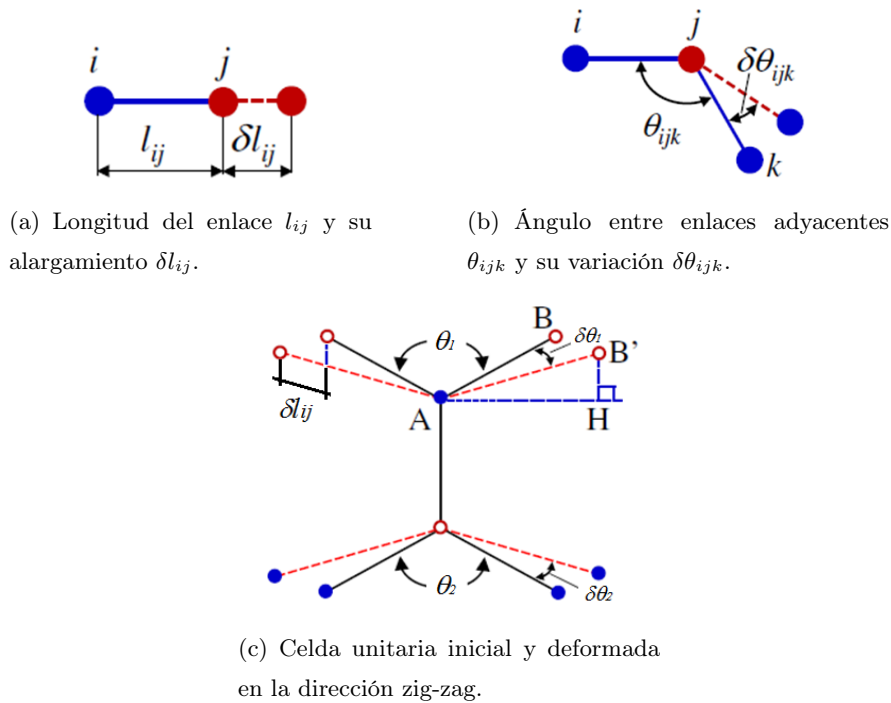


Figura 3.6: Deformación de enlaces bajo tensión uniaxial.

Finalmente, en la Figura 3.4(b) se puede observar que el valor del MY se aproxima al valor del MY de la hoja de siliceno cuando la longitud de la nanocinta se acerca a los 100 Å, para ambas direcciones de quiralidad.

3.2.2. Nanocintas de siliceno en presencia de defectos

Se sabe que las estructuras tipo prístino son muy difíciles de obtener, esto debido a que durante el proceso de crecimiento es inevitable la aparición de defectos. En consecuencia, en la escala nanométrica los defectos juegan un papel muy importante en la determinación de las propiedades físicas de un material.

Debido a que las propiedades mecánicas de cualquier material son susceptibles a las imperfecciones de la red, se estudió el efecto de los defectos de vacancias en el valor del módulo de Young de NCS. Los defectos de vacancias utilizados en este estudio se encuentran ilustrados en la Figura 2.9.

Como primer paso, se analizó el efecto de la posición de las vacancias en las NC como función de la longitud. Se consideraron 5 posiciones de monovacancias (mv) y 4 posiciones de bivacancias (bv) para las distintas longitudes de NCS que se muestran en la Tabla 3.1.

Longitud (Å)	Quiralidad	
	armchair	zig-zag
32.48×32.15	achp1	zzp1
39.44×40.18	achp2	zzp2
53.36×52.24	achp3	zzp3
60.32×60.28	achp4	zzp4
74.24×72.33	achp5	zzp5
81.20×80.36	achp6	zzp6

Tabla 3.1: Nanocintas cuadradas de siliceno tipo armchair y zig-zag. La quiralidad está representada por *achp* o *zzp*, mientras que los números representan el tamaño de la NCS.

Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran las posiciones de las mono- y bi-vacancias dentro de la NCS-ach(zz)p1.

El MY obtenido para cada una de las NCS en presencia de vacancias en distintas posiciones se muestra en las Figuras 3.9 y 3.10. En la Figura 3.9(a) se puede ver que el MY de las NCS-ach en presencia de mv en distintas posiciones dentro de la nacinta aumenta con la longitud. Además, se observa que el valor del MY aumenta a medida que la mv se acerca al centro de la nanocinta. Un comportamiento similar se observa para las NCS en presencia

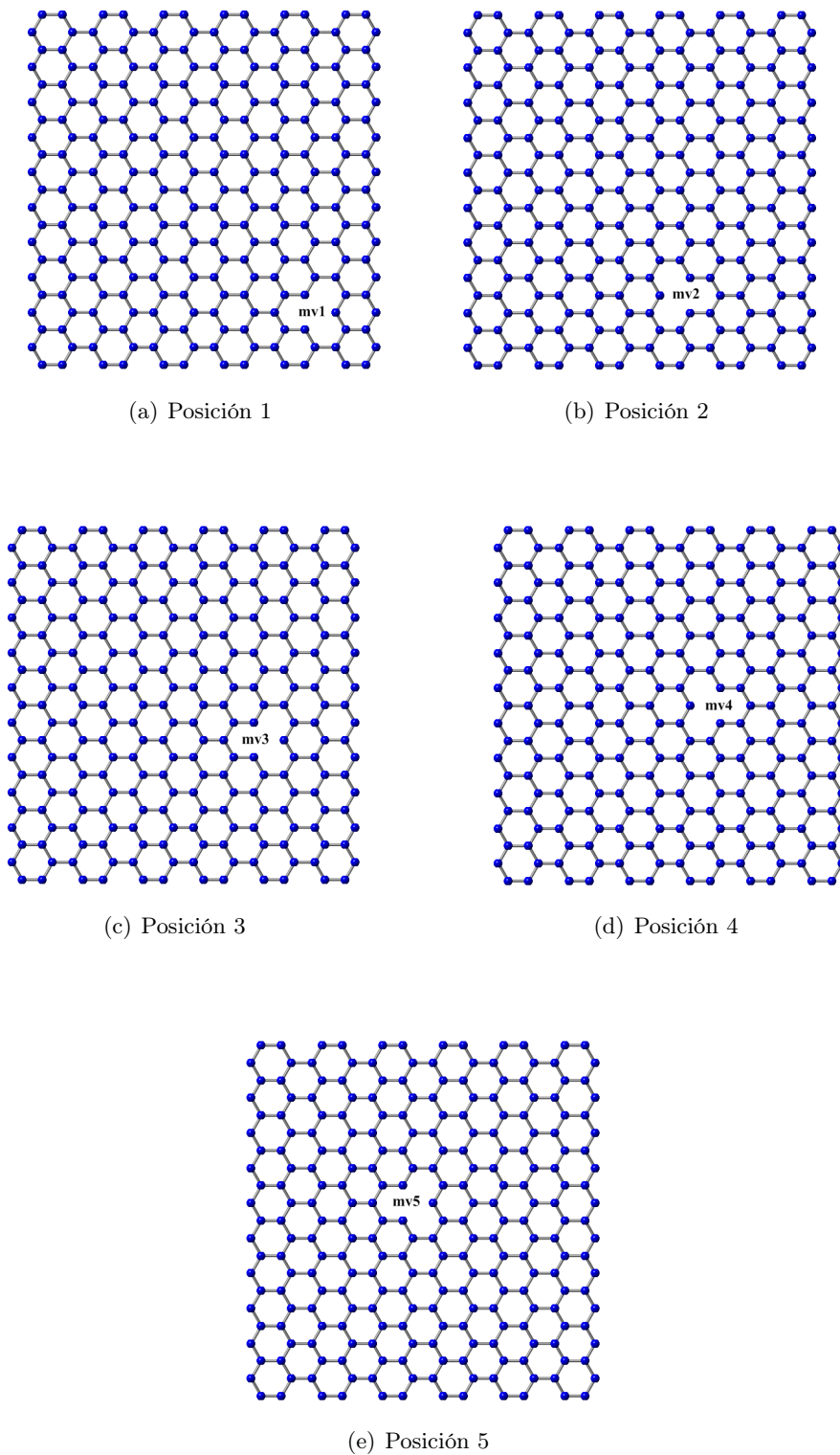


Figura 3.7: Posiciones de las monovacancias dentro de la NCS de longitud ~ 40 Å.

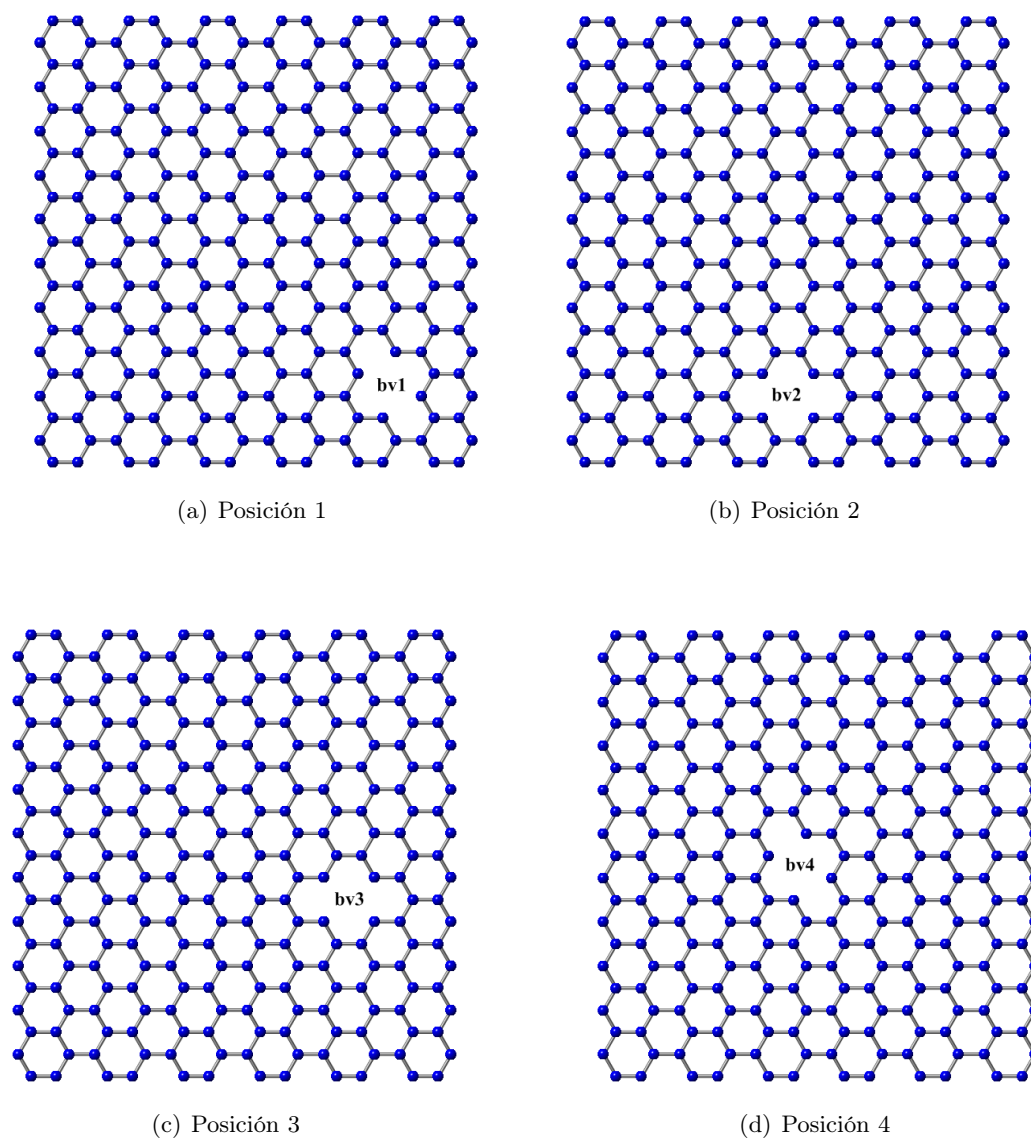


Figura 3.8: Posiciones de las bivacancias dentro de la NCS de longitud $\sim 40 \text{ \AA}$.

de bv (Figura 3.9(b)). Sin embargo, se ve que los valores del MY para las bv son menores que para las mv; esto se debe a que en las bv se tienen 4 enlaces perdidos, mientras que en las mv hay solo dos enlaces perdidos, por lo que las NCS en presencia de bv son más frágiles (ver Apéndice A, Figuras A.1(a), A.3(a) y A.2(a)).

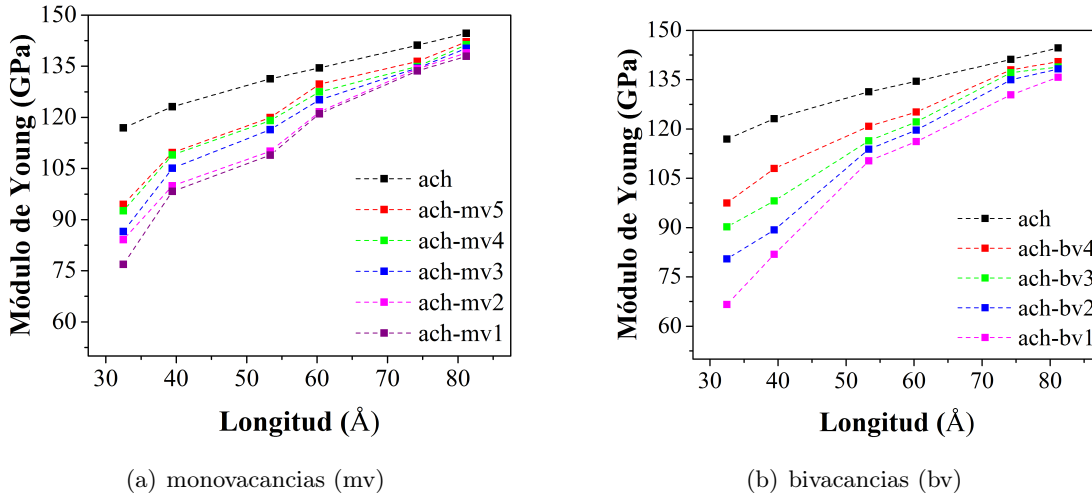


Figura 3.9: Módulo de Young de NCS-ach en presencia de vacancias en distintas posiciones dentro de la nanocinta como función de la longitud. Las líneas punteadas sirven para guiar a la vista.

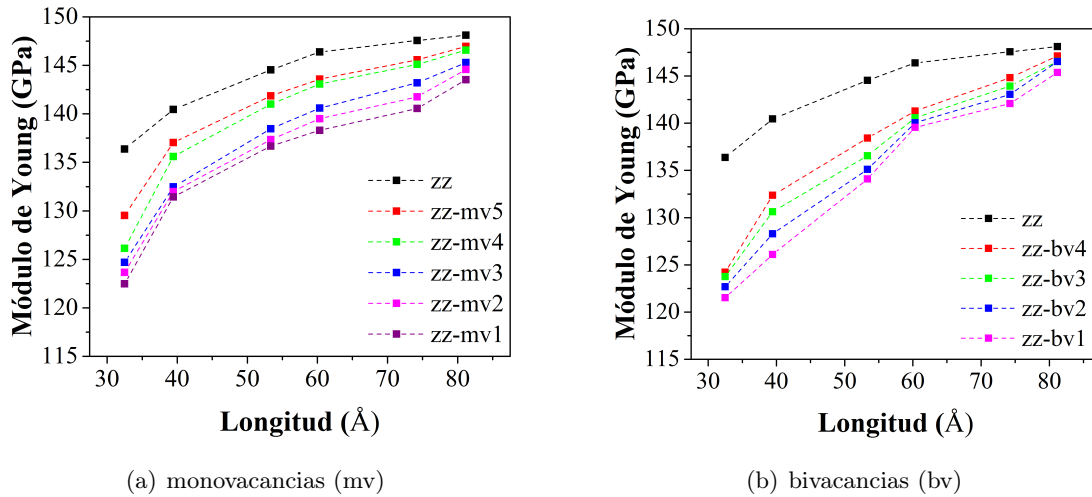


Figura 3.10: Módulo de Young de NCS-zz en presencia de vacancias en distintas posiciones dentro de la nanocinta como función de la longitud. Las líneas punteadas sirven para guiar a la vista.

Las Figuras 3.10(a) y 3.10(b) muestran los valores del MY de las NCS-zz en presencia de mv y bv, respectivamente. Como se puede ver el MY tiene un comportamiento similar al de las NCS-ach. Sin embargo, al igual que en la NCS prístina se tiene que el MY en la dirección

zz es mayor. En ambos casos, el comportamiento es no lineal y el efecto es mayor en las NCS pequeñas.

Cabe señalar que, al igual que en las NCS prístino, la dependencia del MY con el tamaño y la quiralidad se conserva en ambas direcciones de quiralidad.

Debido a que el MY se ve afectado por la posición de las vacancias dentro de la NC, se consideraron tres configuraciones de vacancias para un estudio más detallado. Estas configuraciones son:

1. vacancias en el centro de la nanocinta, identificadas con la letra *c* (mvc, bvac y bvpc),
2. vacancias externas (cerca de los bordes de la nanocinta), identificadas con la letra *e* (mve, bvae y bvpe),
3. combinación de una vacancia central con cuatro vacancias externas. Cada una de ellas se encuentra colocada cerca de cada esquina de la nanocinta, esto con el objetivo de tener una cinta con vacancias simétrica. Esto permite que la deformación aplicada a lo largo de las dos direcciones de quiralidad sea comparable.

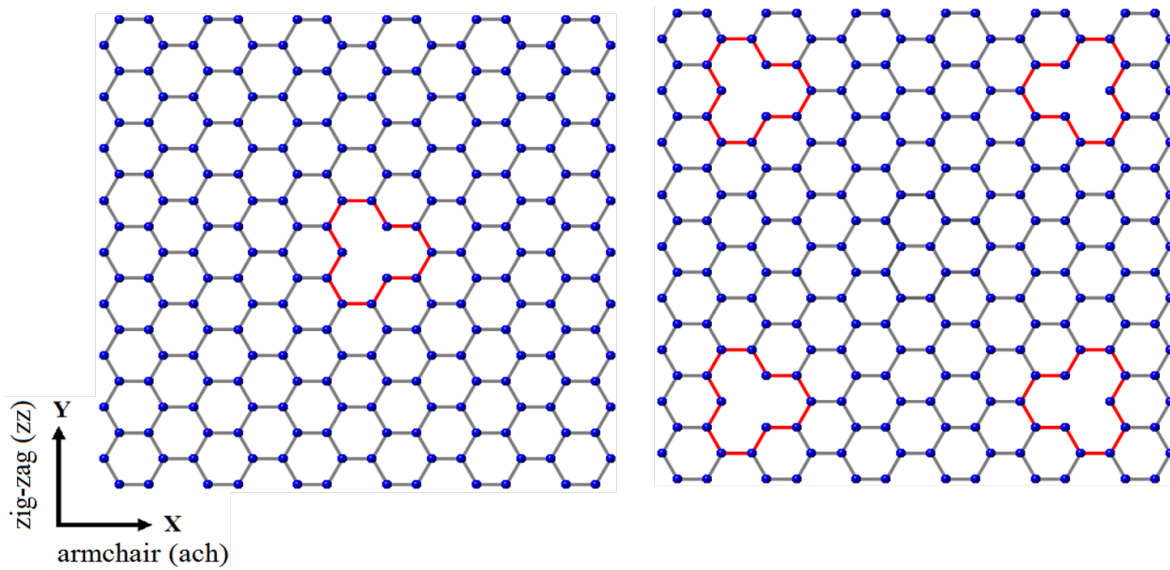
Como el MY también depende de la posición de los enlaces perdidos, se espera que las NCS con vacancias cercanas a sus bordes sean más frágiles. Además, debido a que el módulo de Young de las nanocintas de siliceno prístino depende de la longitud, a partir de la siguiente Sección (Sec. 3.2.2.1) los resultados presentados estarán normalizados a los valores del módulo de Young de las NCS sin defectos, y nos referiremos a ellos como valores normalizados o simplemente MY. Cabe señalar que este análisis se realizará en los tres tamaños de nanocintas utilizados en el estudio de las NCS prístino (ver Tabla 2.2 y Sección 3.2.1).

3.2.2.1. Defectos de monovacancias centrales y externas

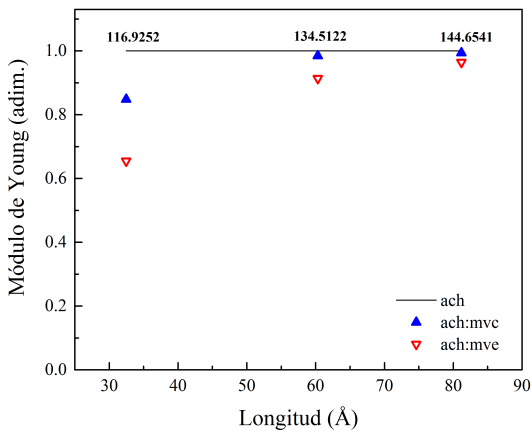
Para analizar el comportamiento del módulo de Young en presencia de defectos, en todos los casos, se presentarán dos gráficas, que corresponden a los valores del MY obtenidos en las direcciones armchair y zig-zag; izquierda y derecha, respectivamente.

La Figura 3.11(a) muestra la representación esquemática de los defectos de monovacancias en el centro y en los extremos (cerca de los bordes) dentro de las NCS estudiadas. Como lo mencionamos anteriormente, las vacancias en los extremos están colocadas simétricamente cerca de las esquinas de la nanocinta.

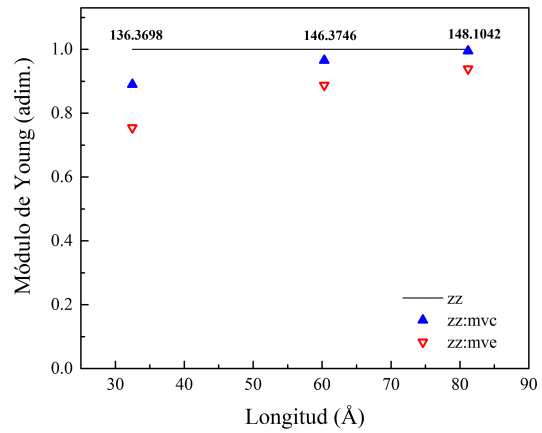
En la Figura 3.11 se observa el efecto de la posición de la vacancia en el MY. Nótese que en la parte superior de cada gráfica se muestra el valor del módulo de Young de las NCS



(a) Defectos de monovacancias



(b) Dirección de deformación: ach



(c) Dirección de deformación: zz

Figura 3.11: (a) Representación esquemática de los defectos de monovacancias (mv) en el centro y en los extremos. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con defectos de monovacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro, indicado con (c), y en los extremos, indicado con (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.

prístino empleadas en este estudio. Como ya lo hemos explicado, los resultados para cada nanocinta están normalizados a su correspondiente valor prístino. Es importante señalar que los símbolos en azul corresponden a las mvc, mientras que los símbolos en rojo a las mve.

Las Figuras 3.11(b) y 3.11(c) corresponden al MY en las direcciones de deformación ach y zz, respectivamente. En primer lugar, analizaremos el MY en la dirección de deformación ach (ver 3.11(b)). Como se puede ver, la dependencia del MY con la longitud es similar a la obtenida en las NCS prístinas, *i.e.*, el MY aumenta al incrementarse la longitud de la nanocinta. Sin embargo, el MY con una monovacancia en el centro es mayor al obtenido para las monovacancias en los extremos. Este comportamiento puede explicarse en términos del número de enlaces perdidos en la NCS con defectos. En el Apéndice A se encuentra la presentación esquemática de los enlaces perdidos correspondientes a los defectos de vacancias considerados en este trabajo. En éste se puede ver que para la mvc se pierden 3 enlaces (ver Figura A.1(a)), mientras que para las mve se pierden 12 enlaces (ver Figura A.1(b)). Así, un mayor número de enlaces perdidos hace que la estructura se deteriore, provocando que los enlaces restantes soporten menos esfuerzos y en consecuencia que la estructura sea más fácil de deformar. Por lo tanto, el valor del MY de NCS con mve es menor.

Por otro lado, el valor del MY para NCS en la dirección de deformación zz se muestra en la Figura 3.11(c). Como se observa en la figura, el MY en esta dirección presenta un comportamiento similar al antes descrito para las NCS-ach. No obstante, los valores del módulo de Young de las NCS-zz son ligeramente mayores a los obtenidos para las NCS-ach. Este comportamiento ya ha sido descrito para las NCS (ver Sección 3.2.1).

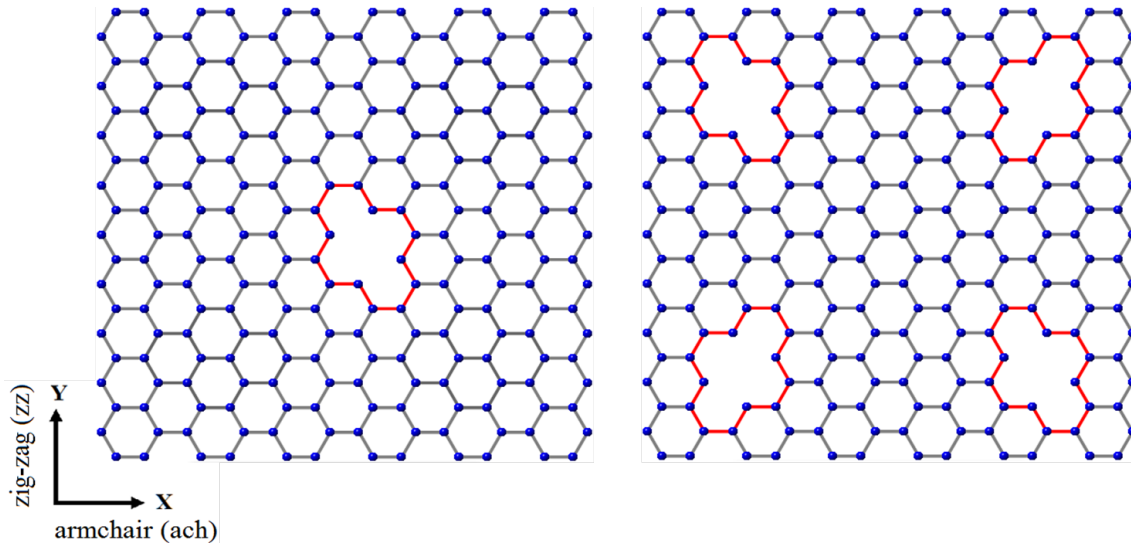
Es importante destacar que el cambio en el MY debido a la presencia de vacancias es despreciable cuando la longitud de la nanocinta se aproxima a los 100 Å. Un comportamiento similar para hojas de siliceno prístino y con una monovacancia central ya ha sido reportado por Le *et al.*⁸¹.

3.2.2.2. Defectos de bivacancias centrales y externas

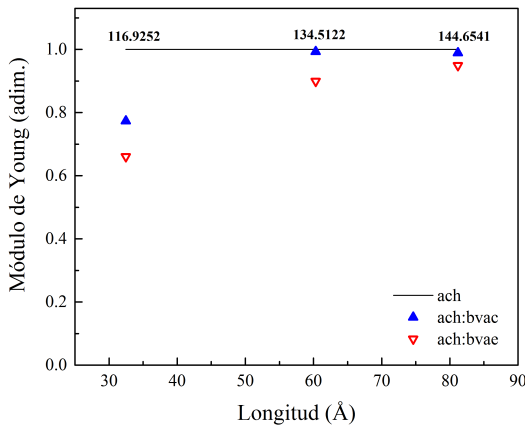
La representación esquemática de las bivacancias angulares en el centro y en los extremos de una nanocinta, así como los valores del MY obtenidos para la NCS con este tipo de defectos de vacancias se muestran en la Figura 3.12.

El MY de NCS en ambas direcciones de deformación se muestra en las Figuras 3.12(b) y 3.12(c). En general se puede observar, para las dos quiralidades, un comportamiento del MY similar al descrito para las monovacancias (Sección 3.2.2.1), por lo que podemos concluir que la dependencia del MY con el tamaño de la nanocinta se conserva independientemente del tipo

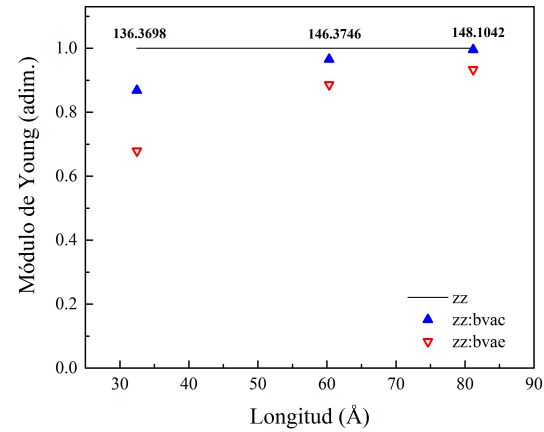
de vacancia.



(a) Defectos de bivacancias angulares



(b) Dirección de deformación: ach

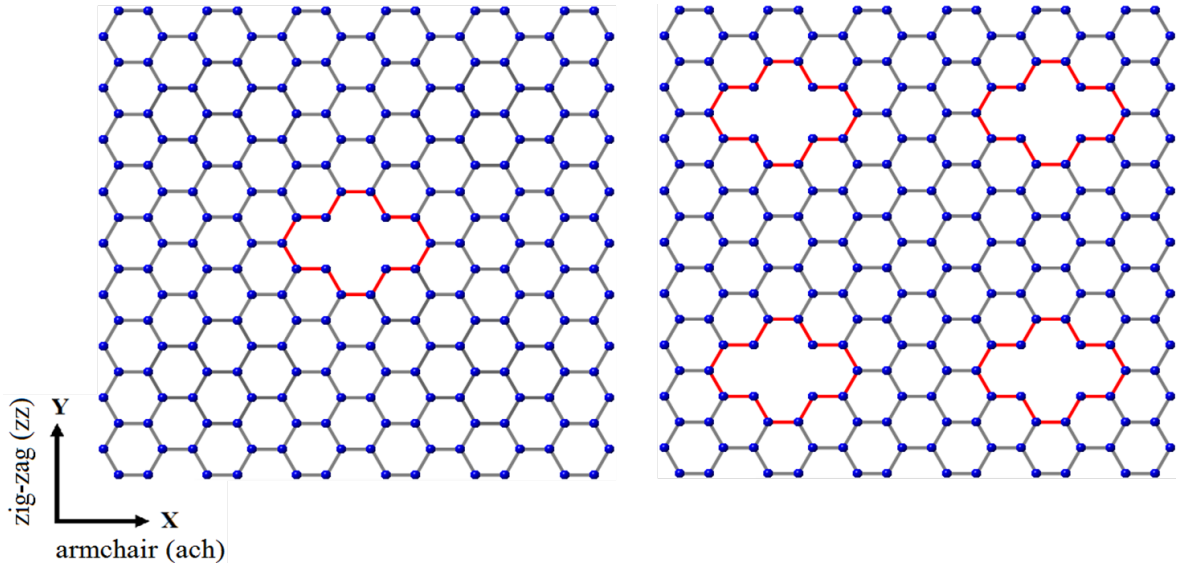


(c) Dirección de deformación: zz

Figura 3.12: (a) Representación esquemática de los defectos de bivacancias angulares (bva) en el centro y en los extremos. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con defectos de bivacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro, indicado con (c), y en los extremos, indicado con (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.

Sin embargo, para la cinta más pequeña -ach(zz)1- encontramos una diferencia importante entre las dos configuraciones de bivacancias. En ambas direcciones de quiralidad, se observa una mayor diferencia entre los valores del MY obtenidos para las bvc y las bve. Esta diferencia es consecuencia del número de enlaces perdidos, *i.e.* las bivacancias angulares externas dan lugar a un mayor número de enlaces perdidos, y en consecuencia el MY es menor

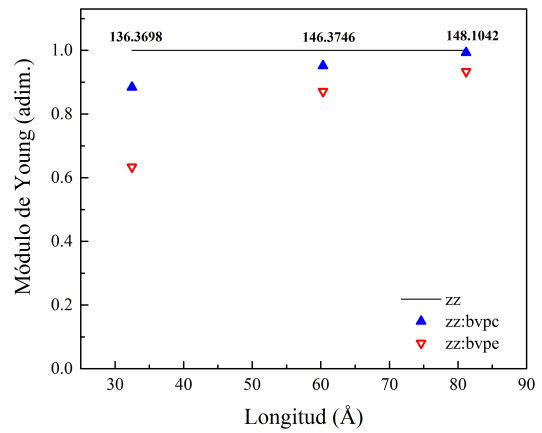
que el obtenido para la bivacancia en el centro (ver Apéndice A, Figuras A.2(a) y A.2(b)). Además, se tiene que la diferencia entre los valores del MY de las bvc y las bve de la NCS-zz1 es mayor al de la NCS-ach1; esto es debido al número de enlaces perdidos en esta dirección. De la Figura A.2(b) podemos ver que en la dirección de deformación zz se tienen 12 enlaces perdidos, mientras que para la dirección de deformación ach se pierden 8 enlaces, por lo tanto la NCS-zz1 soporta menos deformaciones.



(a) Defectos de bivacancias paralelas



(b) Dirección de deformación: ach



(c) Dirección de deformación: zz

Figura 3.13: (a) Representación esquemática de los defectos de bivacancias paralelas (bvp) en el centro y en los extremos. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con defectos de bivacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro, indicado con (c), y en los extremos, indicado con (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.

Es importante resaltar que este comportamiento es más evidente en este tamaño de nanocinta debido a que la pérdida de enlaces impacta de manera más significativa a la estructura, provocando que ésta sufra un mayor deterioro en su capacidad para soportar las deformaciones. Para las estructuras de mayor longitud la pérdida de este mismo número de enlaces no representa una gran disminución en su capacidad de carga.

Para el caso de las bivacancias paralelas (Figura 3.13(a)), tenemos que el módulo de Young se comporta de manera similar al de las NCS con bivacancias angulares. No obstante, tenemos que el MY no muestra diferencias significativas entre los dos tipos de bivacancias, esto debido a que tanto las bivacancias paralelas como las angulares en sus dos configuraciones presentan el mismo número de enlaces perdidos. Las pequeñas diferencias que se encuentran pueden explicarse tomando en cuenta el número de enlaces perdidos en la dirección de deformación. En las Figura A.2(a) y A.3(a) podemos observar que en la dirección armchair las bvac tienen dos enlaces perdidos paralelos a la dirección de deformación, mientras que las bvpv tienen solo un enlace perdido. En consecuencia, el módulo de Young con bvc tiene un valor relativo mayor. Análogamente, se observa el mismo comportamiento para las NCS en la dirección zz.

3.2.2.3. Combinación de vacancias

Para analizar el efecto del módulo de Young normalizado en presencia de combinaciones de vacancias se graficaron tres columnas de datos para cada una de las longitudes de nanocintas consideradas en este estudio. La primera columna representa el MY de las vacancias no combinadas (símbolos cuadrados), la segunda columna corresponde al valor del MY obtenido de la simulación para las vacancias combinadas (círculos sólidos); finalmente la última columna indica el promedio obtenido para las vacancias no combinadas (círculos semi-sólidos). Al igual que en las mono- y bi-vacancias, las gráficas de la izquierda corresponden a la dirección armchair, mientras que las de la derecha a la dirección zig-zag.

Comenzaremos analizando las configuraciones que involucran una monovacancia en el centro combinada con cuatro bivacancias angulares (paralelas) en los extremos de la nanocinta.

- Monovacancia + bivacancia angular: mvc + bvae

La representación esquemática así como los valores del módulo de Young obtenidos para esta configuración se encuentran en la Figura 3.14. Para las NCS en la dirección ach (Figura 3.14(b)) tenemos que el MY de la simulación (MY_s) es menor al valor obtenido para sus correspondientes vacancias no combinadas; sin embargo, se observa que los valores de la simulación son más cercanos a los valores obtenidos para las vacancias

externas, lo cual sugiere que el comportamiento del MY_s está definido, principalmente, por las vacancias externas. Es de destacar que a medida que aumenta la longitud de la nanocinta la diferencia entre el MY_s y el módulo de Young de las vacancias externas no combinadas disminuye, esto se debe a que a mayor longitud existe un mayor número de enlaces totales en comparación con el número de enlaces perdidos, por lo que la estructura soporta más las deformaciones, como se explicó anteriormente.

Por otra parte, para las NCS en la dirección zz (Figura 3.14(c)) se puede observar que el MY_s se comporta de la misma manera que las NCS-ach. Sin embargo, para la nanocinta más pequeña ($zz1$) encontramos que existe una diferencia menor entre el MY_s y el valor obtenido para las vacancias externas.

Se sabe que cuando se aplica una carga uniaxial, el esfuerzo se distribuye uniformemente en todo el material; sin embargo en presencia de una vacancia la distribución del esfuerzo no seguirá siendo uniforme. Debido a la pérdida de enlaces, el área de la vacancia ya no está disponible para soportar más la carga, por lo que ésta deberá distribuirse en los átomos que la rodean. Es importante señalar que el esfuerzo no se distribuirá uniformemente alrededor de estos átomos, sino que se redistribuye de forma irregular, encontrándose la mayor concentración de esfuerzo en los átomos más cercanos a la vacancia. A este fenómeno se le conoce como *concentración de tensión*.

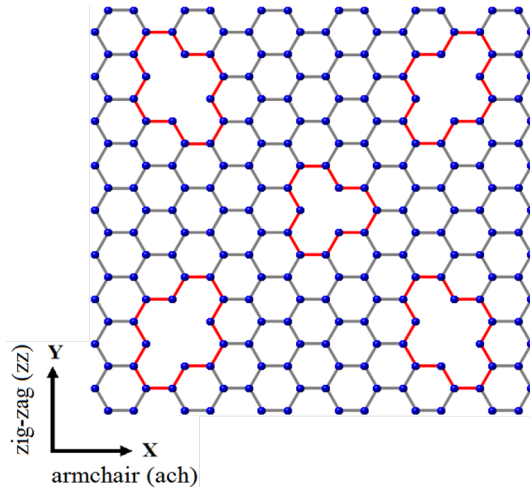
Como se ve en la Figura A.4(a), los enlaces perdidos para la dirección ach se encuentran en dos líneas de hexágonos diferentes, mientras que en la dirección zz los enlaces perdidos están a lo largo de una sola línea. Esta diferencia en las posiciones de los enlaces perdidos hace que la concentración de tensión alrededor de la vacancia sea de tal forma que permite a la estructura soportar mejor las deformaciones en esta dirección (ver Apéndice B).

Finalmente, se tiene que el MY_s sigue la misma tendencia con el tamaño como en el caso de las NCS prístinas y con defectos de vacancias no combinadas.

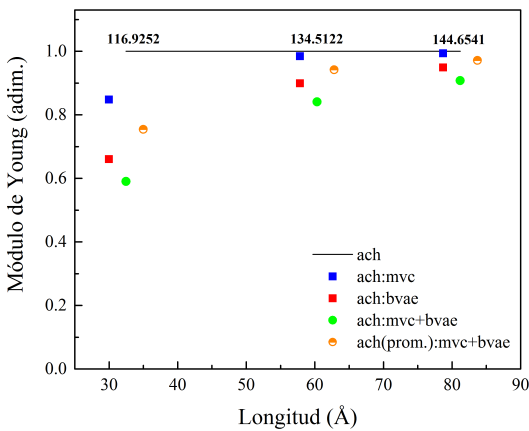
- Monovacancia + bivacancia paralela: $mvc + bvpe$

Para esta configuración los valores del módulo de Young se encuentran en las Figuras, 3.15(b) y 3.15(c). Para ambas direcciones de quiralidad se puede ver que el MY_s , en general, sigue el mismo comportamiento observado para la combinación $mvc+bvae$.

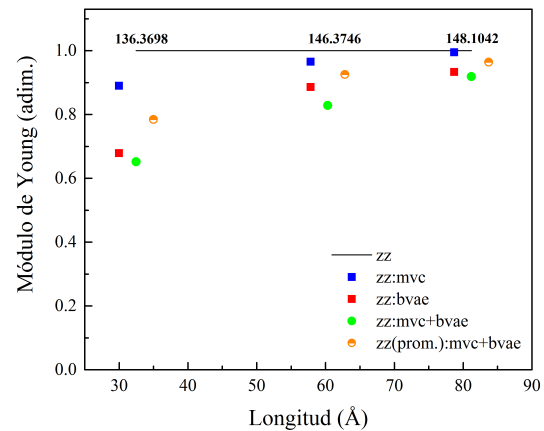
No obstante, nuevamente una excepción es la NCS-ach1 ya que presenta un comportamiento opuesto a la tendencia descrita anteriormente en cuanto al hecho de que el MY_s es menor al valor obtenido para las vacancias no combinadas en los extremos. Esto se



(a) Combinación de vacancias: mvc + bvae

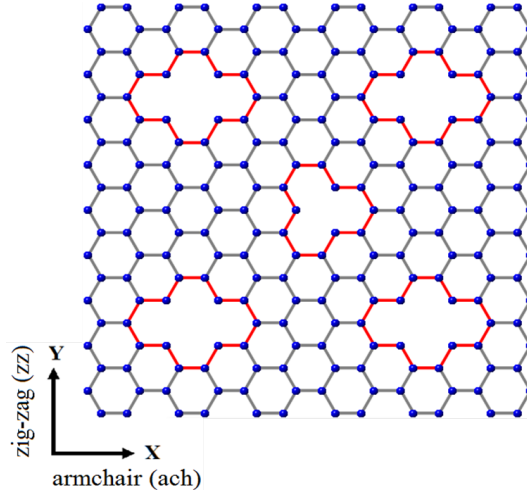


(b) Dirección de deformación: ach

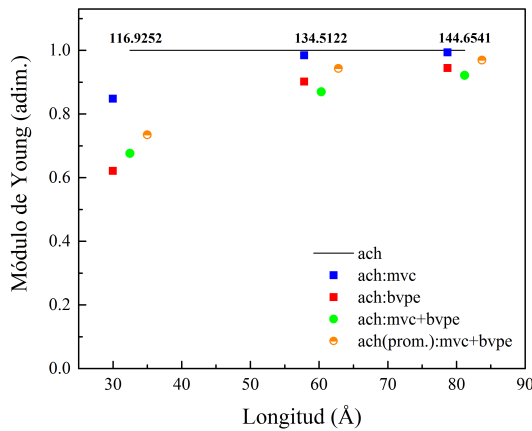


(c) Dirección de deformación: zz

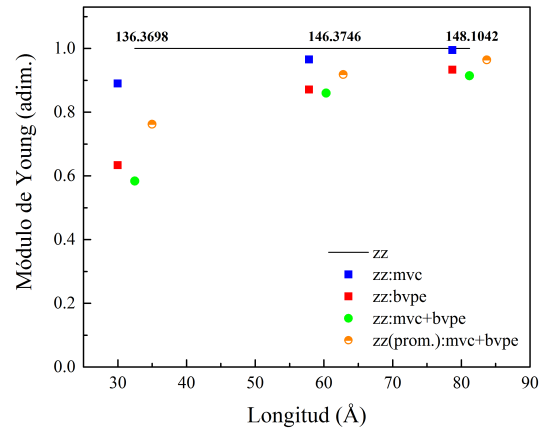
Figura 3.14: (a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.



(a) Combinación de vacancias: mvc + bvpe



(b) Dirección de deformación: ach



(c) Dirección de deformación: zz

Figura 3.15: a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz vs. longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.

debe, no solo a que en esta dirección las bvpe tienen menos enlaces perdidos en comparación con las bvae - 9 vs. 5, respectivamente - (ver Figuras A.4(a) y A.4(b)), sino también a que los enlaces perdidos solo se encuentran a lo largo de una línea de hexágonos. Como ya lo mencionamos, la posición de los enlaces perdidos hace que la concentración de tensiones se distribuya de diferentes formas, por lo que este tamaño de nanocinta y con esta combinación de vacancias hace que la estructura sea más dúctil en comparación con la estructura que presenta la combinación mvc+bvae.

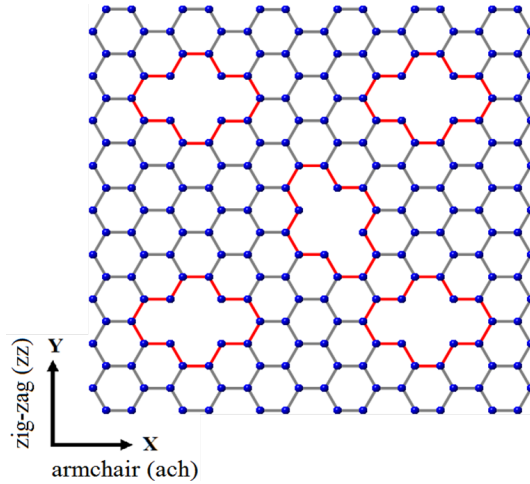
Finalmente, analizaremos las configuraciones que involucran una bivacancia angular(paralela) en el centro combinada con cuatro monovacancias o cuatro bivacancias angulares(paralelas) en los extremos de la nanocinta.

- Bivacancia angular + bivacancia paralela o monovacancia: bvac + bvpe y bvac + mve

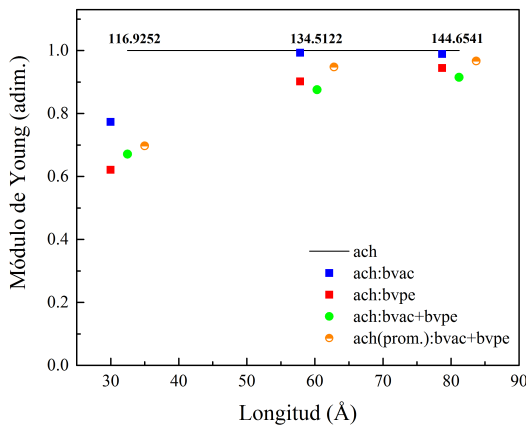
Las Figs 3.16(b), 3.16(c), 3.17(b) y 3.17(c) muestran el valor del módulo de Young obtenido para estas configuraciones de defectos (ver Figuras 3.16(a) y 3.17(a)), en ambas direcciones de quiralidad. Como se puede ver, el MY_s presenta un comportamiento muy similar a las combinaciones antes descritas.

Sin embargo, para ambas combinaciones se observa que la NCS-ach1 en presencia de una bivacancia angular en el centro presenta un comportamiento similar al observado para la combinación mvc+bvpe, *i.e.*, muestra una tendencia opuesta en comparación a valor del módulo de Young obtenido para las vacancias no combinadas en los extremos, el cual es mayor al MY_s . Como ya se mencionó este cambio en el comportamiento se debe tanto a la posición y al número de enlaces perdidos en la dirección de deformación, así como a la distribución de tensiones alrededor de la vacancia (Figura 3.16(b)). Por otro lado, se encuentra que los valores del MY_s para las NCS-ach en ambas combinaciones de defectos son aproximadamente iguales, esto debido a que ambas configuraciones presentan el mismo número de enlaces perdidos en la dirección de deformación. Ver Figuras A.5(a) y A.5(b).

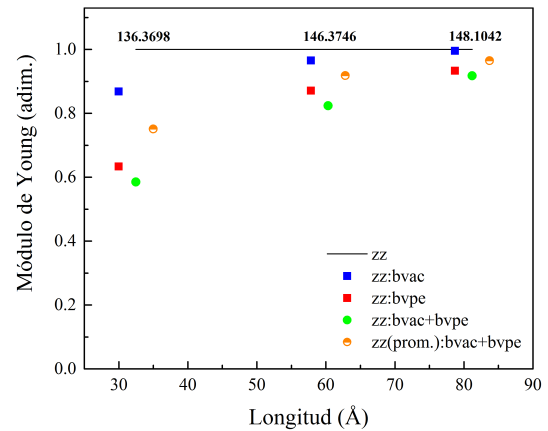
Con respecto a la dirección zz, tenemos que los valores del MY_s obtenidos para la combinación bvac+bvpe son menores a los obtenidos para la combinación bvac+mve; esto como consecuencia del número de enlaces perdidos en esta dirección de deformación (Figuras 3.16(c) y 3.17(c)). Como se puede ver en las Figuras A.5(a) y A.5(b) el número de enlaces perdidos para la combinación con bivacancias paralelas en los extremos es de 19, mientras que para la combinación con monovacancias en los extremos el número de



(a) Combinación de vacancias: bvac + bvpe

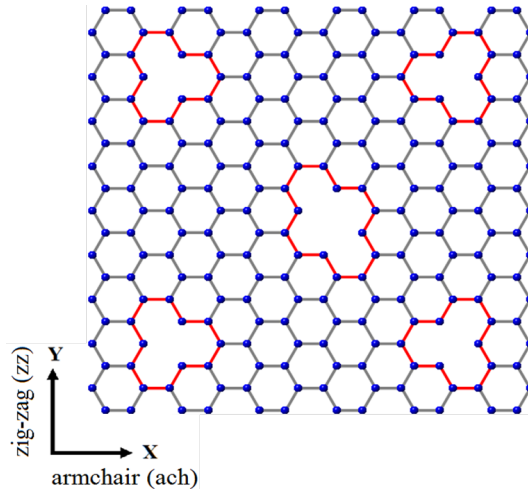


(b) Dirección de deformación: ach

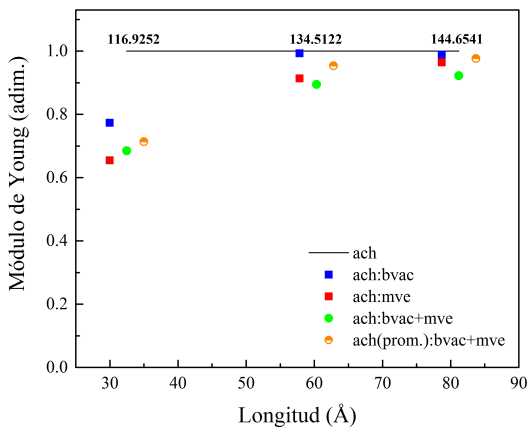


(c) Dirección de deformación: zz

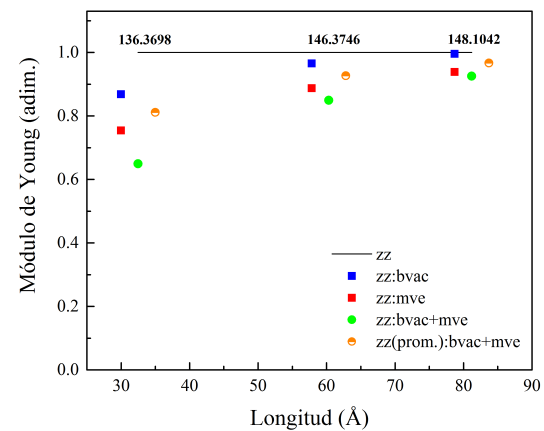
Figura 3.16: a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.



(a) Combinación de vacancias: bvac + mve



(b) Dirección de deformación: ach



(c) Dirección de deformación: zz

Figura 3.17: a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.

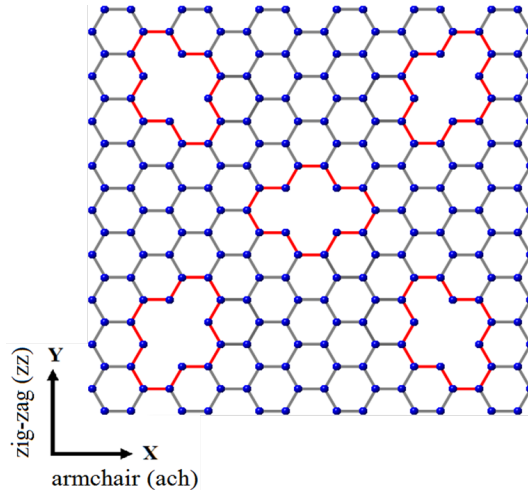
enlaces perdidos es de 11. De este modo, las nanocintas con combinación de vacancias $bvac+bvpe$ soportan menos deformaciones.

- Bivacancia paralela + bivacancia angular o monovacancia: $bvpc + bvae$ y $bvpc + mve$
- Para estas dos combinaciones de defectos, los valores del módulo de Young obtenidos de la simulación en ambas direcciones de quiralidad, así como su correspondiente representación esquemática, se encuentran en las Figuras 3.18 y 3.19. Como se observa en las Figuras 3.18(b), 3.18(c), 3.19(b) y 3.19(c) el MY_s conserva la misma tendencia obtenida para las configuraciones $mvc+bvae$ y $mvc+bvpe$, *i.e.*, el módulo de Young de la simulación depende el tamaño de la nanocinta, su valor es menor al obtenido para la vacancia externa no combinada correspondiente ($bvpe$ y mve), además la diferencia entre ambos valores disminuye al aumentar la longitud de la nanocinta, debido a que con el tamaño el número de enlaces perdidos es mucho menor en comparación al número total de enlaces en la estructura, permitiendo que la nanocinta soporte mejor las deformaciones.

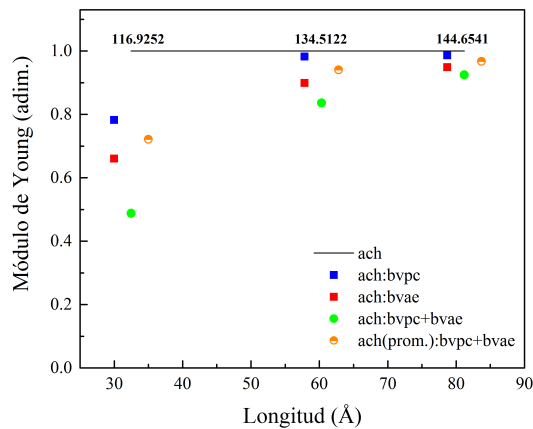
Es importante resaltar que para ambas combinaciones de defectos la NCS-ach1 presenta una diferencia entre el MY_s y el módulo de Young de las vacancias no combinadas mucho mayor en comparación al obtenido para la NCS-zz1. Como ya lo hemos mencionado, esto se debe no solo a que en la dirección ach los enlaces son más débiles, sino también a dos factores importantes: 1) para este tamaño de nanocinta, el número de enlaces perdidos deteriora más la estructura, y 2) la forma en la que se distribuyen las tensiones en los átomos que rodean a la vacancia.

Si bien ambas combinaciones se comportan de manera muy similar, hay que destacar que para la dirección zz los valores del MY_s correspondientes a la combinación $bvpc+mve$ son menores a los valores obtenidos para la combinación $bvpc+bvae$, esto como consecuencia del número de enlaces perdidos en cada una de ellas. Así, con 16 enlaces perdidos la combinación con bivacancias angulares en los extremos es menos resistente a las deformaciones que la combinación con monovacancias en los extremos (11 enlaces perdidos); ver Figuras A.6(a) y A.6(b).

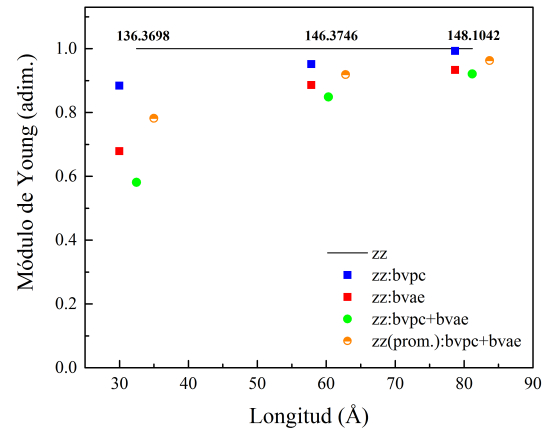
Para todas las combinaciones de defectos se tiene que el MY_s es menor al valor promedio obtenido para sus correspondientes vacancias no combinadas (círculos semi-sólidos de las gráficas del Módulo de Young *vs.* Longitud). Por lo que se puede concluir que el valor del módulo de Young en presencia de vacancias combinadas no es un promedio simple de los valores obtenidos para las vacancias no combinadas, sino que es un valor que depende de una relación compleja entre el tipo y la posición de las vacancias. Esto da lugar a la posibilidad



(a) Combinación de vacancias: bvp + bva

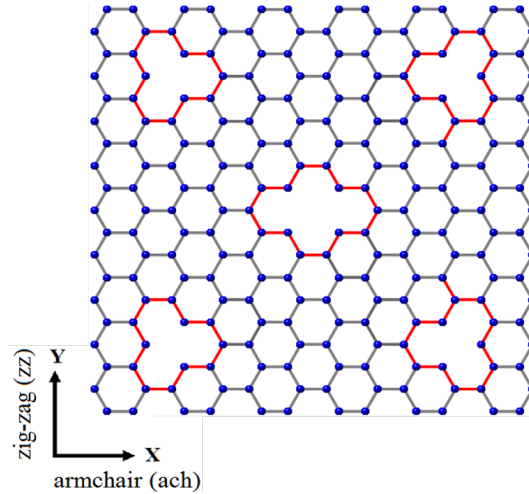


(b) Dirección de deformación: ach

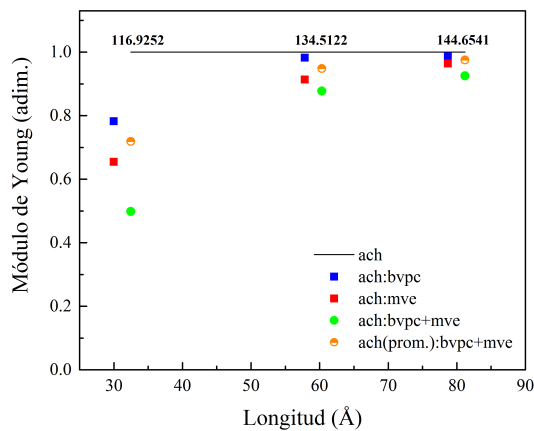


(c) Dirección de deformación: zz

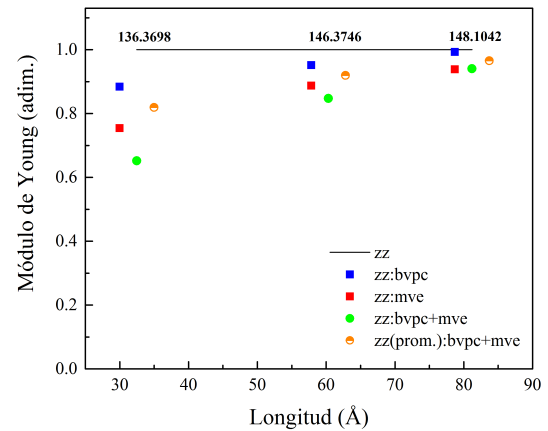
Figura 3.18: a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.



(a) Combinación de vacancias: bvp + mve



(b) Dirección de deformación: ach



(c) Dirección de deformación: zz

Figura 3.19: a) Representación esquemática de la combinación de vacancias. (b) y (c) Módulo de Young normalizado de NCS con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz vs. longitud. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los símbolos cuadrados representan los valores del MY obtenidos para las vacancias no combinadas, los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias combinadas en las NCS. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de las NCS prístinas en GPa.

de que el módulo de Young pueda ser ajustado por medio de una combinación de diferentes tipos de vacancias para una longitud y quiralidad dada.

Del análisis anterior, podemos resaltar que el valor del módulo de Young para las vacancias combinadas sigue el comportamiento presentado para las vacancias no combinadas, *i.e.*, el valor del MY es más sensible a medida que disminuye la longitud de la nanocinta, ver Secciones 3.2.2.1 y 3.2.2.2. Así, debido al menor número de enlaces perdidos que presentan las nanocintas de mayor longitud, sus valores del MY_s se aproximan a los valores obtenidos para las NCS prístino.

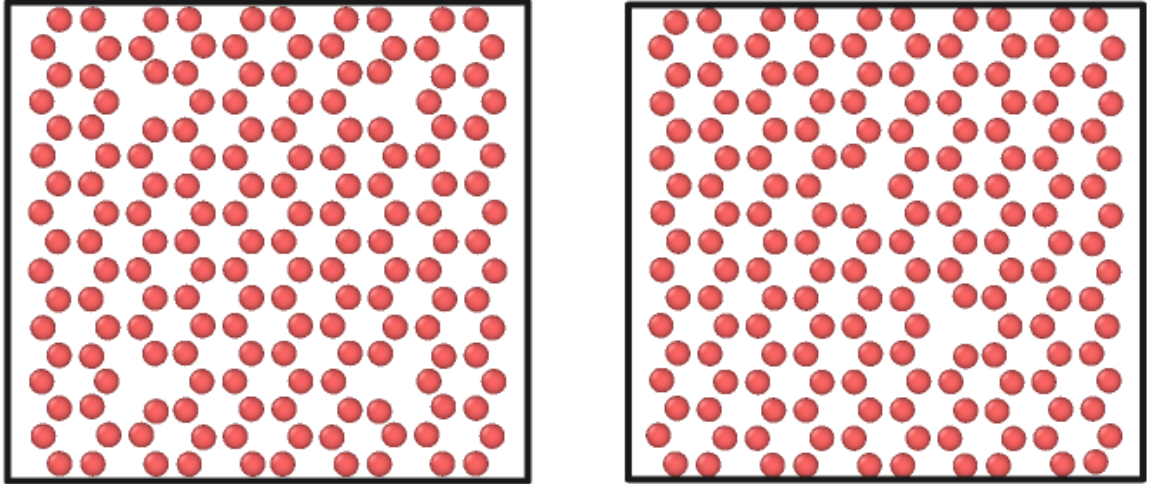
3.2.3. Formación de multivacancias

La presencia de varias monovacancias a lo largo de una nanocinta abre la posibilidad de que éstas se combinen después del proceso de relajación y den lugar a la formación de una multivacancia; y en este sentido se estudió esta posibilidad en la nanocinta de menor longitud ($\sim 32 \text{ \AA}$), debido a que a esta longitud el número de enlaces perdidos tienen un impacto más fuerte en el comportamiento del MY (ver Sección 3.2.2.3). Para realizar este análisis se consideraron dos configuraciones de vacancias:

1. cuatro monovacancias externas (cerca de los bordes), y
2. dos monovacancias cercanas ubicadas aproximadamente en el centro de la nanocinta.

En la Figura 3.20 se muestran las estructuras relajadas de la NCS-ach(zz)1 para las dos configuraciones de monovacancias propuestas. Para la primera configuración (Figura 3.20(a)), se puede observar que después de la relajación las monovacancias no coalescen para la formación de una multivacancia; comportamiento que se conserva en el caso de dos monovacancias cercanas, en donde las vacancias no se mueven para formar una bivacancia (Figura 3.20(b)). Estos resultados pueden ser explicados a través del mecanismo de auto-sanación de defectos de vacancias (*Self-Healing Mechanisms of Vacancy-Defects*), el cual ya ha sido estudiado teóricamente en monocapas de grafeno y siliceno por Özçelik *et. al*⁹⁷. En el proceso de auto-sanación, los átomos que rodean a la vacancia se mueven hacia el centro de ésta y los enlaces se re-orientan para cerrar el área formada por la vacancia. Para el caso de una monovacancia, los tres enlaces sueltos de los que rodean a la vacancia forman enlaces estables de la misma longitud. Mientras que para el caso de una bivacancia hay cuatro enlaces sueltos provenientes de los átomos que rodean a la vacancia; estos enlaces cierran la vacancia a través de la formación de dos enlaces Si-Si. Así, este mecanismo de reconstrucción de los átomos no solo

evita la formación de multivacancias, sino también le proporciona estabilidad a la estructura a través de la formación de enlaces alrededor de la vacancia.



(a) Monovacancias cerca de los bordes de la nanocinta (mve)

(b) Monovacancias cercanas ubicadas aproximadamente en el centro de la nanocinta

Figura 3.20: Estructura atómica relajada de la nanocinta de siliceno con defectos de monovacancias y longitud $\sim 32 \text{ \AA}$.

3.2.4. Dependencia en la densidad de defectos

Como hasta ahora hemos visto, el valor del módulo de Young en presencia de vacancias se ve afectado por la longitud de la nanocinta, *i.e.*, al incrementarse la longitud de la nanocinta el efecto de las vacancias en el valor del MY disminuye aproximándose al valor del MY de la NCS prístina. De este modo, como primera observación tenemos que este comportamiento se debe a que al incrementar el tamaño de la nanocinta la concentración de vacancias disminuye y por lo tanto su efecto en el valor del MY también disminuye. No obstante, para comprobar esto estudiamos el caso de dos NCS con la misma concentración de monovacancias. Para la primera nanocinta, tomamos la longitud (L) de la NCS más pequeña (ach(zz)1), mientras que para la segunda tomamos la longitud $2L$. Como deseamos estudiar el MY bajo la misma densidad de defectos, la configuración para la primera nanocinta será la presencia de una monovacancia en el centro (mvc), mientras que la configuración para la segunda nanocinta será de 4 monovacancias. Como la longitud de la segunda nanocinta se origina por la repetición de la primera nanocinta en ambas direcciones de quiralidad, las monovacancias estarán colocadas en el centro de cada una de las de las nanocintas repetidas, con la finalidad no solo de conservar

la misma densidad de defectos, sino también para conservar la simetría del sistema y que sean equivalentes. La Figura 3.21 muestra las configuraciones atómicas para estas dos nanocintas.

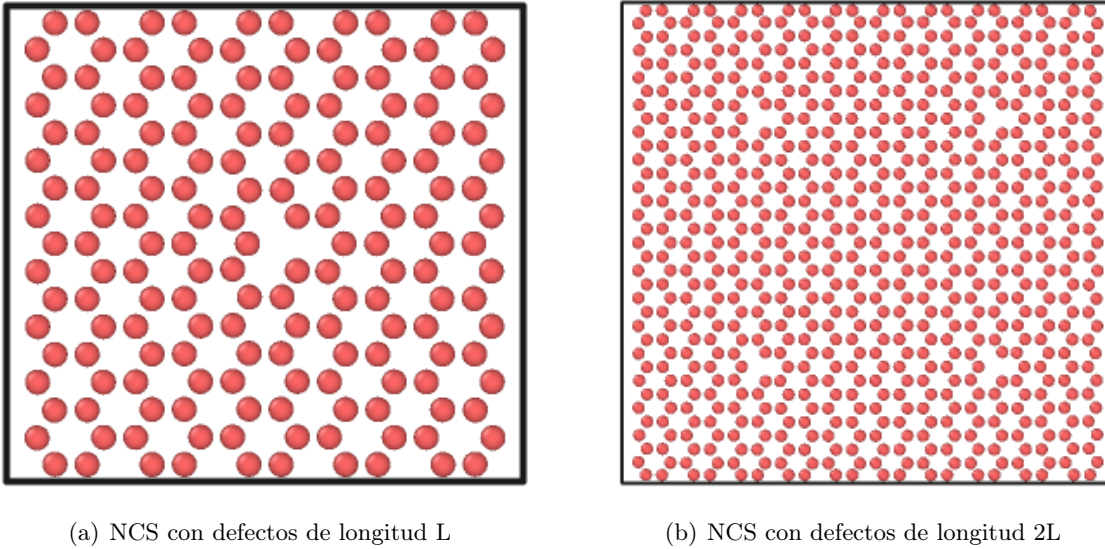


Figura 3.21: Configuración atómica relajada de nanocintas de siliceno con defectos, cuyas longitudes varían de (a) L (32 Å) a (b) 2L.

Por un lado, los valores del MY para la NCS de longitud L son 99.18 y 121.40 GPa para las direcciones *ach* y *zz*, respectivamente (ver Sección 3.2.2.1). Y por el otro, los valores del MY obtenidos para la NSC de longitud 2L son 121.27 GPa para la dirección *ach* y 137.96 GPa para la dirección *zz*. Así, para la misma densidad se obtienen valores diferentes del MY. Estos resultados nos muestran que al incrementarse la longitud de la nanocinta no solo la densidad de vacancias y la quiralidad es importante, sino también qué tanto el número de vacancias como la posición de éstas influyen en el valor del módulo de Young. Así, dependiendo de la combinación de estos factores se pueden obtener estructuras más o menos dúctiles, situación que dependerá del tipo de aplicación que se le quiera dar al material.

3.3. Efectos de temperatura en el módulo de Young

No solo los defectos pueden alterar significativamente las propiedades mecánicas de un material, sino también la temperatura es otro factor importante que debe ser considerado ya que en muchas aplicaciones los materiales tienen que trabajar a una temperatura que no es precisamente la temperatura ambiente. Y en este sentido, hemos estudiado la dependencia del módulo de Young con la temperatura. Para realizar este análisis emplearemos la NCS-*ach*(*zz*)₂ (60 × 60 Å), la cual corresponde al tamaño intermedio de las nanocintas que hemos estado

estudiando (ver Tabla 2.2 y Secc. 3.2.1). Así mismo, reportaremos el valor normalizado del módulo de Young en un rango de temperaturas que varía de 100 a 1000 K. Finalmente, el MY de la NCS prístina para cada temperatura se encontrará en la parte superior de cada gráfica.

3.3.1. Defectos de monovacancias centrales y externas

La representación esquemática de este tipo de vacancias se muestra en la Figura 3.11(a), mientras que los valores del módulo de Young para ambas direcciones de quiralidad se muestran en la Figura 3.22. Se observa, como es de esperarse, que el MY de la NCS-ach(zz)2 prístina disminuye al aumentar la temperatura. Esta disminución en el módulo de Young se debe al movimiento térmico de los átomos a altas temperaturas, *i.e.*, a mayor temperatura los enlaces son más largos por lo que alcanzan su longitud de ruptura más rápidamente provocando que el material muestre menos resistencia a la deformación.

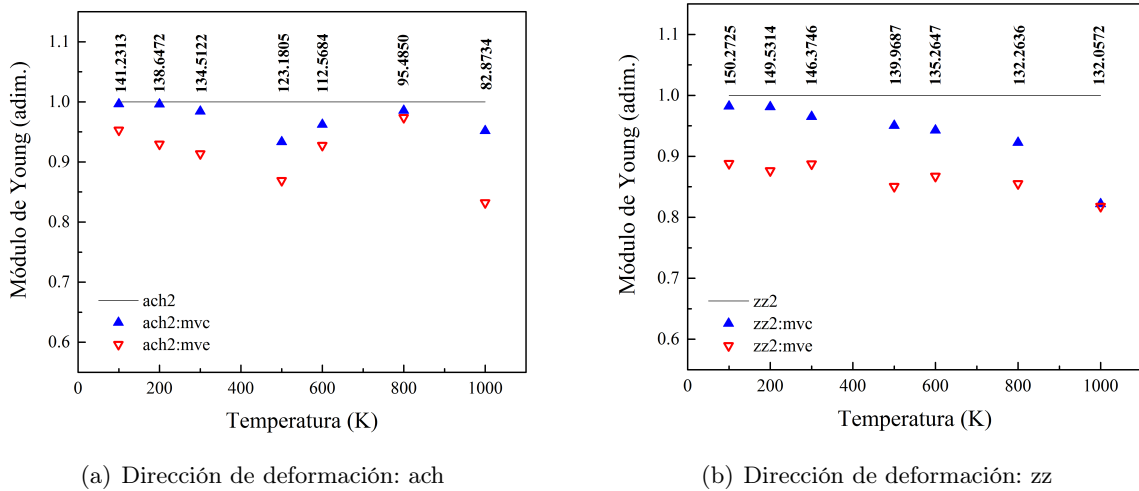


Figura 3.22: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con defectos de monovacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

Un comportamiento similar ya ha sido observado en grafeno prístino con quiralidad armchair, el cual a 2400 K presenta un MY del 90 % de su valor a temperatura ambiente⁹⁸. Para siliceno el MY disminuye a 61(90) % de su valor para la dirección ach(zz) a 1000 K. Esto es consistente, como ya se ha reportado, con el hecho de que el grafeno es más resistente que el siliceno. Sin embargo, mientras el valor de la NCS prístino sigue una disminución sistemática, la NCS con defectos muestran, en general, un comportamiento complejo.

De este modo analizaremos primeramente la dirección ach. La Figura 3.22(a) muestra el MY de la NCS-ach2 en presencia de mvc y mve. Al igual que a temperatura ambiente (300 K), la nanocinta con una monovacancia central tiene valores relativamente mayores que la nanocinta con monovacancias en los extremos.

Es importante destacar que, hasta ahora, hemos descrito el comportamiento del módulo de Young de NCS con defectos únicamente en términos de la pérdida de enlaces. No obstante, con el cambio de la temperatura el MY de la nanocinta con defectos estará determinado por la contribución de estos dos factores. En consecuencia, es necesario entender cómo la temperatura contribuye al comportamiento global del módulo de Young. En este sentido, estudiaremos la contribución al MY de la temperatura en términos de la energía cinética.

Sabemos que los átomos en un material están en movimiento constante (vibrando) por lo que poseen una energía cinética, la cual está relacionada con la temperatura. Debido a que no todos los átomos se mueven a la misma velocidad, la energía de los átomos está cambiando constantemente, por consiguiente solo podemos hablar de su energía cinética promedio ($\langle E_c \rangle$). Así, la temperatura es una medida de la energía cinética promedio de los átomos y está dada de acuerdo al Teorema de equiparación, por

$$T = \frac{2}{3k_B} \langle E_c \rangle = \frac{2}{3k_B} \left[\frac{1}{2}mv^2 \right], \quad (3.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, m y v la masa y la velocidad de los átomos, respectivamente. De esta manera, cuando la temperatura aumenta la velocidad de los átomos también aumenta.

Como se observa en la Figura 3.22(a), el MY se comporta de forma distinta dentro de ciertos rangos de temperaturas, por lo que analizaremos cada región por separado. Recordemos que la elasticidad de un material tiene su origen en las fuerzas interatómicas (fuerza de enlace) que actúan para restaurar el desplazamiento de los átomos a sus posiciones de equilibrio, a esta acción se le conoce como fuerza restauradora. En consecuencia, las fuerzas restauradoras más grandes actúan a distancias interatómicas más pequeñas y por lo tanto el valor del módulo de Young será mayor.

Ahora bien, para la región de temperaturas entre 100 y 300 K, las cuales pueden considerarse como una región de bajas temperaturas, tenemos que las vibraciones de los átomos alrededor de su posición de equilibrio disminuyen, *i.e.* hay una reducción en la energía cinética promedio de los átomos, provocando una disminución en la distancia interatómica de los átomos, lo cual sugiere que el valor del MY de la nanocinta con defectos no debe disminuir de forma importante en comparación con el MY de la nanocinta sin defectos. Por lo tanto,

podemos concluir que a bajas temperaturas el comportamiento del MY estará influenciado principalmente por los defectos presentes en la nanocinta, los cuales, debido a la pérdida de enlaces, aumentan la distancia de equilibrio de los átomos reduciendo las fuerzas restauradoras y en consecuencia disminuyendo el valor del MY. Así, el MY para la nanocinta con mvc presenta un valor próximo al obtenido para la NCS-ach2 prístino; mientras que la nanocinta con mve el MY muestra un valor menor, que como ya lo mencionamos, esto es debido no solo a que tiene un mayor número de enlaces perdidos, sino también por su posición.

Para las temperaturas entre 500 y 1000 K, se observa que a 500 K la temperatura tiene una mayor influencia en el valor del MY, debido a que el aumento de la energía cinética promedio de los átomos provoca que la distancia interatómica entre ellos se incremente dando lugar a fuerzas restauradoras más débiles y por consiguiente una disminución en el MY. Además, al igual que en la región anterior la influencia de la pérdida de enlaces está presente. Sin embargo, para la región de temperaturas entre 600 y 800 K, se observa un comportamiento contrario al descrito anteriormente. Se sabe que el módulo de Young representa la resistencia de un material a ser deformado elásticamente. Así, en este rango de temperaturas se tiene que el movimiento térmico de los átomos produce una interacción compleja entre ellos, lo cual favorece las fuerzas restauradoras dando lugar a que el material soporte relativamente más deformaciones y por lo tanto un aumento en el valor del módulo de Young en ambas configuraciones con defectos.

Finalmente, a 1000 K se observa que el módulo de Young depende fuertemente de la temperatura, *i.e.*, los átomos aumentan significativamente su energía cinética provocando un aumento importante en sus distancias interatómicas y en consecuencia disminuyendo el valor del MY. Esta disminución en el MY es más notable para la nanocinta con mve, ya que el aumento en la distancias de equilibrio de los átomos debido a la pérdida de enlaces contribuye más a la disminución de éste al aumentar la temperatura.

Por otro lado, para la dirección zz (ver Figura 3.22(b)) tenemos que el valor del MY de la nanocinta con mvc disminuye al aumentar la temperatura, por lo que el módulo de Young para esta configuración de defectos depende únicamente de la temperatura.

Para la nanocinta con mve, en la región de bajas temperaturas, se observa que el mayor número de enlaces perdidos en la dirección de deformación contribuye aún más a la disminución del módulo de Young, esto en comparación con el número de enlaces perdidos en la dirección de deformación ach (4 *vs* 8 para ach y zz , respectivamente).

En el rango de temperaturas entre 500 y 1000 K, se observa, en general una disminución del MY con la temperatura, excepto para 300 y 600 K, temperaturas a las cuales el

módulo de Young aumenta ligeramente como consecuencia de las interacciones de los átomos que favorecen las fuerzas restauradoras de la estructura. Cabe señalar que a 1000 K el valor del módulo de Young, para ambas configuraciones de defectos, es muy similar por lo que a esta temperatura es independiente del tipo de vacancia.

3.3.2. Defectos de bivacancias centrales y externas

Los valores del módulo de Young obtenidos para la NCS-ach(zz)4 con defectos de bivacancias paralelas (ver Figura 3.13(a)) en función de la temperatura se muestran en la Figura 3.23. Una vez más, el tipo de vacancia determina las diferencias entre los valores del módulo de Young obtenidos. Por lo tanto, las nanocintas con bve al tener una mayor número de enlaces perdidos presentan un valor menor al obtenido para las nanocintas con bvc.

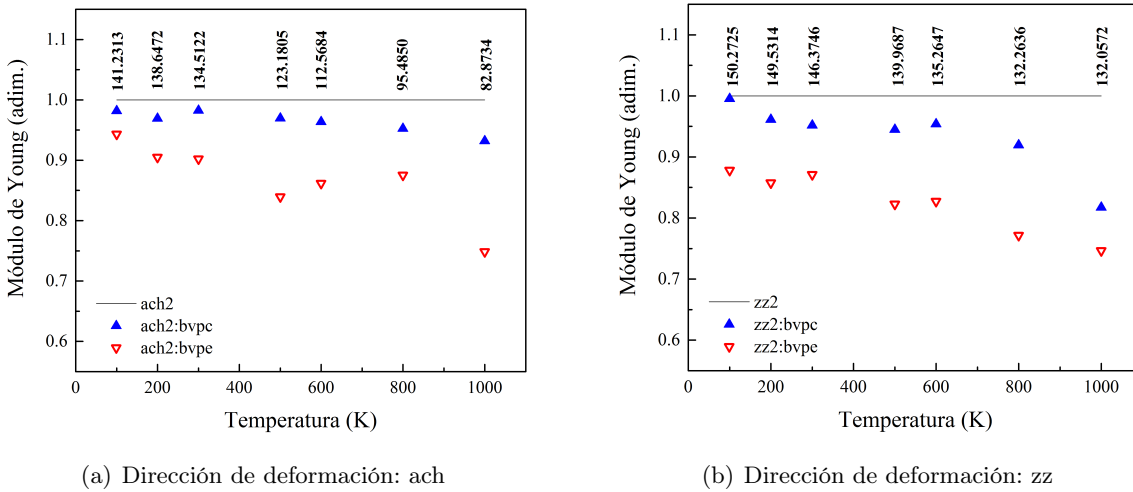


Figura 3.23: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con defectos de bivacancias paralelas en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

Al igual que en las monovacancias, primero analizaremos la dirección ach. Para las nanocintas con bvc se observa, en general, una disminución en el MY al aumentar la temperatura, por lo que éste depende fuertemente de la temperatura. Sin embargo a 300 K se presenta un ligero aumento en este valor, lo que sugiere que a esta temperatura el MY de la estructura no está definido principalmente por la misma, sino que también el número de enlaces perdidos juega un papel importante, en el sentido de que son los responsables del aumento o disminución de las fuerzas restauradoras que permiten que el material soporte en mayor o menor medida las deformaciones. Para este caso las interacciones de los átomos incrementan

las fuerzas restauradoras produciendo el aumento del MY.

Para la nanocinta con bve, se tiene que a bajas temperaturas el MY disminuye, siendo muy similar a 200 y 300 K, lo cual sugiere que el módulo de Young no depende del tipo de vacancia, sino solo de la temperatura. En la región de 500 a 1000 K se observa un comportamiento similar al descrito para la nanocinta con mvc(e) en la dirección ach, *i.e.* a temperaturas entre 600 y 800 K el movimiento térmico de los átomos produce una interacción compleja entre éstos provocando que el material recupere ligeramente su capacidad de carga dando como resultado un aumento en el valor del módulo de Young, mientras que a 1000 K el comportamiento de éste depende fuertemente de la temperatura ocasionando que la longitud de enlace de los átomos aumente significativamente reduciendo la capacidad del material para soportar las deformaciones dando lugar a una disminución importante en el valor del MY.

Ahora bien, para la dirección zz, como se observa en la Figura 3.23(b), tenemos que el módulo de Young, en general, desciende con la temperatura para ambas configuraciones de vacancias. No obstante, se encuentran pequeñas diferencias entre ambas configuraciones. Mientras que la nanocinta con bivacancias en los extremos muestra un comportamiento similar al descrito para la nanocinta con mve en la dirección de deformación zz, la nanocinta con bvpc presenta un comportamiento similar al observado en la nanocinta con mvc en la dirección de deformación ach. Cabe destacar que los valores del módulo de Young para la nanocinta con bvpc(e) son menores a los obtenidos para la nanocinta con mvc(e) debido a que tienen un mayor número de enlaces (ver Apéndice A).

La Figura 3.24. muestra el comportamiento del módulo de Young en presencia de bivacancias angulares en el centro y en los extremos de la nanocinta (ver Figura 3.12(a)). Una vez más las diferencias en el valor del módulo de Young entre ambas configuraciones de vacancias se debe al número de enlaces perdidos, obteniéndose valores menores para las bivacancias en los extremos. En la Figura 3.24(a) se presenta el valor del módulo de Young en dirección ach para ambas configuraciones de bivacancias. Como se puede observar, a bajas temperaturas, el MY no cambia significativamente, por lo que el valor del módulo de Young no depende de la temperatura, sino únicamente del número de enlaces perdidos. Para la región de temperaturas entre 500-1000 K, tenemos que el MY de la nanocinta con bvac disminuye para 500 y 600 K, mientras que para 800 K aumenta su valor, el cual es muy próximo al valor obtenido para la nanocinta sin defectos, por lo que en este caso la interacción de los átomos, así como las fuerzas restauradoras favorecen la capacidad de carga de la nanocinta. No obstante, a 1000 K el MY vuelve a disminuir, sugiriendo que a esta temperatura el módulo de Young está definido principalmente por el aumento en la energía cinética de los átomos.

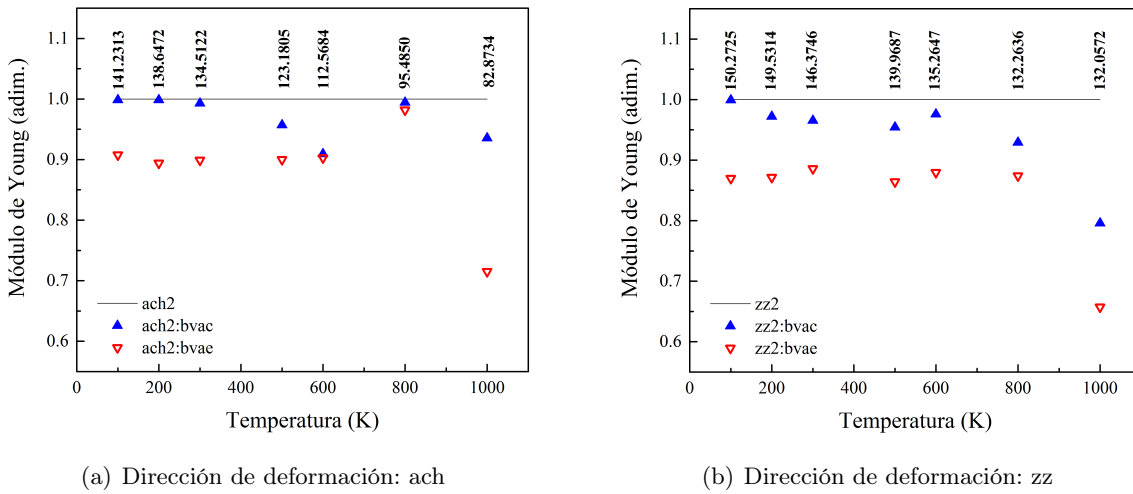


Figura 3.24: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con defectos de bivacancias angulares en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden al MY de la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

Por otro lado, se tiene que la nanocinta con bvae presenta el mismo comportamiento, con la particularidad de que a 600 y 800 K el valor del módulo de Young obtenido es muy cercano al valor obtenido para la nanocinta con bvac, por lo que para estas configuraciones de defectos el MY no depende del tipo de bivacancia, sino únicamente de la temperatura.

Por último, para la dirección zz tenemos que el MY (ver Figura 3.24(b)) presenta el mismo comportamiento observado en la nanocinta con bvpc(e), lo cual sugiere que el valor del módulo de Young no se ve influenciado de forma importante por el tipo de bivacancia que se encuentre en el centro o cerca de los bordes de la nanocinta.

3.3.3. Combinación de vacancias

Para el estudio del efecto de la temperatura en la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias se graficaron dos columnas de datos para cada temperatura. La primera columna corresponde al valor del módulo de Young obtenido de la simulación para las vacancias combinadas (círculos sólidos), mientras que la segunda columna presenta el valor promedio aritmético obtenido para las vacancias no combinadas (círculos semi-sólidos). Como hasta ahora lo hemos presentado, las gráficas de la izquierda corresponden a la dirección armchair y las de la derecha a la dirección zig-zag.

En primer lugar, analizaremos el efecto de la temperatura en las configuraciones que involucran una monovacancia en el centro combinada con cuatro bivacancias angulares

(paralelas) en los extremos de la nanocinta.

- Monovacancia + bivacancia angular o paralela: $mvc + bvae$

En la Figura 3.25 se muestra el valor del módulo de Young obtenido de la simulación para esta combinación de defectos (Figura 3.14(a)) en ambas direcciones de quiralidad. Como se puede observar el módulo de Young obtenido de la simulación (MY_s) disminuye aún más su valor, en comparación con los valores obtenidos para la nanocinta con una monovacancia en el centro (Seccs. 3.3.1), esto como consecuencia de un aumento en el número de enlaces perdidos debido a la presencia de las bivacancias angulares externas.

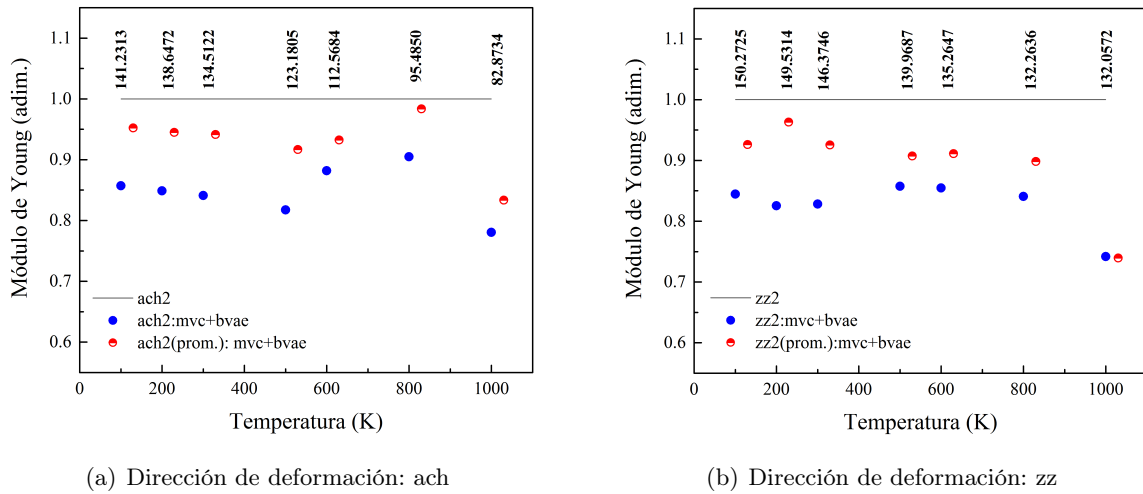


Figura 3.25: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

Los valores del módulo de Young obtenidos para la dirección ach se muestran en la Figura 3.25(a). Como se puede ver el MY_s se comporta de manera muy similar al MY obtenido para la nanocinta con una mvc (Figura 3.22(a)). Por consiguiente, la diferencia entre estas dos configuraciones de defectos se debe únicamente al número total de enlaces perdidos en la dirección de deformación en la nanocinta con vacancias combinadas (9 enlaces perdidos, ver Figura A.4(a)).

Para la dirección zz, tenemos que el valor del MY_s (Figura 3.25(b)) obtenido conserva el mismo comportamiento antes descrito para la dirección ach.

En general, para ambas direcciones de quiralidad el valor promedio del módulo de Young obtenido para las vacancias no combinadas es mayor al valor obtenido de la simulación para las vacancias combinadas; por lo que, al igual que en el caso de las nanocintas con vacancias combinadas a 300 K, el valor del módulo de Young no es un promedio simple de los valores obtenidos para las vacancias no combinadas, sino que depende del tipo y la posición de éstas, ver Secc. 3.2.2.3. Nótese que a 1000 K en la dirección de deformación zz , el MY_s y el módulo de Young promedio tienen valores muy similares, lo que sugiere que a esta temperatura la interacción de los átomos debida al movimiento térmico de éstos domina sobre el tipo de combinación de vacancias.

- Monovacancia + bivacancia paralela: $mvc + bvpe$

La representación esquemática para esta configuración de defectos se muestra en la Figura 3.15(a). Los valores del módulo de Young para la dirección ach se presentan en la Figura 3.26(a), en la cual se observa que el MY_s , en general, conserva el mismo comportamiento obtenido para la nanocinta con una monovacancia central. Sin embargo, para la nanocinta con combinación de defectos, a 600 K muestra un cambio en la tendencia observada. Mientras que en la nanocinta con una mvc el MY recupera ligeramente su capacidad de carga, debido a la interacción compleja que produce el movimiento térmico de los átomos (ver Secc. 3.2.2.1); para la nanocinta con combinación de vacancias, el MY_s disminuye su valor, por lo que a esta temperatura el número total de enlaces perdidos en la nanocinta juega un papel importante ya que disminuye las fuerzas restauradoras dando lugar a que la nanocinta soporte menos deformaciones.

Ahora, la Fig. 3.26(b) muestra el valor del módulo de Young obtenido para la dirección zz . En esta dirección se tiene que el MY_s sí conserva un comportamiento similar al obtenido para la nanocinta con mvc (Figura 3.22(b)). No obstante, se observa que en los rangos de temperatura de 200-300 K y 500-800 K los valores del MY_s son muy próximos entre sí, por lo tanto a estas temperaturas no predomina el tipo de combinación de vacancias presente en la nanocinta.

Para esta combinación de defectos, el valor promedio del módulo de Young, en ambas direcciones de quiralidad, sigue la misma tendencia observada para las nanocintas con vacancias combinadas a temperatura ambiente (Secc. 3.2.2.3).

A continuación, analizaremos las configuraciones que involucran una bivacancia angular (paralela) en el centro combinada con cuatro monovacancias o cuatro bivacancias angulares (paralelas) cerca de los bordes de la nanocinta.

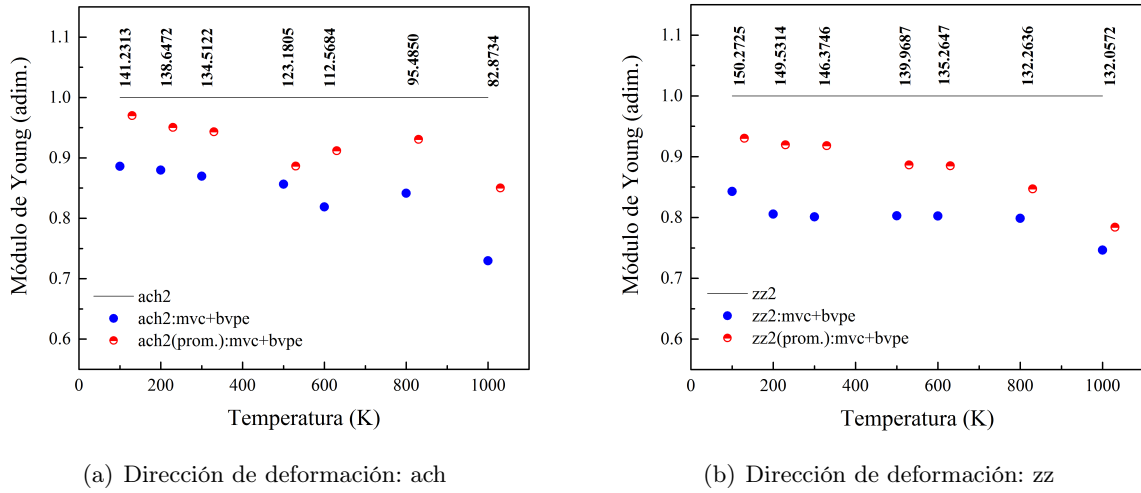


Figura 3.26: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

- Bivacancia angular + bivacancia paralela o monovacancia: bvac + bvpe y bvac + mve

Las Figuras 3.16(a) y 3.17(a) muestran la representación esquemática de estas combinaciones de vacancias. Por otro lado, los valores del módulo de Young obtenidos para estas configuraciones se encuentran en las Figuras 3.27 y 3.28. Para ambas direcciones de quiralidad, se observa que el MY_s es menor al valor obtenido para la nanocinta con una bivacancia angular en el centro (Figura 3.24). Como ya lo mencionamos, esto se debe al mayor número de enlaces perdidos en la dirección de deformación de la nanocinta con vacancias combinadas.

Los valores del módulo de Young obtenidos para la dirección ach se muestran en la Figura 3.27(a). Se observa que en el rango de temperaturas entre 100 y 500 K los valores del MY_s son muy cercanos, por lo que su valor es independiente del tipo de vacancias y por lo tanto estará definido únicamente por la temperatura. Mientras, que a 800 K el MY_s disminuye ligeramente, debido al aumento en la energía cinética de los átomos; a 600 y 1000 K el valor del módulo de Young aumenta, lo que en estos casos puede deberse a que el movimiento térmico de los átomos favorece las fuerzas restauradoras, dando como resultado un aumento en la capacidad de carga de la nanocinta.

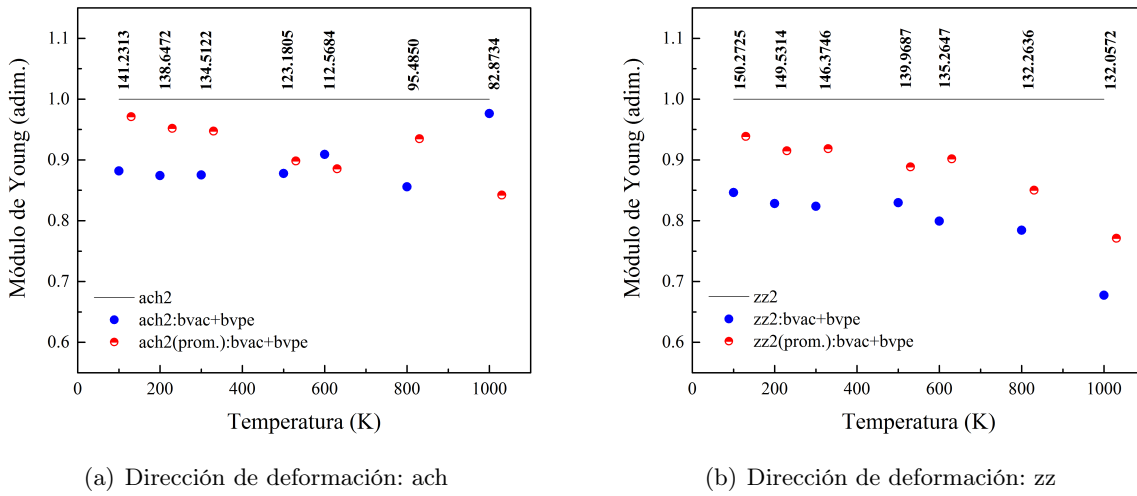


Figura 3.27: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

La Figura 3.27(b) muestra los valores del módulo de Young obtenidos para la dirección zz. Como se puede ver el MY_s disminuye sistemáticamente con el aumento de la temperatura, por lo que para esta dirección de deformación el MY_s depende significativamente de la temperatura.

Para la combinación bvac+mve, en la dirección ach, tenemos que el MY_s (Figura 3.28(a)) se comporta de manera similar a la nanocinta con combinación bvac+bvpe (Figura 3.27(a)); con excepción de a 800 K, temperatura a la cual el valor del módulo de Young aumenta debido, como ya lo mencionamos, al favorecimiento de las fuerzas restauradoras produciendo una mayor resistencia a la deformación de la nanocinta.

En la Figura 3.28(b) se observa el comportamiento del MY_s obtenido para la dirección zz. Se tiene que en el rango de temperaturas entre 100 y 500 K, los valores del módulo de Young son muy cercanos; por lo que al igual que en la dirección ach para la combinación bvac+bvpe (3.27(a)), el valor del módulo de Young no depende del tipo de vacancias.

Si bien el valor promedio del módulo de Young es, en general, mayor al obtenido para la nanocinta con vacancias combinadas en la dirección de deformación zz, es importante señalar, que para la combinación bvac+mve a 1000 K, el valor promedio del MY es

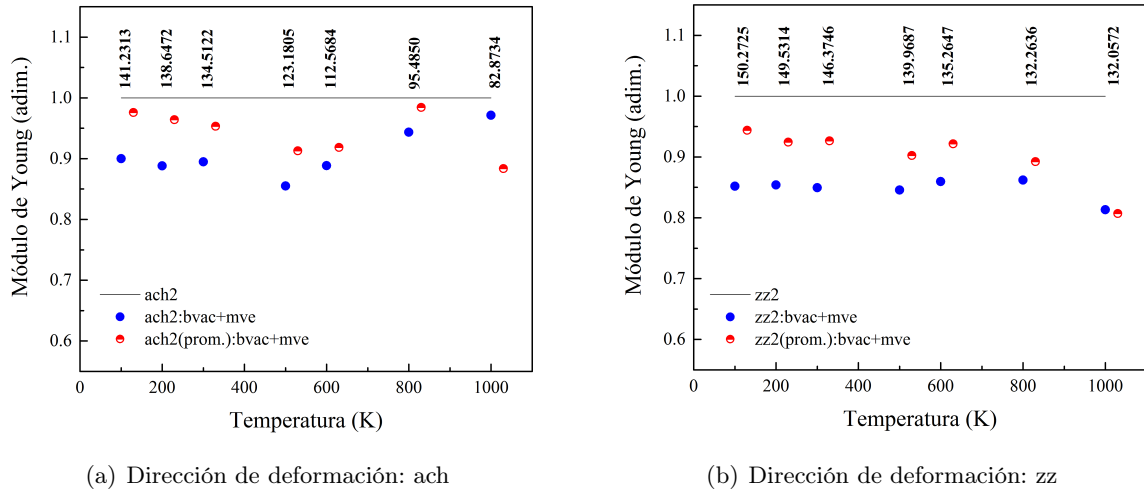


Figura 3.28: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

similar al valor obtenido para las vacancias combinadas; por lo que, igual que para la combinación $mvc + bvae$ (Figura 3.25(b)) en la misma dirección de quiralidad, la interacción de los átomos, debida al movimiento térmico de éstos, predomina sobre el tipo de vacancias en la nanocinta.

- Bivacancia paralela + bivacancia angular o monovacancia: $bvpc + bvae$ y $bvpc + mve$

Finalmente, las Figuras 3.29 y 3.30 muestran los valores del módulo de Young obtenidos para las combinaciones de vacancias $bvpc + bvae$ y $bvpc + mve$, respectivamente (ver Figuras 3.18(a) y 3.19(a) para la representación esquemática de éstas). Al igual que en los casos anteriores la diferencia entre los valores del módulo de Young obtenidos de la simulación son menores a los obtenidos para la nanocinta con una bivacancia paralela en el centro (Figura 3.23).

En el caso de la dirección ach, para la combinación $bvpc + bvae$, tenemos que el MY_s (Figura 3.29(a)) se comporta de manera similar a la combinación $bvac + mve$ (Figura 3.28(a)) pero con ligeras diferencias. Por un lado, para los rangos de temperaturas entre 100-200 K y 600-800 K, el valor del módulo de Young sigue la misma tendencia observada para la combinación de vacancias $bvac + mve$. Por el otro lado, a 300 K y

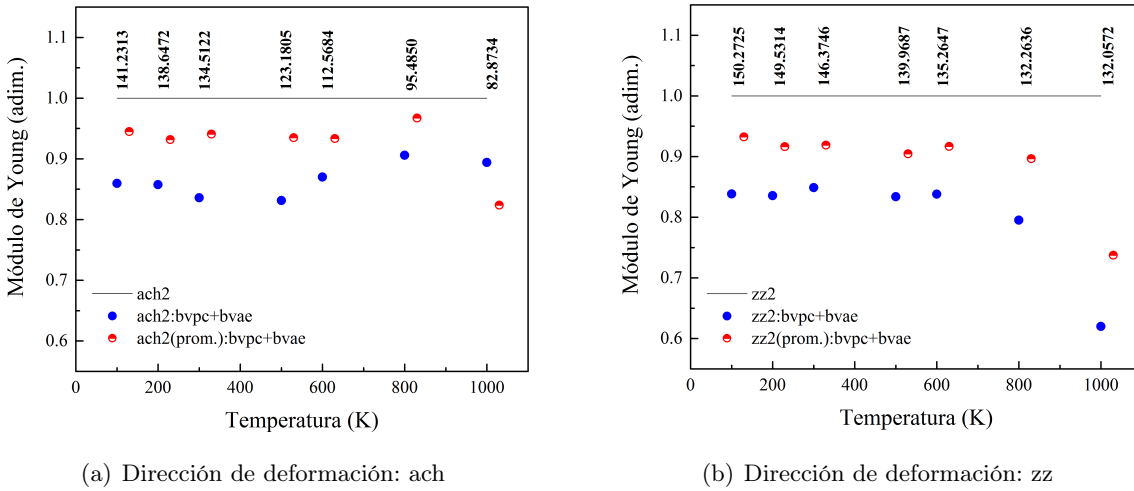


Figura 3.29: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(zz)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y zz *vs.* temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(zz)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(zz)2 prístina en GPa.

1000 K el valor del MY_s disminuye ligeramente, como consecuencia de un predominio en el movimiento térmico de los átomos que produce una ligera disminución para soportar las deformaciones en la nanocinta.

Ahora bien, para la dirección zz, tenemos que el MY_s sigue la misma tendencia observada para la combinación $bvac + mve$ (Fig, 3.28(b)), excepto a 300K, donde el valor del módulo de Young aumenta ligeramente, debido a un aumento en la fuerza restauradora de los átomos.

Para la combinación $bvpc + mve$, en la dirección ach, tenemos que el MY_s (Figura 3.30(a)) presenta en la región de temperaturas entre 500 y 1000 K el mismo comportamiento observado para la combinación $bvac + mve$, en la misma dirección de deformación (ver Figura 3.28(a)). Por otro lado, en la región entre 100-300 K el valor del módulo de Young disminuye de forma sistemática con la temperatura. Por lo tanto, en este rango de temperaturas el MY está definido principalmente por la energía cinética de los átomos.

Por último, el MY_s obtenido para esta combinación de vacancias en la dirección zz se muestra en la Figura 3.30(b). Como se puede ver el valor del módulo de Young presenta la misma tendencia observada en la misma quiralidad para la combinación $bvac + mve$

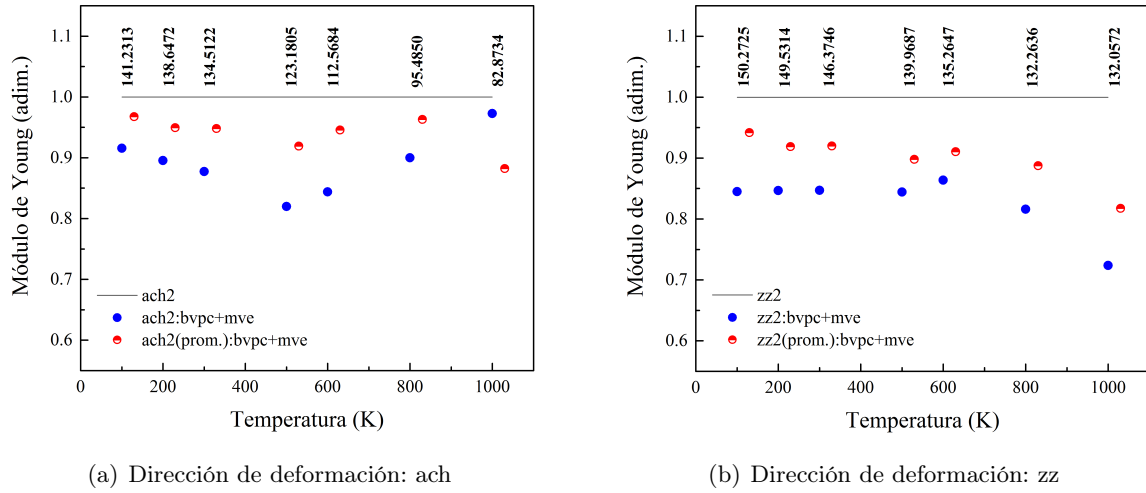


Figura 3.30: Módulo de Young normalizado de la NCS-ach(*zz*)2 con combinaciones de vacancias en las direcciones ach y *zz* vs. temperatura. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y en los extremos (e). Los círculos sólidos corresponden a los valores obtenidos de la simulación y los círculos semi-sólidos indican el promedio (prom.) de las vacancias no combinadas en la NCS-ach(*zz*)2. Los valores numéricos en la parte superior de cada gráfica corresponden a la NCS-ach(*zz*)2 prístina en GPa.

(ver Figura 3.28(b)).

En cuanto al valor promedio del MY tenemos, para ambas combinaciones de defectos, un comportamiento similar al presentado anteriormente, *i.e.*, su valor es mayor al obtenido en la simulación para las vacancias combinadas. Además, su valor depende del tipo y posición de las vacancias.

Del análisis anterior, podemos concluir que el MY en la dirección ach, disminuye con el incremento de la temperatura y que a altas temperaturas existen diferencias importantes entre la NSC prístina y la nanocinta con combinaciones que presentan una mvc. Por otro lado, para la dirección *zz*, el valor del módulo de Young disminuye con la temperatura observándose claras diferencias entre combinaciones de vacancias a altas temperaturas. Esto debido a que los enlaces en la dirección *zz* son más fuertes, por lo que el rearrreglo atómico debido al movimiento térmico de los átomos se dificulta en comparación con la dirección ach. Además, para estos casos la quiralidad juega un papel muy importante en el comportamiento del MY.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se realizaron simulaciones de dinámica molecular clásica para investigar las propiedades mecánicas de nanocintas de siliceno, empleando el programa de acceso libre *LAMMPS*⁹⁰.

El estudio de las propiedades mecánicas se llevó a cabo a través del módulo de Young, de nanocintas de siliceno con y sin vacancias, en función de la longitud, la quiralidad y la temperatura. Empleamos el potencial de interacción dependiente del ambiente (*Environment Dependent Interatomic Potential*, EDIP), el cual es un potencial desarrollado para silicio en sus fases cristalina, amorfa, y una fase teórica tipo grafito, así como defectos puntuales^{87,88}. Los resultados encontrados son los siguientes:

- Temperatura ambiente:

1. NCS-prístina: se tiene que el módulo de Young aumenta de forma no lineal, con el incremento en la longitud de la nanocinta, por lo que el módulo de Young presenta una dependencia del tamaño. Además, se observa que los valores del módulo de Young en la dirección zig-zag son mayores a los obtenidos para las nanocintas en la dirección armchair. La dependencia del módulo de Young con la quiralidad se debe al tipo de enlaces a la largo de la dirección de deformación, siendo los enlaces más fuertes aquellos que se encuentran en la dirección zig-zag.
2. NCS con vacancias: para estudiar el efecto de los defectos de vacancias en el valor del módulo de Young, se analizaron tres tipos de vacancias: una monovacancia y dos tipos de bovacancias, las cuales fueron nombradas paralela (dos átomos faltantes en la dirección armchair) y angular (dos átomos eliminados en la dirección zig-zag), en dos configuraciones distintas (en el centro y en los extremos). Además, se estudió la combinación de vacancias en el comportamiento del mismo.

Para todos los casos estudiados se encuentra que el módulo de Young, para un mismo número de vacancias, aumenta con la longitud de la nanocinta. Así, las nanocintas con defectos conservan la dependencia con el tamaño. Se observa que el módulo de Young de las nanocintas con una vacancia en el centro es mayor al valor obtenido para las nanocintas con vacancias en los extremos, para ambas direcciones de quiralidad. Esto se debe a que en la primera configuración se tienen menos enlaces perdidos, por lo tanto el valor del módulo de Young depende no solo de tamaño, sino también del tipo de vacancia y del número de enlaces perdidos en la dirección de deformación. Asimismo, a medida que la longitud de la nanocinta aumenta el valor del módulo de Young se aproxima al valor obtenido a la nanocinta prístina. En consecuencia, tenemos que los defectos de vacancias en las nanocintas de siliceno estudiadas, afectan en menor medida el valor del módulo de Young a medida que la longitud de la nanocinta se aproxima a 100 Å.

Se observó que las estructuras con monovacancias en los extremos de la nanocinta no coalescen para formar multovacancias; comportamiento que prevalece aún en presencia de dos monovacancias muy cercanas entre sí. La no coalescencia de vacancias es explicada a través del mecanismo de auto-sanación de vacancias (*Self-Healing Mechanisms of Vacancy-Defects*)⁹⁷.

3. Dependencia de la densidad de defectos: estudiamos el comportamiento del módulo de Young para dos nanocintas de longitud L y $2L$ con la misma densidad de defectos. Los resultados mostraron que al incrementarse la longitud de la nanocinta no solo la densidad de vacancias y la quiralidad son importantes, sino también que tanto el número de vacancias como la posición de éstas influyen en el valor del módulo de Young.
4. Se muestra que el módulo de Young para nanocintas con combinación de vacancias presenta un comportamiento complejo. Además, encontramos que los valores del módulo de Young obtenidos de la simulación para las nanocintas con combinaciones de vacancias no coinciden con el valor promedio del módulo de Young de las nanocintas con vacancias no combinadas, sin embargo se conserva la dependencia del módulo de Young con el tamaño. El comportamiento observado en el módulo de Young es consecuencia tanto de la quiralidad como del tipo de vacancia y del número de enlaces perdidos en la dirección de deformación.

- Efectos de temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura en el módulo de Young, se realizaron simulaciones de una nanocinta de longitud intermedia ($\sim 60 \text{ \AA}$), para un rango de temperaturas que varía entre 100 y 1000 K.

1. NSC-prístina: el valor del módulo de Young, en general, decrece de forma no lineal con el aumento de la temperatura.
2. NCS con defectos: se observa que, independientemente del tipo de vacancia, el módulo de Young también presenta un comportamiento no lineal. Sin embargo, este comportamiento no lineal es diferente al observado para la nanocinta sin defectos. Para la nanocinta con combinaciones de vacancias se observa que ciertas combinaciones presentan un comportamiento muy particular, el cual depende principalmente de la temperatura.

En términos generales, se tiene que el módulo de Young para nanocintas con combinación de vacancias presenta un comportamiento complejo, lo cual se debe no solo al número total de enlaces perdidos en la dirección de deformación, sino también al movimiento térmico de los átomos y al aumento o disminución correspondiente de las fuerzas restauradoras.

En resumen, nuestros resultados muestran que es posible ajustar el valor del módulo de Young de una nanocinta, de longitud y quiralidad dada, a través de la presencia de diferentes tipos de vacancias.

Los resultados de este trabajo corresponden a las propiedades mecánicas del siliceno libre. No obstante, es necesario resaltar que la presencia de un sustrato puede modificar el comportamiento mecánico de las nanocintas; por lo que los valores del módulo de Young obtenidos en ese trabajo deben considerarse como límites inferiores.

Si bien el potencial de interacción empleado en este estudio no fue obtenido para describir las interacciones de una monocapa de silicio, nuestros resultados serán un referencia útil para el estudio de este sistema, así mismo abren nuevas perspectivas para el estudio de materiales complejos construidos a partir de defectos.

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis surgen nuevas líneas de investigación que tienen como objetivo principal explicar en una forma más detallada el comportamiento del módulo de Young en presencia de defectos de vacancias. En este sentido, una continuación de este trabajo, se centra en determinar las propiedades mecánicas de nanocintas

de siliceno a través de cálculos de primeros principios. Igualmente, se realiza el estudio del módulo de Young de bicapas de siliceno con y sin defectos de vacancias siguiendo la metodología presentada en este trabajo.

Actualmente, como ya lo hemos mencionado, el siliceno es un material con un gran potencial para ser utilizado en una amplia gama de aplicaciones, entre las cuales se destaca su incursión en dispositivos electromecánicos, por lo que nuestros resultados pueden ser de gran ayuda para el diseño y funcionamiento de este tipo de dispositivos.

Apéndices

Apéndice A

Representación de enlaces perdidos

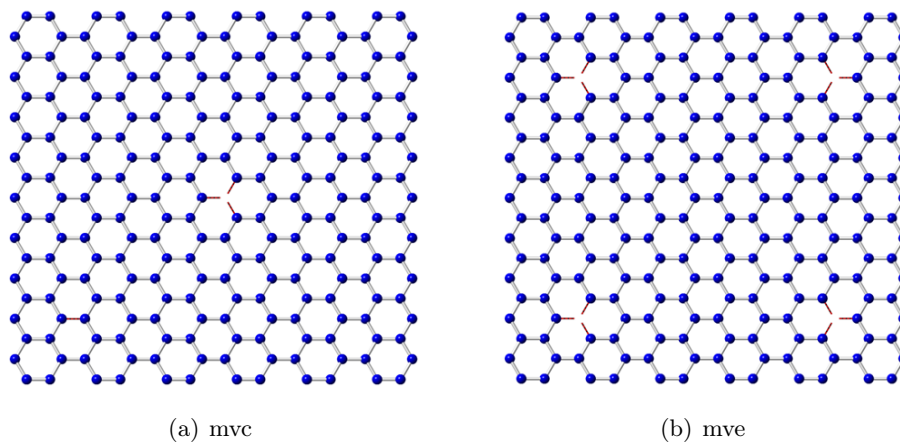


Figura A.1: Representación esquemática de los enlaces perdidos en las monovacancias (mv). Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.

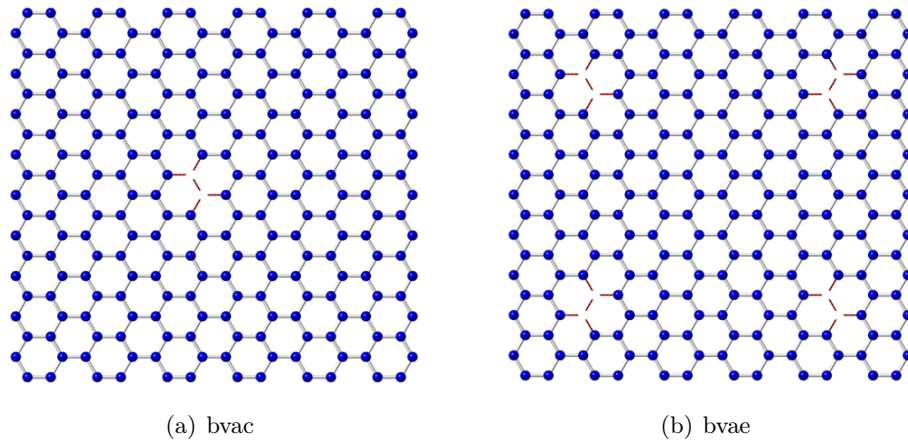


Figura A.2: Representación esquemática de los enlaces perdidos en las bivacancias angulares (bva). Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.

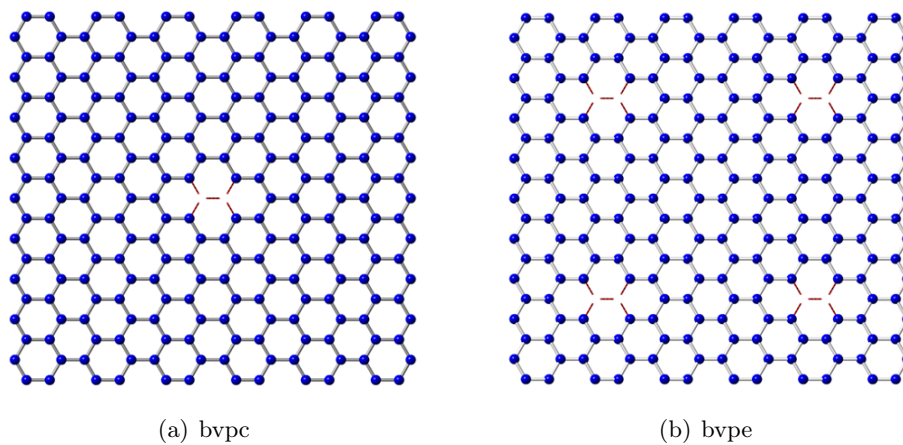


Figura A.3: Representación esquemática de los enlaces perdidos en las bivacancias paralelas (bvp). Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.

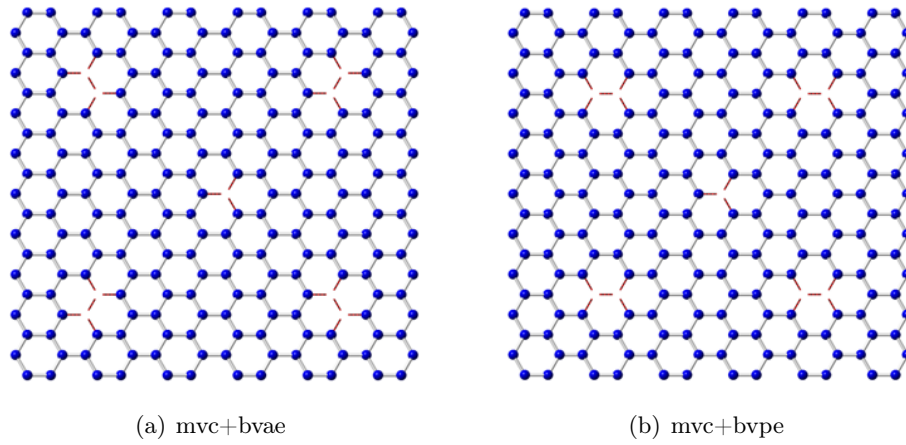


Figura A.4: Representación esquemática de los enlaces perdidos en las combinaciones de mono- y bi-vacancias; bv y mv, respectivamente. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.

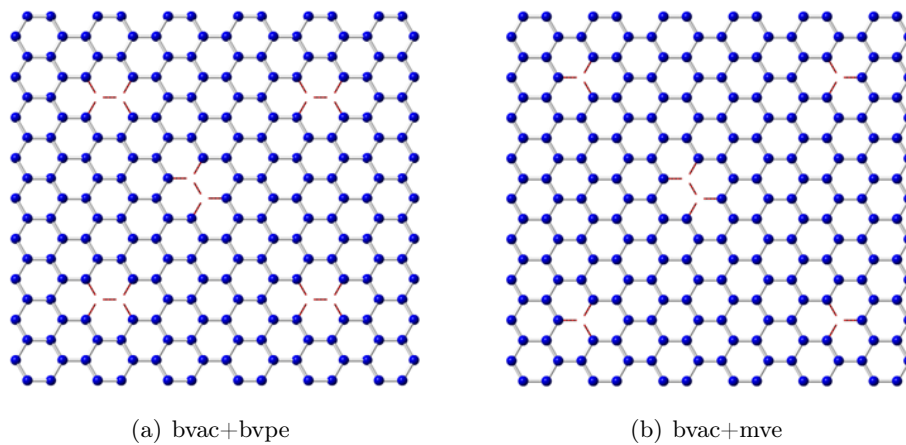


Figura A.5: Representación esquemática de los enlaces perdidos en las combinaciones de mono- y bi-vacancias; mv y bv, respectivamente. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.

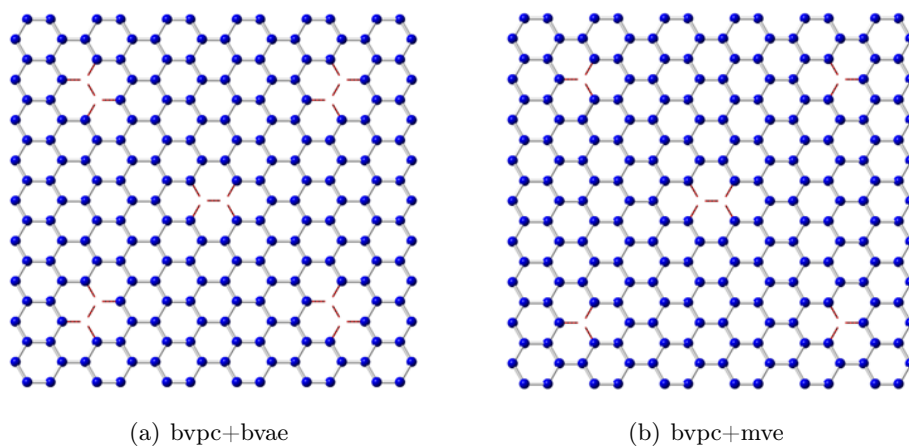


Figura A.6: Representación esquemática de los enlaces perdidos en las combinaciones de mono- y bi-vacancias; mv y bv, respectivamente. Los defectos corresponden a vacancias en el centro (c) y cerca de los bordes o extremos (e). Los enlaces perdidos se encuentran indicados en rojo.

Apéndice B

Distribución de esfuerzos

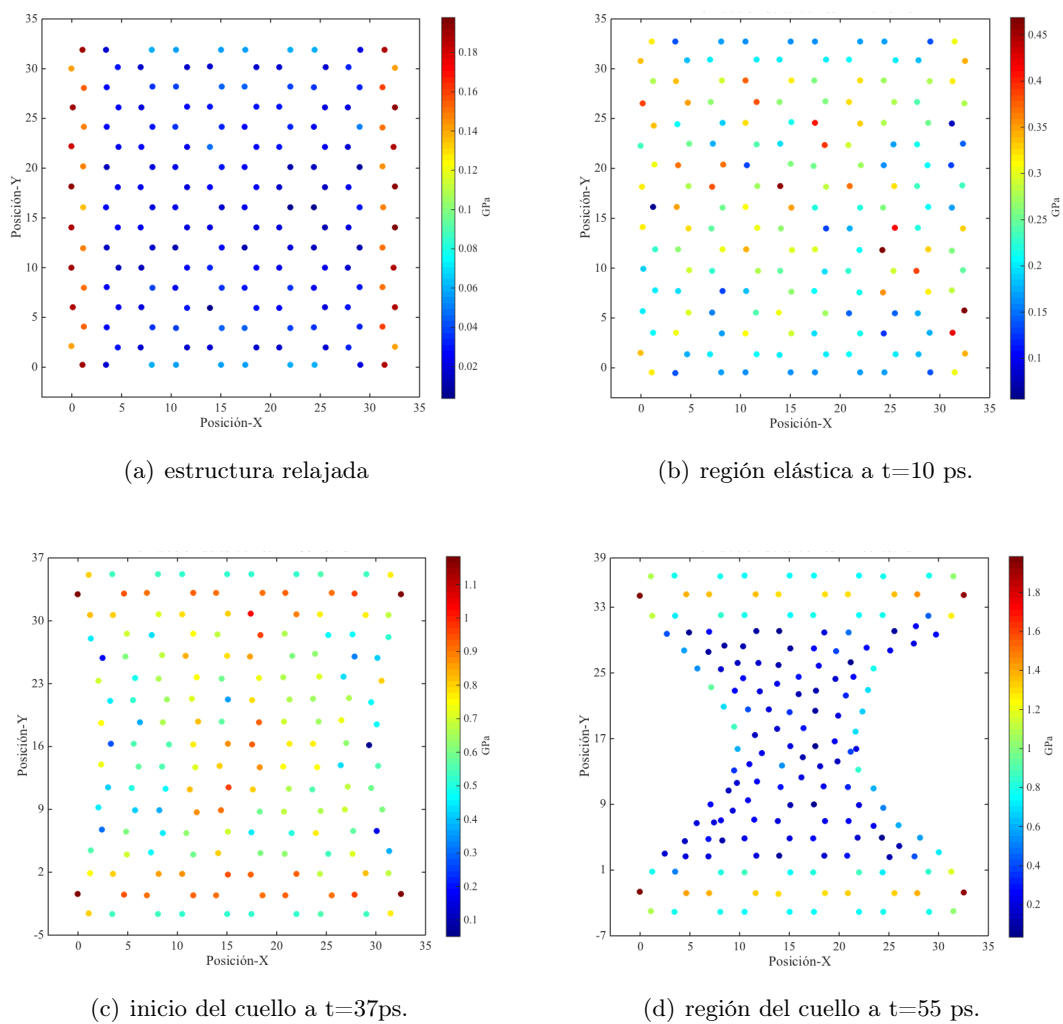
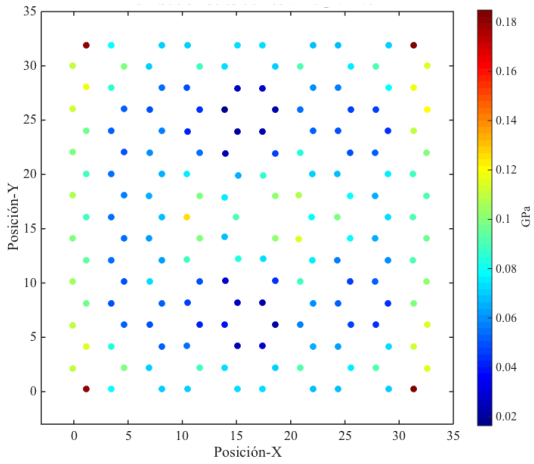


Figura B.1: Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 prístina a distintos pasos de tiempo (t).



(a) estructura relajada

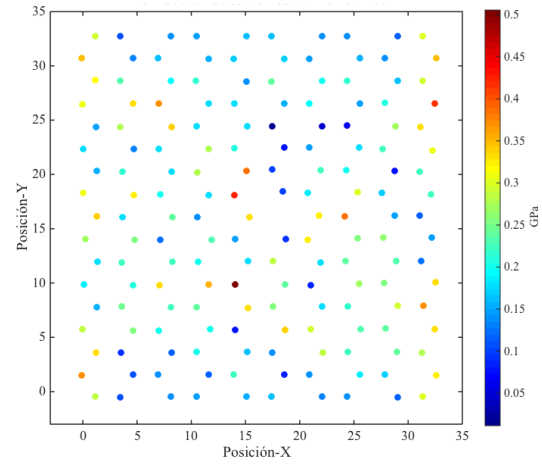
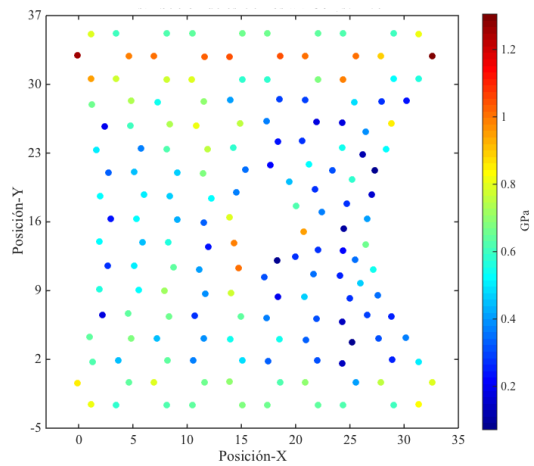
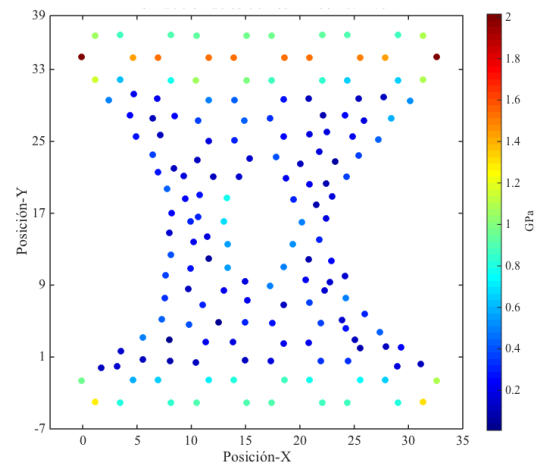
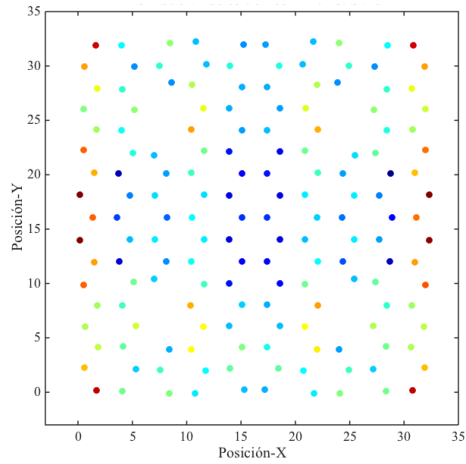
(b) región elástica a $t=10$ ps.(c) inicio del cuello a $t=37$ ps.(d) región del cuello a $t=55$ ps.

Figura B.2: Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 con una monovacancia en el centro (mvc) a distintos pasos de tiempo (t).



(a) estructura relajada

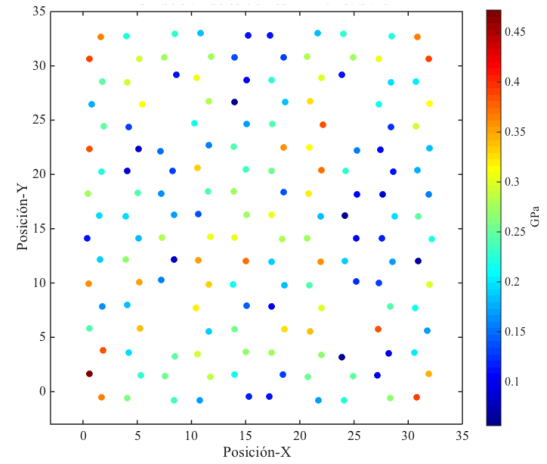
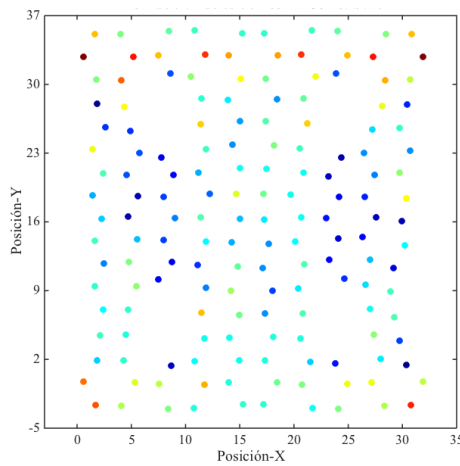
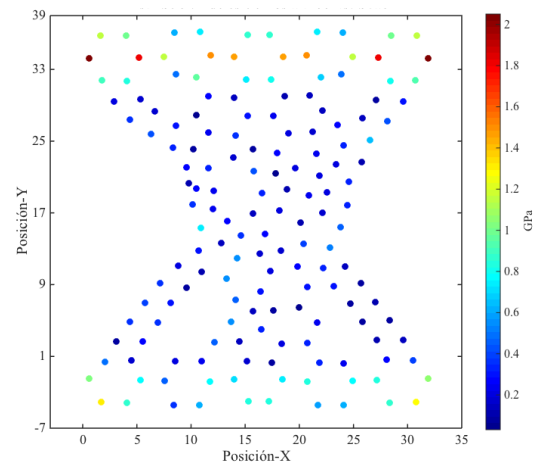
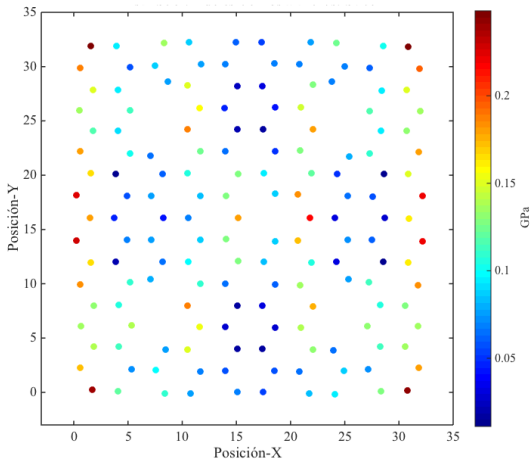
(b) región elástica a $t=10$ ps.(c) inicio del cuello a $t=37$ ps.(d) región del cuello a $t=55$ ps.

Figura B.3: Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 con bivacancias angulares cerca de los bordes de la nanocinta en el centro (bvae) a distintos pasos de tiempo (t).



(a) estructura relajada

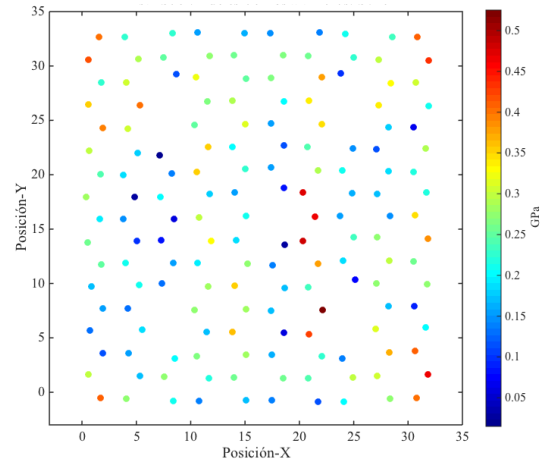
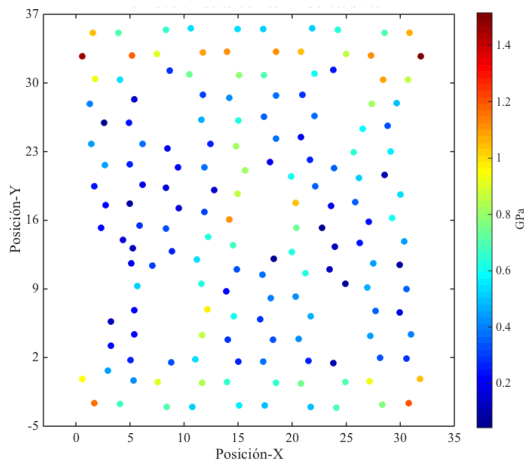
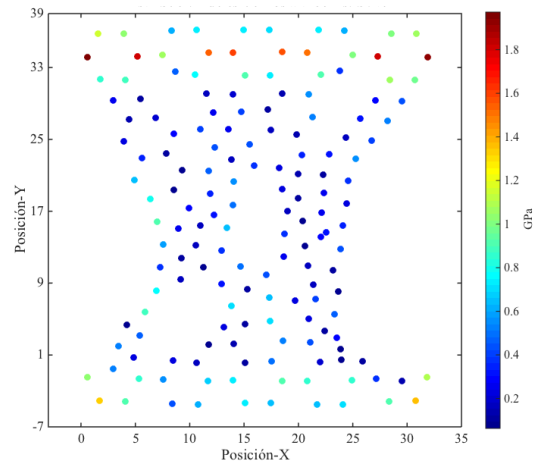
(b) región elástica a $t=10$ ps.(c) inicio del cuello a $t=37$ ps.(d) región del cuello a $t=55$ ps.

Figura B.4: Distribución de esfuerzos para la NCS-zz1 con la combinación de vacancias $mv+bae$ a distintos pasos de tiempo (t).

Bibliografía

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6** (3), 183 (2007) y referencias citadas en él.
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [4] G. G. Guzmán-Verri, and L. C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B* **76**, 075131 (2007).
- [5] A. Kara, C. Léandri, M. E. Dávila, P. de Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. Le Lay, *J. Supercond. Novel Magn.* **22**, 259 (2009).
- [6] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, and G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183102 (2010).
- [7] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L.C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou, *Surf. Sci. Rep.* **67**, 1 (2012).
- [8] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [9] N. D. Drummond, V. Zólyomi, and V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. B* **85**, 075423 (2012).
- [10] K. Takeda and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **50**, 14916 (1994).
- [11] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray and G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 261905 (2010).
- [12] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Noriaki Takagi, and M. Kawai. *Appl. Phys. Express*, **5** (4), 045802 (2012).

- [13] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
- [14] C. Léandri, G. Le Lay, B. Aufray, C. Girardeaux, J. Avila, M. E. Davila, M. C. Asensio, C. Ottaviani and A. Cricenti, *Surf. Sci.* **574**, L9 (2005).
- [15] M. Sharon, M. Sharon, A. Tiwari, H. Shinohara, *Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications*, Advanced materials series (Scrivener Publishing), U. S. A., 2015.
- [16] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [17] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Chem.* **316**, 119 (1962).
- [18] M. Topsakal, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **81**, 024107 (2010).
- [19] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10451 (2005).
- [20] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson and P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **10**, 3209 (2010).
- [21] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger and S. Ciraci, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 155453 (2009).
- [22] P. Miró, M. Audiffred and T. Heine, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6537 (2014).
- [23] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh and H. Zhang, *Nat. Chem.* **5**, 263 (2013).
- [24] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012).
- [25] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl and J. E. Goldberger, *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).
- [26] J. C. Garcia, D. B. de Lima, L. V. C. Assali and J. F. Justo, *J. Phys. Chem. C* **115**, 13242 (2011).

- [27] S. Lebégue and O. Eriksson, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **79**, 115409 (2009).
- [28] C.-C. Liu, W. Feng and Y. Yao, Phys. Rev. Lett. **107**, 076802 (2011).
- [29] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio and G. L. Lay, New J. Phys. **16**, 095002 (2014).
- [30] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram and M. Bhaskaran, Small **11**, 640 (2015).
- [31] X. Lin and J. Ni, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **86**, 075440 (2012).
- [32] M. Houssa, A. Dimoulas and A. Molle, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 253002 (2015).
- [33] D. Jose and A. Datta, Acc. Chem. Res. **47**, 593 (2014).
- [34] Y. Xu, B. Yan, H.-J. Zhang, J. Wang, G. Xu, P. Tang, W. Duan and S.-C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **111**, 136804 (2013).
- [35] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek and P. D. Ye, ACS Nano **8**, 4033 (2014).
- [36] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen and Y. Zhang, Nat. Nanotechnol. **9**, 372 (2014).
- [37] F. Xia, H. Wang and Y. Jia, Nat. Commun. **5**, 5458 (2014).
- [38] Z. A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, J. Li and L.-S. Wang, Nat. Commun. **5**, 4113 (2014).
- [39] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li and L.-S. Wang, Nat. Chem. **6**, 727 (2014).
- [40] J. Dai and X. C. Zeng, Angew. Chem., Int. Ed. **54**, 7572 (2015).
- [41] S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen and H. Zeng, Angew. Chem., Int. Ed. **54**, 3112 (2015).
- [42] [Online] M. Spasenovic, *et al.* *Graphene Tracker*, May. 30, 2016. <http://www.Graphenetracker.com>.

- [43] D. Jose and A. Datta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7304 (2011). J. Setiadi, M. D. Arnold, and M. J. Ford, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 10690 (2013). G. A. Tritsarlis, E. Kaxiras, S. Meng, and E. Wang, *Nano Lett.* **13**, 2258 (2013). S. M. Seyed-Talebi, I. Kazeminezhada and J. Beheshtian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29689 (2015). Y. Hwang and K.-H. Yun and Y.-C. Chung, *J. Power Sources* **275**, 32 (2015).
- [44] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle and D. Akinwande, *Nat. Nano.* **10** (3), 227 (2015).
- [45] B. K. Teo and X. H. Sun, *Chem. Rev.* **107**, 1454 (2007).
- [46] R. Q. Zhang, S.T. Lee, Chi-Kin Law, Wai-Kee Li, and Boon K. Teo, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 251 (2002).
- [47] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West and J. Michl, *Organometallics* **3**, 793 (1984).
- [48] P. Castrucci, M. Scarselli, M. De Crescenzi, M. Diociaiuti, P. S. Chaudhari, C. Balasubramanian, T. M. Bhave, and S. V. Bhoraskar, *Thin Solid Films* **508**, 226 (2006).
- [49] Y. Yamada-Takamura and R. Friedlein, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 064404 (2014).
- [50] E. Durgun, S. Tongay, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **72**, 075420 (2005).
- [51] C. Léandri, H. Saifi, O. Guillermet and B. Aufray, *Appl. Surf. Sci.* **177**, 303 (2001).
- [52] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223109 (2010).
- [53] H. Liu, J. Gao and J. Zhao, *J. Phys. Conf. Ser.* **491**, 012007 (2014).
- [54] H. Oughaddou, H. Enriquez, M. R. Tchalala, H. Yildirim, A. J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M. Ait Ali, A. Kara, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 46 (2015).
- [55] H. Enriquez, A. Mayne, A. Kara, S. Vizzini, S. Roth, B. Lalmi, A. P. Seitsonen, B. Aufray, T. Greber, R. Belkhou, G. Dujardin and H. Oughaddou, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 021605 (2012).
- [56] M. R. Tchalala, H. Enriquez, A. J. Mayne, A. Kara, S. Roth, M. G. Silly, A. Bendounan, F. Sirotti, T. Greber, B. Aufray, G. Dujardin, M. Ait Ali and H. Oughaddou, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 083107 (2013).

- [57] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, H.-J. Gao, *Nano Lett.* **13**, 685 (2013).
- [58] M. Švec, P. Hapala, M. Ondráček, P. Merino, M. Blanco-Rey, P. Mutombo, M. Vondráček, Y. Polyak, V. Cháb, J. A. Martín Gago, and P. Jelínek, *Phys. Rev. B* **89**, 201412 (2014).
- [59] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [60] C. Ben Azzouz, A. Akremi, M. Derivaz, J.-L. Bischoff, M. Zanouni, D. Dentel, *J. Phys: Conf. Ser.* **491**, 012009 (2014).
- [61] A. Acun, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet, and R. van Gastel, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 263119 (2013).
- [62] P. De Padova, C. Ottaviani, C. Quaresima, B. Olivieri, P. Imperatori, E. Salomon, T. Angot, L. Quagliano, C. Romano, A. Vona, M. Muniz-Miranda, A. Generosi, B. Paci and G. Le Lay, *2D Mater.* **1**, 021003 (2014).
- [63] E. Scalise, M. Houssa, E. Cinquanta, C. Grazianetti, B. van den Broek, G. Pourtois, A. Stesmans, M. Fanciulli and A. Molle, *2D Mater.* **1**, 011010 (2014).
- [64] D. Chiappe, E. Scalise, E. Cinquanta, C. Grazianetti, B. van den Broek, M. Fanciulli, M. Houssa and A. Molle, *Adv. Mater.* **26**, 2096 (2014).
- [65] R. Qin, W. Zhu, Y. Zhang and X. Deng, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 521 (2014).
- [66] H. Zhao, *Phys. Lett. A* **376**, 3546 (2012).
- [67] R. Qin, C.-H. Wang, W. Zhu and Y. Zhang, *AIP Advances* **2**, 022159 (2012).
- [68] D.-M. Tang, C.-L. Ren, M.-S Wang, X. Wei, N. Kawamoto, C. Liu, Y. Bando, M. Mitome, N. Fukata and D. Golberg, *Nano. Lett.* **12** (4), 1898 (2012).
- [69] Y. Jing, Y. Sun, H. Niu and Jun Shen, *Phys. Status Solidi B* **250**, 1505 (2013).
- [70] R. E. Roman and S. W. Cranford, *Comp. Mater. Sci.* **82**, 50 (2014).
- [71] J.A. Zimmerman, E.B. Webb III, J.J. Hoyt, R.E. Jones, P.A. Klein and D.J. Bammann, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **12**, S319 (2004).
- [72] C. Lee, X Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).

- [73] R. Ansari, S. Rouhi and S. Ajori, *Superlattices Microstruct.* **65**, 64-70 (2014).
- [74] P. Xu, Z. Yu, C. Yang, P. Lu, Y. Liu, H. Yea and T. Gao, *Superlattices Microstruct.* **75**, 647 (2014).
- [75] Q.-X. Pei, Z.-D. Sha, Y.-Y. Zhang and Y.-W. Zhang, *J. Appl. Phys.* **115**, 023519 (2014) y referencias citadas en él.
- [76] Q. Peng, X. Wen and S. De, *RSC Adv.* **3**, 13772 (2013).
- [77] L. Liu, M. Qing, Y. Wang, S. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 599 (2015). Y referencias en él.
- [78] S.-M. Lee, J.-H. Kim, and J.-H. Ahn, *Mater. Today* **18** (6), 336 (2015).
- [79] J.C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M.D. Rossell, M.F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **8** 3582 (2008). Y referencias en él.
- [80] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M.I. Katsnelson, F. Pérez-Murano and J. Gómez-Herrero, *Nat. Phys.* **11**, 26 (2015).
- [81] M.-Q. Le and D.-T. Nguyen, *Appl. Phys. A* **118**, 1437 (2015).
- [82] M. P. Allen, *Introduction to Molecular Dynamics Simulation* published in *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, Lecture Notes, Norbert Attig, Kurt Binder, Helmut Grubmüller, Kurt Kremer (Eds.), NIC Series, vol. 23, pp. 1-28, Jülich, Germany: John von Neumann Institute for Computing, 2004. May. 17, 2011.
- [83] F. H. Stillinger, and T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [84] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986). J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988). J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [85] H. Balamane, T. Halicioglu and W. A. Tiller, *Phys. Rev B* **46**, 2250 (1992).
- [86] D. W. Brenner et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 783 (2002).
- [87] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, and J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **56**, 8542 (1997).
- [88] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip, *Phys. Rev. B* **58**, 2539 (1998).

- [89] [Online] OpenStax, Chemistry. *OpenStax CNX*, Jun. 20, 2016. <http://cnx.org/contents/85abf193-2bd2-4908-8563-90b8a7ac8df609.311>.
- [90] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [91] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, U. S. A., 2002.
- [92] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [93] W. G., Hoover, *Phys. Rev. A* **31** (3), 1695 (1985).
- [94] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, New York, 1995.
- [95] H. Zhao, K. Min and N. R. Aluru, *Nano Lett.* **9**, 3012 (2009).
- [96] M. A. N. Dewapriya, A. S. Phani and R. K. N. D. Rajapakse, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21**, 065017 (2013).
- [97] V. O. Özçelik, H. H. Gurel, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **88**, 045440 (2013).
- [98] H. Zhao and N. R. Aluru, *J. Appl. Phys.* **108**, 064321 (2010).