



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

CONDUCTIVIDAD BALÍSTICA EN GRAFENO

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ROXANA MITZAYÉ DEL CASTILLO VÁZQUEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. LUIS ENRIQUE SANORES CUEVAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM
DR. CHUMIN WANG CHEN
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA D.F., ENERO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*“I wanted to feel the blood running back into my veins,
even at the cost of annihilation.
I wanted to shake the stone and light out of my system.
I wanted the dark fecundity of nature,
the deep well of the womb, silence,
or else the lapping of the black waters of death.
I wanted to be that night which the remorseless eye illuminated,
a night diapered with stars and trailing comets.
To be of night so frighteningly silent,
so utterly incomprehensible and eloquent at the same time.
Never more to speak or to listen or to think.”*
Henry Miller. Tropic of Capricorn

Dedicatoria

*Dedicado a mis padres:
“Del mismo modo que tesoros se descubren de la tierra,
la virtud se aparece de las buenas acciones
y la sabiduría aparece de una mente pura y pacífica.
Para caminar con seguridad a través del laberinto de la vida humana,
uno necesita la luz de la sabiduría y la guía de la virtud”.*

Buda

Titi, mi virtud. Luis Felipe, mi sabiduría

Agradecimiento

Agradezco a la UNAM por tantos años de resguardo, aprendizaje y enseñanza. “Por mi raza hablará el espíritu”... ¡Siempre!

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el patrocinio para la realización de esta tesis (No. de CVU 232624, no. de becario 210404 y exp. ayte. 11501). También quiero agradecer a supercómputo en la UNAM por los recursos de supercómputo prestados en la supercomputadora Miztli.

Agradezco infinitamente al Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas por ser una excelente guía en esta tesis y su apoyo incondicional “Education is not the filling of a pail, but the lighting of a fire”, al Dr. Francisco Miguel Castro Martínez y al Dr. Chumin Wang Chen por aceptar ayudarme en la realización de esta tesis.

Mis sinceros agradecimientos a la Dra. Estrella Ramos, sin ella hubiera sido imposible la culminación de este proyecto. No sólo tiene mi agradecimiento, también mi admiración y amistad.

Patricia Goldstein: ¡Gracias por ser mi modelo a seguir!

Carmela: ¡Gracias por ser la mejor consejera y maestra!

¡Gracias hermanos! Marina Janette y Luis Felipe son mi gran apoyo. Sin ustedes soy nada.

¡Gracias Mamá Mina, por los cuentos antes de dormir y el amor incondicional!

Lalo: ¡Güero precioso, gracias por el apoyo y el cariño!

A mi familia: Yoje, Damara, Vane, Naye, Pepé, Lucy, Ivania, Edgar, Rodrigo, Tía Lucila, Tía Imelda, Nina Lety, Tony, Mely, Mario, Abo, Mariana, Moy, Luziana, Fidel y tío Fidel. ¡Gracias por probar que la familia siempre es lo más importante!

A mis amigos: Emiliano, Cheldy Q, Tatiana, Pablo, Rosita, Cheldy M, Enrique, Sra. Lupita, Fili, Alan, Daniel, Denise, a los del cubo, Rodrigo, Odile, Yuri, Tania, Sergio, César, Samantha

*Pedro: ¡Gracias por ser sangre de mi alma!
"To see a World in a Grain of Sand
And a Heaven in a Wild Flower,
Hold Infinity in the palm of your hand
And Eternity in an hour."*

Índice general

Dedicatoria	III
Agradecimientos	VI
Índice general	VII
Resumen	XII
Abstract	XIII
1. Introducción	1
1.1. Dopaje en grafeno	5
2. Objetivos	7
3. Antecedentes de Conductividad	9
3.1. Landauer-Büttiker	9
3.1.1. Caso: Canal Simple	10
3.1.2. Caso: Múltiples Canales	13
3.2. Conductividad Mínima del Grafeno	16

3.3. Transporte en guías de ondas cuánticas	18
3.3.1. Potencial tipo Delta de Dirac.	20
3.4. Ondas congeladas “Frozen Ripples Approach” (FRA)	21
3.4.1. Dispersión de fermiones de Dirac por defectos microscópicos con un potencial de simetría radial.	21
3.4.2. Dispersión por un potencial genérico aleatorio: comprobación cruzada con teoría de perturbación	23
3.4.3. Dispersión por ondas (Scattering by Ripples)	24
3.5. Dispersión por Impurezas Cargadas “Charged Impurities Scattering Approach” (CISA)	25
3.5.1. Modelos de impurezas en grafeno	25
3.5.2. La naturaleza de estados de impurezas a mitad de la brecha “midgap states”	28
3.5.3. Dispersión electrónica por impurezas cargadas	31
3.6. Dispersión por Impurezas Resonantes “Resonant Scattering Approach (RSA)	33
4. Metodología	37
5. Adsorción <i>Grafeno</i> – M_n	41
5.1. Propiedades de mínima energía, sitios y energías de adsorción	41
5.2. Estructura Electrónica	48
5.3. Conductividad	56
6. Conductancia Cuántica de <i>Grafeno</i> – M_n	67
7. Conclusiones	75
A. Grafeno como una guía de onda bidimensional.	79
A.1. Guía de onda con Rugosidades Interiores tipo Función Escalón.	79
A.1.1. Modos para una Guía de Onda Impar.	81
A.2. Solución a una guía de onda con imperfecciones en las paredes.	81
A.2.1. Evaluación de las amplitudes transmitidas.	85

A.3. Desviaciones en pared tipo escalón	88
A.4. Imperfecciones en paredes.	92
A.4.1. Evaluación de las amplitudes de los modos de transmisión.	94
Referencias	111

Entre el descubrimiento revolucionario del grafeno, en 2004, hasta el premio nobel de física en 2010, sólo pasaron 6 años y en este tiempo el grafeno llegó a ser el pináculo de la investigación científica enfocada en materiales, abriendo un nuevo campo de estudio enfocado en materiales bidimensionales. Una de las propiedades más impresionantes del grafeno es la conductividad balística, haciéndolo sumamente prometedor para los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. También lo hace una alternativa al óxido de indio (ITO) para electrodos transparentes [1], pantallas táctiles [2, 3], sensores [4], y celdas solares [5], entre otras muchas cosas. Uno de los principales requisitos para desarrollar dispositivos electrónicos basados en grafeno será lograr un control fiable del tipo y densidad de carga que tendrán los portadores, lo cual puede ser logrado mediante la adsorción de cúmulos metálicos en grafeno.

En esta tesis, se estudia los efectos que produce la adsorción de cúmulos metálicos sobre la conductividad balística del grafeno. Los sitios de adsorción son manejados como centros dispersores, el tamaño y el potencial de dispersión son obtenidos mediante cálculos de estructura electrónica y 4 aproximaciones; Landauer-Büttiker (L-B); Ondas congeladas “Frozen Ripples Approach” (FRA); dispersión por impurezas cargadas “Charged Impurities Scattering Approach” (CISA); y dispersión resonante “Resonant Scattering Approach” (RSA). Los sistemas estudiados consisten en átomos, dímeros, trímeros y tetrámeros de plata, oro, platino y paladio sobre una superficie de grafeno (*grafeno* – M_n ; $M = Ag, Au, Pt, Pd$; $n = 1, 2, 3, 4$).

El capítulo 1 consiste en una breve introducción, en donde se habla de los antecedentes del grafeno. En el capítulo 2 están los objetivos de esta tesis. El capítulo 3 menciona los antecedentes de conductividad, así como un breve desarrollo de las 4 aproximaciones utilizadas para el cálculo de conductividad. En el capítulo 5, se abarcan los principales resultados de esta tesis. Estos resultados fueron clasificados en tres secciones; propiedades de mínima energía, sitios y energía de adsorción; estructura electrónica; y conductividad. El capítulo 6 consiste en cálculos directos de la conductancia y bandas complejas. El capítulo 7 son las conclusiones de esta tesis.

De las energías de adsorción se observa que los sistemas grafeno- Ag_n y grafeno- Au_n están en el rango de fisorción, mientras los sistemas grafeno- Pt_n y grafeno- Pd_n están en el rango de quimisorción. En el rango de fisorción, la red preserva la bidimensionalidad natural de las hojas de grafeno

y la conductividad sigue estando en el régimen balístico.

Las densidades de estados DOS y el análisis de transferencia de carga muestran que la carga se transfiere, en sistemas de grafeno- Ag_n y grafeno- Pt_n , desde los cúmulos metálicos hacia las hojas de grafeno (dopaje tipo-p). Para los sistemas grafeno- Au_n y grafeno- Pd_n , la carga fluye desde las hojas de grafeno hacia los cúmulos metálicos (dopaje tipo-n).

La presencia de pequeños cúmulos metálicos en las hojas de grafeno deforman la red del grafeno, induciendo una disminución en la conductividad. La tendencia de la conductividad muestra que al aumentar la energía de adsorción, la red se distorsiona y rompe la bidimensionalidad natural del grafeno, aumentando el tamaño de los centros dispersores. Al incrementar el tamaño de los centros dispersores, el camino libre medio l decrece notoriamente y la conductividad electrónica abandona por completo el régimen balístico.

Abstract

When metallic clusters are adsorbed by pristine graphene, the conductivity of the system is modified. In this paper the adsorption of silver, gold, platinum and palladium cluster with n atoms ($n=1, 2, 3$ and 4) and their effect on conductivity are studied. Ground state properties and electronic structure calculations at DFT level are undertaken for each system. Conductivity is calculated taking three different approaches; frozen ripples, charged impurities and resonant scattering. Adsorption sites are the scattering centres of our systems. For conductivity calculations, size and scattering potential are obtained from our calculations. Systems Pt and Pd are in the chemisorption range and the network distortion is such that conductivity diminishes so that it is no longer in the ballistic regimen. Systems Ag and Au are in the physisorption range, the network preserves the natural two dimensionality of the graphene sheet and conductivity is still in the ballistic regimen.

Ab-initio studies revealed that the adsorption of metallic clusters on periodic graphene surfaces strongly affects the electronic conductivity [6]. In this work, the ballistic conductance is estimated in graphene 4×4 supercells with one metallic atom (*Ag*, *Au*, *Pt*, and *Pd*) and one tetramer (*Ag₄*, *Au₄*, *Pt₄*, and *Pd₄*). It is been used electronic structure calculations with the Landauer-Buttiker approach to estimate the ballistic conductance. For one metallic atom, the currents present the V-behaviours characteristic of graphene. Meanwhile, for tetramers the V-behaviour is been completely lost. The *graphene*–*Ag* system can be described with the consideration of electrons as Dirac fermions. Likewise, the *graphene* – *Pd* loses completely the ballistic behaviour and it can be describe with the Boltzmann approach (RSA).

Los alótopos del carbono han captado la atención de la comunidad científica por años, tanto en la investigación básica como por sus aplicaciones. Las formas cristalográficas tridimensionales del carbono (grafito y diamante) han sido bien conocidas desde tiempos antiguos. Sin embargo, fue hasta mediados de los años ochenta, con el descubrimiento de la forma alotrópica cero-dimensional (fulereno) [7], que los científicos fijaron su atención en la existencia y aplicaciones de otras formas alotrópicas; nanotubos de carbono (1-d) [8] y grafeno (2-d) [9].

Irónicamente, el grafeno fue la última forma alotrópica sintetizada y la primera en ser estudiada teóricamente. El grafeno consiste en una o dos hojas mono atómicas planas de carbonos hibridados tipo sp^2 , los átomos de carbono se colocan estrechamente en una red bidimensional tipo panal de abejas, que básicamente es el bloque con los que se construyen otros alótopos del carbono con distintas dimensionalidades (fulereno, nanotubo, grafito). Si se envuelve se hace fullereno 0-d, si se enrolla se forma nanotubos 1-d, o si se apila se convierte en grafito 3-d (ver figura 1.1), las bi-capas de grafeno poseen propiedades muy similares al grafeno con una sola capa y es claramente diferente al grafeno de multicapas. El grafeno fue sintetizado por primera vez, en 2004, por Novoselov y Geim usando una técnica llamada escisión micromecánica (micromechanical cleavage) [10].

El grafeno teórico (o uni-capas de grafito) ha sido estudiado en los últimos 60 años: Los primeros estudios teóricos de grafeno fueron emprendidos por Wallace en 1947 [12]. Wallace consideró al grafeno como una simplificación natural del grafito, ignorando las interacciones tipo van-der-Waals entre capas. Sin embargo, el grafeno se suponía inexistente en su estado libre, siendo descrito como un material puramente académico [13]. Se creía inestable con respecto al bulto, al plegamiento o a la formación de nanotubos de carbono, sin considerar que las primeras observaciones TEM fueron reportadas por Rüss y Vogt en 1948 [14]. Esto se debía a que Landau y Pierls demostraron que cristales bidimensionales e inestables termodinámicamente no pueden existir [15]. De su teoría se sigue que una contribución de fluctuaciones térmicas en redes cristalinas de baja dimensionalidad debe producir un desplazamiento de átomos que sean comparables con la distancia interatómica a cualquier temperatura finita. Estudios posteriores confirman esta idea pero imponen ciertas condiciones sobre el tipo de potencial interatómico [16]. Por lo tanto, capas independientes mono-atómicas, como el grafeno, que se creían existente sólo como parte de una estructura tridimensional de bulto, usualmente crecen epitaxialmente arriba de monocristales y se combinan con la red cristalina (ver el review de Evans et. al [17]). Estas películas muestran propiedades electrónicas curiosas debido al confinamiento

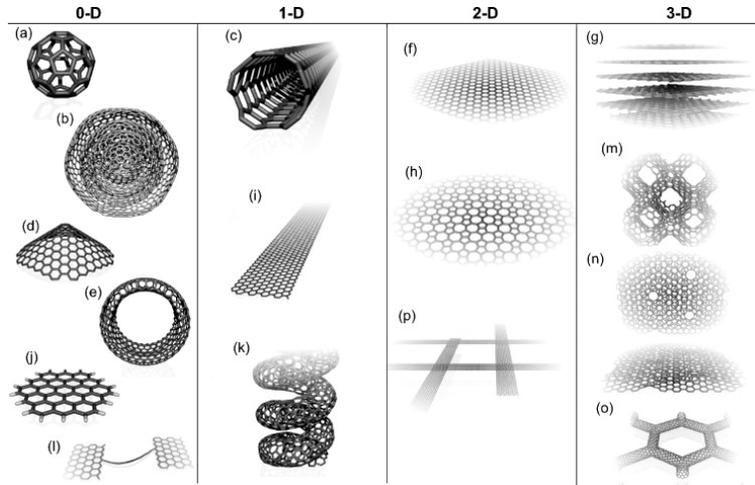


Figura 1.1.: Modelos moleculares de diferentes tipos de nanoestructuras de carbono hibridadas tipo- sp^2 exhibiendo distintas dimensiones 0-D, 1-D, 2-D y 3-D. [11].

cuántico y poseen un espectro continuo de electrones en la dirección lateral y discreto en la dirección de crecimiento, lo cual genera toda la familia de dispositivos nanoelectrónicos heteroestructurales.

La red cristalina hexagonal del grafeno está definida por la traslación de los vectores $\vec{a}_1 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)$; $\vec{a}_2 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$ [18], donde a_0 es la constante de red; dada en términos de la longitud de enlace carbono-carbono $a_{cc} = 0.142$ nm y la geometría de la red, $a_0 = \sqrt{3}a_{cc} \approx 0.246$ nm.

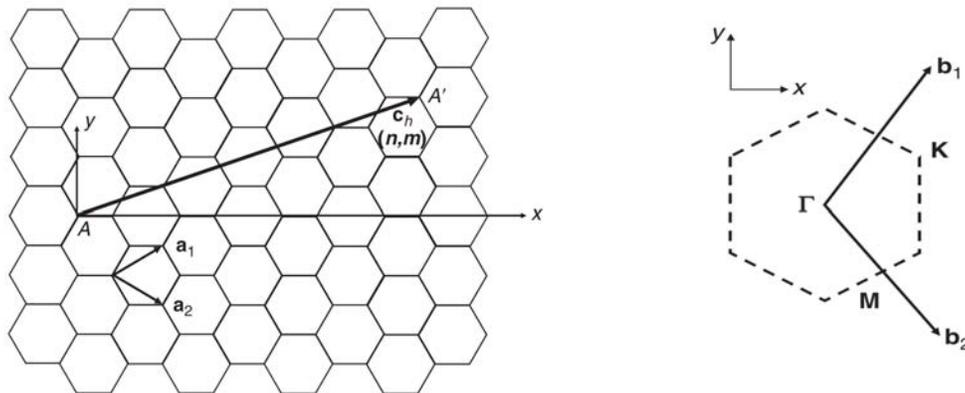


Figura 1.2.: Celda hexagonal bidimensional del grafeno, se ven los vectores primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y el vector quiral c_h , que caracteriza a los nanotubos. También se observa la primera zona de Brillouin del grafito, con los puntos de mayor simetría y sus vectores recíprocos.

La red recíproca correspondiente se encuentra con la condición $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$; $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_0} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right)$ y $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a_0} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right)$. Los puntos con mayor simetría son Γ , M y K , siendo estos últimos las esquinas del hexágono de la primera zona de Brillouin en el espacio k . También hay algo que se conoce como los puntos de Dirac, donde las bandas de conducción y valencia se tocan para redes bidimensionales infinitas. En el modelo de amarre fuerte, los estados electrónicos de los enlaces σ están fuertemente ligados y no hay interacción fuerte con los enlaces π . Entonces, es suficiente considerar sólo los

orbitales p_z en el modelo. La red primitiva del grafeno tiene 2 electrones, lo cual se considera en el hamiltoniano como una matriz de 2×2 . Al diagonalizar esta matriz se encuentran las energías del sistema

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.1)$$

donde A y B se refieren a distintas sub-celdas. Restringiendo la interacción a primeros vecinos y escogiendo la energía de referencia como aquella en el mismo sitio energético, ya sea H_{AA} o H_{BB} , los términos de la diagonal son cero. La energía correspondiente tiene 2 soluciones, la más baja que corresponde a la banda de valencia y la más alta que corresponde a la banda de conducción sin llenar

$$E^\pm(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1))}$$

donde t es la integral de traslape, o los elementos de salto entre los vecinos cercanos al orbital p_z , y es aproximadamente 3.0 eV . El punto K de más alta simetría ocurre en $\vec{k} = (j \pm \frac{1}{3})\vec{b}_1 + (k \mp \frac{1}{3})\vec{b}_2$, donde j y k son cualquier entero. Evaluando la energía en el punto K , resulta que E tiende a cero, correspondiente a los puntos de Dirac, en donde las dos soluciones son la misma. Entonces, no hay brecha energética y la energía de Fermi permanece en la intersección de la banda alta y baja para la condición de neutralidad de carga. Expandiendo E alrededor de alguno de los puntos de Dirac, se llega a una relación de dispersión lineal $E^\pm(\vec{k}) \approx \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 t |\vec{k} - \vec{K}|$, la superficie de energía es constante y tiene forma cónica. La masa efectiva es cero debido a la linealidad en la relación de dispersión. La velocidad efectiva de la luz (c^*) corresponde al gradiente de la energía $v = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E^\pm(\vec{k}) \approx \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 t = 0.97 \times 10^6 \text{ m/s}$, que es el valor reportado experimentalmente [19].

Por otra parte, el grafeno presenta muchos fenómenos anómalos observados experimentalmente, como el efecto Hall cuántico, fases de Berry distintas de cero, una conductividad eléctrica mínima, etc. Adicionalmente, las cargas en el grafeno se comportan como partículas relativistas sin masa con una velocidad de la luz efectiva de $c^* \approx 10^6 \text{ m/s}$ y un intervalo energético del orden ($\epsilon < 0.5 \text{ eV}$) [19]. Estas cargas cumplen con el comportamiento de fermiones de Dirac sin masa [9], y manifiestan varios fenómenos cuánticos electrodinámicos en rangos bajos de energía como la paradoja de Klein. La estructura electrónica del grafeno es bidimensional por naturaleza, con brecha cero (semi metal), con una valencia en forma cónica y una banda de conducción reminiscentes a los conos relativistas de Dirac.

En la física de materia condensada, la ecuación estacionaria no-relativista de Schrödinger es predominantemente usada para describir las propiedades electrónicas de los materiales. Grafeno es una excepción; sus portadores de carga imitan a partículas relativistas, siendo más fácil y natural describirlas partiendo de la ecuación de Dirac [9]. La relación de dispersión del grafeno es la que obtuvo Wallace [12] mientras trataba de construir una simple descripción de la estructura de bandas del grafito en la formulación de amarre fuerte. Sus estudios revelan una relación de dispersión $E - k$ inusual con forma cónica a bajas energías cercana a los vértices de la zona de Brillouin, dejando en cero la masa efectiva de los electrones y los huecos. Debido a la forma lineal que tiene la relación de dispersión a bajas energías, los electrones y huecos cercanos a los vértices de la zona hexagonal de Brillouin, se comportan como partículas relativistas descritas por la ecuación de Dirac para partículas con espín $1/2$. Entonces, los electrones y huecos son llamados fermiones de Dirac, y las seis esquinas de la zona de Brillouin son llamados los puntos de Dirac. La relación de dispersión hace que la masa efectiva de los portadores de carga tienda a cero.

La concentración de portadores de carga que presenta el grafeno es $n = 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ y movilidades μ

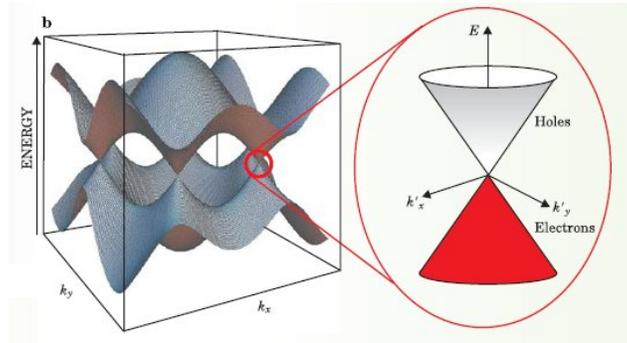


Figura 1.3.: Bandas energéticas del grafeno. Se muestran los conos de Dirac [20].

¹ mayores a $15,000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$, inclusive bajo condiciones ambientales [9, 21]. Por otra parte, la movilidad observada depende débilmente de la temperatura, lo cual significa que μ a 300 K todavía está limitada por la dispersión debida a impurezas, y que puede ser mejorada significativamente, hasta llegar a $\approx 100,000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$. En grafeno, μ permanece alta ($n > 10^{12} cm^{-2}$) aún en dispositivos dopados químicamente y eléctricamente [22], lo cual entra en el régimen del transporte balístico a escalas micrométricas (actualmente hasta $\approx 0.3 \mu m$ a 300 K).

La palabra balístico viene del griego *ba'llein* que significa lanzar. En el estudio de transporte electrónico, se usa el término balístico para comparar la velocidad de los portadores de carga (y en caso del grafeno, también los fonones) con las velocidades de proyectiles. Si el transporte es balístico, los portadores de carga sufren muy poco o ninguna dispersión conforme atraviesan el canal de propagación y los efectos cuánticos tendrán una mayor presencia. En general, el camino libre medio está en el orden del (o usualmente igual al) camino libre medio de los electrones $l_e = v\tau_e$, donde τ_e es el tiempo libre medio y v es la velocidad característica. Sin embargo, para sistemas mesoscópicos bidimensionales en régimen balístico, el camino libre medio es proporcional a la longitud del material $l \approx L$.

Las propiedades físicas de suma importancia para los dispositivos electrónicos (e.g. Transistores HEMTs “High Electron Mobility Transistors”) son: La alta movilidad electrónica del grafeno, debido a su naturaleza cuasi-dimensional en donde la masa efectiva de los huecos en la banda de valencia se aproxima la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción), y la habilidad de variar la composición del sólido tal que se pueda cambiar el ancho de banda. Ambas cosas se pueden obtener con el grafeno y el grafeno dopado.

Algunas técnicas de dopaje permiten trapear el espectro de energía de los electrones en los pozos cuánticos, de tal forma que imite a un gas de electrones bidimensional, dopando negativamente al material. Sistemas dopados positivamente pueden imitar a un gas bidimensional de huecos. Aunque existe toda una clase de materiales en 2D que están fácilmente disponibles como pozos cuánticos (GaAs/AlGaAs), el grafeno ha presentado una ventaja sobre estos por presentar, al mismo tiempo, conductividad balística eléctrica y térmica. Uno de los principales requisitos para desarrollar dispositivos nanoelectrónicos basados en grafeno será lograr un control fiable del tipo y densidad de carga que tendrán los portadores. Hay dos maneras de controlar a los portadores de carga; de manera externa (e.g. compuerta) o de manera interna (e.g. dopaje). Hoy en día es un reto desarrollar métodos

¹La movilidad electrónica está dada por la relación $v_e = \mu E$, v_e son las velocidades de las cargas y E es el campo eléctrico [V/cm]

químicos de dopaje. El dopaje tiene dos posibles mecanismos; induciendo electrones (dopaje tipo-n) o extrayendo electrones (dopaje tipo-p) en la superficie del grafeno [23].

Los átomos alcalinos fácilmente liberan electrones de valencia y suelen ser muy eficientes para inducir dopantes tipo-n. Sin embargo, sin contar el caso en que el grafeno epitaxial sobre SiC (carburo de silicio) es dopado tipo n, los átomos alcalinos son muy reactivos y su sustentabilidad en dispositivos electrónicos es cuestionable. Por otro lado, los dopantes tipo-p en grafeno son un desafío mayor, ya que implican el uso de elementos con alta electronegatividad (nitrógeno, oxígeno o flúor), forman enlaces fuertes en dímeros y no se adhieren de forma estable a la superficie de grafeno. Se han usado diferentes moléculas como NO_2 , H_2O , NH_3 para inducir dopaje tipo-p en grafeno [24]. Los resultados han sido negativos, dado que estas moléculas son muy reactivas químicamente y no muy útiles para materiales electrónicos. Una alternativa viable se presenta con elementos pesados, los cuales no son tan reactivos, aunque resulta poco obvio, porque sus afinidades electrónicas suelen ser menores que la afinidad electrónica del carbono.

La cuestión se reduce a conocer la estructura electrónica del grafeno, así como plantear un modelo certero y manejable de la conductividad electrónica. Encontrar varias posibles combinaciones de átomos tal que siga siendo mínima la conductividad eléctrica. El gran reto será hacer interacciones de grafeno con cúmulos de átomos metálicos y lograr que no se modifique o colapse la estructura electrónica del grafeno, esto para su plena aplicación en dispositivos electrónicos.

1.1. Dopaje en grafeno

Los dispositivos de grafeno puro son una gran alternativa para formar parte de los dispositivos electrónicos debido a la alta movilidad, ser altamente tolerables a la densidad de corriente y tener ausencia de dispersión de los portadores de carga. Sin embargo, el grafeno es bastante inútil como un interruptor (switching device) por su naturaleza semi metálica y su ausencia de brecha energética. Como se puede ver en la solución de Wallace [12], la banda de conducción y la banda de valencia se tocan entre sí en los puntos K . Por lo que modificar el ancho de banda del grafeno es uno de los retos más importantes para direccionar las aplicaciones en el rango de electrónicos digitales a nanofotónica. Para resolver este problema se propone, entre otras cosas, usar el crecimiento epitaxial del grafeno en una red paralela a un sustrato (SiC) para introducir un esfuerzo. Como resultado se obtiene un ancho de banda de 0.26eV [25]. Otro de los métodos más satisfactorios utiliza el confinamiento cuántico para obtener un ancho de banda en el grafeno y producir estructuras de escalas nanométricas, es decir, puntos cuánticos (quantum dots) [26] o nanocintas (nanoribbons) [27], donde el ancho de banda varía inversamente con la dimensión de la nanoescala de la estructura. También se ha observado que estructuras con bordes no uniformes juegan un papel importante para alterar sus propiedades electrónicas [28]. Por ejemplo, se han reportado nanocintas de grafeno con un ancho menor a 10 nm, un ancho de banda de 0.4 eV y con una movilidad electrónica de aproximadamente $100 - 200 \frac{cm^2}{V \cdot s}$, concluyendo que la movilidad disminuye por los efectos de borde [29].

La modificación química del grafeno por la adsorción de diferentes cúmulos sobre su superficie potencialmente permite una mayor flexibilidad en la ingeniería de dispositivos nanoelectrónicos. En particular, la densidad local de estados de los átomos de carbono unidos a la densidad de estados de los cúmulos pueden permitir inducir un ancho de banda. Esta aplicación es el principal enfoque de esta tesis.

Otras aplicaciones que se obtienen de dopar al grafeno, sin contar las aplicaciones en dispositivos nanoelectrónicos [30] son:

- La habilidad del grafeno para adsorber hidrógeno lo hace un excelente candidato para almacenamiento de hidrógeno [31].
- El carbono grafitico es considerado el estado del arte en los materiales para los electrodos negativos en las baterías de iones de litio. Modelando la difusión del litio en grafeno puede ayudar a modelar los electrodos de carbono con grandes promedios de carga/descarga [32].
- El grafeno provee un modelo ideal para la interacción de agua con superficies hidrofóbicas [33], siendo interacciones muy importantes en aplicaciones biológicas.

El objetivo general de esta tesis es estudiar el efecto que producen la adsorción de cúmulos metálicos sobre la conductividad del grafeno. Para entender este efecto, primero es necesario comprender el fenómeno de adsorción, luego estudiar la estructura electrónica del sistema. Ya con estos dos antecedentes, se estudia la conductividad eléctrica. Al tener bien comprendido el fenómeno de adsorción de los cúmulos sobre el grafeno se puede encontrar el sistema más óptimo para conservar la conductividad balística. El gran reto es hacer interacciones de grafeno con cúmulos de átomos pesado y lograr que no se modifique mucho la estructura electrónica del grafeno, esto para su aplicación en dispositivos electrónicos, celdas solares, etc.

1. Encontrar las estructuras de mínima energía para la adsorción de cúmulos metálicos en una supercelda de grafeno periódica (6x6). Específicamente, los cúmulos metálicos son conformados por n ($n=1, 2, 3$ y 4) átomos de plata (Ag), oro (Au), platino (Pt) y paladio (Pd).
2. Analizar la estructura electrónica de una supercelda periódica de grafeno (6x6) con la adsorción de átomos de plata (Ag), oro (Au), platino (Pt) y paladio (Pd).
3. Estudiar la conductividad electrónica en los sistemas propuestos anteriormente con las aproximaciones: Ondas congeladas “Frozen Ripples Approach” (FRA), impurezas cargadas “Charged Impurities Approach” (CISA) y dispersión resonante “Resonant Scattering Approach” (RSA).
4. Calcular directamente la conductancia de sistemas formados por la adsorción de átomos/tetrámeros metálicos sobre superceldas de grafeno (4x4) con la aproximación de Landauer-Büttiker. Comparar esto con los resultados anteriores, obtenidos con las aproximaciones FRA, CISA y RSA.
5. Encontrar la mejor aproximación para calcular la conductividad electrónica de los sistemas propuestos. Determinar la mejor aproximación que permita estimar la conductividad con parámetros obtenidos directamente de los cálculos computacionales de estructura electrónica.

Antecedentes de Conductividad

3.1. Landauer-Büttiker

Considérese una muestra conectada a 2 conductores idénticos y perfectos que se conectan a una batería. A temperatura cero, la densidad de estados es suficiente para determinar el comportamiento de la corriente. Si se está en equilibrio, todos los estados están llenos hasta el potencial químico μ^1 y la conducción se dará en este nivel (a temperatura cero μ es igual a la energía de Fermi). Para temperatura distinta de cero, la densidad de estados ya no es suficiente dado que al incrementar la temperatura, los estados debajo de μ pueden ser ocupados parcialmente. En este punto ya no se tendrá un sólo canal de conducción, sino que se tendrá un rango energético con varios canales conductores. Para mejorar la descripción de la conductancia será necesario incluir los contactos y la temperatura con la función de distribución de Fermi-Dirac.

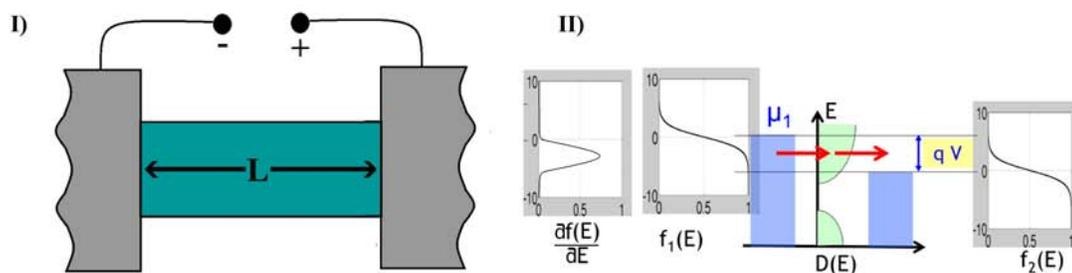


Figura 3.1.: I) Esquema principal para la formulación de Landauer-Büttiker, es una muestra de algún material conectada a dos electrodos que a su vez, están conectadas a una batería. II) Diagrama de la una densidad de estados hipotética en medio de dos funciones de distribución de Fermi-Dirac, que representan a los electrodos [34].

De la figura 3.1 es posible observar que cualquier nivel debajo de μ_1 jalará electrones del contacto izquierdo por el hecho mismo de que este nivel está debajo de μ_1 . Por su parte, el contacto derecho también jalará electrones del material, ya que el potencial químico μ_2 está a un nivel menor que el potencial químico del material. La dirección del flujo de corriente se muestra con las flechas rojas.

¹Se usa el potencial químico μ para evitar usar las densidades de portadores de carga, que es una cantidad más difícil de manejar

Otra forma de ver el flujo de corriente, es pensar que el contacto izquierdo se encuentra conectado al electrodo negativo de una batería (inyectando electrones al sistema) y el contacto derecho se encuentra conectado al electrodo positivo de la batería jalando a los electrones o inyectando huecos.

Para determinar la ecuación de la corriente es necesario considerar un rango pequeño de energía dE , la corriente que fluye depende de la diferencia entre las funciones de Fermi que tengan los dos contactos $I \sim (f_1 - f_2)dE$ en este pequeño rango de energía. Luego es necesario suponer que las dispersiones son elástica y no hay intercambio de energía, por lo que se puede pensar que todos los canales son paralelos y aplicar la integral, la corriente se aproxima a $I \sim \int cte(f_1 - f_2)dE$. Sin embargo, para una pequeña diferencia de energía $(f_1 - f_2) = \frac{\partial f}{\partial E}(\mu_1 - \mu_2)$. El expresar todo en términos de la derivada de la función de Fermi permite determinar el rango en que los niveles energéticos contribuyen a la conducción, ver figura 3.1-II.

Hasta este punto queda por determinar el valor de la constante que está dentro de la integral. Esta constante refleja que tan fácil fluyen los electrones de un electrodo a otro a una energía dada. La definición de la corriente $I = q/t$ (flujo de carga por unidad de tiempo) caracterizará un canal. Para generalizar, primero se debe determinar cuantos canales o niveles existe en el rango de conducción dE , que no es otra cosa más que la densidad de estados entre dos $D(E)/2$, $I = \frac{q}{t} \frac{D(E)}{2} dE$. El dos viene de que los electrones usualmente tienen una dirección v_+ y la otra mitad tienen una velocidad contraria v_- . El tiempo que tardan los electrones de pasar de un electrodo a otro (tiempo libre medio) es fácil de calcular si se considera que el transporte es balístico. En el régimen balístico se tiene que la longitud que tienen los electrones sin ser dispersados l (el camino libre medio es igual a la longitud del material, así que el tiempo libre medio $t = L/v$). La corriente queda como $I = \frac{q}{L} \frac{D(E)v}{2} dE$. Considerando que la conductancia es $G = \frac{I}{V}$, y que $\mu_1 - \mu_2 = qV$ se encuentra que

$$G_{Bal} = \int \frac{q^2 D(E)v}{2L} \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) dE = \int T(E) \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) dE$$

Esto es sólo una pequeña deducción intuitiva obtenida del libro y los apuntes de Supriyo Datta [34]. A continuación se hará la deducción con más rigor siguiendo el procedimiento planteado por Büttiker y Landauer en 1985 [37].

3.1.1. Caso: Canal Simple

Considérese una muestra conectada a dos conductores unidimensionales perfectos e idénticos entre sí, que a su vez están conectados a un reservorio, (figura 3.2). El reservorio de la izquierda inyecta portadores de carga en el alambre perfecto al potencial químico μ_1 y el reservorio de la derecha jala a los portadores de carga al potencial químico μ_2 .

Generalmente, se toman los potenciales químicos para no considerar densidades de portadores de carga. Si los reservorios son incoherentes; las ondas emergen de los distintos reservorios y no tienen una relación de fase entre sí. La corriente, para la dirección de los dos espines, emitida por el reservorio de la izquierda en un rango de energía entre μ_2 y μ_1 es

$$I = ev_F \left(\frac{\partial n}{\partial E} \right) (\mu_1 - \mu_2). \quad (3.1)$$

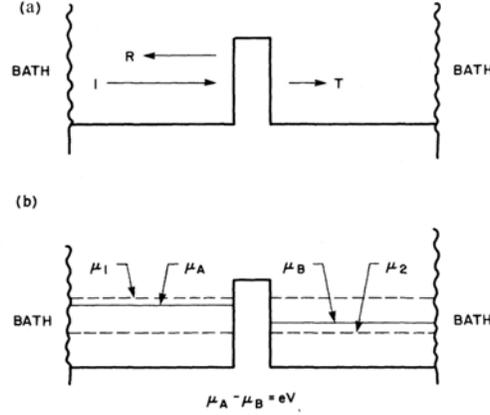


Figura 3.2.: a) Un obstáculo unidimensional conectado a dos conductores unidimensionales ideales que sirven como reservorios incoherentes. Una corriente de partículas, con densidad unitaria, incide en la barrera desde la izquierda, una fracción R es reflejada y una fracción T es transmitida. b) Se muestran los potenciales químicos para el caso un canal. El reservorio LHS emite electrones hacia el potencial químico μ_1 . μ_A y μ_B son los potenciales químicos en los contactos conductores. [35].

Aquí v_F es la velocidad de Fermi, y $\frac{\partial n}{\partial E}$ es la densidad de estados para las dos direcciones de espín y para las cargas con velocidad positiva. En una dimensión $\frac{\partial n}{\partial k} = \frac{1}{\pi}$, $\frac{\partial n}{\partial E} = \frac{1}{\pi \hbar v}$ y la corriente total emitida por el reservorio izquierdo debido a las diferencias de los potenciales químicos es

$$I = (e/\pi \hbar)(\mu_1 - \mu_2)$$

Estos portadores de carga tienen una probabilidad T de ser transmitidas en un canal de la muestra y una probabilidad R de ser reflejadas. Entonces, la corriente neta que fluye está dada por

$$I = (e/\pi \hbar)T(\mu_1 - \mu_2).$$

La diferencia entre los potenciales químicos μ_1 y μ_2 es escogida lo suficientemente pequeña tal que T y R no dependan de la energía.

La diferencia de potencial se determina por las cargas que pasan de la izquierda a la derecha y el apantallamiento de estas cargas. Las densidades de carga pueden ser caracterizadas por los potenciales químicos μ_A y μ_B . μ_1 y μ_2 están determinadas por el número de estados ocupados. Abajo de la energía μ_2 están todos los estados son ocupados totalmente y es necesario considerar solamente el rango de energía desde μ_2 a μ_1 . El número total de estados en el rango es $2(\partial n/\partial E)(\mu_1 - \mu_2)$. El factor 2 está presente porque tenemos un estado con velocidad positiva y un estado con velocidad negativa en cada energía y $\partial n/\partial E$ es la densidad de estados para cada carga que se mueve a la derecha (o izquierda) solamente.

Considérese el conductor perfecto derecho, los portadores de carga tienen una probabilidad de transmisión T , el número de estados ocupados es $T(\partial n/\partial E)(\mu_1 - \mu_B)$ y el número de estados no ocupados es $(2 - T)(\partial n/\partial E)(\mu_B - \mu_2)$. Entonces, el potencial químico μ_B a la derecha de la muestra queda definido por

$$T(\partial n/\partial E)(\mu_1 - \mu_B) = (2 - T)(\partial n/\partial E)(\mu_B - \mu_2). \quad (3.2)$$

Para el lado izquierda de la barrera se tiene ambos tipos de portadores de carga; los portadores incidentes y los portadores reflejados. El número de estados ocupados es $(1 + R)(\partial n/\partial E)(\mu_1 - \mu_A)$ y el número de estados sin ocupar es $[2 - (1 + R)](\partial n/\partial E)(\mu_A - \mu_2)$. El potencial químico μ_A de la izquierda de la muestra está determinado por

$$(1 + R)(\partial n/\partial E)(\mu_1 - \mu_A) = (1 - R)(\partial n/\partial E)(\mu_A - \mu_2). \quad (3.3)$$

La neutralidad de la carga no permite diferentes densidades a la izquierda y derecha de la muestra sobre distancias largas en comparación a la distancia de apantallamiento [35, 36]. Esto requiere que la separación entre el potencial químico μ_A y μ_B , respectivamente, y la banda inferior deben ser las mismas que en el equilibrio. Entonces, la banda inferior de conducción de los alambres conductores perfectos está colocada contra cada una de las otras por una diferencia de potencial,

$$eV = \mu_A - \mu_B.$$

Las ecuaciones 3.2 y 3.3 puede ser usadas para determinar el voltaje a través de la muestra. El resultado de este simple cálculo lleva $eV = R(\mu_1 - \mu_2)$. Despejando V

$$V = \frac{R}{e}(\mu_1 - \mu_2)$$

Hasta aquí se ha encontrado I y V . Con lo que se puede determinar la conductancia.

$$G = \frac{I}{V} = \left(\frac{e^2}{\pi\hbar} \right) \frac{T}{R}.$$

Hasta aquí se ha supuesto que el reservorio alimenta a todos los estados a un potencial químico dado o energía de Fermi. Esto es correcto sólo a una temperatura de cero Kelvin. A mayores temperaturas se supone que los reservorios llenan los estados parcialmente y es necesaria la función de distribución de Fermi. En la parte izquierda del reservorio, los estados se llenan con la probabilidad

$$f(E - \mu_1) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu_1)} + 1}.$$

La parte derecha del reservorio, los estados serán llenados con la probabilidad

$$f(E - \mu_2) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu_2)} + 1}.$$

La conductancia queda:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{e}{2\pi\hbar} \int dE \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) T(E)(\mu_1 - \mu_2) \left[\frac{\int dE \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) R(E) \frac{\partial n}{\partial E}}{\int dE \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) \frac{\partial n}{\partial E}} (\mu_1 - \mu_2) \right]^{-1},$$

usando $\frac{\partial n}{\partial E} = \frac{1}{\pi\hbar v}$, que es la densidad de estados en el nivel E . A 0 K, $\frac{-\partial f}{\partial E} = \delta(E - E_F)$, la conductancia es:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \int dE \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) \frac{T(E) \frac{1}{\pi\hbar v}}{R(E) \frac{1}{\pi\hbar v}} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \int dE \left(\frac{-\partial f}{\partial E} \right) \frac{T(E)}{R(E)}.$$

3.1.2. Caso: Múltiples Canales

Ahora se extrapolará el caso de un canal al caso de múltiples canales. El caso de múltiples canales ocurre cuando los estados están parcialmente llenos y los electrones incidentes tienen varios posibles canales para transportarse. Formalmente, los canales pueden ser diferentes números cuánticos que limitan el movimiento transversal. Considérese que los contactos son conductores ideales que incluyen N canales independientes caracterizados. La energía de cada canal sigue asociada con la velocidad a lo largo del alambre y esta energía se suma a los niveles transversales, para dar la energía de Fermi E_F .

Estos canales pueden ser dispersados dentro por una “barrera” que será representada por una matriz de dispersión de $2N \times 2N$. Toda la dispersión en la muestra es elástica. Los estados evanescentes ($k \in C$) serán despreciados[38], no podrán contribuir a la corriente y sólo tendrán efecto en el potencial químico en la interfase entre el dispersor y el conductor ideal.

Una onda entrante (fig. 3.3) incidente desde la izquierda en el i -ésimo canal tiene una probabilidad $T_{ji} = |t_{ji}|^2$ y $R_{ji} = |r_{ji}|^2$ y será transmisión al lado derecho (RHS), el canal j -ésimo y reflexión en el lado izquierdo al j -ésimo canal (LHS). Para la transmisión del lado izquierdo denotaremos como LHS. Las matrices análogas para las ondas que entran desde RHS están denotadas por primas. La matriz S de $2N \times 2N$ está dada por

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} r & t' \\ t & r' \end{bmatrix}$$

siendo esta matriz unitaria debido a la conservación de la corriente. Por otro lado, cuando la simetría de inversión temporal “time-reversal symmetry” se conserva, entonces $\mathbf{S}\mathbf{S}^* = \mathbb{I}$, $\mathbf{S} = \mathbf{S}^* = \mathbf{S}^T$, donde \mathbf{S}^* es el complejo conjugado, \mathbf{S}^T es la matriz transpuesta y \mathbb{I} es la matriz identidad.

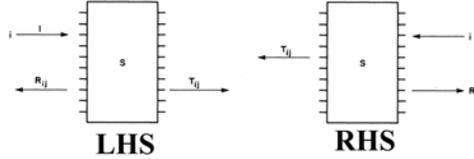


Figura 3.3.: Un sistema multicanal S . Una corriente unitaria en un canal i -ésimo es reflejado en el canal j -ésimo con probabilidad R_{ji} y transmitido en el canal j con probabilidad T_{ji} . Los índices i y j corren de 1 hasta N . Canales de entrada son incoherentes entre sí. Se muestran las dos geometrías LHS y RHS. [37].

De nuevo, se considerará el rango de energía entre μ_2 y μ_1 . En este rango, los portadores de carga son inyectados en un alambre perfecto procedente sólo del reservorio LHS. La corriente inyectada en el canal j por el reservorio es

$$I = ev_j(\partial n_j / \partial E)(\mu_1 - \mu_2).$$

La densidad de estados (con una velocidad positiva) está dada por $\partial n_j / \partial E = 1/\pi\hbar v_j$. Entonces, la corriente que se alimenta en el canal j -ésimo es

$$I = (e/\pi\hbar)(\mu_1 - \mu_2),$$

i.e., independiente de la velocidad de los canales. La corriente que va desde el LHS j -ésimo canal al

RHS i -ésimo canal es

$$I = \frac{e}{\pi\hbar} T_{ij} (\mu_1 - \mu_2).$$

La corriente total en el i -ésimo canal de la derecha será la superposición de todos los canales

$$I = (e/\pi\hbar) \left[\sum_{j=1}^N T_{ij} \right] (\mu_1 - \mu_2).$$

Es conveniente introducir una probabilidad total de transmisión $T_i = \sum_j T_{ij}$ y una probabilidad de reflexión $R_i = \sum_j R_{ij}$ para el i -ésimo canal. Entonces, la corriente para el i -ésimo RHS canal es

$$I_i = \left(\frac{(\mu_1 - \mu_2)e}{\pi\hbar} \right) T_i.$$

La corriente total es la superposición de las corrientes de todos los canales:

$$I_{tot} = \sum_i I_i = \frac{(\mu_1 - \mu_2)e}{\pi\hbar} \sum_i T_i = \frac{(\mu_1 - \mu_2)e}{\pi\hbar} Tr(\mathbf{t}\mathbf{t}^\dagger). \quad (3.4)$$

También se puede expresar la corriente en términos de la reflexión R_{ij} . La corriente en cada canal de la izquierda de la barrera es

$$I_i = \frac{(\mu_1 - \mu_2)e}{\pi\hbar} \left[1 - \sum_j R_{ij} \right] = \frac{(\mu_1 - \mu_2)e}{\pi\hbar} (1 - R_i),$$

la corriente total es

$$I_{tot} = \sum_i I_i = \frac{(\mu_1 - \mu_2)e}{\pi\hbar} \sum_i (1 - R_i). \quad (3.5)$$

Comparando la ecuación 3.4 con 3.5, se encuentra que la conservación de corriente implica $\sum_i T_i = \sum_i (1 - R_i)$. Por completez, $R'_i + T_i = 1$, $R_i + T'_i = 1$, son válidas sólo entre la transmisión a la derecha (izquierda) y la reflexión desde la derecha (izquierda), ver figura 3.4. Lo que quiere decir que existe simetría entre RHS y LHS. Si todos los estados incidentes de los canales en ambos lados de la barrera están ocupados completamente, todos los canales de salida también estarán completamente ocupados.

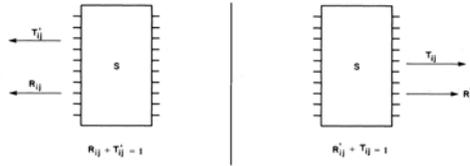


Figura 3.4.: Se muestran las relaciones de completez entre los sistemas RHS y LSH, RHS está denotado con primas.

Esto dice que si todos los canales incidentes en ambos lados de la barrera están ocupados completos “fully occupied”, todos los canales de salida también están llenos.

Para determinar los potenciales químicos μ_A y μ_B , se generalizan las ecuaciones 3.2 y 3.3 en el i -ésimo canal y se hace la sumatoria sobre todos los canales. La probabilidad para los portadores de carga a ser transmitidos en el canal i -ésimo canal en el RHS de la muestra, si los canales incidentes LHS están ocupados, es T_i . Esto da un aumento a $T_i(\partial n_i/\partial E)(\mu_1 - \mu_B)$ a los estados ocupados igualmente que los transmitidos en RHS. El número de estados ocupados en todos los canales de la derecha es:

$$\sum_i (\partial n_i/\partial E)(\mu_1 - \mu_B).$$

El número de estados ocupados es $\sum_i (2 - T_i)(\partial n_i/\partial E)(\mu_B - \mu_2)$.

Nuevamente, μ_B es determinado tal que el número de estados ocupados es igual al número de estados desocupados. De igual forma, el potencial químico de la izquierda está determinado por

$$\sum_i (1 + R_i) \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) (\mu_1 - \mu_A) = \sum_i (1 - R_i) \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) (\mu_A - \mu_2).$$

Entonces, el voltaje que atraviesa la muestra está dado por

$$eV = \mu_A - \mu_B = \frac{\sum_i (1 + R_i - T_i) v_i^{-1}}{2 \sum_i v_i^{-1}} (\mu_1 - \mu_2),$$

donde se ha usado $\frac{\partial n_i}{\partial E} = \frac{1}{\pi \hbar v_i}$. Combinando las corrientes, se obtiene

$$G = \frac{e^2}{\pi \hbar} \sum_i T_i \frac{2 \sum_i v_i^{-1}}{\sum_i (1 + R_i - T_i) v_i^{-1}}. \quad (3.6)$$

Hasta el momento se ha supuesto que los conductores derecho e izquierdo son obstáculos idénticos. Para ser más precisos, se ha supuesto que para cada canal de la izquierda con v_i^l , existe un canal de la derecha v_i^r , que es igual a la velocidad v_i^l . Saliendo de esta suposición, se generaliza al caso en donde los canales de la izquierda son N y los canales de la derecha son N' se obtiene

$$G = \frac{2e^2}{\hbar \pi} \frac{\sum_{i=1}^{N'} \left[\sum_{i=1}^N (v_i^l)^{-1} R_i \right]}{1 + \frac{1}{g_l}} - \frac{1}{g_r} \left[\sum_{i=1}^{N'} (v_i^r)^{-1} T_i \right]. \quad (3.7)$$

Se ha usado $g_l = \sum_{i=1}^N (v_i^l)^{-1}$ y $g_r = \sum_{i=1}^{N'} (v_i^r)^{-1}$, que son proporcionales a las densidades de estado de la barrera izquierda y derecha. Suponiendo que $N = N'$ y $v_i^l = v_i^r$ se obtiene el caso simétrico.

¿Qué pasa cuando una velocidad de un canal desaparece? Esto ocurre cuando el nivel de Fermi E_F coincide con uno de los niveles transversales de al menos uno de los contactos y la parte longitudinal de la energía se hace cero. Para un sistema donde la energía de Fermi E_F puede ser cambiada, como un dispositivo semiconductor-metal-óxido, E_F será resultado del cruzamiento de un nivel transversal particular. Esto deja un cambio en la conductancia cercano al cruce. Por simplicidad, se suele tomar el caso donde la simetría existe entre el electrodo derecho e izquierdo. La energía para el canal $N + 1$ -ésimo es E_{N+1} . Para un conductor elástico, se aproxima a la la energía de Fermi E_F en el límite E_{N+1} como cero, si se considera que el electrón viene por el canal arriba de $N + 1$. Ya que v_{N+1} sea lo suficientemente pequeña que $\left(\sum_{i=1}^N v_i^{-1} \right)^{-1}$, el término que incluye v_{N+1}^{-1} en la suma en el

denominador y en el factor de la densidad de estados en la ecuación 3.6 domina y la conductancia de los canales $N + 1$ se vuelve

$$G_{N+1}(E_{N+1}) = \frac{e^2}{\pi\hbar} \sum_i^N T_i. \quad (3.8)$$

Usando el factor que $v_{N+1} \rightarrow 0$, $R_{N+1} \rightarrow 1$ y $T_{N+1} \rightarrow 0$. Si E_F se aproxima por abajo de E_{N+1} , se tienen N canales conductores con densidades de estados no singulares y la conductancia será la obtenida para el caso simétrico. Pero G_N para $E_F = E_{N+1}$, es en general mayor que $G_{N+1}(E_{N+1})$. Entonces, la conductancia exhibe una discontinuidad en $E_F = E_{N+1}$. Típicamente, con el incremento de la energía de Fermi la conductancia se incrementa. Una estimación de N , con una energía lo suficientemente grande, muestra que la conductancia del canal $N + 1$, luego del decaimiento inicial, excede la conductancia del canal N , si la energía de Fermi excede $E_{N+1} + E_{N+1}/N^2$. En el caso en que las probabilidades de transmisión sean pequeñas, $T_i \ll 1$ y $R_1 \approx 1$, se tiene que

$$G = \frac{e^2}{\pi\hbar} \sum_i T_i = \frac{e^2}{\pi\hbar} \text{Tr}(\mathbf{t}\mathbf{t}^\dagger), \quad (3.9)$$

3.2. Conductividad Mínima del Grafeno

Una de las propiedades más asombrosas del grafeno es la conductividad mínima, que es del orden del cuanto de conductancia e^2/h (por espín) [39, 42]. Esto no es sólo un concepto interesante sino que, hace al grafeno como un gran candidato para desarrollar transistores de efecto de campo balísticos [9, 40]. Al mismo tiempo, este fenómeno está íntimamente relacionado con el fenómeno cuantorelativista conocido como Zitterbewegung² [41].

Para encontrar la conductividad mínima se usa la aproximación de Landauer-Büttiker [37], el cual reduce el problema a encontrar la función de transmisión. Sin embargo, Landauer-Büttiker sólo permite calcular la conductancia, la conductividad siempre está en términos de las dimensiones del material $\sigma = GW$ (conductividad= conductancia por el ancho del material). Supóngase un anillo de longitud L_y en dirección y ; se usa la fórmula de Landauer para calcular la conductancia en la dirección x (ver figura 3.5). Entonces, para la situación bidimensional se escoge $L_x \ll L_y$.

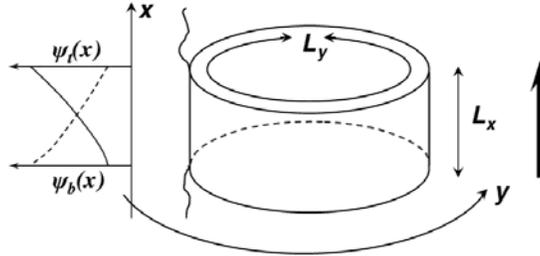


Figura 3.5.: Geometría de la muestra. Las flechas delgadas muestran la dirección de la corriente ψ_t (línea sólida) y ψ_b (líneas punteadas) son las funciones de los estados de borde localizados cerca del fondo y la superficie de la muestra. [43].

²El zitterbewegung (del alemán, Bewegung, 'movimiento' y zitter 'trémulo, tembloroso') es un movimiento de vibración ultra rápido sobre una trayectoria clásica de una partícula cuántica con espín 1/2 que obedecen la ecuación de Dirac.

Sea un anillo de longitud L_y en dirección y y L_x finita (figura 3.5). Para determinar T es necesario plantear las condiciones a la frontera. Para disminuir la contribución en y , que no tiene sentido físico, se hará L_y muy grande.

La ecuación de Dirac a energía cero es:

$$(K_x + iK_y)\psi_1 = 0 \quad (3.10)$$

$$(K_x - iK_y)\psi_2 = 0, \quad (3.11)$$

Donde $K_i = -i\frac{\partial}{\partial x_i}$. La solución analítica a estas ecuaciones incluye una función de onda y su compleja conjugada:

$$\psi_1 = \psi(x + iy), \quad (3.12)$$

$$\psi_2 = \psi(x - iy). \quad (3.13)$$

Debido a su periodicidad en la dirección y ambas funciones de ondas deben ser proporcionales a $e^{ik_y y}$ donde $k_y = 2\pi n/L_y$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Esto significa que la dependencia en x es fija, las funciones de onda son proporcionales a $\exp(\pm 2\pi n x/L_y)$. Ello corresponde a los estados localizados cerca del fondo (bottom) y de la parte superior (top) de la muestra (ver figura 3.5).

Las condiciones a la frontera en $x = 0$ y $x = L_x$ serán calculadas suponiendo que los electrodos están hechos de grafeno dopado con el potencial $V_0 < 0$ y la energía de Fermi $E_F = vk_F = -V_0$. Las funciones de onda en los electrodos son $\psi_{1,2}(x) \exp(ik_y y)$. Se plantea la solución a la ecuación de Dirac de la siguiente manera:

$$\psi_1 = \begin{cases} e^{ik_x x} + r e^{-ik_x x}, & x < 0 \\ a e^{k_y x}, & 0 < x < L_x \\ t e^{ik_x x}, & x > L_x \end{cases} \quad \psi_2 = \begin{cases} e^{ik_x x + i\phi} + r e^{-ik_x x - i\phi}, & x < 0 \\ a e^{-k_y x}, & 0 < x < L_x \\ t e^{ik_x x + i\phi}, & x > L_x \end{cases}$$

donde $\sin \phi = \frac{k_y}{k_F} = \sqrt{k_F^2 - k_y^2}$. Para las funciones de onda, en mecánica cuántica, se debe cumplir la condición de continuidad. De la condición de continuidad sale inmediatamente el coeficiente de transmisión

$$T_n = |t(k_y)|^2 = \frac{\cos^2 \phi}{\cosh^2(k_y L_x) - \sin^2 \phi}. \quad (3.14)$$

Suponiendo $k_F \gg 1$ y $\phi \approx 0$ en la ecuación anterior, se puede ver que la traza de la matriz de transmisión no es otra cosa más que la conductancia (en unidades de e^2/h):

$$Tr(\mathbf{t}\mathbf{t}^\dagger) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cosh^2 k_y L_x - \sin^2 \phi} \approx \frac{L_y}{\pi L_x}.$$

Tomando la conductancia como $\sigma \frac{L_y}{L_x}$, se encuentra que la contribución de la conductividad es igual a $e^2/(\pi h)$. Experimentalmente [9], el valor de la conductancia mínima es e^2/h , que es, a grandes rasgos, tres veces más que la estimación teórica. Esta discrepancia es conocida como el problema de la pi(e) pérdida “missed pi(e) problem”, que hasta hace poco se resolvió. El grupo liderado por Miao

y Lau [44] resolvió este problema midiendo la conductancia de pequeños pedazos de grafeno como función del voltaje aplicado y el radio entre la longitud y la profundidad de las hojas. Los resultados sugirieron que la teoría es correcta, pero sólo para muy pequeñas hojas con formas específicas.

3.3. Transporte en guías de ondas cuánticas

Experimentalmente se ha encontrado que la conductividad depende débilmente de la concentración (n) de portadores de carga [61], por lo que la movilidad μ es casi independiente de n . Esta observación experimental ha hecho más difícil la descripción matemática del transporte. Para explicar esto nada trivial, se ha usado el modelo de dispersión a largo alcance debido a potenciales Coulombianos entre las cargas de las impurezas [45], estas interacciones de largo alcance son usualmente acotadas por la suposición de apantallamiento electrónico (a través de la interacción electrón-electrón). La dispersión por defectos de un potencial de corto alcance (radio típico $R \approx a$) contribuye a la resistividad con un pequeño factor adicional de $\delta\rho \approx (\frac{\hbar}{4e^2})n_i a^2$, donde a es la distancia interatómica y n_i es la concentración de la impureza. Para fines prácticos, esta contribución puede ser despreciable.

El potencial de la impureza está dado por $V_{imp} = \int d^3\vec{r} \sum_j U(\vec{r} - \vec{R}_j) \vec{n}(\vec{r})$. Esta definición puede ser aplicada al efecto de dispersión de electrones desde un canal a otro. Así que puede haber un retroceso de la impureza por sí misma, como un tipo de auto-repulsión, que en última instancia puede ser acoplada con los modos locales de la red. El promedio de impurezas puede entenderse observando la sumatoria sobre las posiciones de impurezas que aparecen en los factores de la exponencial en V_{imp} . Para generar una serie de impurezas es necesario usar la expansión de la matriz de dispersión y el operador unitario $e[-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt'' V(t'')]$. La expansión de la matriz de la matriz de dispersión S da una serie infinita, cambiando los estados de equilibrio. Los términos de orden menor son usualmente despreciables por el teorema de Wick. El teorema de Wick permite obtener un método para expresar productos muy elaborados de derivadas de ordenes altos a simples productos ordenados, usando combinatoria se obtiene un diagrama de expansión. La expansión de la matriz de dispersión tendrá que cada término está dado en función de la función de Green del sistema, la cual acopla el promedio de todas las impurezas. Los estados de equilibrio tienen que ser renormalizados en este proceso causando una cancelación de todos los diagramas desconectados.

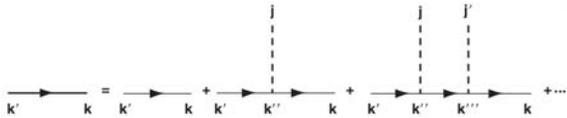


Figura 3.6.: Esquema típico de dispersión simple por impurezas involucradas en el promedio de interacciones.

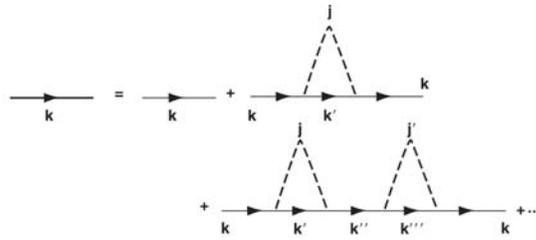


Figura 3.7.: Términos de segundo orden resultante de las interacciones dominantes después del promedio de impurezas.

Un diagrama de impurezas de dispersión se muestra en la figura 3.6, en donde se ve las posibles interacciones de primer orden que puede tener una impureza, e. g., electrón no interactúa con la

impureza, electrón dispersado en el punto k'' o electrón dispersado en el punto k''' . Uno siempre debe considerar que se hace el promedio sobre la posición de cada impureza. Los resultados finales no deben depender de la distribución de impurezas. Los términos representados en la figura 3.6 involucran el promedio sobre las posiciones espaciales de las impurezas $\langle \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \rangle \Rightarrow \delta(\vec{q})$. Si el número de impurezas es grande, entonces el promedio de los lugares espaciales de las impurezas tienen una contribución importante. Los vectores \vec{R}_j son los vectores base de esta red, la sumatoria representa la propiedad de cerradura del conjunto completo, que da la función Delta. Sólo los eventos de la serie, en los cuales las impurezas imparten con momento cero a los electrones, son permitidos en el proceso de dispersión luego del promedio de impurezas.

Ahora, considérese el proceso de doble dispersión, figura 3.7, en donde se consideran las posibles trayectorias que presenta un electrón dispersado que regresa a interactuar con la muestra, o una impureza simple interactúa a segundo orden con el electrón propagado. En este caso habrá dos momentos que se imparten por la impureza y el promedio, los términos que se involucran en el promedio son del tipo $\langle \sum_{\vec{q}} e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{R}_j} \rangle \Rightarrow \delta(\vec{q}-\vec{q}')$, tal que uno llegue a $\vec{q}' = -\vec{q}$. Se expande el operador de evolución temporal en términos de la matriz de dispersión. Los términos de la expansión serán los complejos conjugados de las segundas interacciones. El proceso global de dispersión es proporcional a la magnitud del cuadrado de los elementos de matriz. Esto resulta inmediato si se empieza con la regla de oro de Fermi y no con la función de Green.

Las impurezas pueden interactuar en 3, 4 o más canales, como extensiones obvias para las 2 situaciones mostradas en las figuras 3.6 y 3.7. Los términos del operador temporal producen sólo una brecha energética sin importancia y la segunda interacción es el proceso de dispersión dominante. En general, la interacción entre impurezas es suficientemente débil tal que todos los términos con dos o más impurezas acopladas y alineadas pueden ser ignoradas (por lo menos en ausencia de un desorden de impurezas inducidas significativas).

Para hacer el promedio de impurezas se considera que $\vec{k}' = \vec{k}$. Las funciones de Green serán descritas en el espacio de momento. Usando la transformada normal de Fourier, las funciones de Green podrán ser escritas como

$$G_0^\pm(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = G_0^\pm(\vec{k}, \omega) \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad G^\pm(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = G^\pm(\vec{k}, \omega) \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} .$$

El diagrama en la figura 3.6 puede visualizarse como propagación-interacción, propagación-interacción y así. Las etiquetas indican que impureza está involucrada. Las impurezas promedio se agrupan en términos del número de veces que ocurren en el promedio. Los canales punteados son conectadas como en la figura 3.7, tal como se describió anteriormente.

Existe la posibilidad de que estados intermedios tengan momento cero y estén conectado por canales de impurezas con momento cero. Este subconjunto de diagramas no se muestra, ya que sólo contribuyen con una brecha energética arbitraria que puede ser incluida en la energía total de Hartree, como un aumento a la energía de intercambio. El tercer término en la figura 3.7 es una respuesta al segundo término. También pueden haber términos para los cuales los canales dobles se sobrepongan entre sí, como términos anidados. La sumatoria se define trayendo juntos a todos estos diagramas que son distintos topológicamente. Estas contribuciones se superponen en la auto-energía total. Las respuestas o consecuencias son manejadas reemplazando la función de Green barra (G) por la función de Green completa. Reescribiendo la expansión

$$G^\pm(\vec{k}, \omega) = G_0^\pm(\vec{k}, \omega) + G_0^\pm(\vec{k}, \omega) \frac{1}{\hbar} \sum_{r,a} G(\vec{k}, \omega) G^\pm(\vec{k}, \omega)$$

que es la ecuación de Dyson para las funciones de Green. La auto-energía se representa por el símbolo Σ . Las funciones de Green internas son las funciones completas de Green. En muchos casos, el número de impurezas es muy pequeño, la dispersión es débil y la auto-energía puede aproximarse manteniendo sólo el primer término y usando la función de Green \bar{G} con barra. Otra aproximación, que puede resultar interesante, sería quedarse sólo con el diagrama de orden bajo, pero usando la función de Green completa y resolver el problema completo con iteraciones. Este procedimiento es llamado la aproximación auto-consistente de Born. La ecuación para la función completa de Green puede ser reescrita como

$$G^\pm(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\left[G^\pm(\vec{k}, \omega)\right]^{-1} - \frac{1}{\hbar} \Sigma_{r,a}(\vec{k}, \omega)}. \quad (3.15)$$

Esta forma permite ver cual es la eigenenergía que representa. En general, la $\Sigma_{r,a}(\vec{k}, \omega)$ tendrá parte real y parte imaginaria. Si comparamos la ecuación 3.15 y $G_0(\vec{k}, \omega) = \frac{\hbar}{\hbar\omega - E(\vec{k})}$, se puede ver que la parte real de la auto-energía puede considerarse como una corrección a la energía de una partícula simple $E(\vec{k})$. Representando el cambio de energía debido a la interacción con las impurezas. El cambio puede ser causado, en general, por el conjunto de brecha de momento que depende explícitamente de la energía y por un cambio en la masa efectiva de la partícula. Por otro lado, la parte imaginaria de la eigenenergía representa la interacción disipativa que está incluida en la inserción del parámetro η . Claramente, el signo de la parte imaginaria de la eigenenergía es importante al determinar la función de Green, ya que representa a la función de Green retardada o atrasada.

3.3.1. Potencial tipo Delta de Dirac.

Hasta el momento se hizo el desarrollo abstracto de guías de onda cuánticas sin ningún potencial específico. En esta sección se usará un potencial tipo Delta de Dirac. Usando la definición (V_{imp}), el problema se reduce a encontrar la transformada de Fourier del potencial $U(\vec{r} - \vec{R}_j) = V_0 \delta(\vec{r} - \vec{R}_j)$ para tener completo el potencial de impurezas en el espacio de momentos. Sea $U(-\vec{q}) = V_0$, la eigenenergía será

$$\Sigma_{r,a}(\vec{k}, \omega) = \frac{N_i}{\Omega} \sum_{\vec{q}} |V(\vec{q})|^2 \frac{1}{\hbar\omega - E(\vec{k} - \vec{q}) \pm i\eta}, \quad (3.16)$$

N_i es el número total de impurezas. Se toma el promedio de dispersiones de impurezas en lugar de la dispersión debida a una interacción simple con cada impureza. La interacción promedio se multiplica por el número de impurezas totales hasta llegar a la fuerza total de dispersión. Como el potencial es una función tipo Delta, la transformada de Fourier en el espacio de momentos es constante $V(\vec{q}) = V_0$. La parte imaginaria de las eigenenergías se pueden obtener reconociendo que η es pequeña, tal que se retenga sólo las partes imaginarias de la función libre de Green. Las partes reales de la eigenenergía son más que una brecha de la escala energética y son despreciables en el límite de dispersión débil. Entonces, se toma el límite para valores pequeños de η , se ignora la parte principal de la expansión resultante y se puede usar el teorema del residuo. La aproximación queda como $\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\hbar\omega - E(\vec{k}) \pm i\eta} \rightarrow \mp i\pi \delta(\hbar\omega - E)$. Extrapolando al límite continuo, se puede llevar la sumatoria a una integral en el espacio k-ésimo, tal queda

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \iint \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \quad \text{con} \quad E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$

Nótese que siempre se considera el caso de dispersión elástica, así que la dispersión debido a impurezas conserva la energía, tal que $E(\vec{k} - \vec{q}) = E(\vec{k})$. Evaluando las eigenenergías y usando $n_i = \frac{N_i}{\Omega}$

$$\sum_{r,a} \langle \vec{k}, \omega \rangle = n_i \iint \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \int \rho(E_q) |V(q)|^2 (\mp i\pi \delta(\hbar\omega - E_q)) = \frac{i\pi n_i |V_0|^2}{2} \rho(\hbar\omega) = \mp \frac{i\hbar}{2\tau}$$

No debe olvidarse que, con las aproximaciones usadas, las eigenenergías son independientes al momento y sólo dependen de la energía $\hbar\omega$. Evaluando la conductividad como

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \hbar^4}{m^2} \sum_{\vec{k}} k_\alpha k_\beta \int \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{e^2 \hbar^4}{m^2} \sum_{\vec{k}} k_\alpha k_\beta \frac{\tau}{\hbar} \rho(E_F)$$

donde $k_x^2 = \frac{k^2}{d}$, $\rho(E_F) = \frac{nd}{2}$ y d es la dimensionalidad; $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \hbar^4}{m^2} \frac{k^2}{d} \frac{\tau}{\hbar^2} \frac{nd}{2} = \left(\frac{e^2 \tau n}{m} \right) k^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) = \frac{e^2 \tau n}{m}$, son lo cual se obtiene la fórmula de la conductividad para el modelo de Drude.

3.4. Ondas congeladas “Frozen Ripples Approach” (FRA)

Muestras de grafeno suspendido sobre sustratos exhiben una curvatura local finita [46], la curvatura finita en el grafeno es consecuencia del teorema de Mermin-Wagner [47]³. Experimentalmente, se comprobó directamente el teorema de Mermin-Wagner [48] sobre películas de grafeno (free-hanging graphene films). El teorema Mermin-Wagner describe bien al grafeno, ya que la aproximación armónica en el caso bidimensional no produce una solución con términos de largo alcance.

Esto se puede ver como una flexión en la red debido a la longitud de onda de los electrones y deja a la membrana arrugada. Un acoplamiento anarmónico entre los modos de flexión y estiramiento cambia la situación drásticamente y previene el arrugamiento. Sin embargo, la membrana debe ser ondulada en el sentido de que las fluctuaciones típicas en la dirección perpendicular de la superficie $h(x, y)$ tengan una escala del orden de $a(L/a)^\zeta \gg a$, donde a es la constante de red, L es el tamaño de la muestra y ζ es el exponente de rugosidad. El último puede ser estimado como $\zeta \approx 0.6$ [49] para grafeno. Para una muestra típica de tamaño $L \approx 1\mu\text{m}$, la amplitud típica de la corrugación para una muestra típica de películas solas de grafeno a temperatura ambiente es estimada como 0.5 nm, con un tamaño característico de 5 nm [50].

Por lo anterior, es que Katsnelson et al. proponen un modelo para medir la conductividad eléctrica del grafeno en base a su curvatura. En la siguiente subsección se verán los detalles de este modelo.

3.4.1. Dispersión de fermiones de Dirac por defectos microscópicos con un potencial de simetría radial.

Se ha visto que las hojas de grafeno presentan curvatura local, observadas como corrugaciones microscópicas. La curvatura local se modelará como ondas congeladas en el grafeno. Para modelar

³El teorema Mermin-Wagner indica que en sistemas unidimensionales y bidimensionales definidos con interacciones de corto alcance, el conjunto de simetrías continuas no puede romperse espontáneamente a temperatura finita, por lo que deberá existir una curvatura topológica en el sistema.

la conductividad se usará el formalismo de guía de onda con un potencial de simetría radial. Las corrugaciones se verán como defectos que no permiten al grafeno ser perfectamente bidimensional. Se supondrá el caso de pequeñas concentraciones de defectos $n_i \ll 1/a^2$, con a el potencial de dispersión radial [43]. La resistividad ρ debido a las impurezas estáticas se puede escribir como [52, 53]:

$$\rho = \frac{2}{e^2 v_F^2 N(E_F)} \frac{1}{\tau(k_F)}; \quad \frac{1}{\tau(k_F)} = n_{imp} v_F \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{d\sigma(\varphi)}{d\varphi} (1 - \cos \varphi), \quad (3.17)$$

con v_F como la velocidad de Fermi y k_F el vector de onda está dado por $k_F = (\pi n)^2$, donde n es la concentración de densidades de carga, τ es el tiempo del camino libre medio, $\sigma(\varepsilon)$ es la sección transversal de dispersión dependiente del ángulo y $N(E_F) = 2k_F/\pi\hbar v_F$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi (la densidad de estados toma en cuenta el doble espín y la degeneración de doblevalle de los portadores de carga en el grafeno). El producto $N(E_F) \cdot v_F$ es proporcional a k_F para ambos fermiones de Dirac y electrones bidimensionales convencionales. Entonces, cualquier diferencia en las propiedades de transporte entre dos sistemas sólo puede venir de la diferencia en sus $\sigma(\varphi)$. La ecuación anterior de la resistividad está basada en la ecuación semi-clásica de Boltzmann, pero Auslender y Katsnelson probaron que es aplicable a los fermiones de Dirac [54]. En específico, ellos mostraron que, lejos del punto de Dirac, los procesos de dispersión en la interbanda (electrón-hueco) pueden ser despreciados en la corrección de la conductividad. Y cerca el punto de Dirac se puede hacer una corrección a la aproximación.

Con el fin de determinar la sección transversal de dispersión, se necesita resolver la ecuación bidimensional de Dirac. Que para el caso de partículas sin masa y un potencial de simetría de dispersión radial $V(r)$:

$$\begin{aligned} \frac{dg_l(r)}{dr} - \frac{l}{r} g_r(r) - \frac{i}{\hbar v_F} (E - V(r)) f_l(r) &= 0 \\ \frac{df_l(r)}{dr} - \frac{l+1}{r} f_r(r) - \frac{i}{\hbar v_F} (E - V(r)) g_l(r) &= 0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

$l = 0, \pm 1, \dots$ es el número cuántico del momento angular y $g(r)e^{il\varphi}$ y $f(r)e^{i(l+1)\varphi}$ son componentes del pseudo espín de Dirac. Para ser específicos, examinando más a fondo el caso de una concentración finita de electrones, $E = \hbar v_F k > 0$.

Resolviendo la ecuación 3.18 con separación de variables, la región cercana al potencial de dispersión $V(r)$ tendrá como solución la combinación lineal de los polinomios de Bessel (que no son otra cosa más que la solución a la función de Green en 2-d).

$$g_l(r) = A [J_l(kr) + t_l H_l(1)(kr)] \quad y \quad f_l(r) = iA [J_{l+1}(kr) + t_l H_{l+1}^1(kr)], \quad (3.19)$$

donde los términos proporcionales a las funciones de Bessel (Hankel) describen ondas incidentes (dispersadas). La sección transversal es

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{2}{\pi k} \left| \sum_{l=-\infty}^{\infty} t_l e^{il\varphi} \right|^2. \quad (3.20)$$

La ecuación de Dirac de las partículas sin masa 3.18 tiene una simetría importante con respecto al desplazamiento $f \leftrightarrow g$, $l \leftrightarrow -l - 1$, que significa $t_l = t_{-l-1}$. De acuerdo a la ecuación 3.20 puede ser

reescrita como

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{8}{\pi k} \left| \sum_{l=0}^{\infty} t_l \cos [(l + 1/2)\varphi] \right|^2. \quad (3.21)$$

Nótese que para $\varphi = \pi$ la sección transversal es exactamente cero, lo cual significa que la dispersión hacia atrás está ausente. Esta propiedad fue previamente notada para el caso de partículas ultrarelativistas en tres dimensiones [55]. Más recientemente, se ha mostrado que la ausencia de dispersión hacia atrás en los fermiones de Dirac es la responsable de la alta movilidad que se presenta en canales unidimensionales, como nanotubos de carbono ([45]), para transporte anómalo a través de una unión grafeno p-n [56] y también, las oscilaciones Friedel alrededor de una impureza cargada en grafeno [57].

Para el caso de un potencial de rango finito con un radio R mucho menor a la longitud de onda del electrón $kR \ll 1$ (un ejemplo sería una impureza neutra y una rugosidad de escala atómica de un sustrato), todos los términos de la ecuación 3.21 pueden ser despreciados con excepción del término $l = 0$. Entonces, para un potencial de dispersión aleatorio, generalmente obtenemos $t_0(k) \propto kR$ que nos lleva a la estimación ya antes mencionada $\delta\rho \approx (h/4e^2)n_{imp}R^2$. Tal que una pequeña dispersión en grafeno, es consecuencia directa del espectro tipo Dirac y la responsable del transporte balístico (inclusive en muestras que están sin proteger del ambiente) [58]. Para un entendimiento intuitivo de este efecto, uno puede recordar que la luz no nota a los obstáculos que son más pequeños a su longitud de onda [59], considerando que los electrones de Dirac sin masa tienen exactamente la misma relación de dispersión de los fotones.

3.4.2. Dispersión por un potencial genérico aleatorio: comprobación cruzada con teoría de perturbación

Como se muestra en la sección anterior, en el caso de pequeñas concentraciones de centros dispersivos sus contribuciones a la resistividad pueden ser calculadas sin la suposición del tamaño del potencial. En esta sección, se usa teoría de perturbación para comprobar la aplicabilidad de la fase en la dispersión.

Considérese una perturbación genérica de la forma

$$\hat{V}_{kk'} = V_{kk'}^{(0)} + \sigma V_{kk'}, \quad (3.22)$$

donde k, k' son los vectores de onda electrónicos y σ las matrices de Pauli que actúan en los índices del pseudo espín. Esta ecuación toma en cuenta el potencial escalar electrostático y el potencial vectorial magnético creado por los defectos [51]. Suponiendo que el potencial V es pequeño en comparación con el gap energético y repitiendo la derivación estándar de la ecuación de Boltzmann en la aproximación adiabática [52], se encuentra

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi}{N(E_F)} \sum_{kk'} \delta(E_k - E_F) \delta(E_{k'} - E_F) (\cos \phi_k - \cos \phi_{k'})^2 |W_{kk'}|^2, \quad (3.23)$$

donde ϕ_k es el ángulo polar del vector de onda k y $E_k = \hbar v_F k$ es la energía del electrón y

$$W_{kk'} = V_{kk'}^{(0)} \frac{1 + \exp[i(\phi_k - \phi_{k'})]}{2} + \frac{1}{2} \left[\left(V_{kk'}^{(x)} - iV_{kk'}^{(y)} \right) \exp(i\phi_k) + \left(V_{kk'}^{(x)} + iV_{kk'}^{(y)} \right) \exp(-i\phi_{k'}) \right].$$

3.4.3. Dispersión por ondas (Scattering by Ripples)

Una curvatura local de una hoja de grafeno cambia la distancia interatómica y los ángulos entre los enlaces químicos y puede ser descrito con los siguientes términos no lineales en el tensor de la deformación [60]:

$$\bar{u}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial h}{\partial x_i} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right), \quad (3.24)$$

donde u_i son los componentes del desplazamiento atómico en el plano y h es el desplazamiento normal a la hoja de grafeno. Esta curvatura modifica las integrales de salto γ como

$$\gamma = \gamma_0 + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \bar{u}_{ij}} \right)_0 \bar{u}_{ij} \quad (3.25)$$

El cambio en los parámetros de salto a primeros vecinos es equivalente a la aparición de la norma de campo [61] descritos por un potencial vectorial

$$V^{(x)} = \frac{1}{2}(2\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3), \quad V^{(y)} = \frac{1}{2}(\gamma_2 - \gamma_3), \quad (3.26)$$

donde los índices 1, 2 y 3 etiquetan a los vecinos más cercanos que corresponde a los vectores de traslación $(-a/\sqrt{3}, 0)$, $(a/2\sqrt{3}, -a/2)$ y $(-a/2\sqrt{3}, a/2)$, respectivamente. Cambios en el salto al próximo vecino deja un potencial electrostático $V^{(0)}$ que fluctúe en un ondulado al azar en la hoja de grafeno [18]. Sin embargo, como se sigue de las ecuaciones 3.23 y 3.24 los potenciales vectorial y electrostático contribuyen a ρ en una manera similar y, por brevedad, sólo discutiremos los efectos del potencial vectorial. Este potencial es equivalente a un signo cambiante aleatorio “del campo magnético” que previamente se había mostrado que aumentaba la resistividad en sistemas convencionales de dos dimensiones [62] y supresión de la localización débil en grafeno [61]. Para una estimación un poco escabrosa, la ecuación 3.23 puede ser reescrita en la forma simplificada

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{2\pi}{\hbar} N(E_F) \langle V_q V_{-q} \rangle_{q \approx k_F}. \quad (3.27)$$

De acuerdo a la ecuación 3.24-3.26, el potencial vectorial es proporcional a las deformaciones en el plano y, entonces, las derivadas cruzadas $\frac{\partial h}{\partial x}$, $\frac{\partial h}{\partial y}$. Esto deja la siguiente expresión:

$$\langle V_q V_{-q} \rangle \approx \left(\frac{\hbar v_F}{a} \right)^2 \sum_{q_1 q_2} \langle h_{q-q_1} h_{q_1} h_{-q+q_2} h_{-q_2} \rangle [(q - q_1) \cdot q_1][(q - q_2) \cdot q_2]. \quad (3.28)$$

Para describir la dispersión de ondas en el caso general, se puede suponer que las funciones de peso-correlación crecen cuando incrementan la distancia r como $\langle [h(r) - h(0)]^2 \rangle \propto r^{2H}$, donde el exponente H caracteriza la dimensión fractal de la onda. Esta expresión inmediatamente da el comportamiento escalar de la función de correlación de la transformada de Fourier $\langle |h_q|^2 \rangle \propto q^{-2(H+1)}$ igual como la dependencia de $\langle V_q V_{-q} \rangle$ que es definida por la convolución de dos funciones q^{-2H} . Los últimos resultados corresponden al desacoplamiento de las cuatro funciones de correlación h en la ecuación 3.28 usando el teorema de Wick que es riguroso si las fluctuaciones son de tipo gaussianas pero que puede ser estimado cualitativamente en otras circunstancias.

Como resultado, para $2H < 1$, la función de correlación tiene un límite finito en $q = 0$

$$a \langle V_q V_{-q} \rangle_{q=0} \approx \left(\frac{\hbar v_F}{a} \right)^2 \frac{z^4}{R^2},$$

donde z y R son las alturas características y el radio de la onda, respectivamente. Lo cual nos da que el exceso de la resistividad es

$$\delta\rho \approx \frac{h}{4e^2} \frac{z^4}{R^2 a^2}. \quad (3.29)$$

Novoselov et al. hicieron experimentos de transporte sobre una hoja de grafeno obtenidos por el procedimiento de escisión micromecánica (micromechanical cleavage) [63], en específico, toman las hojas individuales de grafeno del grafito y se pegan a un sustrato SiO_2 . Es razonable suponer que durante el proceso de deposición existe un estado transitorio en que el desprendimiento de las hojas se comporta como una membrana libre y exhibe fluctuaciones dinámicas fuera del plano inducidas por el ambiente a temperatura ambiente (e.g [64]). Cuando el grafeno toca el sustrato, fuerzas de Van der Waals instantáneamente precisan la configuración ondulada (por lo menos, parcialmente) y una reconstrucción más allá puede descartarse porque requiere movimientos locales a lo largo del sustrato que fuertemente amarra la hoja de grosor atómico (uno podría haber imaginado el proceso de deposición como si fuera microscópicamente análogo a colocar un papel film sobre una mesa).

3.5. Dispersión por Impurezas Cargadas “Charged Impurities Scattering Approach” (CISA)

3.5.1. Modelos de impurezas en grafeno

En esta sección se seguirá con el mismo formalismo de guía de onda con un potencial de simetría radial. Primero se comparará impurezas en un metal con una densidad de estados rectangular y un semiconductor con una densidad de estados con brecha como un caso intermedio al grafeno. Estos modelos pueden ser tratados analíticamente y permite entender las similitudes y diferencias del grafeno con un semiconductor normal y con un simple metal. Luego, se considerará las impurezas en el modelo de amarre fuerte en grafeno, lo cual permite incluir detalles atómicos de las impurezas. Finalmente, se discutirá los efectos de impurezas trayendo consigo orbitales adicionales.

Un simple modelo de un metal, un semiconductor y grafeno se obtiene de un Hamiltoniano sin perturbar

$$\hat{H} = \sum_k \epsilon_k C_k^\dagger C_k,$$

donde C_k son los operadores de Fermi de electrones etiquetados por el número cuántico $k = (\vec{k}, \nu)$, que contiene el momento del cristal \vec{k} y el índice de banda ν . ϵ_k es la energía del electrón en el estado k y la energía de Fermi se define como $E_F = 0$. Una impureza esférica de corto alcance puede ser tratada como un potencial delta $V(x) = V\delta(x)$, que se reescribe como $\hat{V} = V \sum_{k,k'} C_k^\dagger C_{k'}$ en este modelo.

El efecto de impureza asociada a las propiedades electrónicas del sistema puede ser obtenida usando la función de Green; la función de Green para sistemas sin perturbar está dada por $\hat{G}^0(E) = (E - \hat{H} + i\delta)^{-1}$ y tiene a los elementos de matriz $G_{k,k'}^0 = \delta_{k,k'} \frac{1}{E - \epsilon_k + i\delta}$. La función completa de Green es

$$\hat{G}(E) = (E - \hat{H} + i\delta)^{-1}$$

es entonces

$$\hat{G}(E) = \hat{G}^0(E) + \hat{G}^0(E)\hat{T}(E)\hat{G}^0(E),$$

donde la matriz T es

$$\hat{T}(E) = \left(1 - \hat{V}\hat{G}^0(E)\right)^{-1} \hat{V}.$$

Todas las partículas individuales pueden ser calculadas desde esta función de Green. A cualquier punto \vec{r} , la densidad de estados locales N (LDOS) está dada por $N(\vec{r}, E) = -\frac{1}{\pi}\Im G(\vec{r}, \vec{r}, E)$, donde $G(\vec{r}, \vec{r}, E)$ es la representación del espacio real en la función de Green $\hat{G}(E)$:

$$G(\vec{r}, \vec{r}, E) = \sum_{k, k'} G_{k, k'}(E) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \quad (3.30)$$

Como el sistema sin perturbar es homogéneo y el espacio real de la función de Green no depende de \vec{r} , se puede definir la función de Green local sin perturbar $g_0 = G^0(\vec{r}, \vec{r}, E) = \sum_k \frac{1}{E - \epsilon_k + i\delta}$. Usando el principal valor de Cauchy, \wp , se tiene

$$g_0(E) = \wp \sum_k \frac{1}{E - \epsilon_k} - i\pi N_0(E),$$

donde $N_0(E) = \sum_k \delta(E - \epsilon_k)$ es la densidad local de estados sin perturbar, y consecuentemente

$$\Re g_0(E) = \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_0(E')}{E - E'} dE'$$

Encontrar los LDOS sin perturbar es suficiente para determinar la función de Green sin perturbar. Los elementos de matriz de la perturbación localizada son $\langle k | \hat{V} | k' \rangle = V$, se consideran independientes de k y k' , la matriz T se reduce a $\langle k | \hat{T} | k' \rangle = T(E)$ con

$$T(E) = (1 - Vg_0(E))^{-1}V. \quad (3.31)$$

Ahora, estas herramientas se usarán para comparar impurezas resonantes en distintos modelos:

- Un metal con una DOS rectangular y simétrica con respecto al nivel de Fermi $N_0^m(E) = \frac{1}{2}D \cdot \Theta(D - |E|)$ y la función de Green resultante es $g_0^m(E) = \frac{1}{2}D \ln \left| \frac{D+E}{D-E} \right| - i\pi N_0^m(E)$;
- Un semiconductor con una brecha energética Δ en la DOS $N_0^s(E) = \frac{1}{2D} \cdot [\Theta(D + \Delta - |E|) - \Theta(\Delta - |E|)]$ y $g_0^s(E) = \frac{1}{2D} \ln \left| \frac{(D+\Delta+E)(\Delta-E)}{(D+\Delta-E)(\Delta+E)} \right| - i\pi N_0^s(E)$;
- Grafeno con DOS igual $N_0^g(E) = \frac{|E|}{D^2} \cdot \Theta(D - |E|)$ y $g_0^g(E) = \frac{E}{D^2} \ln \left| \frac{E^2}{D^2 + E^2} \right| - i\pi N_0^g(E)$.

Estas funciones de Green sin perturbar se muestran en la figura 3.8 y muestran que los polos en la matriz causan impurezas resonantes, lo cual ocurre de acuerdo a la ecuación 3.31 si

$$\Re g_0(E) = \frac{1}{V} \quad \text{con} \quad |\Im g_0(E)| \ll |\Re g_0(E)|. \quad (3.32)$$

La solución a estas condiciones puede ser determinada gráficamente y se muestra en la figura 3.8. Las impurezas débiles causan resonancia cerca del borde de la banda y cercano al borde de la brecha del semiconductor, pero no resonancia en medio de pseudo-gap de la brecha. Para obtener

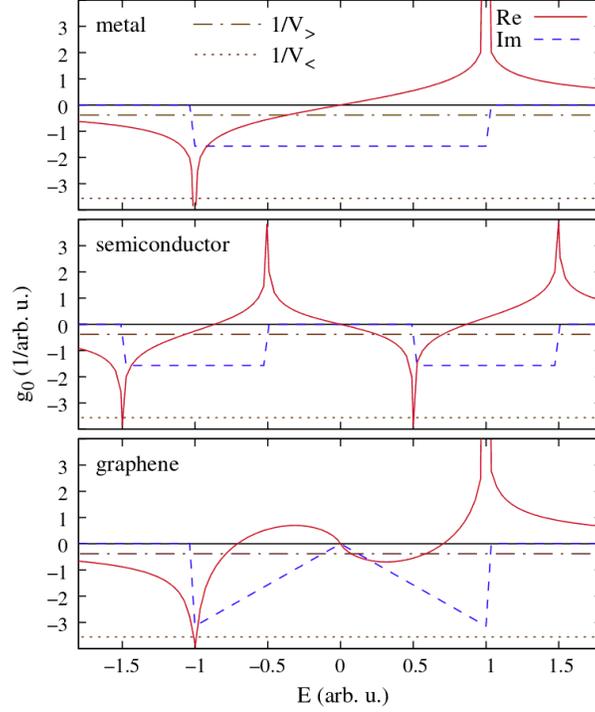


Figura 3.8.: Se muestran las funciones de Green sin perturbar para el metal g_0^m , el semiconductor g_0^s y el grafeno g_0^g . El parámetros del ancho de banda es $D = 1$ y la brecha del semiconductor es $\Delta = 1/2$. La parte real se presenta con la línea sólida y exhibe divergencias logarítmicas en el borde de la banda y tiene ceros en el centro de la banda así como en medio de la brecha (semiconductor)/y pseudo-brecha (grafeno). Impurezas con potencial $V(x) = V\delta(x)$ puede causar resonancia en las energías, donde la $\Re g_0(E)$ con $1/V$. $|V_>| \gg D$ ($|V_<| \ll D$) ilustra al potencial de impurezas fuertemente (débilmente) atractivo y sus energías correspondientes a posibles impurezas resonantes. La parte imaginaria es la línea punteada. [65].

una impureza resonante en la vecindad al nivel de Fermi al grafeno, el potencial de impureza tiene que exceder un umbral $|V| \gtrsim D$ en el orden del ancho de banda. Con respecto a las impurezas débiles $|V_<| \ll D$, el grafeno se comporta como si fuera un metal sin resonancias cercanas al nivel de Fermi que resultan ser robusto frente a perturbaciones de este tipo. Para impurezas fuertes $|V_>| \gg D$, el grafeno presenta un estado de impurezas en el centro de la (pseudo)brecha y es más parecido a los semiconductores. En general, el comportamiento está directamente relacionado con la función de Green local sin perturbar g_0^g . Las divergencias de $\Re g_0^g$ son las mismas que el metal ($g_0^m(E)$), pero la estructura de ceros $\Re g_0^g(E) \rightarrow 0$ con $\Im g_0^g(E) \ll \Re g_0^g(E)$ es el mismo que el semiconductor ($g_0^s(E)$).

En el último caso de una impureza fuerte, la energía E_{imp} de la impureza resonante y su ancho Γ tienen un comportamiento universal. Para $|V| \gg D$, la ecuación 3.32 se simplifica a $2E_{imp} \ln \left| \frac{E_{imp}}{D} \right| = \frac{D^2}{V}$ y consecuentemente [65, 66]

$$E_{imp} \approx \frac{D^2}{2V \ln \left| \frac{D}{2V} \right|} \quad (3.33)$$

Esta resonancia está bien definida si el ancho Γ es más pequeño que la distancia a la singularidad de Van-Hove más cercana: $\Gamma \ll |E_{imp}|$. Una expansión de 3.31 en E_{imp} da $T(E) \approx \frac{1}{(E-E_{imp})+i\Gamma}$ con

$$\Gamma = \Im(g_0^g(E_{imp})) \cdot \left(\frac{\partial \Re(g_0^g(E))}{\partial E} \Big|_{E_{imp}} \right)^{-1} \approx \frac{\pi}{2} |E_{imp}| \ln \left| \frac{E_{imp}}{D} + 1 \right|^{-1}. \quad (3.34)$$

El criterio $\Gamma \ll |E_{imp}|$ se cumple mejor para $|E_{imp}|$ cercano al punto de Dirac. Con una fuerza en el potencial creciente $V \rightarrow \infty$, la impureza resonantes se aproximan el punto de Dirac $E_{imp} \rightarrow 0$ y se convierte en $\Gamma \rightarrow 0$ con $\Gamma/|E_{imp}| \rightarrow 0$.

3.5.2. La naturaleza de estados de impurezas a mitad de la brecha “midgap states”

La discusión en la sección anterior se ha basado en la densidad de estados del material que recibirá a las impurezas como el material anfitrión y el requerimiento que se necesita es que el potencial de impurezas para que los elementos de matriz sean los mismos entre los eigenestados $|k\rangle$ y $|k'\rangle$, en comparación con el sistema sin perturbar. Esto abre una posible conclusión contraintuitiva en donde las impurezas fuertes $V \rightarrow \infty$ causan estados a mitad de la brecha en grafeno y en semiconductores.

Dígase que se tiene un material anfitrión con una función de Green sin perturbar $g_0(E)$ y cumple completamente $\Re g_0(E) \leftarrow 0$ y $\Im g_0(E) \ll \Re g_0(E)$ para $E \leftarrow E_{imp} = 0$. El sistema más simple que cumple con estas característica es un sistema de dos niveles con un Hamiltoniano $\hat{H} = \Delta \sigma_3$, donde σ_i ($i = 1, 2, 3$) son las matrices de Pauli y σ_0 es la correspondiente matriz identidad. Las eigenenergías de los sistemas son $\pm \Delta$. En este sistema, jugando el rol como huésped, se tiene una “impureza potencial” con los elementos de matriz $\hat{V} = V(\sigma_0 + \sigma_1)$. Los sistemas sin perturbar $\hat{H} + \hat{V}$ son fácilmente diagonalizables y tienen eigenenergías $E_1 = 0$ y $E_2 = 2V$ en el límite $V \gg \Delta$. El estado a energía cero $|-\rangle = (1, -1)/\sqrt{2}$ es lo sobresaliente del estado intermedio en grafeno y en el modelo de semiconductor. Entonces, una impureza fuerte obliga al sistema a estar dentro de los eigenestados del potencial de impureza y los estados a mitad de la brecha son aquellos que desacoplan efectivamente $\hat{V}|-\rangle$ desde el operador de impureza.

Este resultado y su significado atómico puede ser trasladado al caso del grafeno por el modelo de amarre fuerte. La estructura de banda de menor energía del grafeno está determinada por los electrones afuera del plano de orbitales p , los orbitales p_z , de los átomos de carbono. En la aproximación a primeros vecinos, el Hamiltoniano de amarre fuerte es

$$\hat{H} = t \sum_{\langle i,j \rangle} a_i^\dagger b_j + a_j^\dagger a_i,$$

donde a_i y b_i denotan a los operadores de Fermi de los electrones localizados en los orbitales p_z del carbono de la subred A y B en la celda en R_i , respectivamente. La suma incluye a todos los pares de primeros vecinos y $t \approx 2.7eV$ es el parámetro de salto.

Usando el operador de la transformada de Fourier a_k y (b_k) , define por $a_i = \int_{\Omega_B} \frac{d^2k}{\Omega_B} e^{ikR_i} a_k$ y $b_i = \int_{\Omega_B} \frac{d^2k}{\Omega_B} e^{ikR_i} b_k$, el Hamiltoniano se ve como $\hat{H} = \int_{\Omega_B} \frac{d^2k}{\Omega_B} \Psi_k^\dagger H_k \Psi_k$ con $\Psi(k) = \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix}$ y la matriz k -dependencia de 2×2

$$H_k = \begin{pmatrix} 0 & \varsigma(k) \\ \varsigma^*(k) & 0 \end{pmatrix},$$

con $\varsigma(k) = t \sum_{j=1}^3 e^{ik(b_j - b_i)}$ y b_j ($j = 1, 2, 3$) como los vectores que conectan a los vecinos cercanos [67]. El espacio bidimensional de Hilbert operado por las matrices H_k describe las dos sublatices en el grafeno. A este espacio se le llama el “espacio de pseudo espín ya que los grados de libertad se comportan análogamente que el espacio obtenido por el álgebra de matrices de Pauli para espín-1/2. Como $H_k = -\sigma_3 H_k \sigma_3$ es quiral, su espectro es simétrico en $E = 0$ y está dada por $\epsilon(k) = \pm|\varsigma(k)|$. Las ramas positivas y negativas de la dispersión toca las esquinas K^\pm de la zona de Brillouin y exhibe una relación de dispersión lineal en la vecindad. Aplicando teoría de perturbaciones $k \cdot p$ a H_k cerca de K^\pm [67]:

$$H_{k^*} = v_f \hbar (p_1 \sigma_1 \mp p_2 \sigma_2),$$

donde $v_f \approx (5.8eV)(\hbar)$ es la velocidad de Fermi, H_{k^*} es formalmente la ecuación de Dirac para partículas sin masa reemplazando la velocidad de la luz por v_f . Esto es por lo que las excitaciones de menor energía en grafeno se comporten como dos especies (en k^+ y k^- , respectivamente) de fermiones de Dirac sin masa. Podemos ver que la quiralidad del Hamiltoniano de Dirac manifiesta por si mismo la impureza inducida tipo midgap.

Las impurezas actúan como un potencial de dispersión y se ven en el modelo como $\hat{V}_{pot} = \sum_{ij} \Psi_i^\dagger V_{ij} \Psi_j$ con V_{ij} siendo matrices complejas de 2×2 . Los eigenestados de H_k (y H_{k^\pm} son de la forma $|k_\pm\rangle \approx (1, e^{i\phi(k)})$ con $\phi(k) \in [0, 2\pi)$. Entonces, las impurezas trasladadas con los elementos de matriz son iguales a la diferencia entre todos los eigenestados del Hamiltoniano sin perturbar, trasladando a este modelo como potenciales localizados en el origen y actuando como una sola subred: $V_{0,0} = V_s = U_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, para una impureza simple en la subred A con un potencial U_0 . La función de Green sin perturbar aparece en el contexto como $g_0(E) = \int_{\Omega_B} \frac{d^2k}{\Omega_B} (E - H_k + i\delta)^{-1}$. Las impurezas resonantes ocurren cuando $\Re \det T(E_{imp}) = 0$, mostrando que las impurezas solas localizadas se comportan cuasi-idénticamente en ambos modelos. En los dos modelos, E_{imp} se aproxima al punto de Dirac cuando $U_0 \rightarrow \infty$. La importancia de la estructura atómica de la impureza para la creación de los estados tipo mid-gap puede inferirse de las energías resonantes de los estados de impurezas y debido a las dobles impurezas $V_{0,0} = V_d = U_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ actuando como una subred con la celda unitaria en el origen.

Este par de dispersores vecinos produce una resonancia en el punto de Dirac para $U_0 = 3t \approx 8.1eV$ y E_{imp} cambia de signo, cuando U_0 pasa sobre este valor. Esto es un contraste a una impureza simple, donde $E_{imp} \rightarrow 0$ parece sólo en el límite de potencial infinito y cambia de signo a la impureza de E_{imp} requerido para cambiar el signo de U_0 .

Este comportamiento universal de una simple impureza se relaciona cercanamente a la forma del tamaño espacial de los estados midgap creados, i.e. los sitios dependen del cambio del LDOS que inducen las impurezas. En el formalismo de amarre fuerte, la LDOS (así como la función de Green) en el i -ésimo sitio se tiene una matriz de 2×2 ; $N(i, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(i, E)$. Sus elementos diagonales contienen la proyección de LDOS en la subred A(B) de la celda unitaria en R_i . Introduciendo las funciones de onda $\phi_i(r)$ para los orbitales de carbono p_z , los LDOS discretos pueden convertirse al LDOS, que depende continuamente de R , $N(r, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} (\sum_{ij} \phi_i(r) G(i, j, E) \phi_j^\dagger(r))$.

Una sola impureza fuerte en la subred A induce un estado de impureza localizada en la subred B

y viceversa. Un estado localizado en una subred puede ser visto, solamente sí esta cerca del punto de Dirac, como una quiralidad en el Hamiltoniano

$$E_{imp} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = H_k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\sigma_3 H_k \sigma_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -E_{imp} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Este resultado puede verse en el teorema de Lieb [68] en grafeno; teniendo un potencial fuerte infinito actuando en un lado significa desacoplamiento de este lado con el resto del sistema y tendrá un diferente número de átomos en la subred A y B: $N_A \neq N_B$. El teorema de Lieb dice que cualquier modelo repulsivo de Hubbard en la red bipartida tendrá un estado base con espín $S = 1/2|N_A - N_B|$. Entonces, el estado de impureza con $E_{imp} \rightarrow 0$ es el anfitrión de este momento magnético.

La microscopía de barrido (STM) permite hacer la imagen de los estados de impurezas con una gran resolución espacial. A esto se le llama “imágenes de función de onda” y permiten localizar imágenes de las funciones de onda inducidas por las impurezas, e.g., las superficies de grafito [69]. La simetría de los estados electrónicos del grafeno en el nivel de Fermi en los estados de impurezas depende fuertemente de los detalles microscópicos de la impureza, como los sitios de adsorción. En la figura 3.9 se ve, impurezas simples y dobles y puede distinguirse por la simetría inducida en los estados de impurezas.

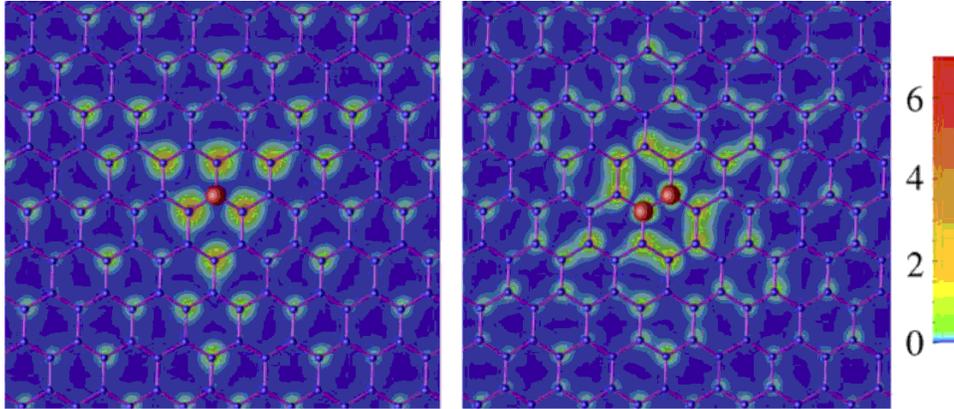


Figura 3.9.: Estados de impurezas reales para diferentes estructuras atómicas; la dependencia de r para los LDOS en $E = E_{imp} = -0.1 \text{ eV}$ se muestra para una sola impureza con $U_0 = 45 \text{ eV}$ (izquierda) y para una impureza escalar doble con $U_0 = 6.9 \text{ eV}$ (derecha). Los sitios de las impurezas están marcados con puntos rojos en el centro de las imágenes. El estado de impureza debido a una sola impureza en una subred está enteramente localizado en la otra subred. Tal que el estado sólo puede existir muy cerca del punto de Dirac[65].

La descripción del grafeno puro será llevada a cabo en términos de E_k y se podrá investigar los efectos de impurezas en grafeno en la escala de longitud de la constante de red, donde la escala de fuerza $H_{k\pm}$ es suficiente como un punto de partida sin perturbar. Usando este Hamiltoniano linealizado, la parte diagonal del grafeno sin perturbar en el espacio real de la función de Green se simplifica a

$$g_0(r, w) = wv_f^2 \int dp \frac{pJ_0(pr)}{D^2(w^2 - v_f^2 p^2)},$$

para distancias largas $r \gg \hbar v_f/w$ desde el sitio de impureza. Como consecuencia, el cambio en LDOS consiste en decaer de acuerdo a la ley de potencias $\Delta N(r, E_{imp}) \approx 1/r$ para $E_{imp} \neq 0$. Una impureza de pared fuerte, i.e., $U_0 \rightarrow \infty$ y $E_{imp} = 0$, tiene asíntotas tipo $1/r^2$ para $\Delta N(r, E_{imp})$.

3.5.3. Dispersión electrónica por impurezas cargadas

Primero supóngase que el modelo de impurezas cargadas dentro del cúmulo está ordenado tal que las impurezas ocupan posiciones sobre los centros de los hexágonos del grafeno, como un estructura (2×2) . En esta situación la impureza no rompe la simetría de la red y no puede dar lugar a la apertura de la brecha. El efecto principal es, entonces meramente de dopaje local en el grafeno, esto es, un cambio en el potencial químico, similar a lo que pasa al grafeno sobre otros metales [70]. Otro efecto es, el potencial residual sin apantallar de Coulomb, del cúmulo como un todo, $\sim 1/r$.

Se empezará con el modelo más sencillo, esto es, la dispersión de los portadores cargados por una región cerrada donde el potencial químico ha sido modificado. Por simplicidad, suponemos que los cúmulos tienen una forma circular. El problema de dispersión en 2-D de electrones de Dirac sin masa por un potencial con simetría circular ha sido considerado anteriormente [43, 71, 72]. Los parámetros del modelo son la energía de Fermi y el vector de onda de Fermi afuera del cúmulo, ε_F y k_F , el cambio en el potencial químico dentro del cúmulo, V , la velocidad de Fermi, v_F y el radio del cúmulo, R . En el siguiente desarrollo se toma $\hbar = 1$. La sección transversal diferencial puede ser escrita en términos de las funciones de Bessel, cuyos argumentos dimensionales son $\phi_{out} = k_F R$ y $\phi_{in} = (k_F + V/v_F)R$. Se ha supuesto que el cúmulo es pesadamente dopado tal que $\phi_{in} \gg \phi_{out}$. La carga inducida dentro del cúmulo es estimada como $\pi(VR)^2 v_F^{-2} \propto \phi_{in}^2$. Se despreciará la dispersión entre valles, que se justifica si las fronteras de los cúmulos son suaves (a escala atómica) y sí $R \gg a$, donde a es el parámetro de red.

La sección transversal definida en [43, 71, 72] es

$$\sigma(\theta) = \frac{4}{\pi k_F} |f(\theta)|^2 \quad f(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \frac{R_n e^{in\theta}}{i + R_n}, \quad R_n = -\frac{J_n(\phi_{out})J_{n+1}(\phi_{in}) - J_{n+1}(\phi_{out})J_n(\phi_{in})}{Y_n(\phi_{out})J_{n+1}(\phi_{in}) - Y_{n+1}(\phi_{out})J_n(\phi_{in})}.$$

Es importante notar que $R_n = R_{-n-1}$, la amplitud de dispersión hacia atrás desaparece, $f(\theta = \pi) = 0$ que es una consecuencia de la conservación del pseudo espín en la dispersión “quiral” relacionada con la paradoja de Klein [73].

La sección transversal muestra dos regímenes dependientes de sí; $\phi_{out} = k_F R \ll 1$ o $\phi_{out} \gg 1$. En el primer caso, el cúmulo es comparado con la longitud de onda de Fermi. El cúmulo perturba débilmente la función de onda electrónica y se puede usar la aproximación de Born. La sección transversal diferencial $\sigma(\theta)$ tiene, en este caso una dependencia débil de θ . La sección transversal total se incrementa conforme k_F aumenta, $\sigma \sim [V/(v_F R^{-1})]^2 k_F R^2$.

Para $k_F \gg 1$, la sección trasversal es una función del ángulo incidente θ y muestra un estrecho máximo en $\theta = 0$. Adicionalmente, tanto el ángulo como la sección transversal integrada muestra que las resonancias asociadas a los cuasi-estados están acotados dentro del cúmulo. La sección transversal integrada decaer lentamente como función de k_F . La dependencia angular de la sección transversal se muestra en la figura 3.10.

En la figura 3.11 se muestra la sección transversal de transporte $\sigma_{tr} = \int_{-\pi}^{\pi} \sigma(\theta)[1 - \cos(\theta)]d\theta$. En la

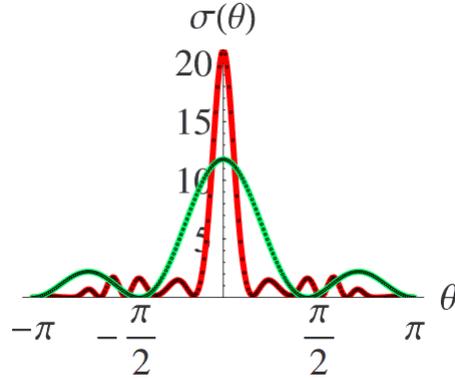


Figura 3.10.: La dependencia angular de la sección transversal $\sigma(\theta)$ en nm, para un cúmulo de radio $R = 20$ nm con un potencial químico de $V = 500$ meV. La línea roja es representada con una densidad de carga $\rho = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^2$, $E = 250$ meV, $k_F R = 7.9$. La línea verde tiene una dependencia angular de la sección transversal (multiplicada por 100) para $\rho = 10^{10} \text{ cm}^2$ con $E = 11$ meV, $k_F R = 0.35$. [74].

figura se ve la sección transversal total para t , con $V = 0.5$ eV, que describe el cambio del potencial químico debido a adsorbantes débiles como Ag, Ag o Cu [70]. Resultados similares, con la misma periodicidad pero acoplamiento fuerte, se reportaron para $V = 2$ eV, que describe adsorbatos fuertes, tal como K y Pd, donde la transferencia de carga puede llegar a $1/8$ por átomo de carbono [75]. El radio del cúmulo se escogió como $R = 20$ nm, que es comparable al tamaño de la onda encontrada en el grafeno [76]. El número total de electrones dentro del cúmulo es $N_{in} = \pi \rho R^2 \approx 250$, donde ρ es la densidad de carga dentro del cúmulo $\rho = k_F^2 / \pi$, $v_F k_F^2 = V$. El límite $k_F \gg 1$ puede ser analizada usando la expresión asintótica de las funciones de Bessel a $x \rightarrow 0$,

$$J_n(x) + iY_n(x) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi x}} e^{i[x - (n\pi/2) - (\pi/4)]}.$$

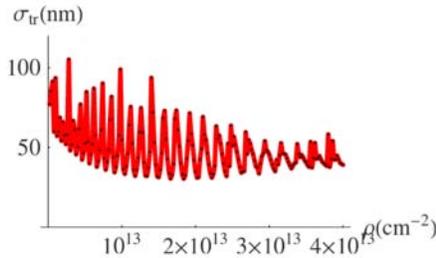


Figura 3.11.: Sección transversal de transporte integrada σ_{tr} para un cúmulo con radio $r = 20$ nm y un cambio en el potencial químico de $V = 0.5$ eV. [74].

Entonces, la expresión del coeficiente de reflexión en ondas radiales, r_n se simplifica como

$$r_n \approx \begin{cases} \tan(\phi_{in} - \phi_{out}) = \tan\left(\frac{VR}{v_F}\right) & n \ll \phi_{in} \\ 0 & n \gg \phi_{in}, \end{cases}$$

y la sección transversal puede ser aproximada como

$$\sigma(\theta) \approx \sum_{n=-n_{max}}^{n=n_{max}} \sum_{n'=-n_{max}}^{n'=n_{max}} \frac{4 \left| \sin \left(\frac{VR}{v_F} \right) \right|}{\pi k_F} e^{i(n-n')\theta},$$

donde $n_{max} \sim k_F R$. La sección transversal de transporte en este régimen es

$$\sigma_{tr} = \int_{-\pi}^{\pi} \sigma(\theta) [1 - \cos(\theta)] d\theta \approx \frac{\left| \sin \left(\frac{VR}{v_F} \right) \right|}{k_F}.$$

El camino libre medio elástico del electrón, l está dado por la aproximación $l \sim \frac{1}{n_c \sigma_{tr}}$, donde n_c es la concentración de los cúmulos. A bajas densidades de carga, $k_F R \ll 1$, la aproximación da $\sigma_{tr} \propto k_F R^2 \left(\frac{V}{v_F R^{-1}} \right)^2$ y σ_{tr} es proporcional a la densidad de estados y al cuadrado del potencial. Para altas densidades, $k_F R \gg 1$, se puede usar la sección transversal anterior y estimar la conductividad como

$$g = \frac{e^2}{h} k_F l \sim \begin{cases} \frac{e^2}{h} \frac{1}{n_c R^2} \left(\frac{v_F R^{-1}}{V} \right)^2 & k_F R \ll 1 \\ \frac{e^2}{h} \frac{k_F^2}{n_c} & R \gg 1. \end{cases} \quad (3.35)$$

3.6. Dispersión por Impurezas Resonantes “Resonant Scattering Approach (RSA)”

Hasta el momento, se ha considerado a las impurezas como posibles dispersores en el grafeno. Muchas impurezas contribuyen a los orbitales, $\hat{H}_{imp} = \varepsilon_{imp} d^\dagger d$, con el operador de Fermi y la energía ε_{imp} que hibridiza con las bandas de grafeno, $\hat{V} = \sum_i \Psi_i^\dagger V_i d + h.c.$ Este problema puede ser extendido a metales normales y frecuentemente es referido como “el modelo de impurezas no-interactuantes Anderson” [77].

Cambiando la representación al espacio de momentos $\hat{V} = \int_{\Omega_B} \frac{d^2 k}{\Omega_B} \Psi_k^\dagger V_k d + h.c.$ y evaluando los elementos de la matriz apropiada nos queda

$$(E - \varepsilon_k) G_{k,k'}(E) = \delta_{k,k'} + \sum_{k''} \frac{V_{k'}^* V_{k''}}{E - \varepsilon_d} G_{k'',k'}(E) \quad (3.36)$$

y

$$(E - \varepsilon_d) G_{d,d}(E) = 1 + \sum_k \frac{|V_k|^2}{E - \varepsilon_k} G_{d,d}(E).$$

donde $k = (k, \pm)$ incluye el momento del cristal k y el índice \pm . La ecuación 3.36 muestra que la impureza resonante actúa en los electrones del grafeno como un potencial de energía dependiente.

$$V_{k,k'}(E) = \frac{V_k^* V_{k'}}{E - \varepsilon_d}.$$

Todos los resultados de potenciales de impurezas pueden ser trasladados a impurezas resonantes. Un adsorbante tiene un orbital cercano al punto de Dirac ($|\varepsilon_d| \ll D$), que es más fuerte al enlace

de un átomo de carbono en la subred sólo ($V_k = V \geq D$), llenando esta condición y comportándose como un potencial muy fuerte de impurezas en la vecindad del punto de Dirac. Un estado midgap quiral con $E_{imp} < |\varepsilon_d|$ es creado. Una hibridación débil de orbitales de impureza ($V_k = V \rightarrow 0$) deja a $E_{imp} \rightarrow \varepsilon_d$ y $|E_{imp} - \varepsilon_d| < \Gamma$. Ninguna resonancia fuerte ocurre en el grafeno. Sin embargo, dependiendo en como se llena los orbitales débilmente hibridizados de la impureza se puede actuar como niveles donadores o aceptores y crear una impureza cargada.

Por otro lado, para describir correctamente el transporte electrónico en grafeno puro y grafeno dopado, el modelo analítico tiene que abarcar el sistema realista con una ventana de energía de aproximadamente 100 meV alrededor del punto de neutralidad. La dispersión de electrones causada por las impurezas resonantes se describe por la matriz T , $T(E) = \frac{V^2}{E - \varepsilon_d - V^2 g_0(E)}$, donde $g_0(E) \approx \frac{E}{D^2} \times \ln \left| \frac{E^2}{D^2 - E^2} \right| - i\pi N_0(E)$ es la función local de Green para el grafeno puro, con $N_0(E)$ como la densidad de estados (DOS) por espín y por átomo de carbono $N_0(E) = \frac{|E|}{D^2} \Theta(D - |E|)$ y $D = \sqrt{\sqrt{3}\pi t} \approx 6$ eV. La matriz T exhibe una resonancia en $E \left(1 - \frac{V^2}{D^2} \ln \left| \frac{E^2}{D^2 - E^2} \right| \right) - \varepsilon_d = 0$ que es la energía del estado a mitad de la brecha. De cálculos DFT hechos previamente por Wehling et al. [78] se obtiene un cambio en la energía de ± 0.03 eV alrededor del punto de Dirac.

Usando la aproximación de Boltzmann, la matriz T puede ser usada para estimar la conductividad $\sigma = (2e^2/h)v_F k_F \tau$, donde v_F es la velocidad de Fermi y k_F es el vector de onda de Fermi. Para una concentración de n_i impurezas por átomo de carbono, el promedio de dispersión [79] $\tau^{-1} = (2\pi/\hbar)n_i |T(E_F)|^2 N_0(E_F)$, con esto se llega a la conductividad

$$\sigma \approx (2e^2/h)(2\pi n_i |E(E_F)/D^2|)^{-1}.$$

En el límite de las impurezas resonantes con $V \rightarrow \infty$, se obtiene $T \rightarrow -1/g_0(E) \approx -[\frac{2E}{D^2} \ln |\frac{E}{D}|]^{-1}$ para $E \ll D$. Entonces, la conductividad es

$$\sigma \approx (2e^2/h) \frac{2}{\pi} \frac{n_e}{n_i} \ln^2 \left| \frac{E_F}{D} \right|, \quad (3.37)$$

donde $n_e = E_F^2/D^2$ es el número de portadores cargados por átomo de carbono. La ecuación 3.37 describe el mismo comportamiento para vacancias [80]. En el caso del cambio de la resonancia con respecto al punto de neutralidad, la consideración hecha en la cita [43] se obtiene la relación

$$\sigma \propto (q_0 \pm k_F \ln k_F R)^2, \quad (3.38)$$

donde \pm corresponde al dopaje de electrón o vacancia, respectivamente. R es el radio efectivo de la impureza.

De igual manera que la dispersión de la luz, la descripción de FRA falla en el caso de dispersión resonante “*Resonant scattering*”. Si la energía de los fermiones de Dirac coincide accidentalmente con la energía de un nivel de una impureza, habrá una dispersión más fuerte, que en el límite de longitud de onda larga puede ser descrito por $t_0(k) \propto 1/\ln(kR)$ y deja al exceso de resistividad [43] como

$$\delta\rho \approx \frac{h}{4e^2} \frac{n_{imp}}{n \ln^2(k_F R)}. \quad (3.39)$$

Esto significa que las dispersiones resonantes pueden ser uno de los factores que limita a la movilidad en el grafeno (importante, tiene la misma dependencia de n a la observada experimentalmente).

De hecho, cálculos de estructura electrónica [81] muestran que cierto tipo de moléculas adsorbidas (ejemplo N_2O_4) tienen resonancias, niveles cuasilocalizados cerca de la energía de cero. Es interesante ver que la ecuación 3.39 también es válida para el caso convencional (no relativista) de sistemas bidimensionales [82]. Sin embargo, en el último caso, la dispersión resonante no es incidental, como en los fermiones de Dirac, pero sigue siendo la principal característica que limita la movilidad electrónica ya que inclusive un potencial aleatorio en sistemas bidimensionales convencionales dan resonancia cerca del límite de la banda [83].

La situación es cualitativamente diferente para impurezas cargadas que tienen un potencial de dispersión de largo alcance. Para el potencial de Coulomb sin apantallar, las fases de dispersión de los fermiones de Dirac sin masa son independientes de la energía en el límite de bajas energías, lo cual deja a la resistividad inversamente proporcional a n [84]. Si el apantallamiento es tomado en cuenta, la sección transversal de dispersión no cambia, excepto por un coeficiente numérico [45, 84]. Análisis más profundos muestran que para el caso $\beta = (Ze^2/\hbar v_F \varepsilon) > 1/2$ (donde Z es el valor adimensional de la carga de la impureza y ε es la constante dieléctrica), en que la ecuación de Dirac permite al electrón caer en el centro de Coulomb [55], efectos de polarización en el vacío disminuyen el valor inicial supercrítico inicial de β cae a la mitad [85]. No obstante, la dependencia de la concentración en la resistividad debe permanecer cualitativamente igual al caso de un potencial Coulombiano sin apantallamiento.

Se estudió la estructura electrónica de superceldas periódicas de grafeno (6X6) bajo la adsorción de cúmulos y átomos de plata (Ag), oro (Au), platino (Pt) y paladio (Pd), con sus respectivos dímeros, trímeros y tetrámeros en distintas configuraciones. En la figura 4.1 se muestran las configuraciones usadas para el desarrollo de esta tesis. Los átomos pesados han sido escogidos con base en las múltiples aplicaciones que han sido expuestas en la literatura científica, así como las diferentes interacciones que presentan con el grafeno.

Las estructuras de mínima energía fueron calculadas usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) con el método de pseudopotenciales y ondas planas implementado por el programa computacional Quantum-Espresso (QE) [86]. Las interacciones de intercambio y correlación fueron tratadas con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) dentro de la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [87]. Los orbitales de Kohn-Sham se expandieron dentro de un conjunto base de ondas planas con una energía cinética de corte de 40 Ry. Los cálculos auto-consistentes de las ecuaciones de Kohn-Sham se llevaron a cabo con un criterio de convergencia de 10^{-8} Ry. Las integraciones de la zona de Brillouin para la relajación de la estructura han sido realizadas con la técnica del punto especial del dispersado de Methfessel-Paxton [88] con la red de puntos k, Monkhorst-Pack, centrando-G con 4x4x1. Los pseudopotenciales para Ag, Au, Pt y Pd fueron bajados del sitio web oficial de QE [89]. El pseudopotencial para C se escogió dentro de la aproximación de Vanderbilt [90]. Para los metales, se han seleccionado aquellos pseudopotenciales que se distinguen por ser ultra-suaves escalares relativistas con una corrección no lineal. Los pseudopotenciales para Ag y Pd usan una coraza interior tipo-Kr mientras que Au y Pt usan una coraza interior tipo-Xe. La generación de los pseudopotenciales suaves fue hecha usando el método de población Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) [91].

Las energías de adsorción fueron calculadas con la fórmula:

$$E_a = E(\text{grafeno} + M_n) - [E(\text{grafeno}) + E(M_n)],$$

la cual es usada para medir la estabilidad de los sistemas. $E(M_n)$ y $E(\text{grafeno})$ son las energías de los cúmulos optimizados en el vacío y de la hoja de grafeno, respectivamente y $E(\text{grafeno} + M_n)$ es la energía del sistema formado por el cúmulo adsorbido en las hojas de grafeno. Una energía de adsorción negativa indica que la adsorción es exotérmica.

Las densidades de estados DOS y las cargas de Lödwin fueron calculadas usando el post-cálculo

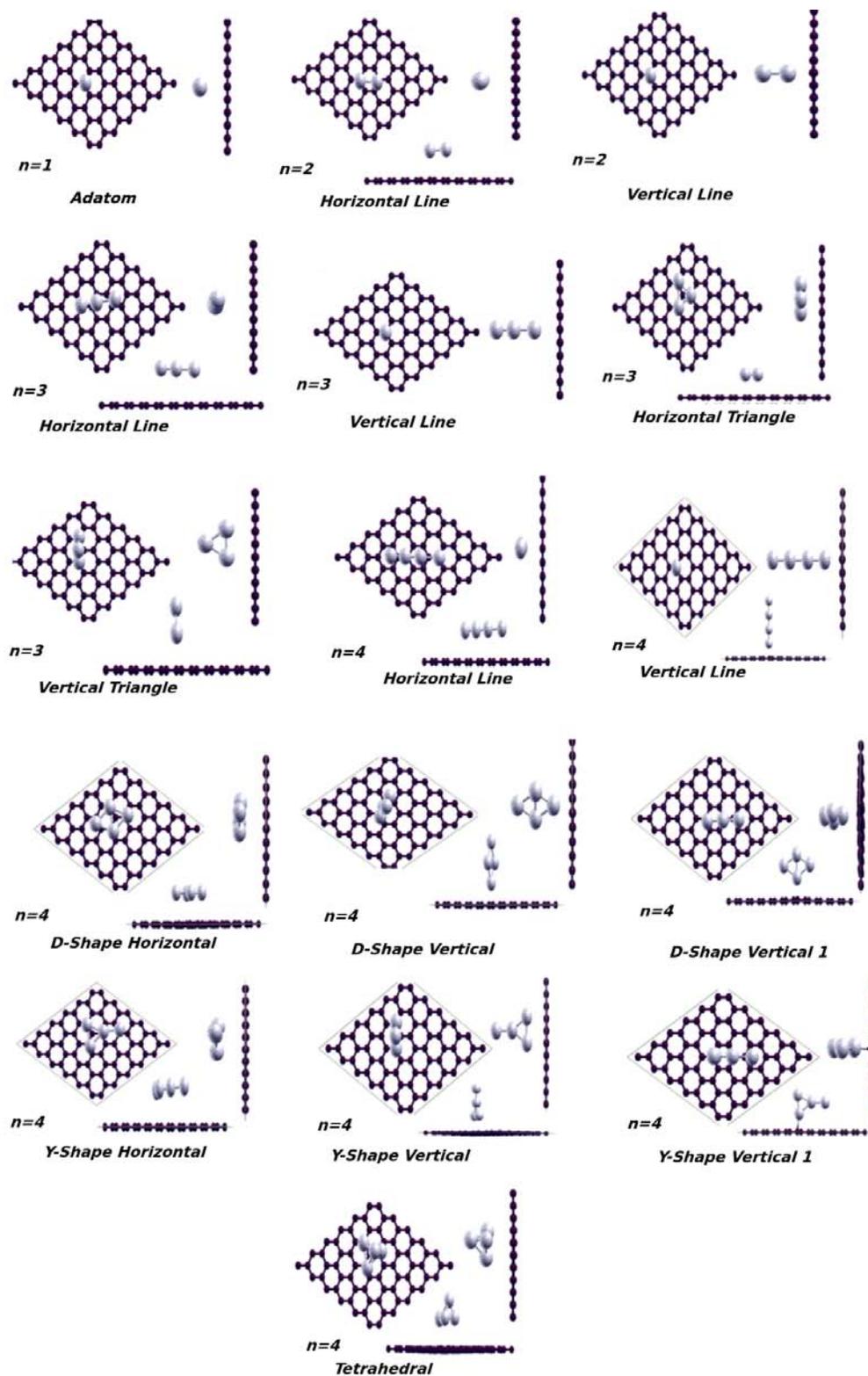


Figura 4.1.: Configuraciones iniciales de cúmulos de metales pesados interactuantes con superceldas de grafeno de 6x6.

pwscf.x de Quantum-Espresso, usando un rango de energía de -20 a 20 eV. Las energías de Fermi que se utilizaron para este post-cálculo fueron aquellas obtenidas en las optimizaciones.

Las estimaciones de las conductividades se hicieron con parámetros estructurales obtenidos de las optimizaciones; radios, alturas, energías de Fermi y energías de adsorción. Las concentraciones n_c fueron calculadas con los parámetros de la celda unitaria (¿Cuántos cúmulos hay en 1 cm^2 ?) y aproximadamente fue de $2.9 \times 10^{13} \text{ cumulos} \cdot \text{cm}^2$.

Por otro lado, se hicieron cálculos SCF de superceldas de grafeno de 4×4 con átomos y tetrámeros de Ag, Au, Pt y Pd con el programa Quantum-Espresso usando las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

La conductancia balística G de los sistemas fue calculada usando la aproximación de Landauer-Büttiker (L-B) 3.1. Bajo este modelo, la conductancia balística está dada por $G = G_0 \sum T_i(E)$ con $G_0 = \frac{2e^2}{h} = 7.7 \times 10^5 \text{ S}$ como el cuanto de conductancia por espín, esto para voltajes muy pequeños. El término de la suma expresa las probabilidades de transmisión para los eigencanales i -ésimos. Para sistemas abiertos, la aproximación L-B necesita tres regiones; el electrodo izquierdo; la región de dispersión; el electrodo derecho (ver figura 4.2). Si la suma de probabilidades de transmisión es uno, la expresión permite obtener la conductancia para el conductor balístico con las contribuciones de los electrodos.

La aproximación de L-B y las bandas complejas se llevaron a cabo usando el post-cálculo pwcond.x del Quantum-Espresso. La ventana de energía para la reducción del conjunto base de ondas planas (en XY) fue de 5.0 eV, el criterio de convergencia de la reducción del conjunto base fue de 1×10^{-9} y el número de subbloques (para el cálculo de las integrales) fue de 5.

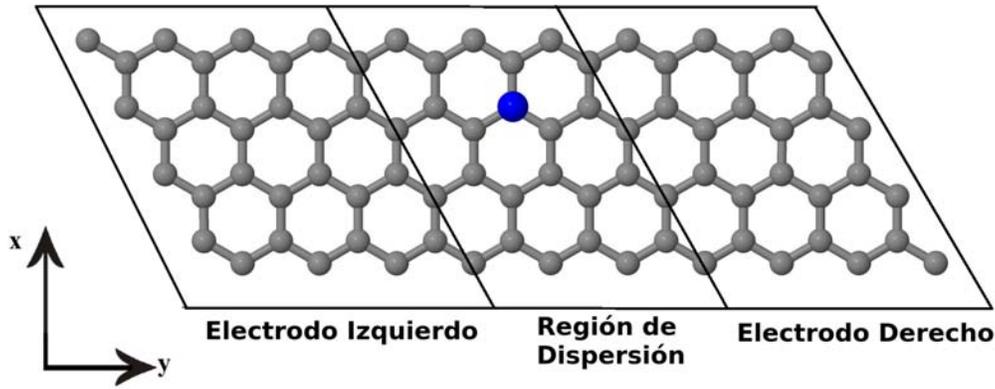


Figura 4.2.: Configuraciones iniciales para los cálculos de L-B. Se muestran las tres regiones involucradas en los cálculos: electrodo izquierdo, región de dispersión, electrodo derecho.

También se calculó la corriente usando el coeficiente de transmisión, vía la fórmula:

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f(E - \mu_1)] - f(E - \mu_2) dE, \quad (4.1)$$

en donde $f(E)$ es la distribución de Fermi-Dirac ($KT = \mu$), $T(E)$ es el coeficiente de transmisión calculados por L-B y $\mu_{1,2} = E_f \pm \frac{eV}{2}$ son los potenciales químicos de los electrodos.

Efectos de Adsorción de Cúmulos Metálicos sobre la conductividad del Grafeno

5.1. Propiedades de mínima energía, sitios y energías de adsorción

Se simularon cúmulos metálicos adsorbidos sobre superceldas de grafeno de 6×6 (*grafeno* – M_n). Los cúmulos metálicos fueron formados por átomos, dímeros, trímeros y tetrámeros de plata, oro, platino y paladio (M_n con $M = \text{Ag, Au, Pt, Pd}$ y $n = 1, 2, 3, 4$). Los átomos pesados han sido escogidos con base en las múltiples aplicaciones expuestas en la literatura científica (ver capítulo 1), así como por plantear una buena alternativa para conservar la conductividad balística que presenta el grafeno puro.

<i>Energías totales para los cúmulos solos</i>								
M	N=1	N=2	N=3 lineal	N=3 triángulo	N=4 lineal	N=4 tipo-D	N=4 tipo-Y	N=4 tetraedro
Ag (eV)	-999.3995	-2000.5084	-3000.8459	-3000.8458	-4001.476	-4001.6373	-4001.9312	-4001.4308
Ag (kJ/mol)	-95942.352	-192048.8064	-288081.2064	-288081.1968	-384141.696	-384157.181	-384185.395	-384137.3568
Au (eV)	-1191.2046	-2384.6426	-3577.3513	-3577.3512	-4770.1442	-4770.733	-4768.8787	-4770.324
Au (kJ/mol)	-114355.6416	-228925.6896	-343425.7248	-343425.7152	-457933.8432	-457990.368	-457812.355	-457951.104
Pt (eV)	-1173.415	-2350.0377	-3526.2058	-3526.2057	-4701.9628	-4703.3571	-4700.1408	-4703.4596
Pt (kJ/mol)	-112647.84	-225603.6192	-338515.7568	-338515.7472	-451388.4288	-451522.282	-451213.517	-451532.1216
Pd (eV)	-1067.777	-2137.1826	-3206.5933	-3206.4207	-4275.5933	-4277.6945	-4275.734	-4278.4178
Pd (kJ/mol)	-102506.592	-205169.5296	-307832.9568	-307816.3872	-410456.9568	-410658.672	-410470.464	-410728.1088

Tabla 5.1.: Energías totales para los cúmulos solos antes de ser adsorbidos en el grafeno.

En la tabla 5.1 se presentan las energías totales, en eV y kcal/mol para los cúmulos solos. Para los cúmulos de oro y plata (Au y Ag) en estado gaseoso, se observa que las estructuras más estables son planas. En particular, el dímero de Au y Ag en estado gaseoso presenta una estructura lineal ($D_{\infty h}$). La longitud de enlace medida experimentalmente para el dímero de plata (Ag_2) [92] es de 2.48 \AA , mientras que la obtenida en este trabajo es de 2.58 \AA , con una energía total de $-2000.5085 eV$. En el caso del dímero de oro (Au_2) en estado gaseoso, la longitud de enlace experimental es de 2.47 \AA [93], la obtenida por nosotros es de 2.57 \AA (energía total de $-2384.6526 eV$). El error porcentual es del 4 %, originado principalmente por los efectos relativistas. Para el trímero de plata en estado gaseoso, se presentan dos posibles configuraciones; estructura lineal ($D_{\infty h}$) y triangular (C_s). La estructura lineal ($D_{\infty h}$) tiene degeneración triple, esperada por la alta simetría que tiene el grupo puntual, siendo la longitud de enlace observada de 2.66 \AA con una energía de enlace de $-3000.8485 eV$. La estructura

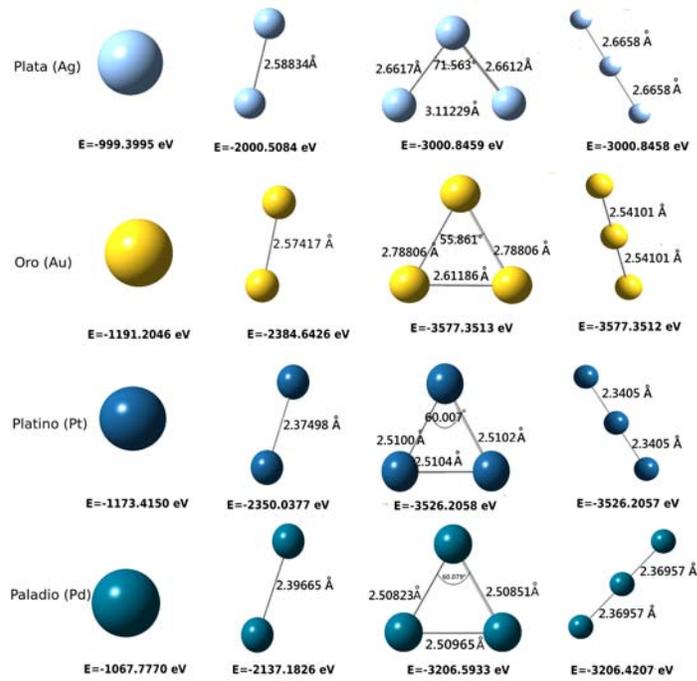


Figura 5.1.: Geometrías resultantes y energías totales de un átomos, dímeros y trímeros de Ag, Au, Pt y Pd en estado gaseoso.

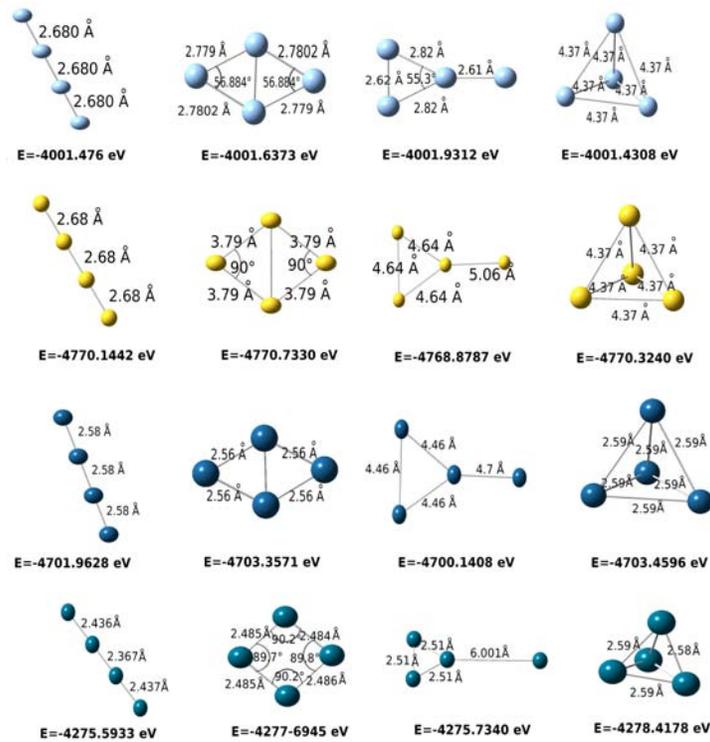


Figura 5.2.: Geometrías resultantes y energías totales de tetrameros de Ag, Au, Pt y Pd en estado gaseoso.

triangular (C_s), presenta un sistema doblemente degenerado, observando dos longitudes de enlace $2.66\text{\AA}(2)$ y una longitud de 3.11\AA con una energía total de $-3000.8459eV$. La estructura de mínima energía para el trímero es el isómero triangular. En el Au_3 , también se presentan las estructuras lineal y triangular ($D_{\infty h}$) y (C_s). La longitud de enlace para la estructura $D_{\infty h}$ es 2.54\AA (energía total de $-3577.3512eV$), mientras que en la estructura C_s tiene dos longitudes de enlace $2.78\text{\AA}(2)$ y 2.61\AA , con energía total $-3577.3513eV$. La estructura de mínima energía es; igual que en la plata, el isómero triangular. El tetrámero exhibe 4 configuraciones; estructura lineal ($D_{\infty h}$); la estructura tipo diamante o tipo-D (D_4); la estructura tipo-Y o triángulo +1 (C_s); y el tetraedro (T_d). En Ag_4 , la estructura lineal ($D_{\infty h}$) tiene una longitud de enlace de $2.68\text{\AA}(3)$ y energía total de $4001.476eV$; para el isómero tipo-D se tiene una abrupta disminución de la simetría a C_2 con dos longitudes de enlace $2.77\text{\AA}(2)$ y $2.78\text{\AA}(2)$ y una energía total de $-4001.6373eV$; el isómero tipo-Y tiene una baja simetría C_s , longitudes de enlace de $2.82\text{\AA}(2)$, 2.62\AA y 2.61\AA con una energía total de $-4001.9312eV$; el isómero tetraédrico conserva presenta una disminución de su simetría (D_{2d}) y tiene una longitud de enlace de $4.37\text{\AA}(6)$ con una energía total de $-4001.4308eV$. Para el tetrámero de plata, la estructura de mínima energía es el isómero tipo-Y. En Au_4 , se tiene que la estructura lineal $D_{\infty h}$ tiene una longitud de enlace de $2.68\text{\AA}(3)$ y una energía total de $-4770.1442eV$, el isómero tipo-D conserva la alta simetría D_4 con una longitud de enlace de $3.79\text{\AA}(4)$ y una energía total de $-4770.7370eV$, el isómero tipo-Y sigue teniendo la simetría C_s con una longitud de enlace de $4.64\text{\AA}(4)$ y energía total de $-4768.8787eV$, el isómero en forma de tetraedro tiene una disminuye de la simetría (D_{2d}) con una longitud de enlace de $4.37\text{\AA}(6)$ y energía total de $-4770.3240eV$. La estructura de mínima energía es el tipo-Y, al igual que en otros estudios [93, 94].

Generalizando, se puede deducir que el comportamiento de los cúmulos de oro y plata son análogos. Esta aseveración la concluimos viendo las energías SCF, las longitudes de enlace y las estructuras que se presentan, luego de llevar a cabo la relajación. Los cúmulos presentan los mismos grupos puntuales, lo que nos lleva a concluir que la densidad electrónica tiene la misma tendencia de comportamiento.

Los cúmulos de platino (Pt) y paladio (Pd) en estado gaseoso, muestran un comportamiento parecido, en términos de la geometría resultante y en grupos puntuales, inclusive las longitudes de enlace no distan mucho entre sí. La longitud de enlace para los dímeros de Pt y Pd ($D_{\infty H}$) son de 2.37\AA ($-2350.0377eV$) y de 2.39\AA ($-2137.1826eV$), respectivamente. El trímero lineal Pt_3 tiene que la longitud de enlace es de 2.34\AA ($-3526.2057eV$), mientras el Pd_3 es de 2.36\AA ($-3206.42073eV$), ambas estructuras tienen un grupo puntual $D_{\infty h}$ y presentan un nivel energético triplemente degenerado (reflejado en las distancias de enlace). Para las estructuras triangulares de Pt_3 y Pd_3 se observa un grupo puntual C_{2v} , con longitudes de enlace de $2.51\text{\AA}(3)$ ($-3526.2058eV$) y $2.51\text{\AA}(3)$ ($-3206.593eV$), respectivamente. La estructura de mínima energía para Pt_3 y Pd_3 es el triángulo. El tetrámero presenta 4 configuraciones; estructura lineal ($D_{\infty h}$); la estructura tipo diamante o tipo-D (D_2); la estructura tipo-Y o triángulo +1 (C_s); y el tetraedro (D_{2d}). En Pt_4 , la estructura lineal ($D_{\infty h}$) tiene una longitud de enlace de $2.58\text{\AA}(3)$ y energía total de $-4701.9628eV$; para el isómero tipo-D la simetría se conserva (D_2) con una longitud de enlace $2.56\text{\AA}(4)$ y una energía total de $-4703.3571eV$; el isómero tipo-Y tiene una baja simetría C_s , longitudes de enlace de $4.46\text{\AA}(3)$ y 4.7\AA con una energía total de $-4703.4596eV$; el isómero tetraédrico conserva su alta simetría (D_{2d}) y tiene una longitud de enlace de $2.59\text{\AA}(6)$ con una energía total de $-4703.4596eV$, siendo el sistema de mínima energía el isómero tetraédrico. En Pd_4 , se tiene que la estructura lineal tiene una disminución de la simetría D_{6h} con dos longitud de enlace de $2.43\text{\AA}(2)$, 2.36\AA y una energía total de $-4275.5933eV$, el isómero tipo-D conserva la alta simetría D_2 con una longitud de enlace de $2.48\text{\AA}(4)$ y una energía total de $-4277.6945eV$, el isómero tipo-Y sigue teniendo la simetría C_s con una longitud de enlace de $2.51\text{\AA}(3)$, 6.001\AA y energía total de $-4275.7340eV$, el isómero en forma

de tetraedro pierde la alta simetría D_d con una longitud de enlace de $2.59\text{\AA}(6)$ y energía total de $-4278.4178eV$. La estructura de mínima energía para Pt_4 y Pd_4 es el tetraedro.

Se colocaron los cúmulos optimizados sobre la supercelda de grafeno de 6×6 , justo en medio, sobre un carbono a 3\AA . Las configuraciones iniciales se presentan en la figura 4.1. Luego, se optimizó la geometría para encontrar las estructuras más estables, las cuales son aquellas que presentan la menor energía ver figura 5.3.

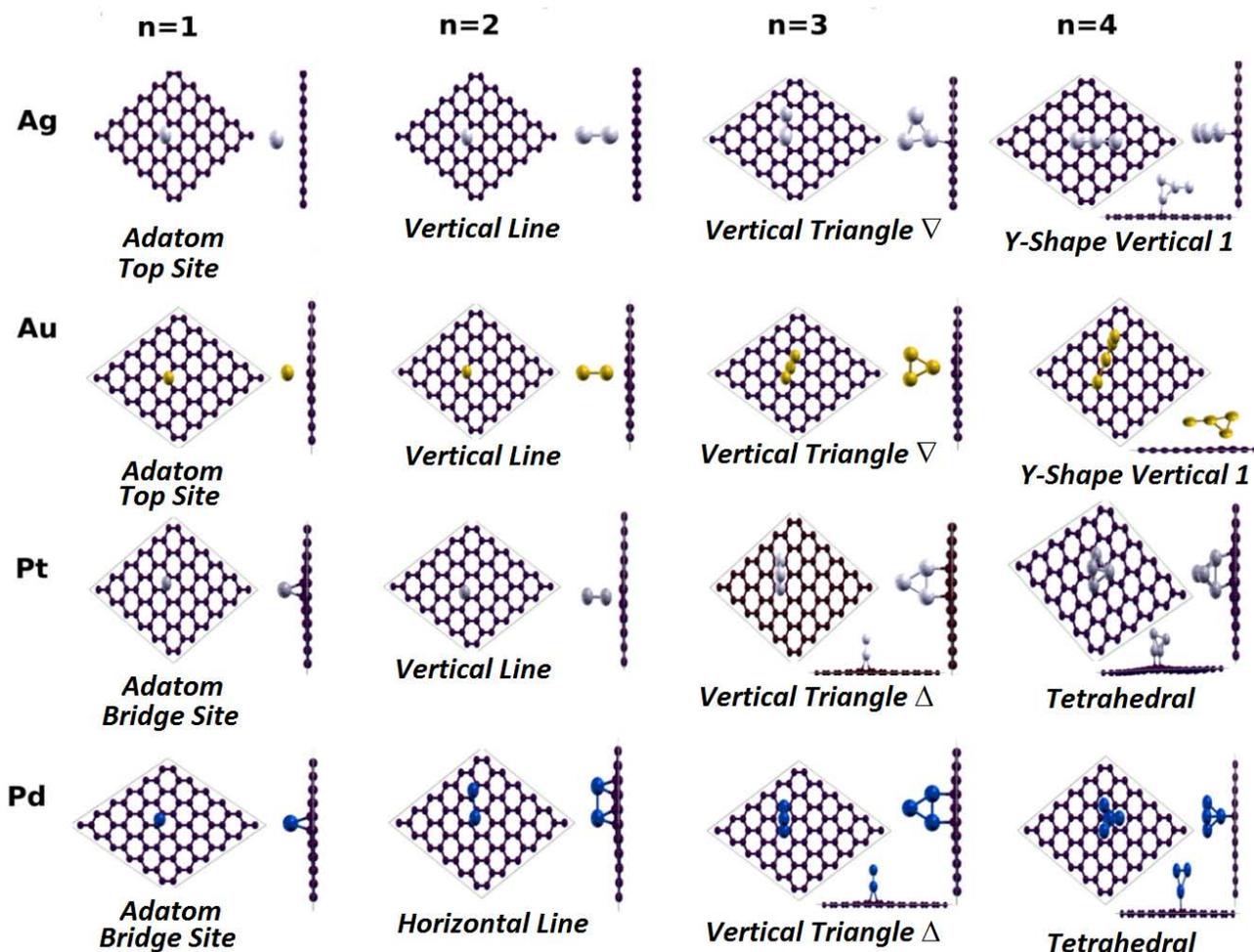


Figura 5.3.: Configuraciones de mínima energía de cúmulos de metales pesados interactuantes con superceldas de grafeno de 6×6 .

En la tabla 5.2, se presenta la distancia de enlace entre un átomo metálico y el carbono más próximo a la superficie de grafeno. Estas distancias fueron comparadas con otros resultados publicados anteriormente en la literatura científica.

En la tabla 5.4 se presenta la distancia entre los cúmulos de Ag y los carbonos cercanos en la hoja de grafeno, la distancia entre los átomos Ag del cúmulo y sus energías de adsorción para cada sistema, en negritas se muestra los sistemas de mínima energía.

Longitud de Enlace entre el metal (M) y el átomo de carbono más cercano (C) [\AA]
 $M - C$

<i>Grafeno</i> – M	Nuestros Resultados (PBE-Vanderbilt)	Otros resultados (Método)
Grafeno- Ag_1	3.26	3.30 (vdw-DF)[95]
Grafeno- Au_1	2.61	2.65 (vdw-DF) [95]
Grafeno- Pt_1	2.09	2.08 (PBE-Vanderbilt) [96]
Grafeno- Pd_1	2.15	2.14 (GGA-PW91) [97]

Tabla 5.2.: Comparación entre longitud de enlace obtenida en este trabajo y la longitud de enlace obtenida en trabajos previos.

Los cúmulos metálicos pueden ser pegados a la superficie de dos maneras; por fisorción o por quimisorción. En fisorción (abreviatura para “adsorción física”), existen interacciones de tipo van der Waals entre el adsorbante y la superficie. Las interacciones de van der Waals, aunque son de largo alcance, son débiles, y la energía libre cuando una partícula es fisisorbida es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. La entalpía de fisorción puede ser medida por medio de monitorizar el aumento en la temperatura de la muestra si se conoce la capacidad calorífica. Típicos valores se encuentran en la región de los 20 kJ/mol. Este pequeño cambio de entalpía es insuficiente para dejar el enlace roto, así que la molécula fisisorbida conserva su identidad, aunque podría estar distorsionada por la presencia de la superficie. En quimisorción (abreviatura para “adsorción química”), los cúmulos se pegan a la superficie formando un enlace químico (usualmente un enlace covalente) y tiende a encontrar sitios que maximizan su coordinación con el sustrato. La entalpía de quimisorción tiene valores típicos del orden de los 200 kJ/mol. Para quimisorción, la distancia entre la superficie y adsorbante suele ser más corta que la distancia en fisorción. En la tabla 5.3 se muestra el criterio de distinción entre el fenómeno de quimisorción y adsorción física o fisorción.

Criterio de distinción	Quimisorción	Fisorción
Energías de adsorción	-0.4134 a -6.7086 (eV/partícula) -39.6864 a -644.0256 (kJ/molpartícula)	-0.082916 a -0.2059 (ev/partícula) -7.959 a -19.7996 (kJ/molpartícula)
Energía de activación	Si hay	No hay
Temperatura	Depende de la energía	Depende del punto de ebullición

Tabla 5.3.: Criterio de distinción entre quimisorción y fisorción.

Sin importar el tipo de unión que se establezca entre las componentes involucradas en la adsorción, el hecho es que se producirá una interacción entre las componentes, provocando una alteración en la estructura electrónica. Esta alteración será máxima en vecindad del sitio de adsorción.

Los sistemas de grafeno- Ag_1 y grafeno- Au_1 tienen como sitio final de adsorción al cúmulo sobre un átomo de carbono (Top-site), consistente con estudios previos hechos por Amft et al [95]. La longitud de enlace del grafeno- Ag_1 es de 3.26 \AA y en grafeno- Au_1 es de 2.61 \AA (tabla 5.2), mientras que el grupo de Amft obtuvo una longitud de enlace para el grafeno- Ag_1 de 3.30 \AA y grafeno- Au_1 de 2.65 \AA . Luego de la optimización de geometría, se ha encontrado que cada estructura horizontal se convierte en estructura vertical perpendicular al plano del grafeno. Para el sistema grafeno- Ag_2 y el sistema grafeno- Au_2 , el estado de mínima energía es la línea perpendicular al grafeno, como se muestra en la figura 5.3, la posición de la línea vertical es tipo Top-site con una energía de adsorción de -0.125eV para el sistema de grafeno- Ag_2 y -0.640eV para el grafeno- Au_2 , lo cual significa que ambos sistemas están en el esquema de fisorción. El sistema grafeno- Ag_3 y grafeno- Au_3 tienen como sistema de mínima energía el trímero triangular vertical con vértice hacia abajo (∇), ver figura

Estructura	n	Grafeno-Ag _n			Grafeno-Au _n			Grafeno-Pt _n			Grafeno-Pd _n		
		d _{Ag-C}	d _{Ag-Ag}	E _a	d _{Au-C}	d _{Au-Au}	E _a	d _{Pt-C}	d _{Pt-Pt}	E _a	d _{Pd-C}	d _{Pd-Pd}	E _a
Atomo Solo	1	3.26		-0.03	2.61		-0.31	2.09		-1.20	2.15		-1.20
Línea Horizontal	2	Línea horizontal se convierte en línea vertical			Línea horizontal se convierte en línea vertical			3.87, 3.98	2.38	-0.14	2.13	2.70	-1.35
Línea Vertical	2	2.63	2.58	-0.13	2.32	2.53	-0.64	2.23	2.41	-0.94	2.21	2.54	-0.65
Línea Horizontal	3	Línea horizontal se convierte en línea vertical			Línea horizontal se convierte en línea vertical			3.94(2) 4.07	2.37(2)	-0.34	Línea horizontal se convierte en triángulo horizontal		
Línea Vertical	3	2.91	2.66(2)	-0.08	2.35	2.58, 2.56	-0.49	2.18	2.40, 2.42	-0.94	Línea vertical se convierte en triángulo vertical		
Triangulo Horizontal	3	3.34 3.33(2)	2.72(3)	-0.13	4.01 4.00(2)	2.69(3)	-0.34	3.89, 3.92, 3.97	2.51(3)	-0.54	3.90, 3.93, 4.08	2.51(3)	-1.80
Triangulo Vertical	3	2.49 2.52	2.78 , 2.70 , 2.66	-0.36	2.34 , 2.35	2.65(2) , 2.75	-0.75	2.17 , 2.23 , 4.55	2.53(2) , 2.59	-1.82	2.13 , 4.25 , 4.32	2.46 , 2.55(2)	-1.98
Línea Vertical	4	2.63	2.62(2), 2.72	-0.053	2.36	2.54(2), 2.60	-0.061	3.2	2.3(4)	-0.78	Línea vertical se convierte en un tetraedro		
Diamond-Shape Horizontal	4	3.47, 3.67, 3.63, 3.62	2.75(2), 2.76(2), 2.64	-0.015	4.06, 4.07(2), 4.11	2.66, 2.69(4), 2.67	-0.17	3.98, 4.1(2), 3.98	2.53, 2.54(4)	-0.13	D-Shape Horizontal se convierte en un tetraedro		
Diamond Shape Vertical	4	5.1(2), 2.74, 3.64	2.66, 2.72, 2.74(2), 2.76	-0.023	2.72, 5.00(2), 7.34	2.67, 2.69, 2.70(3)	-0.14	2.22, 4.27, 4.31, 6.17	2.52(2), 2.55(2), 2.58	-0.89	D-Shape Vertical se convierte en un tetraedro		
Diamond Shape Vertical 1	4	2.56, 4.07, 4.2 5.2	2.70(2), 2.81(2), 2.65	-0.240	2.33, 4.00, 4.20, 4.97	2.63, 2.65(2), 2.78(2)	-0.44	2.49(2) 2.61(2) 2.53	2.23, 3.79(2) 4.7	-0.86	D-Shape Vertical se convierte en un tetraedro		
Y-Shape Horizontal	4	3.59, 3.44, 3.75, 3.87	2.62, 2.63, 2.76, 2.62	-0.05	3.89, 3.92(3)	2.62, 2.69(2), 2.54	-0.25	4.08(3), 4.13	2.37, 2.47, 2.52(2)	-0.25	Y-Shape Horizontal se convierte en un tetraedro		
Y-Shape Vertical	4	3.33(2) 5.83 8.45	2.63(2), 2.75, 2.77	-0.05	Y-Shape Vertical se convierte en Y-Shape Vertical 1.			2.22(2), 4.50, 6.90	2.52(2) 2.58, 2.41	-0.84	Y-Shape Vertical se convierte en un tetraedro		
Y-Shape Vertical 1	4	2.48 , 4.27(2) 5.03	2.61 , 2.63 , 2.76(2)	-0.30	2.32 , 4.18 , 4.57 , 4.93	2.55 , 2.61 , 2.67 , 2.70	-0.66	2.25, 3.93, 4.10, 4.72	2.37, 2.47, 2.51, 2.58	-1.14	Y-Shape Vertical se convierte en un tetraedro		
Tetraedro	4	Tetraedro se convierte en D-Shape Horizontal			Tetraedro se convierte en D-Shape Horizontal			2.17 , 2.20 , 3.80 , 4.64	2.53 , 2.65(2) , 2.66(3)	-1.27	2.19 , 3.83 , 4.44 , 4.77	2.55 , 2.57(2) , 2.62 , 2.66(2)	-0.61

Tabla 5.4.: Geometrías optimizadas y sus energías de adsorción para los cúmulos de plata, oro, platino y paladio sobre grafeno. Todas las distancias d están en \AA , las energías de adsorción (E_a) están en eV y n es el número de átomos del cúmulo.

5.3, el vértice se encuentra justo arriba de un enlace de C-C (Bridge-site) con una longitud de enlace de 2.49\AA para grafeno- Ag_3 y 2.34\AA para grafeno- Au_3 . Para los sistemas grafeno- Ag_4 y grafeno- Au_4 el estado de mínima energía es el isómero triángulo más 1 en posición vertical (Y-shape), ver figura 4.1. Estudios anteriores hechos por Grönbeck et al. [94] con un nivel de teoría DFT-BLYP muestra que la estructura del isómero tetraédrico del Au_4 es inestable en su fase gaseosa y que la configuración de mínima energía es la romboédrica vertical (D-shape). De hecho, luego de la optimización de la geometría, el isómero tetraédrico sobre el grafeno se convierte en el isómero romboédrico, pero con una mayor energía que el isómero de triángulo más uno (Y-shape), de acuerdo a estudios anteriores [98]. Lo mismo ocurre con el sistema grafeno- Ag_4 , con la diferencia de que el isómero tetraédrico es estable en la fase gaseosa. Todas las energías de adsorción para los sistemas grafeno- $Ag_{1,4}$ y grafeno-

$Au_{1,4}$ están en el rango de fisiorción. La longitud de enlace indica que la interacción $Ag - Ag$ y $Au - Au$ es más fuerte que la interacción de $Ag - C$ y $Au - C$.

Luego de hacer la optimización de la geometría para los sistemas grafeno- Pt_n , la posición de adsorción del cúmulo fue en la posición Bridge-site, ver figura 5.3. Para el sistema grafeno- Pt_1 , la longitud de enlace Pt-C obtenida fue de 2.09\AA de acuerdo con el grupo de Okazaki-Maeda [96]. Ellos obtienen una longitud de enlace de 2.08\AA usando el método PBE con una pseudopotencial tipo Vanderbilt, como se muestra en la tabla 5.2. Para el sistema grafeno- Pt_2 es posible encontrar dos configuraciones; línea horizontal y línea vertical. La configuración más estable es la línea vertical en posición Bridge-site, con una energía de adsorción de $-0.943eV$ (ver figura 5.3). El sistema grafeno- Pt_3 tiene cuatro configuraciones posibles: línea horizontal, línea vertical, triángulo horizontal, triángulo vertical. De acuerdo con la tabla 5.4, la configuración más estable es el trímero triangular vertical con el vértice arriba (Δ) en posición Bridge-site, con una energía de adsorción de $-1.816eV$, i.e. cada Pt de la base se encuentra en medio de un enlace C-C. En el estudio teórico hecho por Grönbeck et al [94], estudiaron los cúmulos de Pt_{2-5} obteniendo que el trímero triangular es más estable que el trímero lineal. Nosotros obtuvimos el mismo resultado del trímero de platino sobre el grafeno. Para la configuración del tetrámero, la configuración más estable es el isómero tetraédrico con una energía de adsorción de $-1.274eV$, sugiriendo quimisorción. Mientras que Grönbeck et al. observaron que el estado de mínima energía para el tetrámero en su fase gaseosa es la configuración Y-shape [94]. En general, las estructuras estables son las tridimensionales, por lo cual se infiere que la tendencia del número de platinos que se enlazan con el grafeno es mínima.

Para los sistemas grafeno- Pd_1 la posición final fue la Bridge-site. La longitud de enlace Pd-C fue de 2.15\AA de acuerdo con los resultados publicados por Thapa et al. (2.17\AA) con el método PBE y un pseudopotencial ultra suave tipo Vanderbilt [99] y de los resultados obtenidos por Cabria et. al (2.14\AA) con el nivel de teoría GGA-PW91 [97], que se muestra en la tabla 5.2. El sistema grafeno- Pd_2 tiene dos posibles configuraciones; el dímero horizontal y el dímero vertical. El dímero horizontal es la estructura más estable con una energía de adsorción de $-1.348eV$, teniendo a cada paladio en la posición Bridge-site (ver figura 5.3). La gran sorpresa viene en el sistema grafeno- Pd_3 con sólo dos configuraciones disponibles; triángulo horizontal y el triángulo vertical. La línea horizontal y la línea vertical son inestables y se convierten en el triángulo horizontal y el triángulo vertical, respectivamente. El estado de mínima energía es la configuración del trímero triangular con el vértice arriba (Δ) en posición Bridge-site, con una energía de adsorción de $-1.977eV$. También la configuración del tetrámero es muy interesante, con sólo una configuración estable, el tetraedro, con una energía de adsorción de $-0.612eV$. La longitud de enlace Pd-Pd del cúmulo sobre el grafeno es mayor que la longitud de enlace del cúmulo en su fase gaseosa, debido a la influencia del grafeno. En nuestros cálculos, el isómero Pd_2 en estado gaseoso tiene una longitud de enlace de 2.39\AA y el isómero Pd_2 sobre grafeno tiene una longitud de enlace de 2.54\AA , mientras que se reporta que la longitud de enlace experimental del isómero Pd_2 sobre el grafeno es de 2.57\AA [100]. Se puede ver que todas las energías de adsorción están dentro del rango de la quimisorción. Los sistemas grafeno- $Pd_{1,4}$ prefieren las estructuras tridimensionales, esto indica que la interacción Pd-Pd es más fuerte que la interacción Pd-C, igual que el caso del platino.

Comparando las energías de adsorción, los sitios de adsorción y las longitudes de enlace, el sistema más estable es el trímero metálico sobre grafeno. La estabilidad depende del radio atómico covalente, del sitio de adsorción (los sistemas Bridge-Site son más estables que los sistemas Top-site, sugiriendo que átomos más pequeños se pueden acomodar entre los enlaces C-C) y la distorsión de la red (conforme la distorsión aumenta, también la estabilidad se incrementa). Será más favorable

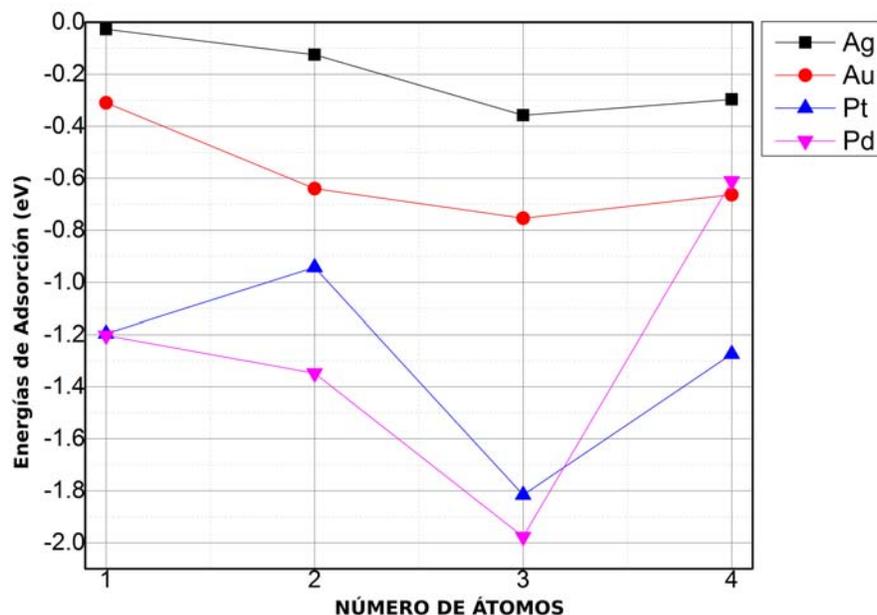


Figura 5.4.: Número de átomos vs. la energía de adsorción para las configuraciones de mínima energía.

energéticamente para los átomos metálicos estar juntos, y formar un triángulo vertical, que separados entre ellos y adsorbidos en la superficie. Para el sistema grafeno- Pd_4 , el isómero tetraedro no cabe en un enlace C-C y rota tal que un vértice queda en posición Top-site, desestabilizando el arreglo metal-grafeno.

5.2. Estructura Electrónica

En esta sección discutiremos el mecanismo de adsorción molecular y de la conductividad desde el punto de vista de la densidad de estados (DOS) y la transferencia de carga. Siguiendo los resultados encontrados de Leenaerts et. al. [101], podemos describir que hay dos mecanismos de transferencia de carga en términos del orbital ocupado de máxima energía (HOMO) y el orbital desocupado de mínima energía (LUMO) de los adsorbantes, visibles en los picos del DOS: (i) Si el HOMO está sobre el nivel de Fermi del grafeno puro, i.e. el punto de Dirac, existe una transferencia de carga desde el cúmulo hacia el grafeno. Si el LUMO está por debajo del punto de Dirac, la carga será transferida desde el grafeno hacia el cúmulo. (ii) La transferencia de carga entre el cúmulo y el grafeno es parcialmente determinada por la mezcla de los orbitales HOMO y LUMO con los orbitales del grafeno debido a la hibridación. También se presenta el análisis de población de Lödwin [102] para las estructuras de mínima energía, ver tabla 5.5.

Las densidades de estados muestran la separación espín-arriba y espín-abajo sólo para los sistemas grafeno- Ag , grafeno- Ag_3 , grafeno- Au y grafeno- Au_3 , ya que el número de electrones totales es impar, $479 e^-$, $573 e^-$, $511 e^-$ y $669 e^-$, respectivamente. Mientras que los otros sistemas tienen un número par de electrones totales y no hay diferencia entre el comportamiento de espín-arriba y espín-abajo.

En la figura 5.5 se muestra la densidad de estados para la configuración de mínima energía para

	n=1		n=2		n=3		n=4	
Ag				ΔQ		ΔQ	Ag	0.4207
		ΔQ	Ag	0.1215	Ag	0.4154	Ag	0.2714
	Ag	0.0048	Ag	-0.0854	Ag	-0.0212	Ag	-0.208
					Ag	0.0205	Ag	-0.2075
					C	-0.038	C	0.0406
					C	-0.0097	C	-0.0268
					C	0.027	C	0.0247
					C	0.0185	C	0.02
Au				ΔQ		ΔQ		ΔQ
		ΔQ	Au	-0.1084	Au	-0.0432	Au	0.0474
	Au	-0.2462	Au	-0.1565	Au	-0.0468	Au	0.071
					Au	0.0078	Au	-0.2806
					C	0.0122	Au	-0.1091
					C	0.0122	C	0.0136
					C	0.0463	C	0.0556
							C	0.0556
Pt				ΔQ		ΔQ		ΔQ
		ΔQ	Pt	0.17	Pt	0.2534	Pt	0.2883
	Pt	0.0924	Pt	-0.22	Pt	0.2257	Pt	0.2811
					Pt	-0.2304	Pt	0.0075
					C	-0.0119	Pt	-0.1153
					C	-0.0221	C	-0.0305
					C	-0.0265	C	-0.0109
					C	-0.016	C	-0.0027
Pd				ΔQ		ΔQ		ΔQ
		ΔQ	Pd	0.0082	Pd	-0.04	Pd	0.005
	Pd	0.0243	Pd	0.0082	Pd	-0.04	Pd	0.0051
					Pd	-0.04	Pd	-0.0747
					C	0.04	Pd	0.0052
					C	0.04	C	0.0266
					C	0.04	C	0.0311
					C	0.04	C	0.0326
				C	0.04	C	0.033	

Tabla 5.5.: Análisis de población Löwdin para cada cúmulo y sus primeros carbonos vecinos. ΔQ es la diferencia entre la carga total antes y después de la adsorción. Sólo se muestran las cargas de los primeros vecinos y de los cúmulos. En muchos casos, las cargas opuestas están distantes a las zonas estudiadas, tal que la suma es cero.

los sistemas grafeno- $Ag_{1,4}$ en comparación con el grafeno puro (línea negra), la densidad de estados para el grafeno puro se caracteriza por dos propiedades principales; existe una dependencia lineal de

la energía alrededor del punto de Dirac y hay dos singularidades de Van Hove cerca de $\pm\Gamma$ [103]. Cuando los adsorbantes son introducidos al sistema, el nivel de Fermi se aleja del punto de Dirac y las singularidades de Van Hove son ampliadas con la densidad del adsorbante. La configuración electrónica para el átomo de plata es $[Kr]4d^{10}5s^1$, tal que la plata contribuye a la densidad de estados con los orbitales $4d$ y $5s$. En la densidad de estados para el sistema grafeno- Ag_1 , hay un gran pico en la región de orbitales ocupados (E_g), que es una superposición de los orbitales $4d$ de la plata y el orbital $1p$ de los carbonos más cercanos. La energía de Fermi está en medio del orbital HOMO (A_{1g}) de la plata y es completamente afectado por el orbital $5s$ de la plata. En este caso, el orbital HOMO está arriba del punto de Dirac y la transferencia de carga ocurre desde el átomo de plata hacia la superficie de grafeno. El análisis de Lödwin muestra lo mismo, que la transferencia de carga débilmente desde el átomo de plata a la superficie de grafeno, es decir, el átomo de Ag actúa como donador, por lo que el sistema tienen dopaje tipo-p. El sistema grafeno- Ag_2 tiene que los picos π_g y σ_u son la superposición de los orbitales $4d$ de los átomos de plata del dímero y el orbital $1p$ de los carbonos más cercanos. El orbital HOMO (σ_u) es afectado por el orbital $5s$ de la plata más cercana a la superficie de grafeno, mientras que el orbital LUMO (π_u) es afectado por el orbital $5s$ del átomo de plata más lejana a la superficie de grafeno. La región cercana a la energía de Fermi es afectada muy débilmente por el cúmulo, los estados electrónicos ocupados y desocupados del sistema están separados por la energía de intercambio de Hund, que es del orden de 1.5 eV. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre de las platas cercanas a la superficie hacia las platas más alejada y hacia la superficie de grafeno.

En el sistema grafeno- Ag_3 , la densidad de estados tiene picos en ($1A'$) y ($1A''$), con una contribución principal de los orbitales $4d$ del trímero de plata y los orbitales $1p$ de los tres carbonos cercanos. La contribución del orbital LUMO ($3A'$) es la superposición de los orbitales $5s$ del trímero de plata y no afecta fuertemente la región de la energía de Fermi. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde dos platas del trímero hacia la otra plata y a la hoja de grafeno, el sistema está dopado tipo-p. En el sistema grafeno- Ag_4 , la densidad de estados presenta un incremento en la región afectada directamente por el tetrámero de plata. Los picos ($1A$), ($2A$) y ($3A$) en la región de estados ocupados recibe contribuciones de los orbitales $4d$ del tetrámero de plata y el orbital $1p$ de los carbonos cercanos. La región cercana a la energía de Fermi tiene una contribución de un orbital $5s$ de las platas cercanas, los otros orbitales $5s$ afectan el orbital LUMO ($4A$) del tetrámero y el estado $5A$. La energía de Fermi del sistema grafeno- Ag_4 es mayor a la energía de Fermi del grafeno puro (punto de Dirac) haciendo que el sistema esté dopado tipo-p. El análisis de Lödwin indica que la transferencia de carga va desde dos platas a las otras dos platas y hacia la superficie de grafeno. Esta transferencia de carga se refleja en los orbitales $5s$ de la plata y el orbital $1p$ del carbono. En general, los sistemas grafeno- Ag_n son dopados tipo-p.

La figura 5.6 muestra las densidades de estado para las configuraciones de mínima energía para los sistemas grafeno- Au_{1-4} y son comparados con la densidad de estados para el grafeno puro (línea negra). La configuración electrónica para el oro es $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$, haciendo contribuciones a la densidad de estados con los orbitales $5d$ y $6s$. En el sistema grafeno- Au_1 , el orbital HOMO (T_{2g}) del oro representa la superposición de los orbitales $5d$ del átomo de oro y el orbital $1p$ de los carbonos cercanos. El orbital LUMO (A_{1g}) se debe por completo a los orbitales $6s$ del átomo de oro. La energía de Fermi del sistema completo y el orbital LUMO del oro se encuentran por debajo del punto de Dirac, tal que la transferencia de carga ocurre desde la hoja de grafeno hacia el oro. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde la superficie de grafeno hacia el átomo de oro, llenando parcialmente el orbital $6p$, lo cual se ve representado en el DOS como la línea café (orbital p) en la región de los orbitales virtuales. En el sistema grafeno- Au_2 , el pico π_g

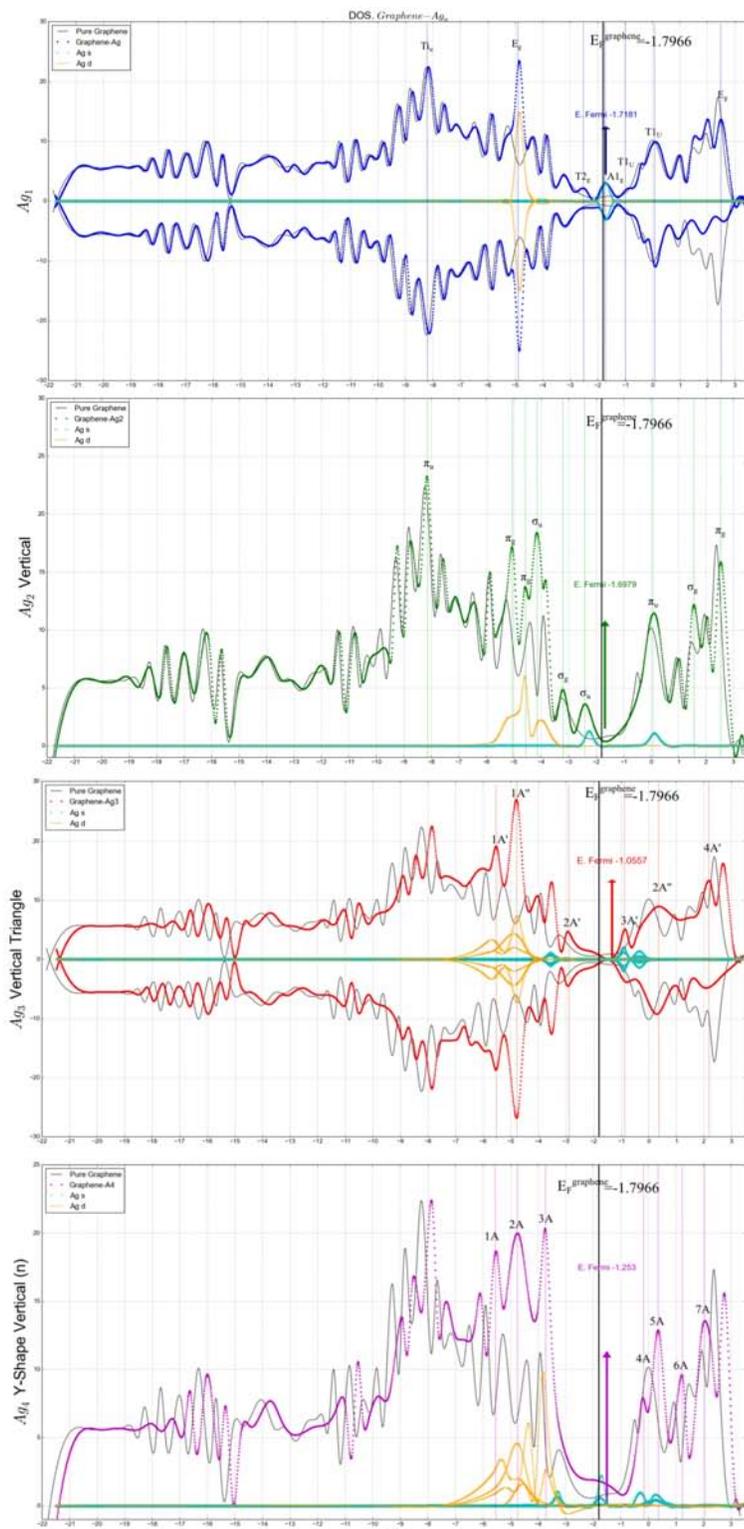


Figura 5.5.: Densidades de estado DOS para los sistemas grafeno- Ag_n . El grafeno puro es representado con la línea negra. La energía de Fermi para el grafeno puro es -1.797eV . También se muestran con líneas punteadas, las contribuciones del cúmulo metálico Ag_n sobre los MOs.

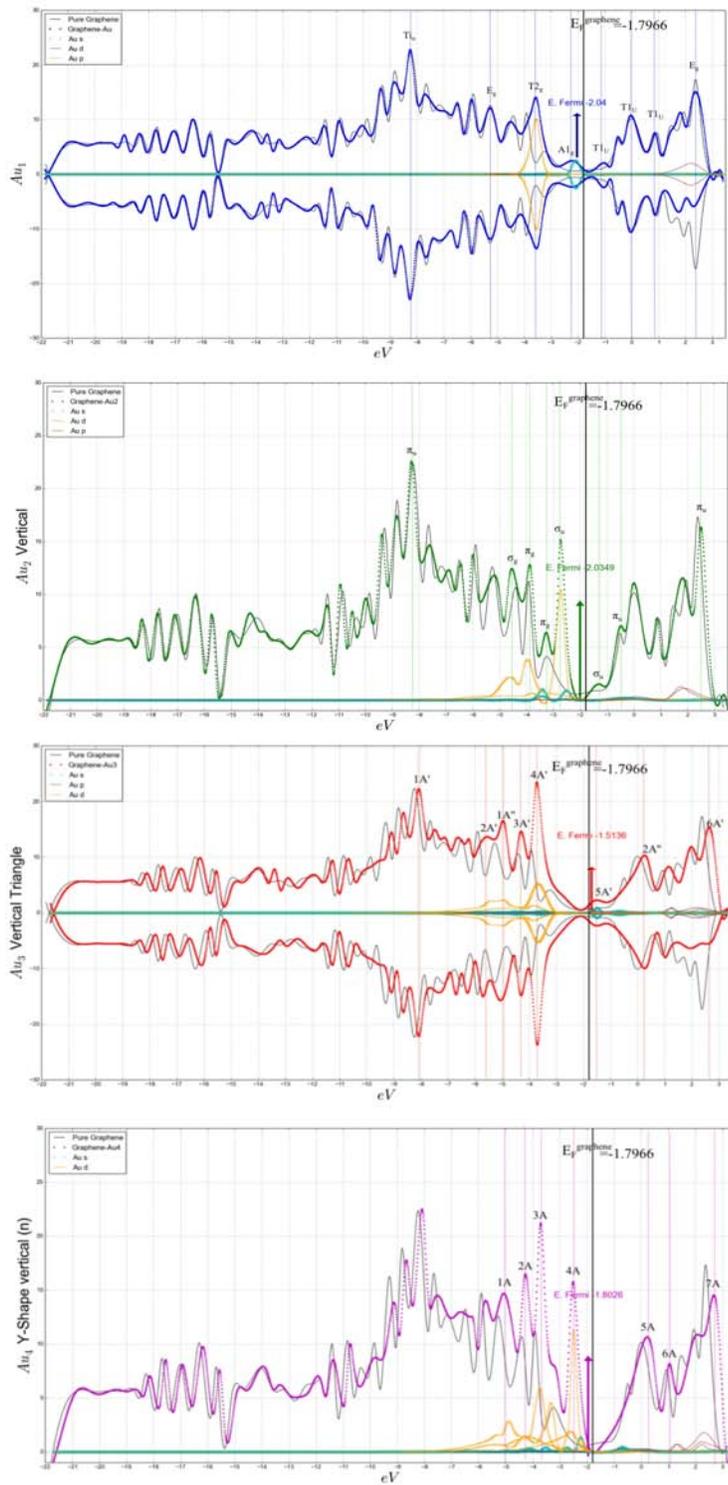


Figura 5.6.: Densidades de estado DOS para los sistemas grafeno- Au_n . El grafeno puro es representado con la línea negra. La energía de Fermi para el grafeno puro es -1.797eV . También se muestran con líneas punteadas, las contribuciones del cúmulo metálico Au_n sobre los MOs.

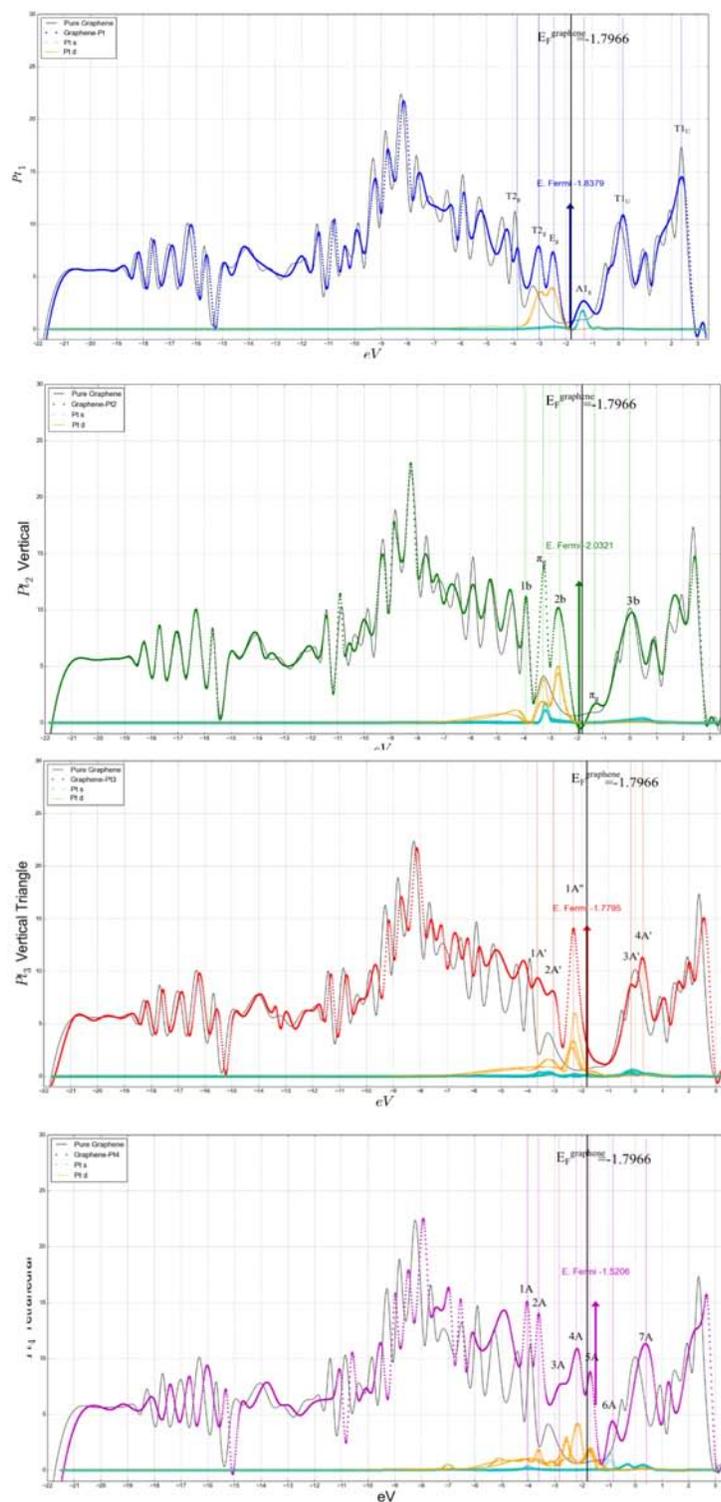


Figura 5.7.: Densidades de estado DOS para los sistemas grafeno- Pt_n . El grafeno puro es representado con la línea negra. La energía de Fermi para el grafeno puro es -1.797eV . También se muestran con líneas punteadas, las contribuciones del cúmulo metálico Pt_n sobre los MOs.

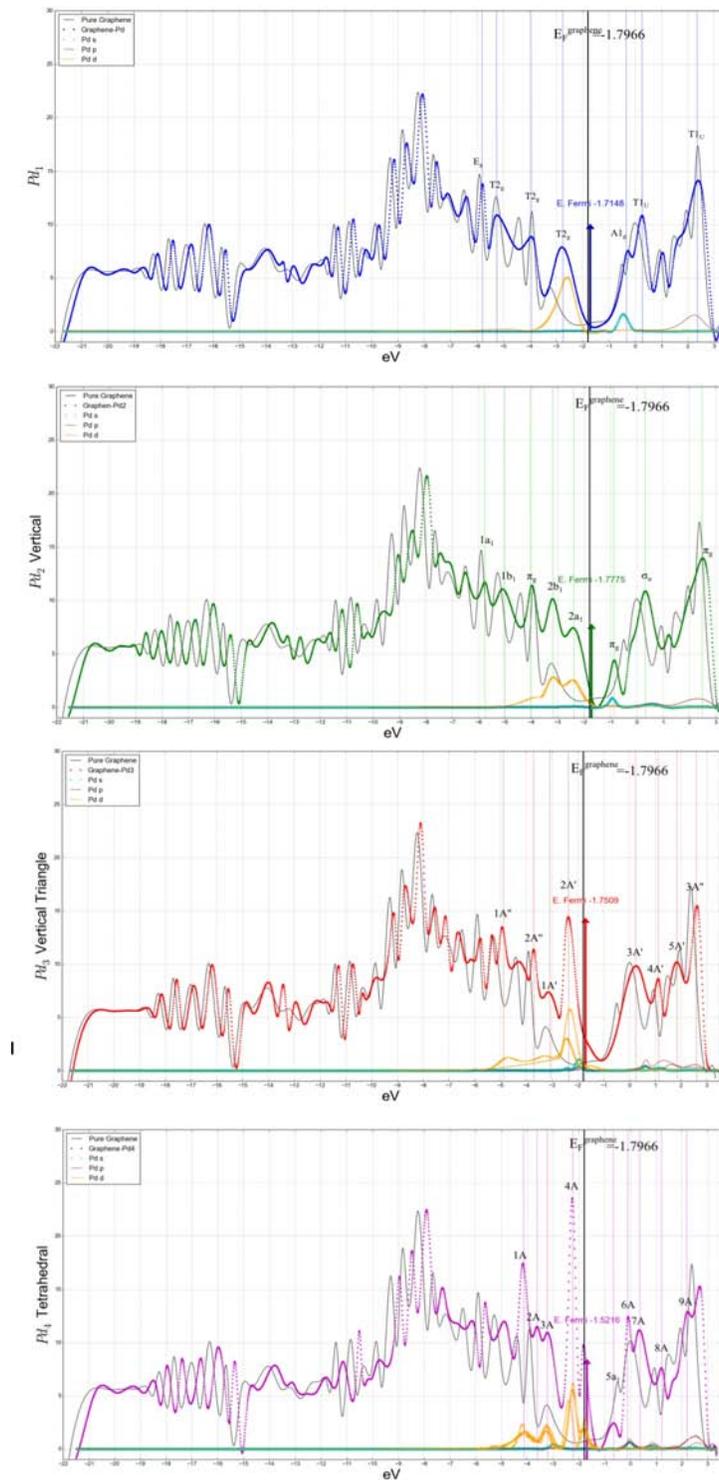


Figura 5.8.: Densidades de estado DOS para los sistemas grafeno- Pd_n . El grafeno puro es representado con la línea negra. La energía de Fermi para el grafeno puro es -1.797eV . También se muestran con líneas punteadas, las contribuciones del cúmulo metálico Pd_n sobre los MOs.

representa la superposición del orbital $5d$ de ambos átomos de oro del dímero y el átomo cercano. El siguiente orbital π_g es una superposición del orbital $6s$ del oro y el orbital $1p$ de los orbitales cercanos. El orbital HOMO (σ_u) tiene contribuciones desde el orbital $5d$ y el orbital $6s$ del átomo de oro y los orbitales $1p$ de los carbonos. El pico σ_u en la región de orbitales virtuales se debe principalmente al orbital $6p$ del oro. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde el grafeno al átomo de oro, llenando parcialmente el orbital $6p$. En el sistema grafeno- Au_3 , los picos de la densidad de estados ($2A'$) y ($1A''$) representan la suma de los orbitales $5d$ del trímero y $1p$ del orbital del carbono. El pico ($3A'$) y el orbital HOMO ($4A'$) incluye la contribución del orbital $5d$ y el orbital $6s$ del trímero y el orbital $1p$ de los carbonos cercanos. El orbital LUMO ($5A'$) también tiene una contribución de $6s$ del trímero y el orbital $1p$ del grafeno. El análisis de carga Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde la hoja de grafeno y un átomo de oro del trímero (el oro del vértice) a los otros dos átomos de oro (átomos de oro en la base del triángulo), la transferencia de carga parcialmente llena los orbitales $6p$ de átomo de oro.

En el sistema grafeno- Au_4 , la densidad de estados presenta un incremento en la densidad de estados en la región afectada directamente por el tetrámero. Los picos ($1A$), ($2A$) y ($3A$), en la región de los estados ocupados tiene una contribución de los orbitales $5d$ del tetrámero de oro y un orbital $1p$ de los carbonos cercanos. La energía de Fermi está por debajo del punto de Dirac, dando como resultado un sistema dopado tipo-n. El análisis Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde la superficie de grafeno y de los dos átomos de oro cercanos a la superficie hacia los dos átomos de oro más lejanos. En general, los sistemas grafeno- Au_n generan dopaje-n.

La figura 5.7 muestra la densidad de estados para el sistema grafeno- Pt_{1-4} en comparación con el grafeno puro (línea negra). La configuración electrónica del átomo de platino es $[Xe]4f^{14}5d^96s^1$, contribuyendo a la densidad de estados los orbitales $5d$ y $6s$. En el sistema grafeno- Pd_1 , la DOS tiene dos picos (T_{2g} y E_g) con contribuciones de los orbitales $5d$ del platino. El orbital LUMO es resultado de la superposición del orbital $6s$ y del orbital $1p$ de los carbonos. La energía de Fermi está debajo del punto de Dirac. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde el átomo de platino hacia la hoja de grafeno. En el sistema grafeno- Pt_2 , el pico π_g es una superposición del orbital $5d$ y del orbital $6s$ del dímero de platino, y $1p$ del carbono. El orbital HOMO ($2b$) es una consecuencia de la introducción del estado $5d$. En análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga toma lugar desde el platino cercano a la superficie de grafeno, al platino más alejado y a la superficie de grafeno. En el sistema- Pt_3 , el pico $2A'$ contiene el orbital $6s$ del trímero de platino. El orbital HOMO ($1A''$) es una superposición del orbital $5d$ y $6s$ del trímero de platino y del orbital $1p$ del grafeno. La energía de Fermi presenta un incremento pequeño en comparación al punto de Dirac. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga toma lugar desde los dos átomos cercanos a la superficie hacia la superficie de grafeno y al átomo de platino más lejano (el vértice del triángulo). En el sistema grafeno- Pt_4 , el DOS presenta un incremento de la densidad de estados en la región afectada por el tetrámero. Los picos $1A$, $2A$ y $3A$ se ven incrementados por una contribución extra que viene desde los estados $5d$ del tetrámero de platino. El orbital HOMO es formado por la superposición de los orbitales atómicos $5d$, $6s$ del platino y $1p$ de los carbonos cercanos, y cruza el punto de Dirac. La transferencia de carga va desde el cúmulo a la hoja de grafeno. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre de los tres átomos de platino que forman la base del tetraedro y que son los más cercanos a la superficie de grafeno hacia la superficie de grafeno. Los sistemas grafeno- Pt_n generan dopaje tipo-p.

En la figura 5.8, se muestra la densidad de estados de los sistemas grafeno- Pd_{1-4} de mínima energía en comparación con el grafeno puro (línea negra). La configuración electrónica para el átomo

de paladio es $[Kr]4d^{10}$, haciendo que la contribución a la densidad de estados sea con los orbitales $4s$ y $4d$. En el sistema grafeno- Pd_1 , el orbital HOMO (T_{2g}) recibe una contribución del orbital $4d$ del platino y del $1p$ del carbono. El orbital LUMO (A_{1g}) es afectado por el orbital atómico del paladio; la energía de Fermi está debajo del punto de Dirac. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre de la superficie de grafeno y del átomo de paladio, llenando parcialmente el orbital $5p$, que se representa como la línea café. En el sistema grafeno- Pd_2 , el pico $2b_1$ y $2a_1$ son la superposición de los orbitales $4d$ del paladio y el orbital $1p$ de los dos carbonos cercanos. La diferencia entre la energía de Fermi y el punto de Dirac es alrededor de 0.01 eV, el orbital $4s$ sólo tiene influencia limitada en el orbital LUMO π_g . El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde la hoja de grafeno al átomo de paladio, y parcialmente llena el orbital $5p$. En el sistema grafeno- Pd_3 , el orbital HOMO ($2A'$) tiene contribución del orbital $4d$ del trímero del paladio, $1p$ de los 3 carbonos cercanos al cúmulo y una pequeña contribución del orbital $4s$ de los átomos de paladio. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga toma lugar desde la hoja de grafeno al trímero de paladio, parcialmente llenando el orbital $5p$. En el sistema grafeno- Pd_4 , la DOS presenta un incremento en el orbital HOMO ($4A$) debido a la presencia del orbital $4d$ de los átomos de paladio y los orbitales $1p$ de los cuatro vecinos cercanos. El orbital LUMO ($5A$) también tiene un incremento en la densidad de estados, en comparación con el grafeno puro. La energía de Fermi excede el punto de Dirac. El análisis de Lödwin muestra que la transferencia de carga ocurre desde la superficie de grafeno y uno de los átomos de paladio (el vértice del tetraedro), hacia los tres paladios de la base. Los sistemas grafeno- Pd_n muestran un dopaje tipo-n.

5.3. Conductividad

Nuestro objeto principal de estudio consiste en observar el efecto de adsorbantes sobre grafeno y como se puede influenciar la conductividad eléctrica. Como se menciona en el capítulo 1, existen cuatro maneras de predecir los efectos de los cúmulos en la conductividad del grafeno. En este apartado se calcula la conductividad, aplicando la aproximación de ondas congeladas (FRA) y la impurezas cargadas (CISA) y la aproximación de impurezas resonantes (RSA).

En la aproximación FRA, el enfoque propuesto considera el efecto de la deformación en la superficie de grafeno, en conexión con la conductividad eléctrica. Katsnelson y Geim muestran que en este caso la dispersión de electrones se comportan como impurezas cargadas u ondas congeladas, como consecuencia de las corrugaciones microscópicas en la hoja de grafeno [48]. Ellos muestran que, cierto tipo de ondas crean un potencial de dispersión de largo alcance, similar a dispersores tipo de Coulomb y resultan en la movilidad de portadores de carga, prácticamente independientes a la concentración de cargas. Los electrones en el grafeno son dispersados por la curvatura del grafeno, debido al potencial que es proporcional al cuadrado de la curvatura local. Si los electrones son dispersados, se asume que la resistividad aumenta, alejándose del comportamiento del grafeno puro. Katsnelson y Geim aproximan el exceso de resistividad como

$$\delta\rho \approx \frac{h}{4e^2} \frac{z^4}{R^2 a^2},$$

donde z y R son la altura y el radio característico de la onda, respectivamente.

En un artículo publicado por Katsnelson, Guinea y Geim en 2009 [74], ellos analizaron la dispersión de los fermiones de Dirac por cúmulos de impurezas de carga (CISA) y mostraron que a

este nivel de dopaje, el desorden resulta en un significativo aumento de conductividad. Sin embargo, para un aumento fijo de impurezas, la formación de cúmulos grandes circulares hará que decrezca la sección transversal de dispersión, comparado a un átomo aislado [103]. Esto puede manifestarse experimentalmente como un incremento en la movilidad, observado en experimentos bajo condiciones criogénicas [104, 72, 105] y condiciones ambientales [125]. Igualmente, se observa un incremento agudo en la resistividad arriba de 200 K, el cual no es anticipado en la teoría tradicional, pero en la aproximación de ondas este incremento de la resistividad es explicado. En la aproximación de impurezas cargadas hay dos regímenes: $k_F R \ll 1$, donde el cúmulo es pequeño comparado con la longitud de onda de Fermi, mientras que la función de onda es perturbada débilmente y la aproximación adiabática puede ser usada para obtener la aproximación $\sigma_{tr} \propto k_F R^2 \left(\frac{V}{\hbar v_F R^{-1}} \right)$; para $k_F R \gg 1$, la sección transversal es una función del ángulo incidente θ y la sección total transversal muestra resonancia asociada a estados cuasi-acotados dentro del cúmulo. La conductividad se estima (g) como una función de longitud de onda de Fermi (k_F), el cuadrado del potencial (V), la velocidad de Fermi (v_F), la densidad de la concentración del cúmulo (n_c), y la distorsión del radio (R) a la cuarta potencia.

$$g = \frac{e^2}{h} k_F l \sim \begin{cases} \frac{e^2}{h} \frac{1}{n_c R^2} \left(\frac{v_F R^{-1}}{V} \right)^2 & k_F R \ll 1 \\ \frac{e^2}{h} \frac{k_F^2}{n_c} & R \gg 1. \end{cases}$$

En este modelo, es importante expresar la conductividad en términos de la densidad de concentración del cúmulo (n_c) y no en términos de concentración de carga. Otro hecho usado en esta aproximación, es que la distorsión dentro del cúmulo es débil, el camino libre medio (l) excede la longitud de onda dentro del cúmulo $\lambda \approx \hbar v_F / V$. Si el desorden es mayor al camino libre medio local, se llega al límite Mott ($l \approx \lambda$) debido al tunelaje de Klein [73]. El potencial V describe el cambio del potencial químico debido al adsorbante, se acostumbra a representar las energías de adsorción.

En RSA, se usa la teoría semi clásica de Boltzmann para calcular la conductividad como función de la densidad de cargas. Adicionalmente, el mecanismo de dispersión se aproxima por estados a mitad de la brecha [80], dejando una dependencia en k similar al tiempo de relajamiento como impurezas cargadas. El mecanismo de estados a la mitad de la brecha pueden ser interpretados como una frontera, grietas, adsorbantes o vacancias e inducen una diferencia de potencial con respecto a las hojas de grafeno [107, 108]. Para un potencial de contacto de corto alcance, el comportamiento del cambio de fase no es lineal pero si lineal-logarítmico [109, 110, 71, 41, 54].

En muchos casos, hay adsorbantes que producen energías resonantes muy cercanas al punto de neutralidad [112]. Usando la ecuación de Boltzmann, la conductividad puede ser estimada usando la matriz t como $g \approx \left(\frac{2e^2}{h} \right) \left(2\pi n_i \left| \frac{T(E_F)}{D} \right|^2 \right)^{-1}$, con $D = \sqrt{\sqrt{3}\pi t}$ y t es el parámetro a primeros vecinos. En el límite de impurezas resonantes, la conductividad es [65]

$$g \approx \frac{4e^2}{\pi n} \frac{n_e}{n_i} \ln^2 \left| \frac{E_F}{D} \right|,$$

donde $n_e = \frac{E_F^2}{D^2}$ es el número de portadores de carga por átomo de carbono. El radio de impurezas efectiva es $R = \frac{\hbar v_F}{D}$; se calcula D en términos de R y v_F . La aproximación de Boltzmann se vuelve cuestionable a altas concentraciones de impurezas, y no funciona cerca del punto de neutralidad, donde la corrección cuántica es dominante [74, 71, 41, 54]. Sin embargo, para pequeños cúmulos, es cualitativamente suficiente para predecir el comportamiento de la conductividad en sistemas grafeno- M_n .

Usando estos modelos de conductividad y $v_F = \sqrt{2E_F/m_e}$ se estima la conductividad en las hojas de grafeno con la adsorción de cúmulos metálicos. Para encontrar los parámetros de deformación R y h se tienen dos alternativas. La primera alternativa consiste en graficar directamente las coordenadas atómicas (xyz) de los sistemas optimizados, la coordenada z se grafica en escalas de grises y el origen se pone en el centro de masa. Los radios de la deformación son considerados como la distancia entre la altura máxima y la altura mínima, en la vecindad del adsorbante (ver figuras 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12) y la altura se mide directamente de la coordenada z . Por ejemplo, en la figura 5.9 con un átomo de plata, el sistema es mínimamente deformado. Partiendo del carbono que “sostiene” al adsorbante, el siguiente carbono con altura mínima se encuentra en el mismo hexágono con distancia de 2.7\AA , mientras que el siguiente carbono con altura máxima se encuentra a la misma distancia. La diferencia de distancias entre el carbono mínimo y el carbono máximo forma la altura h . En muchos casos, la deformación es diagonal y forma una elipse, como se ve en [110, 111, 112], en estos casos se toma al radio como el promedio de radio menor y mayor. Un ejemplo de este caso se encuentra en la figura 5.11 con el tetrámero de plata, en donde el carbono que “sostiene” al cúmulo tiene la altura más alta de todo el grafeno y los siguientes mínimos se encuentran a una distancia de 2.84\AA y 2.46\AA formando una elipse. En los casos en que el cúmulo tiene un sitio de adsorción tipo Bridge-site, el centro de la deformación se toma en Bridge-site y de ahí se calcula (con trigonometría básica) la distancia hacia el máximo y el mínimo. Para ahondar más en este caso, véase la figura 5.12, donde el sitio de adsorción es Bridge-site, las distancias al máximo y mínimo son 1.42\AA y 3.11\AA y la deformación queda en diagonal.

La segunda alternativa para medir los parámetros de deformación consiste en graficar la superficie de densidad de carga (CDS). La CDS muestra directamente el área donde los electrones son dispersados, dando información cualitativa sobre el potencial de dispersados e indicando el radio de deformación. En las figuras 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12 se muestran los dos métodos para medir las deformaciones y las mediciones de deformación usadas para el cálculo de conductividad.

La tabla 5.13 muestra todos los parámetros involucrados en el cálculo de conductividad con las cuatro aproximaciones. En nuestros cálculos, el parámetro $k_F R$ adquiere los valores $k_F R \approx (1.6 - 3.05) \times 10^{-19} \leq 1$ para $1.4\text{\AA} \leq R \leq 2.7\text{\AA}$, por lo que en CISA usamos la primera relación (la que aproxima la sección de dispersión con Bohr-Oppenheimer). Las concentraciones n_c fueron calculadas con los parámetros de la celda unitaria (¿Cuántos cúmulos hay en 1 cm^2 ?) y aproximadamente fue de $2.9 \times 10^{13} \text{ cumulos} \cdot \text{cm}^2$

Nuestros resultados coinciden en ordenes de magnitudes con resultados experimentales; Paricha, Gupta y Kumar Srivastava [113] hacen un estudio experimental donde miden la conductividad eléctrica de nanocompuestos de grafeno-Ag. En particular, ellos presentan nano-hojas de grafeno-Ag después de ser reducidas por óxido de grafito y plata, con un tamaño promedio de 150-250 nm y una altura de 1.2-1.5 nm. La conductividad eléctrica experimental es de 155 Scm^{-1} . Por otra parte, Sundaram et al. [114] usan el hecho de que la resistencia de contacto es alrededor de $340\Omega\mu\text{m}$ y miden la conductividad eléctrica en 294 Scm^{-1} , esto para sistemas de interfase grafeno-oro.

Lo más notable es que las tres aproximaciones presentan resultados y tendencias similares. Los sistemas de Ag y Au muestran una disminución en la conductividad conforme el tamaño del cúmulo aumenta, mientras para los sistemas Pt y Pd, un simple átomo presenta menor conductividad que el dímero, ver figura 5.13. Lo último es probablemente debido a interacciones fuertes entre un solo átomo y el grafeno, que el dímero y el grafeno. Los sistemas de plata muestran una menor deformidad y una mayor conductividad, mientras que los sistemas Pt y Pd muestran mucho mayor deformidad y menor conductividad. Esto se debe al hecho de que la plata y el oro se fisiadsorben, mientras que

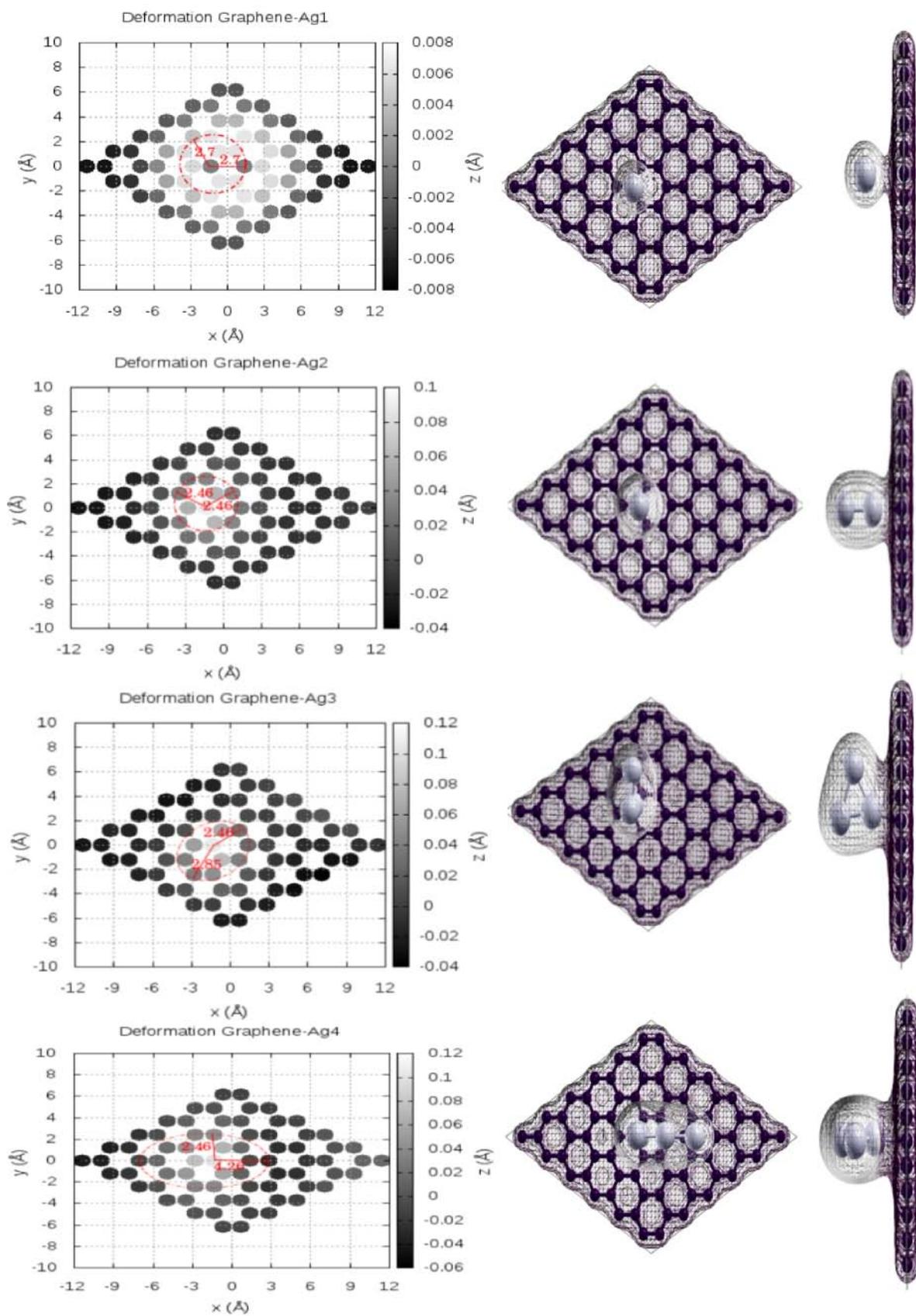


Figura 5.9.: Deformación del grafeno con cúmulos de plata. Se muestran las coordenadas xyz y las superficies CDS.

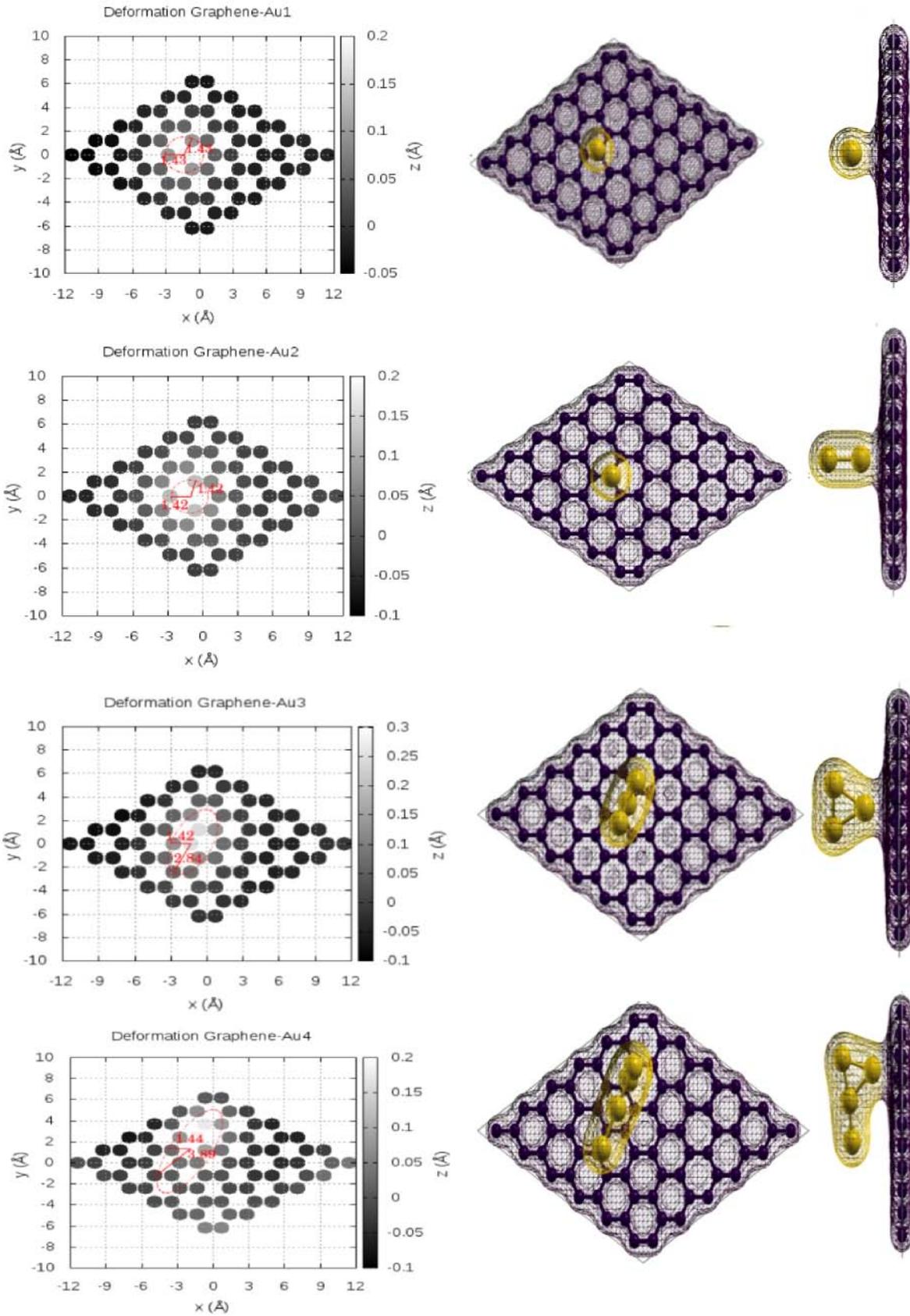


Figura 5.10.: Deformación del grafeno con cúmulos de oro. Se muestran las coordenadas xyz y las superficies CDS.

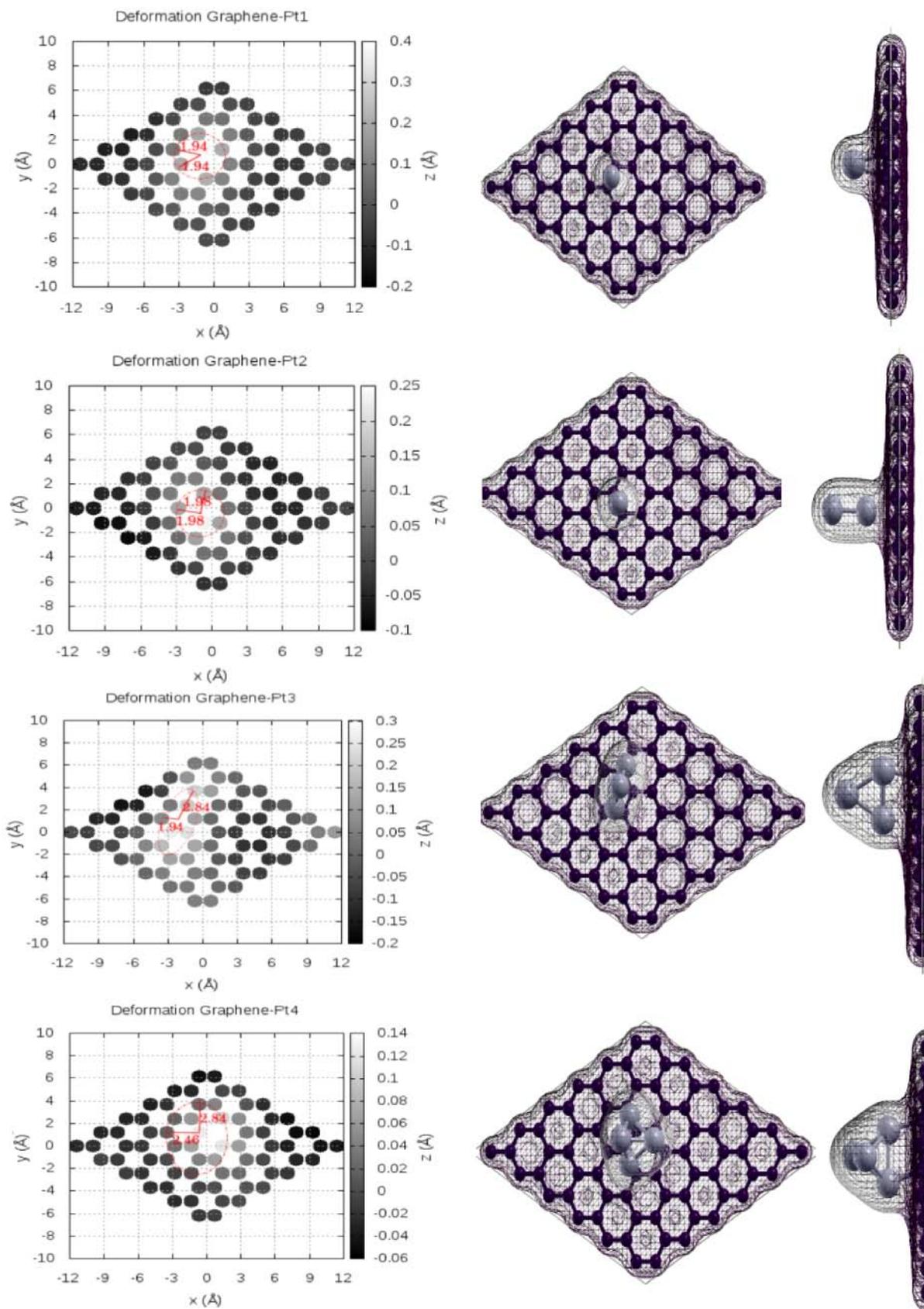


Figura 5.11.: Deformación del grafeno con cúmulos de platino. Se muestran las coordenadas xyz y las superficies CDS.

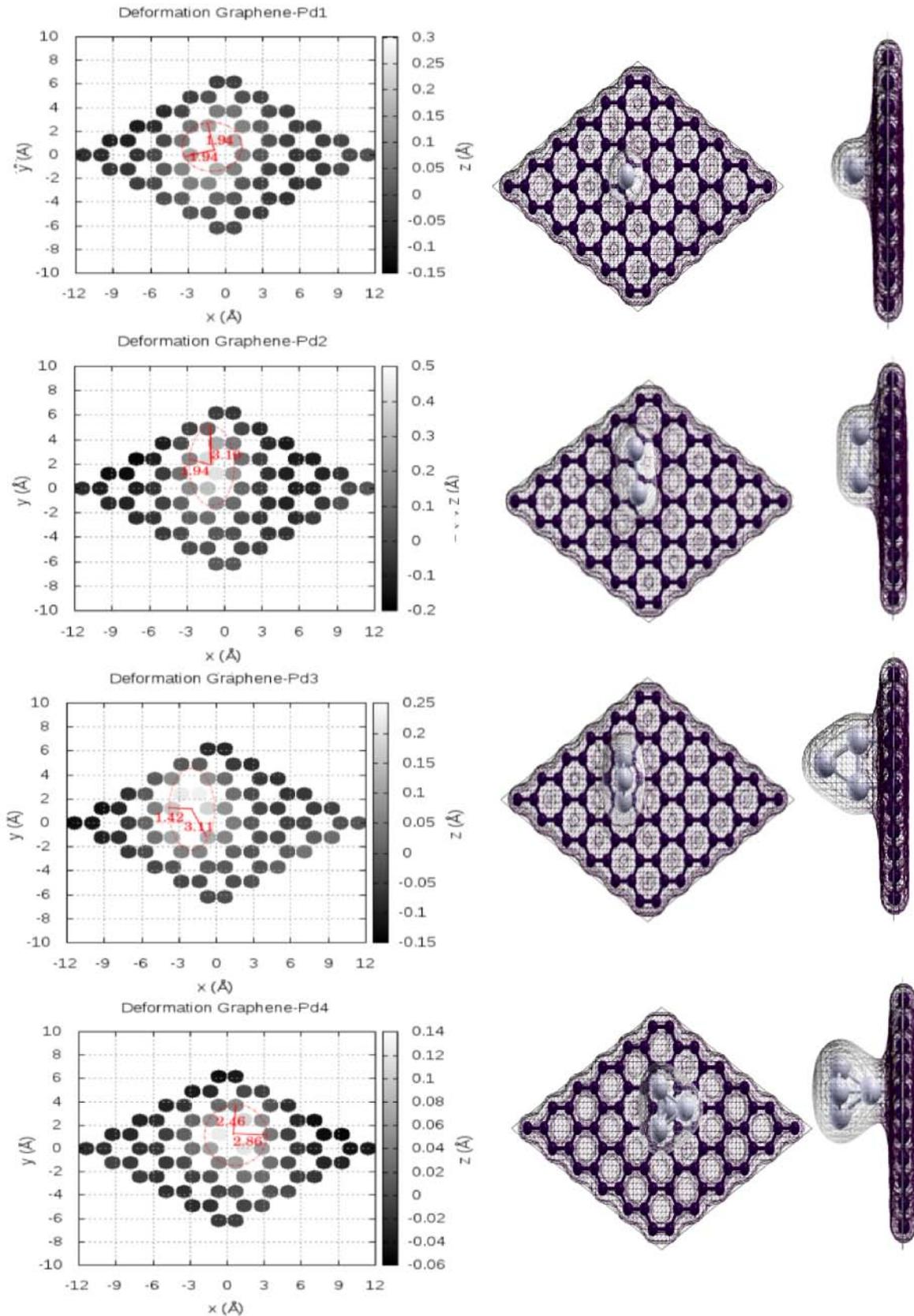


Figura 5.12.: Deformación del grafeno con cúmulos de paladio. Se muestran las coordenadas xyz y las superficies CDS.

System	E_F [eV]	R [Å]	FRA		CISA			RSA		
			z [Å]	g [S/cm]	v_F [m/s]	V [eV]	g [S/cm]	$D(R)$ [eV]	$n_c/C\text{-atom}$	g [S/cm]
Graphene-Ag	-1.72	1.43	0.025	148.78	7.77×10^5	0.03	128.53	1.89	0.82	153.27
Graphene-Ag₂	-1.70	2.46	0.03	23.34	7.73×10^5	0.13	60.73	2.06	0.67	47.94
Graphene-Ag₃	-1.06	2.66	0.163	6.03	6.09×10^5	0.36	3.60	1.51	0.49	14.18
Graphene-Ag₄	-1.25	3.36	0.073	1.24	6.64×10^5	0.3	2.49	1.30	0.93	21.32
Graphene-Au	-2.04	1.43	0.020	34.11	8.47×10^5	0.31	40.77	3.90	0.27	33.24
Graphene-Au₂	-2.04	1.42	0.12	12.16	8.46×10^5	0.64	27.05	3.92	0.27	15.63
Graphene-Au₃	-1.51	2.13	0.25	0.36	7.30×10^5	0.75	2.89	2.25	0.45	8.83
Graphene-Au₄	-1.80	2.65	0.061	1.63	7.96×10^5	0.66	1.86	1.98	0.83	13.00
Graphene-Pt	-1.84	1.94	0.33	0.15	8.04×10^5	1.2	1.99	2.73	0.45	6.09
Graphene-Pt₂	-2.03	1.98	0.12	6.78	8.45×10^5	0.94	3.32	2.81	0.52	9.67
Graphene-Pt₃	-1.78	2.39	0.21	1.27	7.91×10^5	1.82	0.37	2.18	0.67	3.23
Graphene-Pt₄	-1.52	2.65	0.33	0.19	7.31×10^5	1.27	0.42	1.82	0.70	4.32
Graphene-Pd	-1.72	1.94	0.25	1.04	7.77×10^5	1.2	1.86	2.64	0.42	5.54
Graphene-Pd₂	-1.53	2.52	0.12	9.93	7.35×10^5	1.35	4.62	1.92	0.64	4.01
Graphene-Pd₃	-1.76	2.27	0.21	1.27	7.85×10^5	1.98	3.75	2.28	0.59	2.79
Graphene-Pd₄	-1.52	2.66	0.145	3.21	7.30×10^5	0.61	1.88	1.81	0.70	1.55

Tabla 5.6.: Conductividades y los parámetros usados para su cálculo. La energía de Fermi (E_F) está en eV, el radio (R) y la altura (z) de la deformación están en Å, la velocidad de Fermi (v_F) en m/s , el cambio en el potencial químico (V) en eV y la conductividad (g) en S/cm .

el platino y paladio son quimiadsorbidos y entonces la interacción del sistema es mayor.

Comparando la densidad de estados con la conductividad eléctrica, se ve que la conductividad sí se comporta como predice la densidad de estados. En la densidad de estados, es evidente que los estados ocupados s del metal tienen un efecto esencial sobre la conductividad eléctrica. En el sistema grafeno- Ag_1 , el estado s de la plata se encuentra en la energía de Fermi, incrementando la conductividad eléctrica. Mientras que el sistema grafeno- Au_1 , los estados s están cercanos a la energía de Fermi (en la región HOMO) pero sólo hay pocos estados en la región LUMO, tal que el transporte electrónico es limitado. Generalmente, incrementando el número de átomos metálicos se incrementa el número de estados s que afectan a la conductividad. En todos los casos, los estados s aparecen lejos de la región de Fermi, atrapando a los electrones e inhibiendo la conductividad eléctrica. Observando el resultado de grafeno- Ag_1 se puede deducir que al aumentar el número de átomos del cúmulo, se incrementa el número de estados s , y que habrá alguna combinación n que provoque la existencia de estados s en la energía de Fermi para incrementar la conductividad.

En la aproximación FRA, el incremento del número de átomos causa un aumento en el radio de la deformación. Claramente, en los sistemas grafeno- Ag_n y grafeno- Au_n se observa que al aumentar el número de adsorbentes se disminuye la conductividad. Mientras que en los sistemas grafeno- Pt_n y grafeno- Pd_n , no se observa esta tendencia, sino que el máximo de conductividad se observa en el dímero. Para el sistema grafeno- Pd_n se constata un comportamiento par-impar sobre los adsorbentes, es decir, para un número par de adsorbentes se produce una conductividad mayor que para un número impar de adsorbentes y sorprendentemente, el mínimo de conductividad se encuentra en la adsorción de un solo átomo de paladio. Los sistemas grafeno- Pd_n no son bien descritos por esta aproximación, ya que la deformación aumenta, se tiene un comportamiento más errático, sugiriendo que se introduce resonancia en el sistema.

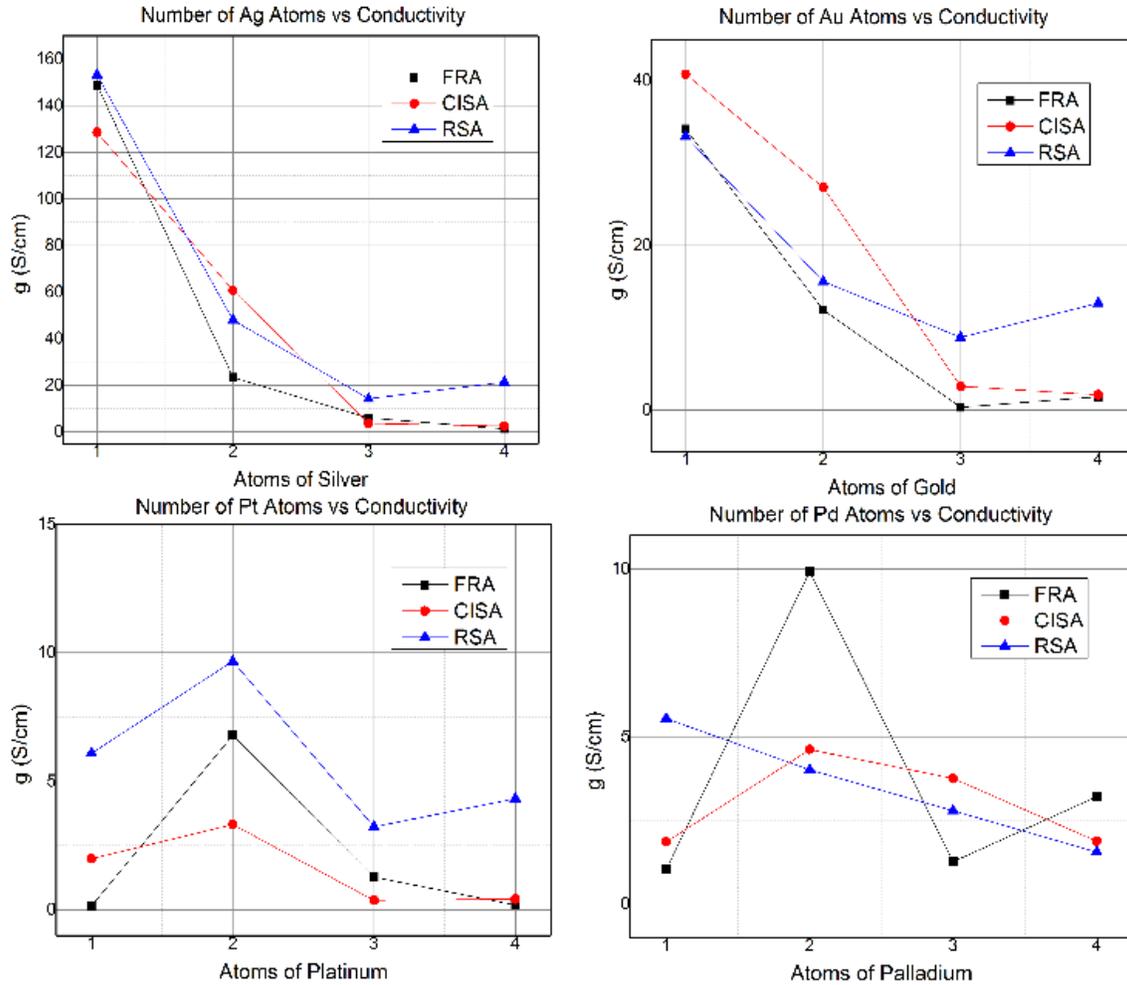


Figura 5.13.: Conductividad como función del número de átomos del cúmulo.

Para CISA, la conductividad claramente depende de las energías de adsorción; para los sistemas grafeno- Ag_n , grafeno- Au_n y grafeno- Pt_n se presenta el mismo comportamiento que la energía de adsorción. De nuevo, el comportamiento del sistema grafeno- Pd_n no se comporta como la energía de adsorción, ya no se ve un aumento en el sistema con el tetrámero, que era lo que se esperaba ver, siguiendo a la aproximación. Como CISA parte de la ruptura del régimen balístico al considerar la aproximación adiabática, es buena para describir el sistema grafeno- Pt_n , que está en el rango de quimisorción. Sin embargo, sigue sin describir correctamente al sistema grafeno- Pd_n ya que vuelve a presentar el comportamiento errático.

En la aproximación de RSA, el grafeno- Ag_n y el grafeno- Au_n presentan la tendencia que, al aumentar el número de átomos se disminuye la conductividad. El sistema grafeno- Pt_n tiene la misma tendencia que en las aproximaciones anteriores, la cual es que el máximo de conductividad se presente en el dímero (concordando con todo el análisis de densidades de estado y adsorción). Para el grafeno- Pd_n se presenta un mejor comportamiento, ya que al aumentar el número de átomos hay una disminución de la conductividad. En esta aproximación se debe tener cuidado ya que da lugar a un cambio efectivo en la resonancia elevando la energía de Fermi con respecto al punto de Dirac, que es una consecuencia de los niveles de repulsión que empujan estados adicionales a la región con las densidades de estados menores. Entonces, el sistema grafeno- Pd_n es mejor descritos con RSA y

esto se manifiesta como un incremento sustancial en la densidad de estados en la región de Fermi.

En general, en las tres aproximaciones, la red es distorsionada, rompiendo la bidimensionalidad natural de la hoja de grafeno y aumentando el tamaño del centro dispersor. Cuando se aumenta el tamaño del centro dispersor, el camino libre medio l de los electrones notoriamente decrece y la conductividad ya no se encuentra en el régimen balístico. Para los sistemas que están en el rango de fisisorción (grafeno- Ag_n y grafeno- Au_n) la mejor aproximación es ondas congeladas (FRA), presentando la conductividad menor. El sistema grafeno- Pt_n tiene una mejor descripción con la aproximación de impurezas cargadas (CISA). Para el sistema grafeno- Pd_n la mejor aproximación es dispersión resonante (RSA).

Conductancia cuántica del grafeno con la Adsorción de átomos y tetrámeros de Ag, Au, Pt y Pd.

En este capítulo se calculó la conductancia de superceldas de grafeno de 4×4 con la adsorción de átomos metálicos de *Ag*, *Au*, *Pt* y *Pd* y tetrámeros metálicos Ag_4 , Au_4 , Pt_4 y Pd_4 . Los cálculos fueron hecho con superceldas de grafeno de 4×4 para economizar tiempo de cómputo. Se escogió adsorber un átomo metálico y un tetrámero metálico para ver los casos límites del capítulo anterior, estos adsorbantes nos sirven de guía para saber como es el comportamiento de la conductancia, en términos generales.

En las figuras 6.1 y 6.2 se muestran las estructuras iniciales que se utilizaron para los cálculos SCF y luego el post-cálculo pwcond.x. Los cálculos SCF fueron hechos con las especificaciones mencionadas en la metodología, DFT-PBE con pseudopotenciales tipo Vanderbilt para el carbono y RRKJ para los metales. La conductancia y las bandas complejas fueron calculadas con la aproximación Landauer-Büttiker (L-B); la región de dispersión fue el sistema grafeno con el cúmulo metálico; los electrodos izquierdo y derecho fueron el grafeno puro.

Se calcularon las densidades de estados (DOS) para estos sistemas. Estas DOS son iguales a las obtenidas en el capítulo anterior, con la diferencia sutil de que a menos átomos totales en el sistema, hay menos picos presentes. De nuevo ocurre que los sistemas grafeno-*Ag* y grafeno-*Pt* son dopados tipo-p, la energía de Fermi se encuentra a la derecha del punto de Dirac, mientras que los sistemas grafeno-*Au* y grafeno-*Pd* son dopados tipo-n, la energía de Fermi se encuentra a la izquierda del punto de Dirac. Para el sistema grafeno-*Ag*, el átomo de plata introduce estados en la DOS justo en la energía de Fermi.

Las bandas complejas fueron obtenidas con el post-cálculo pwcond. La separación espín-arriba y espín-abajo se hizo sólo para los sistemas grafeno-*Ag* y grafeno-*Au*, ya que el número de electrones totales es impar, $239 e^-$ y $371 e^-$, respectivamente. Mientras que los otros sistemas tienen un número par de electrones totales y no hay diferencia entre el comportamiento de espín-arriba y espín-abajo.

La estructura de bandas compleja considera al espacio de momentos como un espacio complejo. La parte imaginaria de la función de onda representa los modos evanescentes, mientras que la parte real representa a los modos de propagación. La función de onda, de acuerdo al teorema de Bloch es $\psi(n, m) = \lambda^n e^{ik_y m a \hat{u}}$, donde $\lambda = e^{ik_y a}$ es el factor generalizado de la fase de Bloch del espacio

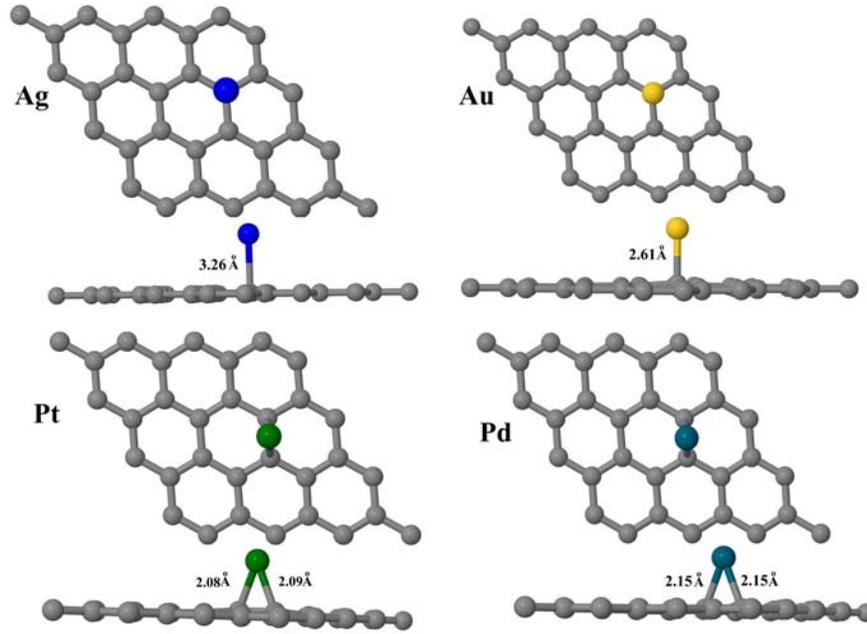


Figura 6.1.: Estructuras iniciales para los sistemas grafeno-*Ag*, grafeno-*Au*, grafeno-*Pt* y grafeno-*Pd*.

complejo $k_x \in \mathbb{C}$ [116].

Para el sistema grafeno-*Ag* y grafeno-*Au*, las densidades de estados entre espín-arriba y espín-abajo sólo presentan una diferencia sólo es perceptible muy adentro de la región virtual. En la zona de la energía de Fermi, no hay cambio alguno, por lo que no se debería afectar la conductancia con la separación de espines. La estructura de bandas complejas sólo varían en la parte imaginaria derecha, que representa la parte de la onda que ya entró al sistema y es atenuada. En la figura 6.3 se muestra la estructura de bandas para el grafeno-*Ag* en azul y para el grafeno puro en línea negra, de esta figura se puede observar que las bandas del grafeno-*Ag* quedan arriba de las bandas del grafeno sólo, ya que el sistema está dopado tipo-p. Con respecto al sistema grafeno-*Au*, la estructura de bandas se muestra en la figura 6.3, en donde las bandas azules representan al grafeno-*Au* y están abajo de las bandas del grafeno puro (bandas negras) debido al dopaje tipo-n.

En el caso de los sistemas grafeno-*Pt* y grafeno-*Pd* no hay separación de espín (ver figura 6.4). En el grafeno-*Pt*, las bandas están arriba de las bandas del grafeno puro, dado que este sistema es dopado tipo-p. El sistema grafeno-*Pd* es dopado tipo-n, así que las bandas están abajo que las bandas del grafeno puro.

Otra información que nos proporciona la estructura de bandas compleja es saber cuantos canales conductores o canales de propagación tiene el sistema, esto se ve al contar el número de bandas que cruzan la energía de Fermi. El sistema grafeno puro, representado en las figuras con las líneas negras, tiene cuatro puntos tocando la energía de Fermi, por lo que tendrá 4 canales de propagación. Los sistemas dopados (grafeno- $Ag_{1,4}$, grafeno- $Au_{1,4}$, grafeno- $Pt_{1,4}$ y grafeno- $Pd_{1,4}$) tienen dos puntos que cruzan la energía de Fermi. Para los sistemas dopados tipo-p los puntos que cruzan la energía de Fermi provienen de la banda de enlace (bonding), para los sistemas dopados tipo-n los puntos que cruzan la energía de Fermi provienen de la banda antienlace (antibonding).

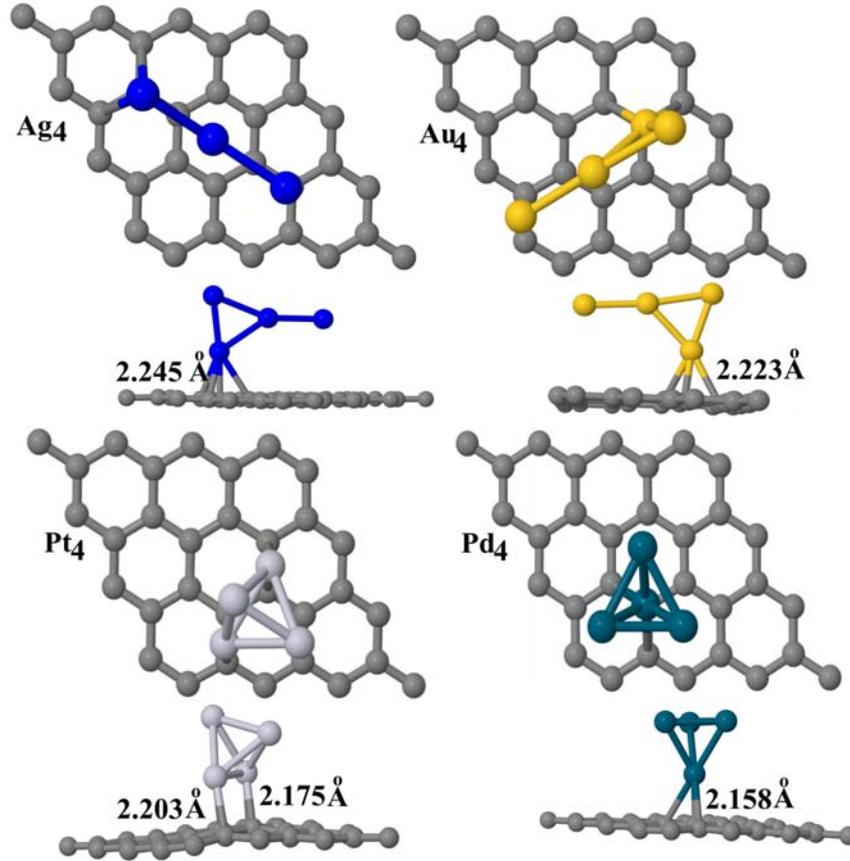


Figura 6.2.: Estructuras iniciales para los sistemas grafeno- Ag_4 , grafeno- Au_4 , grafeno- Pt_4 y grafeno- Pd_4 .

Por el artículo hecho por Smogunov et al., el potencial auto-consistente para el sistema de grafeno- M_N puede ser usado para resolver el problema de dispersión [117]. Por la simetría de las ecuaciones de onda y del sistema, los coeficientes de transmisión totales son los mismos para los electrones en ambas direcciones de espín, esto es consecuencia de que, la parte real de la estructura de bandas es idéntica en ambos casos.

La corriente fue calculada usando la fórmula de Landauer-Büttiker (L-B):

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f(E - \mu_1)] - f(E - \mu_2) dE, \quad (6.1)$$

en donde $f(E)$ es la distribución de Fermi-Dirac ($KT = \mu$), $T(E)$ es el coeficiente de transmisión calculados por L-B y $\mu_{1,2} = E_f \pm \frac{eV}{2}$ son los potenciales químicos de los electrodos. La corriente fue computada usando el método de Simpson para la integración numérica, con un margen de error del tamaño del paso a la quinta potencia ($h^5 \approx 1 \times 10^{-5}$).

La función de transmisión es la cantidad más importante para determinar el transporte electrónico a través de una unión simple molecular. Las funciones de transmisión a voltaje cero para nuestros sistemas fueron calculadas en un rango de energía de -3 a 3 eV (ver figuras 6.5, 6.6, 6.7, y 6.8). Para ser más claros, se ha trasladado el nivel de Fermi al origen. Todas las transmisiones son comparadas con la transmisión del grafeno puro (línea negra). La conductancia de equilibrio para el sistema grafeno

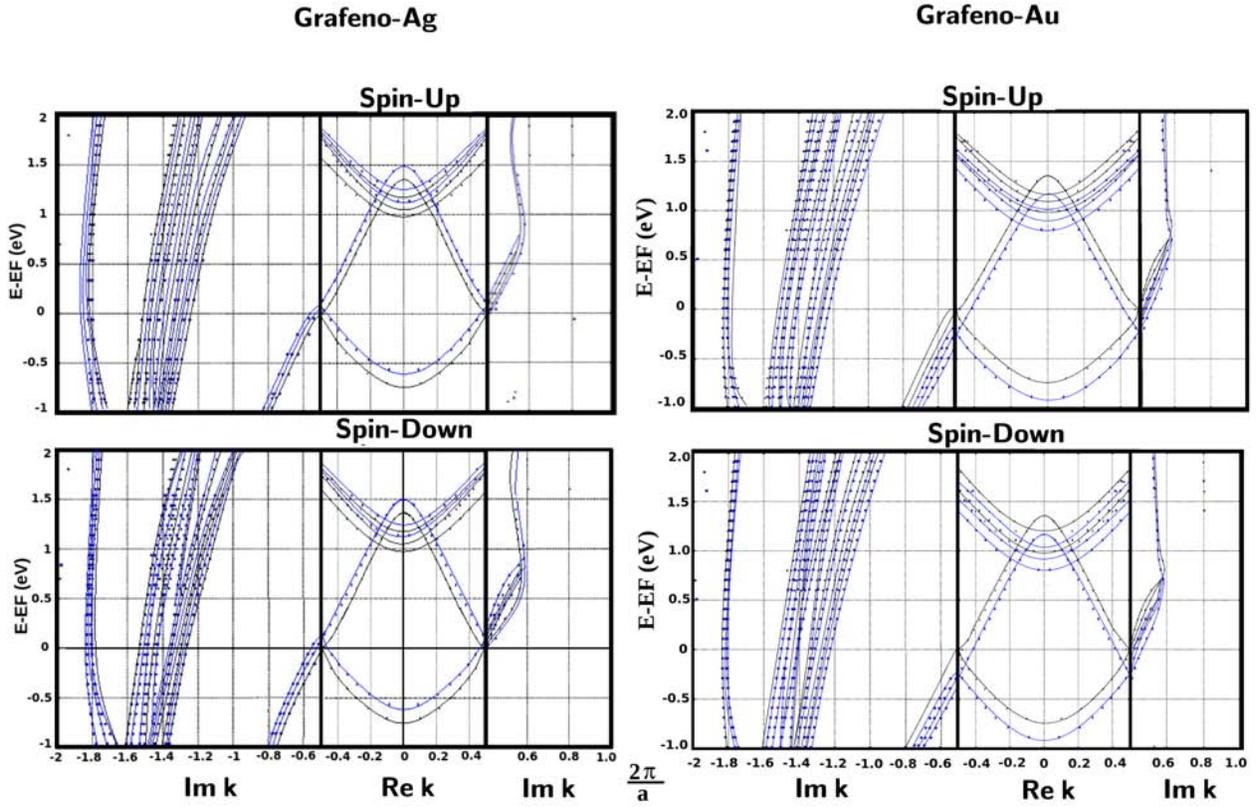


Figura 6.3.: Se muestra las bandas complejas para el sistema grafeno-*Ag* y grafeno-*Au*. El sistema dopado se muestra en azul. El grafeno puro es representado con la línea negra.

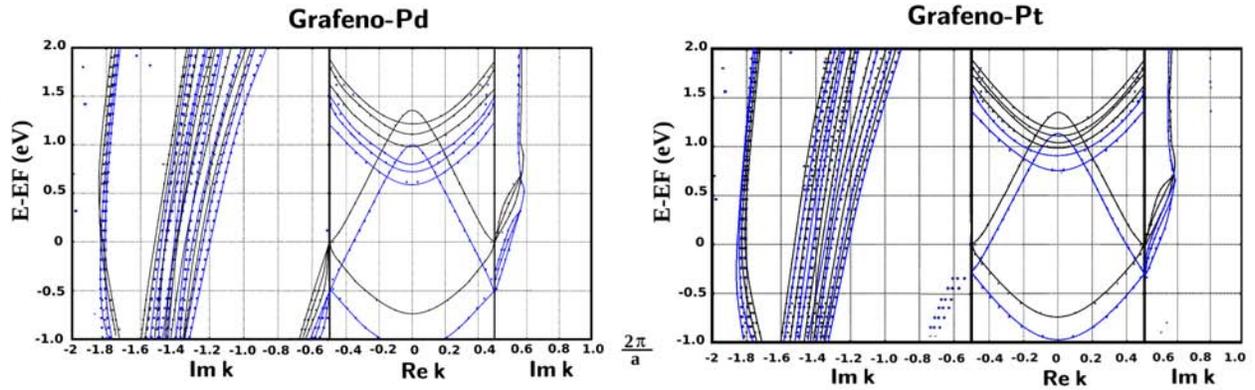


Figura 6.4.: Se muestra las bandas complejas para el sistema grafeno-*Pt* y grafeno-*Pd*. El sistema dopado se muestra en azul. El grafeno puro es representado con la línea negra.

puro fue calculado explícitamente con la relación $G = \langle T \rangle G_0$, donde el cuanto de conductancia es $G_0 = \frac{2e^2}{h} = 7.7 \times 10^5$. De las bandas complejas se puede ver que el grafeno puro tiene 4 canales de propagación (n), por lo que la conductancia máxima que puede alcanzar este sistema es de $G = 4G_0$, la cual es la conductancia teórica reportada [9]. Sin embargo, la conductancia experimental máxima reportada, para varias temperaturas, es $G_{max} = 2G_0 = 1.55 \times 10^{-4}$ [9]. La conductancia obtenida por nuestros cálculos es de $G = 2.542G_0 = 1.90 \times 10^{-4} S$, el error porcentual es $\frac{|G_{exp} - G_{aqui}|}{G_{exp}} 100\% = 23\%$, sobrestimando el valor porque la aproximación considera que siempre se está en el régimen balístico.

En la figura 6.5 se muestra las transmisiones y corrientes de los sistemas grafeno puro (línea negra), grafeno- Ag (línea azul) y grafeno- Ag_4 (línea morada). Para el caso de grafeno- Ag , la distorsión de la red es mínima, por lo que el sistema conserva su bidimensionalidad natural, así que la transmisión sigue estando en el mismo rango de valores que el grafeno puro. De las bandas complejas se ve que hay 2 canales de propagación ($G_{max} = 2G_0$), sin embargo la conductancia obtenida es de $G = 0.78G_0$. El grafeno- Ag_4 tiene una transmisión constante muy cercana a cero, lo cual hace evidente el hecho de que la conductividad ya no es balística. Entonces, a mayor deformación, menor transmitancia. La región que más nos interesa es aquella que rodea a la energía de Fermi, en donde se observa un pequeño pico en la energía de Fermi, pero este pico disminuye conforme entran adsorbatos al sistema, lo cual es interpretado como un desplazamiento en los orbitales moleculares debido al dopaje en la superficie y una clara disminución en la conductancia del sistema. Siguiendo con el grafeno- Ag_4 , las bandas complejas muestran 2 canales de propagación ($G_{max} = 2G_0$), aunque se obtiene una conductancia de $G = 0.076G_0$. Con respecto a la corriente, se observa que la corriente tiene un perfil tipo-V, que ha sido reportado ampliamente en la literatura [18]. La gráfica tipo-V refleja que, al aumentar el voltaje aplicado, habrá más canales que contribuyan a la transmisión, causando un incremento en la corriente.

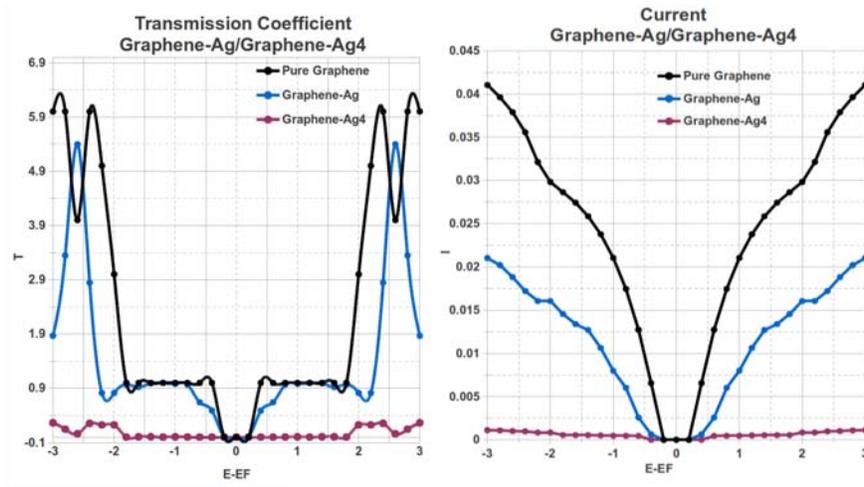


Figura 6.5.: Transmisión y Corriente para grafeno puro (línea negra), grafeno- Ag (línea azul) y grafeno- Ag_4 (línea morada).

La figura 6.6 muestra las transmisiones y corrientes de los sistemas grafeno puro (línea negra), grafeno- Au (línea azul) y grafeno- Au_4 (línea morada). Para el caso de grafeno- Au , la distorsión de la red ya es significativa y el perfil de la transmisión ya no coincide al grafeno puro, ni se diga del sistema grafeno- Au_4 . A pesar de que la distorsión de la red es grande, el sistema grafeno- Au_4 tiene un comportamiento similar a la transmisión del sistema grafeno- Au . Sin embargo, ambos sistemas no presentan el pequeño pico en la energía de Fermi, lo cual nos indica que la conductividad sale

del régimen balístico. Al entrar los adsorbatos al sistema, hay un desplazamiento de los orbitales moleculares y la densidad de estados se ve afectada. De las bandas complejas se ve que hay dos canales de conducción para ambos sistemas, mientras que la conductancia obtenida para el grafeno- Au es $G = 0.71G_0$. El grafeno- Au_4 tiene una conductancia de $G = 0.087G_0$. La corriente conserva el perfil tipo-V, lo cual indica que al aumentar el voltaje se aumentará los canales de transmisión y se promoverá estados libres para que se beneficie la conductancia.

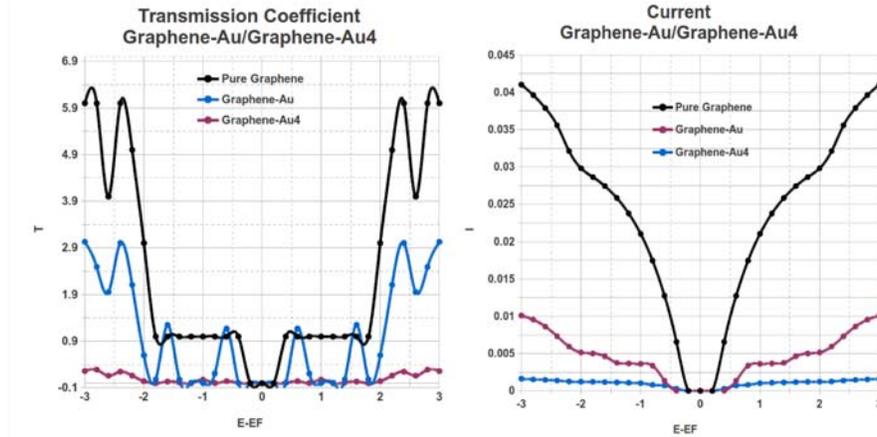


Figura 6.6.: Transmisión y Corriente para grafeno puro (línea negra), grafeno- Au (línea azul) y grafeno- A_4 (línea morada).

Sistema	Canales conductores n	Transmisión T
grafeno	4	2.45
grafeno-Ag	2	0.78
grafeno-Au	2	0.70
grafeno-Pt	2	0.74
grafeno-Pd	2	1.11
grafeno-Ag4	2	0.077
grafeno-Au4	2	0.087
grafeno-Pt4	2	0.072
grafeno-Pd4	2	0.063

Tabla 6.1.: Canales conductores (n) y transmitancia (T) para los sistemas grafeno- $Ag_{1,4}$, grafeno- $Au_{1,4}$, grafeno- $Pt_{1,4}$, grafeno- $Pd_{1,4}$.

En la figura 6.7 y figura 6.8 se muestra las transmisión y corriente de los sistemas grafeno puro (línea negra), grafeno- Pt (línea azul) y grafeno- Pt_4 (línea morada) y grafeno puro (línea negra), grafeno- Pd (línea azul) y grafeno- Pd_4 (línea morada), respectivamente. Cuando se introducen los cúmulos al sistema se puede observar que las transmisiones para nada coinciden con la transmisión del sistema grafeno puro, ya no se observa el pico en la energía de Fermi, más bien, el pico se mueve a la región de voltajes negativos, la transmisión para los tetrámeros se ve disminuida en gran medida. Las transmisiones de los sistemas con adsorbantes tetraméricos tienen un comportamiento constante, muy cercano a cero. Esto se debe a que la red ha sido distorsionada fuertemente y que los cúmulos de platino generan un desplazamiento de los orbitales moleculares. De las bandas complejas se deducen dos canales de conducción para los cuatro sistemas. Grafeno- Pt tiene una conductancia de $G = 0.74G_0$, grafeno- Pd presenta una conductancia de $G = 1.11G_0$, grafeno- Pt_4 posee una

conductancia de $G = 0.072G_0$ y grafeno- Pd_4 tiene una conductancia de $G = 0.063G_0$. La corriente sigue presentado el comportamiento tipo-V, aunque cada vez menos notorio, aproximándose a una recta constante. Mientras más constante sea la corriente, menos estados habrá para promover la conductancia

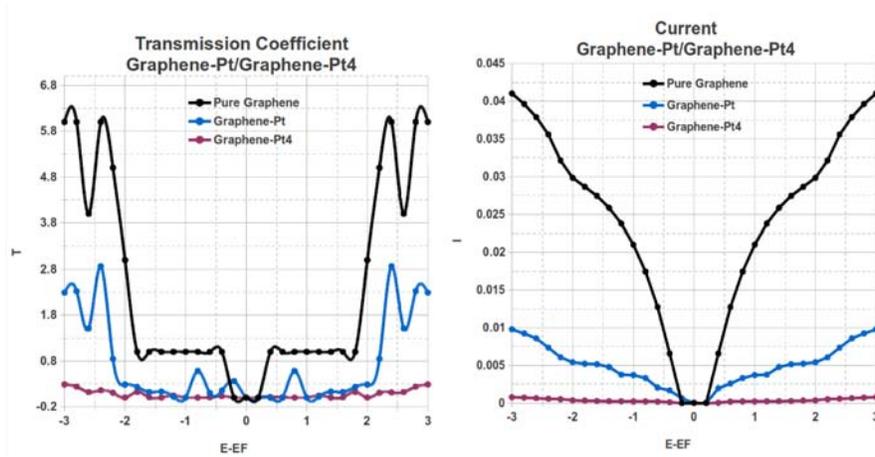


Figura 6.7.: Transmisión y Corriente para grafeno puro (línea negra), grafeno- Pt (línea azul) y grafeno- Pt_4 (línea morada).

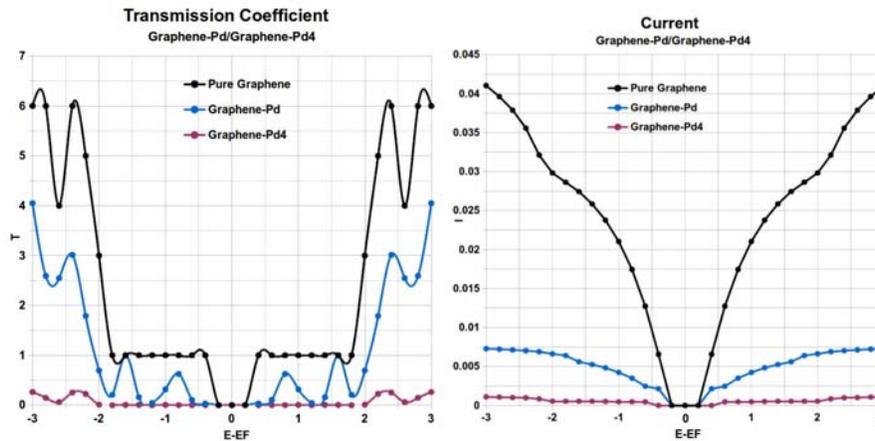


Figura 6.8.: Transmisión y Corriente para grafeno puro (línea negra), grafeno- Pd (línea azul) y grafeno- Pd_4 (línea morada).

Al obtener los coeficientes de transmisión inmediatamente se obtienen las conductancias eléctricas. En la tabla 6.2 se muestran las conductancias para los cúmulos metálicos (átomos y tetrámeros) sobre grafeno. Se comparan los cuatro modelos mencionados anteriormente para el cálculo de conductancia; ondas congeladas (FRA), impurezas cargadas (CISA), dispersión resonante (RSA) y Landauer-Büttiker (L-B). Las conductancias tienen unidades de Siemens [S], que son Ω^{-1} .

La tabla 6.2 muestra una gran discrepancia entre cada método. Básicamente, se puede observar que al aumentar el número de adsorbentes al sistema, se disminuye la conductancia. ¡Hasta en dos ordenes de magnitud! El sistema que es más homogéneo es el grafeno- Ag , esto se debe a que es el sistema que conserva mejor la bidimensionalidad, y sigue estando en el régimen balístico. A pesar de que se mantiene en el régimen balístico, se observa que los métodos FRA, CISA y RSA sobre

Conductancias [S]

Sistema	FRA	CISA	RSA	L-B
grafeno- <i>Ag</i>	1.4E-4	1.28E-4	1.53E-4	6.05E-5
grafeno- <i>Au</i>	3.4E-5	4.077E-5	3.3E-5	5.42E-5
grafeno- <i>Pt</i>	1.5E-7	1.9E-6	6.09E-6	5.73E-5
grafeno- <i>Pd</i>	1.04E-6	1.89E-6	5.54E-6	8.60E-5
grafeno- <i>Ag</i> ₄	1.24E-6	2.49E-6	2.13E-5	5.97E-6
grafeno- <i>Au</i> ₄	1.63E-6	1.86E-6	1.30E-5	6.74E-6
grafeno- <i>Pt</i> ₄	1.90E-7	4.20E-7	4.32E-6	5.58E-6
grafeno- <i>Pd</i> ₄	3.21E-6	1.88E-6	1.55E-6	4.88E-6

Tabla 6.2.: Conductancias para los sistemas grafeno-*Ag*_{1,4}, grafeno-*Au*_{1,4}, grafeno-*Pt*_{1,4}, grafeno-*Pd*_{1,4}, obtenida con 4 aproximaciones; ondas congeladas, impurezas cargadas, dispersión resonante y Landauer-Büttiker. Las conductancias tienen unidades de Siemens [S].

estiman la conductancia. Esto se debe a que estos tres modelos parten de la conductancia teórica del grafeno. El sistema grafeno-*Pt*₄ presenta una gran distorsión en la red y se encuentra que los ordenes de magnitud varían bastante.

De las transmisiones y de las conductancias se puede ver que los sistemas en el rango de fisorción son descritos apropiadamente por el método de Landauer-Büttiker, mientras que los sistemas en el rango de quimisorción son descritos mejor por el método de RSA (el cual parte de la aproximación de Boltzmann) o el método de impurezas cargadas (el cual usa la aproximación adiabática para el cálculo de la sección de dispersión). El método de ondas congeladas (FRA) es importante de entender ya que CISA y RSA parten de éste, pero utiliza muy pocos parámetros de distorsión de la red que lo vuelve un método no tan preciso.

Observando como se han planteado los modelos y el caso del grafeno puro se concluye que todos los métodos sobre-estiman la conductancia. El método L-B describe mejor a los sistemas que están en el rango de fisorción; grafeno-*Ag*; grafeno-*Au*; grafeno-*Ag*₄; y grafeno-*Au*₄. El siguiente método que describe bien a estos sistemas es el de impurezas cargadas CISA. La ventaja de CISA sobre L-B es que la conductancia puede ser estimada directamente de cálculos de relajación, sin hacer un post-cálculo engorroso. Los sistemas grafeno-*Pt* y grafeno-*Pt*₄ tienen una mejor descripción dentro de la aproximación CISA, debido a que se utiliza la energía de adsorción en el cálculo de la conductancia. Los sistemas grafeno-*Pd* y grafeno-*Pd*₄, son descritos muy apropiadamente por el método RSA, el cual utiliza el hecho de que el adsorbante introduce resonancia en el sistema, es decir, al entrar el adsorbante al sistema se tiene que la energía de los electrones que se transmiten es muy cercana a la energía de Fermi y estos electrones se pueden quedar oscilando entre el HOMO y E_F , disminuyendo el transporte y la conductividad eléctrica del sistema.

De los cálculos presentados en esta tesis, se pueden concluir varias cosas:

1. Los sistemas grafeno- Ag_n y grafeno- Au_n tienen las mismas estructuras de mínima energía y sus energías de adsorción se encuentran en el rango de fisisorción.
 - a) Grafeno- Ag_1 y grafeno- Au_1 tienen un sitio de adsorción tipo Top-site.
 - b) Grafeno- Ag_2 y grafeno- Au_2 presentan al dímero vertical en Top-site.
 - c) Grafeno- Ag_3 y grafeno- Au_3 tienen al trímero en forma triangular vertical.
 - d) Grafeno- Ag_4 y grafeno- Au_4 muestran al tetrámero en Y-shape vertical.
2. Los sistemas grafeno- Pt_n tienen energías de adsorción en el rango de quimisorción y presentan las siguientes estructuras de mínima energía.
 - a) Grafeno- Pt_1 tiene un sitio de adsorción tipo Bridge-site.
 - b) Grafeno- Pt_2 presenta al dímero vertical en Bridge-site.
 - c) Grafeno- Pt_3 tienen al trímero en forma triangular vertical.
 - d) Grafeno- Pt_4 muestra al tetrámero en tetraedro.
3. Los sistemas grafeno- Pd_n tienen energías de adsorción en el rango de quimisorción y presentan las siguientes estructuras de mínima energía.
 - a) Grafeno- Pd_1 tiene un sitio de adsorción tipo Bridge-site.
 - b) Grafeno- Pd_2 presenta al dímero en línea horizontal en Bridge-site.
 - c) Grafeno- Pd_3 exhibe al trímero en forma triangular vertical.
 - d) Grafeno- Pd_4 muestra al tetrámero en tetraedro.

4. Las energías y longitudes de enlace indican que la interacción entre dos átomos metálicos (M-M) es más fuerte que las interacciones entre el grafeno y el átomo metálico (M-C).
5. Comparando las energías de adsorción, los sitios de adsorción y las longitudes de enlace, el sistema más estable es el trímero metálico sobre grafeno. Los sistemas Bridge-Site son más estables que los sistemas Top-site, sugiriendo que átomos más pequeños se pueden acomodar entre los enlaces C-C. También se observó que conforme la distorsión aumenta, también la estabilidad se incrementa.
6. Se concluye que de todos los sistemas probados, es más favorable energéticamente para los átomos metálicos estar juntos, y formar un triángulo vertical, que separados entre ellos y adsorbidos en la superficie. Para el sistema grafeno- Pd_4 , el tetraedro no cabe en un enlace C-C y rota tal que un vértice queda en posición Top-site, desestabilizando el arreglo metal-grafeno.
7. Se observó que los sistemas grafeno- Ag_n y grafeno- Pt_n están dopados tipo-p, tienen una transferencia de carga desde el átomo metálico hacia la superficie de grafeno. Los sistemas grafeno- Au_n y grafeno- Pt_n están dopados tipo-n, la carga fluye desde las hojas de grafeno al átomo metálico.
8. Para sistemas dopados tipo-p, el átomo metálico hace una contribución con sus orbitales de valencia s y d y la energía de Fermi se mueve hacia la zona LUMO (a la derecha de la energía de Fermi del sistema sin dopar). Para sistemas dopados tipo-n, la contribución explícita se presenta desde los orbitales de valencia s , p y d del átomo metálico y la energía de Fermi se mueve hacia la zona HOMO (a la izquierda de la energía de Fermi del sistema sin dopar).
9. Se vio un caso muy interesante en las densidades de estados y en el análisis de cargas, el grafeno- Ag_1 . Este sistema tiene que el orbital s de la plata entra directamente en la energía de Fermi del sistema, promoviendo una mejora notable en el transporte electrónico y la conductividad es bastante buena.
10. En el estudio de la conductividad, se observa que las aproximaciones FRA, CISA y RSA presentan un comportamiento similar entre sí. La conductividad es calculada con respecto al número de átomos metálicos que entran en el sistema. Los sistemas con átomos de plata y oro presentan una disminución en la conductividad conforme aumenta el tamaño del cúmulo. En los sistemas con platino y paladio se muestra que la adsorción de un átomo presenta una menor conductividad que la adsorción del dímero. También se comprueba gráficamente que a menor energía de adsorción, menor deformación y viceversa. Por lo que a menor adsorción hay una mayor conductividad.
11. En la estructura de bandas se puede constatar el efecto de la adsorción de cúmulos metálicos sobre el grafeno; para los sistemas dopados tipo-p, las bandas del sistema dopado se encuentran arriba de las bandas del grafeno puro; para los sistemas dopados tipo-n, las bandas del sistema dopado están por abajo de las bandas del sistema puro.
12. La conductancia para el grafeno puro obtenida por nuestros cálculos es de $G = 2.542G_0 = 1.90 \times 10^{-4}S$, el error porcentual es del 23 %, sobrestimando el valor porque la aproximación considera que siempre se está en el régimen balístico.
13. La corriente muestra que los sistemas dopados con un átomo metálico conservan el comportamiento en V que presenta el grafeno puro. Sin embargo, al introducir los tetrámeros metálicos al

sistema, se pierde el comportamiento tipo V y por lo tanto se pierde la conductividad balística. Los sistemas en fisisorción tienden a conservar más este comportamiento que los sistemas en quimisorción.

14. De las transmisiones y de las conductancias se puede evidenciar que el método L-B describe mejor a los sistemas que están en el rango de fisisorción; grafeno-*Ag*; grafeno-*Au*; grafeno-*Ag*₄; y grafeno-*Au*₄. El siguiente método que describe bien a estos sistemas es el de impurezas cargadas CISA. La ventaja de CISA sobre L-B es que la conductancia puede ser estimada directamente de cálculos de relajación, sin hacer un post-cálculo computacionalmente costoso.
15. Los sistemas grafeno-*Pt* y grafeno-*Pt*₄ tienen una mejor descripción dentro de la aproximación CISA, debido a que se utiliza la energía de adsorción en el cálculo de la conductancia. Los sistemas grafeno-*Pd* y grafeno-*Pd*₄, son descritos más apropiadamente por el método RSA, el cual utiliza el hecho de que el adsorbante introduce resonancia en el sistema, es decir, al entrar el adsorbante al sistema, la energía de los electrones que son transmitidos está muy cercana a la energía de Fermi y estos electrones se pueden quedar oscilando entre el HOMO y E_F , disminuyendo el transporte y la conductividad eléctrica del sistema.
16. La presencia de cúmulos metálicos pequeños sobre la superficie de grafeno deforman la red $\pi - \pi$ del grafeno, induciendo una pérdida en la conductividad eléctrica. La tendencia en la conductividad muestra que la energía de adsorción del sistema aumenta, la red se distorsiona rompiendo la bidimensionalidad natural de la hoja de grafeno y promueve el tamaño de los centros dispersores (altura). Con el incremento del tamaño del centro dispersor, el camino libre medio l del electrón notoriamente decrece y la conductividad eléctrica sale del régimen balístico. El mejor sistema que conserva la conductividad balística del grafeno es el sistema grafeno-*Ag*_{*n*}, que en todos los casos estudiados está en el rango de fisisorción.
17. De esta tesis se concluye que si es viable hacer pronósticos de conductividad sobre sistemas basados en grafeno sólo con parámetros obtenidos de relajaciones de estructura. Además de que se cuentan con varias herramientas para tener un pronósticos más fiable.

Grafeno como una guía de onda bidimensional.

A.1. Guía de onda con Rugosidades Interiores tipo Función Escalón.

Sea una guía de onda llena con un material dieléctrico homogéneo con $\frac{\partial}{\partial y} = 0$, siendo y la coordenada perpendicular a las direcciones x y z , pero paralela a la guía. Las componentes de los campos que no desaparecen son E_y , H_x y H_z .

La dependencia temporal se presenta en la coordenada z como $e^{i(\omega t - \beta z)}$, se obtienen los modos para una estructura ideal mediante la solución de las ecuaciones de Maxwell con sus correspondientes condiciones a la frontera.

La solución de los campos eléctricos y magnéticos para una guía de onda par son:

$$E_y = A \cos(\kappa x) \quad \text{para } |x| \leq d, \quad (\text{A.1})$$

$$E_y = A \cos(\kappa d) e^{-\gamma(x-d)} \quad \text{para } x \geq d, \quad (\text{A.2})$$

$$H_x = -\frac{i}{\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (\text{A.3})$$

$$H_z = -\frac{i}{\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial x}. \quad (\text{A.4})$$

$$(\text{A.5})$$

La componente del campo E_y satisface la ecuación de onda

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + n_0^2 k^2 E_y = 0. \quad (\text{A.6})$$

El valor del índice de refracción n_0 es diferente dentro y fuera de la guía de onda dieléctrica. Por simplicidad, se supone que $n_0 = 1$ para $|x| > d$. Las otras constantes están relacionadas como:

$$\begin{aligned} k^2 &= \omega^2 \epsilon_0 \mu_0, \\ \kappa &= (n^2 k^2 - \beta^2)^{\frac{1}{2}}, \\ \gamma &= (\beta^2 - k^2)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

La constante de propagación β se obtiene como solución de la ecuación de eigenvalores

$$\tan(\kappa d) = \frac{\gamma}{\kappa}.$$

La amplitud del modo A puede expresarse en terminos de la potencia P que lleva cada modo

$$P = \frac{1}{2} \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} (-E_y H_x^*) dx = \frac{\beta}{\omega \mu} \int_0^{\infty} |E_y|^2 dx, \quad (\text{A.7})$$

P es la potencia por unidad de longitud (unidad de longitud en la dirección y) que fluye a lo largo de la dirección z . Se obtiene que la amplitud es

$$A^2 = \frac{2\omega\mu}{\beta d + \frac{\beta}{\gamma}} P.$$

La ortogonalidad de estos modos discretos estará determinada por la Delta de Kronecker δ_{mn} .

$$P\delta_{mn} = \frac{\beta_m}{2\omega\mu} \int_{-\infty}^{\infty} E_n E_m^* dx.$$

Extendiendo los modos al continuo, los campos quedan como:

$$\begin{aligned} E_y &= B \cos \sigma x & \text{para } |x| \leq d, \\ E_y &= C e^{i\rho x} + D e^{-i\rho x} & \text{para } |x| > d. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Las constantes σ y ρ están definidas por

$$\sigma = (n^2 k^2 - \beta^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.9})$$

$$\rho = (k^2 - \beta^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.10})$$

La constante de propagación radial ρ puede adquirir todos los valores de 0 a ∞ . El espectro de modos continuos empieza en $\beta = k$ y continua hasta $\beta = 0$, para el cual $\rho = k$. Valores grandes de ρ se obtienen para valores imaginarios de β correspondientes a los modos continuos que presenta un comportamiento de corte.

Las condiciones a la frontera no proporcionan una ecuación de eigenvalores para β , pero ayudan a determinar C y D en términos de B

$$C = \frac{1}{2} B e^{-i\rho d} \left(\cos(\sigma d) + i \frac{\sigma}{\rho} \sin(\sigma d) \right) \quad (\text{A.11})$$

$$D = C^*. \quad (\text{A.12})$$

En el continuo se utiliza la función Delta de Dirac para determinar la condición de ortogonalidad

$$P\delta(\rho - \rho') = \frac{\beta}{\omega\mu} \int_0^{\infty} E_y(\rho) E_y(\rho')^* dx$$

usando esta normalización se obtiene

$$B^2 = \frac{2\omega\mu P}{\pi\beta \left(\cos^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \sin^2 \sigma d \right)}$$

A.1.1. Modos para una Guía de Onda Impar.

De la misma manera en la que se han obtenido los modos para una guía de onda par, se obtendrán los modos para una guía de onda impar. En este caso, los campos son:

$$E_y = A^{(0)} \sin(\kappa x) \quad \text{para } |x| \leq d, \quad (\text{A.13})$$

$$E_y = A^{(0)} \sin(\kappa d) e^{-\gamma(x-d)} \quad \text{para } x \geq d, \quad (\text{A.14})$$

$$H_x = -\frac{i}{\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (\text{A.15})$$

$$H_z = -\frac{i}{\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial x}. \quad (\text{A.16})$$

$$(\text{A.17})$$

Las cantidades k, κ, γ son las mismas que para una guía de onda par, definidas en la sección ???. La ecuación de eigenvalores tiene la forma:

$$\tan \kappa d = -\frac{\kappa}{\gamma}$$

y la normalización de los modos es;

$$A^2 = \frac{2\omega\mu}{\beta d + \frac{\beta}{\gamma}} P$$

Extendiendo al caso continuo

$$\begin{aligned} E_y &= B^{(0)} \sin \sigma x \quad \text{para } |x| \leq d, \\ E_y &= C^{(0)} e^{i\rho x} + D^{(0)} e^{-i\rho x} \quad \text{para } x \geq d, \\ C^{(0)} &= \frac{1}{2} B^{(0)} e^{-i\rho d} \left(\sin \sigma d - i \frac{\sigma}{\rho} \cos \sigma d \right), \\ D^{(0)} &= C^{(0)*}, \\ B^{(0)} &= \frac{2\omega\mu P}{\pi\beta \left(\sin^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \cos^2 \sigma d \right)} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Todos estos modos son ortogonales entre sí. Los modos pares son ortogonales a los impares, los modos discretos también son ortogonales a los continuos.

A.2. Solución a una guía de onda con imperfecciones en las paredes.

Queremos estudiar las pérdidas que sufren los modos más bajos de la guía debido a las imperfecciones en las paredes de la guía de onda. En la figura A.3 se muestra una guía de onda dieléctrica con paredes imperfectas.

La descripción matemática de las imperfecciones en las paredes será hecha mediante una pequeña perturbación del índice de refracción

$$n^2(x, z) = n_0^2(x, z) + \Delta n^2(x, z),$$

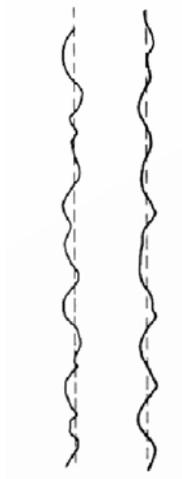


Figura A.1.: Guía de onda con paredes irregulares

donde

$$n_0^2(x, z) = \begin{cases} n_g^2 & \text{si } |x| < d \\ 1 & \text{si } |x| > d \end{cases} .$$

$n_0^2 = 1$ describe el índice de refracción en una guía de onda en el vacío y $n_0^2 = n_g^2$ es el índice de refracción del material dieléctrico con el cual se llena a la guía de onda. Los modos TE para una guía de onda con una separación dieléctrica ideal están representados en la sección anterior. El término adicional Δn^2 describe la imperfección, es decir como la guía de onda se devía de su forma perfecta. En específico, considerando la desviación mostrada en la figura A.2 para la cual la perturbación Δn^2 es

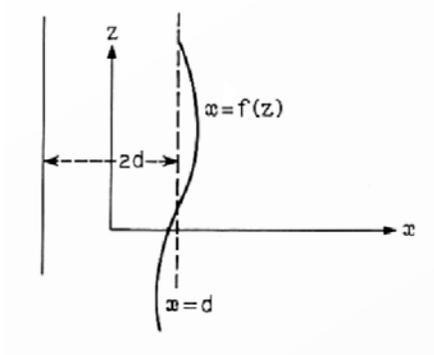


Figura A.2.: Ilustración de la distorsión en la pared en función de $f(x)$

$$\Delta n^2 = \begin{cases} 0 & \begin{cases} x < d & \text{si } d < f(z) \\ x < f(z) & \text{si } d > f(z) \end{cases} \\ n_g^2 - 1 & d < x < f(z) & \text{si } d < f(z) \\ -(n_g^2 - 1) & f(z) < x < d & \text{si } d > f(z) \\ 0 & \begin{cases} x > f(z) & \text{si } d < f(z) \\ x > d & \text{si } d > f(z) \end{cases} \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

donde E_y será la solución a la ecuación de onda dada por

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (n_0^2 + \Delta n^2)k^2 E_y = 0. \quad (\text{A.20})$$

Los modos de una guía de onda perfecta forman un conjunto ortogonal completo para todos los modos TE con una no-variación en la dirección y . Entonces, como se vio en la sección ??, la distribución del campo eléctrico para una guía de onda con paredes imperfectas. Se puede expresar como una serie infinita de modos discretos y continuos

$$E_y = \sum_n C_n(z) E_n + \sum \int_0^\infty g(p, z) E(\rho) d\rho \quad (\text{A.21})$$

La primera sumatoria se extiende sobre todos los modos pares o impares del espectro discreto de la guía de onda. La integral se extiende sobre todos los modos del espectro continuo y el signo de la sumatoria que está frente la integral indica que, también se extiende sobre los modos pares o impares, según sea el caso. Los coeficientes de expansión C_n y $g(\rho)$ son funciones desconocidas de z .

Para obtener un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales, los coeficientes de expansión se sustituyen en la ecuación (A.67) y (A.68). Multiplicando la ecuación resultante por

$$\frac{\beta_m}{2\omega\mu} E_m^*$$

integrando x desde $-\infty$ a ∞ . Usando las relaciones de ortogonalidad se obtiene

$$\frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - 2i\beta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = F_m(z), \quad (\text{A.22})$$

con

$$F_m(z) = -\frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} \left[\sum_n C_n(z) \int_{-\infty}^\infty E_m^* \Delta n^2 E_n dx + \sum \int_0^\infty d\rho g(\rho, z) \int_{-\infty}^\infty E_m^* \Delta n^2 E(\rho) dx \right]. \quad (\text{A.23})$$

Similarmente, tomando los coeficientes de expansión, se sustituyen en (A.67) y (A.68) y se multiplican por

$$\frac{\beta'}{2\omega\mu} E_y^*(\rho')$$

para obtener la ecuación de onda,

$$\frac{\partial^2 g(\rho')}{\partial z^2} - 2i\beta' \frac{\partial g(\rho')}{\partial z} = G(\rho', z) \quad (\text{A.24})$$

donde

$$G(\rho', z) = -\frac{\beta' k^2}{2\omega\mu P} \left[\sum_n C_n(z) \int_{-\infty}^\infty E^*(\rho') \Delta n^2 E_n dx + \sum \int_0^\infty d\rho g(\rho, z) \int_{-\infty}^\infty E^*(\rho') \Delta n^2 E(\rho) dx \right]. \quad (\text{A.25})$$

No se ha escrito ningún subíndice en P porque $F_m(z)$ y $G(\rho, z)$ ya ha utilizado la condición de normalización. El factor P representa la potencia incidente del modo 0. La potencia actual llevada por cada modo relativa a la potencia de cada modo está dada por los coeficientes C_n . Soluciones

a las ecuaciones (A.69) y (A.70) con sus condiciones iniciales apropiadas nos permiten encontrar la solución exacta al problema de la guía de onda imperfecta. Es interesante notar que este método no requiere de considerar condiciones a la frontera.

Los modos normales E_n y $E(\rho)$ se han supuesto con una dependencia en z y t de la forma $e^{i(\omega t - \beta z)}$; esto significa que representan una onda viajera en la dirección de z . Sin embargo, las soluciones a la ecuación (A.69) y (A.71) introducen ondas viajeras en la dirección positiva de z , así como en la dirección negativa de z . Para ver esto, supongamos que $\Delta n^2 = 0$, tal que $F_n(z) = 0$. La ecuación será

$$\frac{\partial^2 C_n}{\partial z^2} - 2i\beta_n \frac{\partial C_n}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.26})$$

cuya solución es

$$C_n(z) = A + B e^{2i\beta_n z} \quad (\text{A.27})$$

con las constantes A y B . El producto de A con E_n resulta en una onda viajera en la dirección positiva pero el producto $B e^{2i\beta_n z}$ con E_n resulta en una onda viajera en la dirección negativa en z . En la expansión (A.68) contiene ondas parciales que viajan en la dirección positiva como en la negativa del eje z .

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales inhomogéneas planteadas es útil usar la forma integral de estas ecuaciones.

$$C_m = A_m + B_m e^{2i\beta_m z} + \frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z [e^{2i\beta_m(z-\varsigma)} - 1] F_m(\varsigma) d\varsigma, \quad (\text{A.28})$$

$$g(\rho', z) = C(\rho') + D(\rho') e^{2i\beta' z} + \frac{1}{2i\beta'} \int_0^z [e^{2i\beta'(z-\varsigma)} - 1] G(\rho', \varsigma) d\varsigma \quad (\text{A.29})$$

Es importante saber que parte de las ecuaciones (A.73) y (A.74) están asociadas con las ondas viajeras en la dirección positiva y negativa de z . Introduciendo la notación

$$C_m = C_m^+ + C_m^-$$

con

$$C_m^{(+)}(z) = A_m - \frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z F_m(\varsigma) d\varsigma, \quad (\text{A.30})$$

$$C_m^{(-)}(z) = \left[B_m + \frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z e^{-2i\beta_m \varsigma} F_m(\varsigma) d\varsigma \right] e^{2i\beta_m z}, \quad (\text{A.31})$$

El superíndice (+) indica que los coeficientes luego de la sustitución en la ecuación (A.68), produce ondas viajeras en la dirección z , mientras que el superíndice (-) indica que la parte que produce ondas viajeras en la dirección negativa de z . Se usa notación similar y ecuaciones resultantes para $g(\rho', z)$; mientras que las ecuaciones correspondientes son obvias y se han omitido.

Las constantes A_m, B_m pueden ser determinadas desde las condiciones iniciales. El modo más bajo es el que representa la incidencia de la onda en una guía de onda imperfecta en $z = 0$. Usando el superíndice 0 para el modo incidente, la ecuación (A.75) es

$$\begin{aligned} C_m^{(+)} &= 0 & \text{para } m \neq 0 & \text{ en } z = 0 & \text{ ó} \\ A_m &= 0 & \text{para } m \neq 0, & & \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

pero $A_0 = 1$. Imaginamos que en $z = L$ la guía de onda se conecta a una guía de onda perfecta, tal que en ese punto no hay ondas viajeras en la dirección negativa de z . Esto nos da la siguiente condición

$$B_m = -\frac{1}{2i\beta_m} \int_0^L e^{-2i\beta_m\zeta} F_m(\zeta) d\zeta \quad (\text{A.33})$$

Para todos los valores de m , así que si no hay onda incidente viajera en la dirección negativa de $z < 0$, entonces $C_n^{(-)} = 0$ y $g^{(-)} = 0$.

Regresando al caso general con ondas incidentes tanto a la derecha como a la izquierda, se tiene que la pérdida de potencia ΔP para el modo incidente se debe al modo conversión y está dada por

$$\frac{\Delta P}{P} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[|C_n^{(+)}(L)|^2 + |C_n^{(-)}(0)|^2 \right] + \sum \int_0^{\infty} \left[|g^{(+)}(\rho, L)|^2 + |g^{(-)}(\rho, 0)|^2 \right] d\rho \quad (\text{A.34})$$

La ecuación (A.78) establece que la pérdida total de potencia por la conversión de modos ocurre porque el modo incidente escapa en $z = L$ como un modo viajero espurio en la dirección positiva de z y en $z = 0$ como un modo espurio viajero en la dirección negativa de z .

Las ecuaciones integrales (A.75) y (A.76) sólo pueden ser resueltas mediante una aproximación. Se hace teoría de perturbaciones a una aproximación de primer orden usando $C_m(0)$ en lugar de $C_m(z)$ y $g(\rho, 0)$ en lugar de $g(\rho, z)$ en las ecuaciones (A.71) y (A.72). Entonces, debemos notar que $C_m^{(-)}(0)$, para toda m es una cantidad de primer orden y será despreciada en las ecuaciones (A.70) y (A.72). Lo mismo sucede para $C_m^{(+)(0)}$ con $m \neq 0$. Para usar teoría de perturbación de primer orden se usará

$$C_m = \delta_{mn}$$

y

$$g(\rho) = 0$$

en las ecuaciones (A.70) y (A.72).

Este desarrollo no sólo es válido para $n_g^2 - 1 \ll 1$ sino que también puede serlo para $n_g^2 - 1$ arbitrariamente grande, pero con una ligera desviación geométrica de las paredes de la rectitud de la guía de onda. Haciendo la integral de F_z y $G(\rho, z)$ en las ecuaciones (A.70) y (A.72), respectivamente, se ve que esta integral puede ser separadas en los intervalos marcado por la ecuación (A.19). Obteniendo como resultado

$$F_m(z) = -\frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} (n_g^2 - 1) [(f(z) - d)E_0(d, z)E_m^*(d, z) - (h(z) + d)E_0(-d, z)E_m^*(-d, z)] \quad (\text{A.35})$$

$$G(\rho, z) = -\frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} (n_g^2 - 1) [(f(z) - d)E^*(\rho, d, z)E_0(d, z) - (h(z) + d)E^*(\rho, -d, z)E_0(-d, z)] \quad (\text{A.36})$$

La función $f(z)$ describe la interface aire-dieléctrico en la vecindad de $x = d$, mientras $h(z)$ describe la vecindad cercana a $z = -d$. Suponemos que $f(z)$ y $h(z)$ representa una pequeña desviación que va de $x = d$ hasta $x = -d$, las funciones de $E(x, z)$ son reemplazadas por $E(\pm d, z)$.

A.2.1. Evaluación de las amplitudes transmitidas.

Para llevar a cabo el análisis de las consecuencias de posibles dispersiones en el sistema es necesario calcular los coeficientes de transmisión $C_m^{(+)}$ y $g^{(+)}$ para $m < 1$, ya que $m = 1$ representa el modo incidente.

Usando las ecuaciones (A.75) y (A.79), así como E_y y A^2 se puede calcular $C_m^{(+)}$ en una guía de onda par. A continuación se mostrará la deducción

$$C_m^{(-)} = -\frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z -\frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} (n_g^2 - 1) [f(z) - d] E_0(d, z) E_m^*(d, z) dz$$

$$-\frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z \frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} (n_g^2 - 1) [h(z) + d] E_0(-d, z) E_m^*(-d, z) dz$$

$$C_m^{(-)} = -\frac{1}{2i\beta_m} \left(-\frac{\beta_m k}{2\omega\mu P} \right) (n_g^2 - 1) \int_0^z (f(z) - d) \left(\frac{2\omega\mu}{\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} P d} \right)^{1/2} \cos k_0 x e^{-i\beta_0 z} \quad (\text{A.37})$$

$$\left(\frac{2\omega\mu}{\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} P d} \right)^{1/2} \cos k_m x e^{i\beta_m z} dz - \frac{1}{2i\beta_m} \left(-\frac{\beta_m k}{2\omega\mu P} \right) (n_g^2 - 1) \int_0^z (h(z) + d) \quad (\text{A.38})$$

$$\left(\frac{2\omega\mu}{\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} P d} \right)^{1/2} \cos k_m x e^{i\beta_m z} \left(\frac{2\omega\mu}{\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} P d} \right)^{1/2} \cos k_0 x e^{-i\beta_0 z} dz \quad (\text{A.39})$$

Definiendo

$$\phi_m = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta_m)z} dz \quad (\text{A.40})$$

$$\psi_m = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta_m)z} dz \quad (\text{A.41})$$

$$(\text{A.42})$$

como los coeficientes de Fourier de las funciones $f(z) - d$ y $h(z) + d$, los cuales están expandidos en el dominio de $0 \leq z \leq L$. Con esto se obtiene

$$C_m^{(+)}(L) = \frac{Lk^2}{2i} (n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \kappa_m d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right) \right]^{1/2}} (\phi_m - \psi_m). \quad (\text{A.43})$$

La amplitud de los m-ésimo modo par depende de las componentes de Fourier de la pared cuyas frecuencias espaciales Γ son

$$\Gamma_m = \frac{2\pi}{\Lambda_m} = \beta_0 - \beta_m \quad (\text{A.44})$$

La expresión correspondiente para los modos pares en el espectro continuo es obtenida exactamente de la misma forma

$$g^{(+)}(\rho, L) = \frac{Lk^2}{2i(\pi)^{1/2}} (n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \sigma d [\phi(\beta) - \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\cos^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \sin^2 \sigma d \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{A.45})$$

con $\beta = \beta(\rho)$

$$\phi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz \quad (\text{A.46})$$

$$\psi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz \quad (\text{A.47})$$

Las expresiones correspondientes a lo modos impares son

$$C_n^{(+)}(L) = \frac{Lk^2}{2i}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \kappa_n d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_n d + \frac{\beta_n}{\gamma_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_n + \psi_n)$$

$$g^{(+)}(\rho, L) = \frac{Lk^2}{2i(\pi)^{\frac{1}{2}}}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \sigma d [\phi(\beta) + \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\sin^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \cos^2 \sigma d \right) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Los coeficientes de Fourier ϕ y ψ están dados por las ecuaciones A.40 y A.41, así como por las ecuaciones A.46 y A.47, excepto que β_n y β son constantes de propagación de los modos normales impares.

Las expresiones correspondientes para $C^{(-)}$ y $g^{(-)}$ tanto para los modos pares como para los impares se obtienen de reemplazar β_m por $-\beta_m$ y β con $-\beta$ y son:

Modos para una guía par:

$$C_m^{(-)}(L) = -\frac{Lk^2}{2}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \kappa_m d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_m - \psi_m),$$

$$\phi_m = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta_m)z} dz; \quad \psi_m = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta_m)z} dz,$$

$$g^{(-)}(\rho, L) = -\frac{Lk^2}{2(\pi)^{\frac{1}{2}}}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \sigma d [\phi(\beta) - \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\cos^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \sin^2 \sigma d \right) \right]^{\frac{1}{2}}},$$

$$\phi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz; \quad \psi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz.$$

Modos para una guía impar:

$$C_n^{(-)}(L) = -\frac{Lk^2}{2}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \kappa_n d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_n d + \frac{\beta_n}{\gamma_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_n + \psi_n),$$

$$\phi_n = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta_n)z} dz; \quad \psi_n = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta_n)z} dz,$$

$$g^{(-)}(\rho, L) = -\frac{Lk^2}{2(\pi)^{\frac{1}{2}}}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \sigma d [\phi(\beta) + \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\sin^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \cos^2 \sigma d \right) \right]^{\frac{1}{2}}},$$

$$\phi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz; \quad \psi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz.$$

A.3. Desviaciones en pared tipo escalón

En particular, nos interesa estudiar una guía de onda cuyas paredes tengan forma de una función escalón periódica. Para empezar el análisis es necesario definir $f(z) - d$ y $h(z) + d$ como

$$f(z) - d = a\Theta(z) \quad (\text{A.48})$$

$$h(z) + d = -a\Theta(z + \alpha), \quad (\text{A.49})$$

donde

$$\Theta(z) = \begin{cases} 0 & -\frac{L}{2} < t < 0 \\ 1 & 0 \leq t \leq \frac{L}{2} \end{cases} \quad \Theta(z + \alpha) = \begin{cases} 0 & -\frac{L}{2} + \alpha < t < \alpha \\ 1 & \alpha \leq t \leq \frac{L}{2} + \alpha \end{cases}. \quad (\text{A.50})$$

La fase α permite describir el comportamiento entre las paredes. Para $\alpha = 0$ las paredes están acopladas entre sí, mientras que para $\alpha = \pi$ los potenciales escalones están desfasados entre sí. De la ecuación (A.40) se obtiene que $\theta = \beta_0 - \beta_m$. La amplitud del m-ésimo representa la frecuencias espacial, la cual es

$$\Gamma_m = \frac{2\pi}{\Lambda_m} = \beta_0 - \beta_m = \theta.$$

Las componentes de Fourier respectivas a este caso son:

$$\phi_m = \frac{2}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} [f(z) - d] e^{i(\beta_0 - \beta_m)z} dz = \frac{2}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} a e^{-i\theta z} dz = \frac{-2a}{L\theta i} [e^{-i\theta \frac{L}{2}} - e^0] = \frac{-2a}{iL\theta} \left[1 - \frac{i\theta L}{2} - 1 \right] = a$$

Así que la componente de la serie de Fourier es $\phi_m = a$. La otra componente de Fourier es

$$\begin{aligned} \psi_m &= \frac{2}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta_m)z} dz \Rightarrow \psi_m = \frac{-2}{L} \int_{\alpha}^{\frac{L}{2} + \alpha} a e^{-i\theta z} dz \\ \psi_m &= -\frac{2}{L} \left(\frac{-a}{i\theta} \right) [e^{-i\theta(\frac{L}{2} + \alpha)} - e^{-i\theta\alpha}] \Rightarrow \psi_m = \frac{2a}{iL\theta} e^{-i\theta\alpha} [e^{\frac{-i\theta L}{2}} - 1] \\ \psi_m &= \frac{2a}{L\theta i} e^{-i\theta\alpha} \left[1 - \frac{i\theta L}{2} - 1 \right] \Rightarrow \psi_m = \frac{2a}{L\theta i} \left(\frac{-iL\theta}{2} \right) e^{-i\theta\alpha} \end{aligned}$$

Dándo como resultado

$$\psi_m = -a e^{-i\theta\alpha} \quad (\text{A.51})$$

Con la aproximación $a/L \ll 1$. Esta aproximación implica que el primer modo es mayoritariamente contribuyente a la potencia. Si se suponen varios modos contribuyentes a la potencia, entonces no se pueden despreciar los términos $a/L \ll 1$. La fracción de potencia dispersada por las irregularidades introducidas en las paredes se puede obtener deteminando $|C_{ml}^{(+)}|^2$ y $|C_{ml}^{(-)}|^2$. Siguiendo el

algebra

$$\begin{aligned}
C_m^{(+)}(L) &= \frac{Lk^2}{2i}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \kappa_m d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_m - \psi_m) \\
C_m^{(+)}(L) &= \frac{Lk^2}{2i}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \kappa_m d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (a + ae^{-i\theta\alpha}) \\
|C_m^{(+)}(L)|^2 &= -\frac{L^2 k^4}{4}(n_g^2 - 1)^2 \frac{\cos^2 \kappa_0 d \cos^2 \kappa_m d}{\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right)} |a + ae^{-i\theta\alpha}|^2
\end{aligned} \tag{A.52}$$

Donde la manipulación de las exponenciales es:

$$\begin{aligned}
(a + ae^{i\alpha\theta})(a + ae^{-i\alpha\theta}) &= a^2 + a^2 e^{i\alpha\theta} + a^2 e^{-i\alpha\theta} + a^2 = a^2(2 + e^{i\alpha\theta} + e^{-i\alpha\theta}) \\
&= a^2(2 + 2 \cos \alpha\theta) = 2a^2(1 + \cos \alpha\theta)
\end{aligned}$$

usando la idéntidad trigonométrica $\cos^2 A = \frac{1}{2}(\cos 2A + 1) \Rightarrow 2 \cos^2 A = (1 + \cos 2A)$

$$|a + ae^{-i\theta\alpha}|^2 = 2a^2 \left(\cos^2 \frac{\alpha\theta}{2} \right) = 4a^2 \cos^2 \frac{\alpha\theta}{2}$$

Obteniendo

$$\begin{aligned}
|C_m^{(+)}|^2 &= \frac{-L^2 k^4}{4}(4a^2)(n_g - 1)^2 \frac{\cos^2 \kappa_0 d \cos^2 \kappa_m d}{\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right)} \cos^2 \frac{\alpha\theta}{2} \\
|C_m^{(+)}|^2 &= -L^2 k^4 a^2 (n_g - 1)^2 \frac{\cos^2 \kappa_0 d \cos^2 \kappa_m d}{\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right)} \cos^2 \frac{\alpha\theta}{2}
\end{aligned}$$

Suponiendo que no hay onda incidente procedente por la derecha

$$\frac{\Delta P}{P} = -L^2 k^4 a^2 (n_g - 1)^2 \frac{\cos^2 \kappa_0 d \cos^2 \kappa_m d}{\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right)} \cos^2 \frac{\alpha\theta}{2} \tag{A.53}$$

Para los modos pares de la guía de onda. La expresión para los modos impares es

$$\begin{aligned}
C_n^{(+)} &= \frac{Lk^2}{2i}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \kappa_m d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_n d + \frac{\beta_n}{\gamma_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_m + \psi_m) \\
|C_n^{(+)}|^2 &= \frac{-L^2 k^4}{4}(n_g^2 - 1)^2 \frac{\cos^2 \kappa_0 d \sin^2 \kappa_m d}{\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_n d + \frac{\beta_n}{\gamma_n} \right)} |a - ae^{-i\theta\alpha}|^2
\end{aligned}$$

De nuevo, la manipulación de las exponenciales es:

$$|a - ae^{-i\theta\alpha}|^2 = (a - ae^{i\alpha\theta})(a - ae^{-i\alpha\theta}) = a^2 - a^2 e^{-i\alpha\theta} - a^2 e^{i\alpha\theta} + a^2 = 2a^2 - a^2(e^{-i\alpha\theta} + e^{i\alpha\theta}) = 2a^2[1 - \cos \alpha\theta]$$

Usando la identidad trigonométrica $\sin^2 \frac{A}{2} = \frac{1}{2}(1 - \cos A) \Rightarrow 2 \sin^2 \frac{A}{2} = (1 - \cos A)$

$$|a - ae^{-i\alpha\theta}|^2 = 2a^2(2 \sin^2 \frac{\alpha\theta}{2}) = 4a^2 \sin^2 \frac{\alpha\theta}{2}$$

Obteniendo la fracción de potencia dispersada

$$\frac{\Delta P}{P} = -L^2 k^4 a^2 (n_g - 1)^2 \frac{\cos^2 \kappa_0 d \sin^2 \kappa_0 d}{\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0}\right) \left(\beta_n d + \frac{\beta_n}{\gamma_n}\right)} \sin^2 \frac{\alpha\theta}{2} \quad (\text{A.54})$$

Para los modos impares. Sin embargo sólo uno de los modos, ya sea pares o impares, puede excitarse por una desviación particular de la pared y es imposible satisfacer la condición de resonancia sobre θ para más de una simultáneamente.

Para $\alpha = 0$ se tiene el caso en que la anchura cambia como la función escalón, es decir, las 2 paredes están acopladas y los únicos modos son los pares. Para $\alpha = \pi$ las paredes están desenchajadas y se tiene que acoplar el modo entrante par con el modo transmitido impar. La longitud del período es $\Lambda = \frac{2\pi}{\theta}$. La condición $\theta = \beta_0 - \beta_m$ puede ser satisfecha sólo por unos modos de dispersión hacia atrás, es necesario que el período D sea aproximadamente igual a la mitad de la longitud de onda de los modos de la guía. El hecho de que sólo se acople un modo transmitido (el predominante) con el modo incidente permite describir mucho mejor el proceso de acoplamiento.

Las amplitudes del modo C_m de los modos pueden cambiar lentamente respecto a la longitud de onda por lo que se puede desprestigiar la segunda derivada de C_m en la ecuación (A.69). El modo incidente tiene el índice 0 mientras que el primer modo transmitido tiene el índice 1, tal que

$$-2i\beta_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} = F_1(z) = -\frac{\beta_1 L k^2}{2w\mu P} \left[C_0 \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_1^* \Delta n^2 \varepsilon_0 dx \right] \quad (\text{A.55})$$

Por la definición de Δn hecha en (A.19), sacamos el término Δn de la integral. Por otro lado

$$P\delta_{01} = \frac{\beta_1}{2w\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_1^* \varepsilon_0 dx \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_1^* \varepsilon_0 dx = \frac{2w\mu}{\beta_1} P\delta_{01}$$

Así que el sistema de ecuaciones acopladas queda

$$\begin{aligned} -2i\beta_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} &= -\frac{\beta_1 k^2 C_0}{2w\mu P} \frac{2w\mu P \delta_{01}}{\beta_1} \Rightarrow -2i\beta_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} = -C_0 \delta_{01} \\ \frac{\partial C_1}{\partial z} &= \frac{-C_0}{-2\beta_1 i} \delta_{01} \Rightarrow \frac{\partial C_1}{\partial z} = \frac{\delta_{01}}{2\beta_1 i} C_0 \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

Anteriormente se vio que $C_1 = \delta_{01}$. Usando la condición de normalización se obtiene que $\delta_{01} = \frac{e^{i\alpha\theta}}{L} \left(\frac{\Delta P}{P}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Las ecuaciones diferenciales acopladas quedan

$$\frac{\partial C_0}{\partial z} = -\kappa_{01} C_1, \quad (\text{A.57})$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial z} = \kappa_{01}^* C_0, \quad (\text{A.58})$$

con

$$\kappa_{01} = k^2 a (n_g - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \kappa_1 d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_1 d + \frac{\beta_1}{\gamma_1} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \exp \left(i \frac{\alpha}{2} \right) \cos \frac{\alpha}{2} \quad (\text{A.59})$$

El coeficientes de acoplamiento κ_{01} de la ecuación (A.59) es válido para el acoplamiento desde un modo par 0 a un modo par 1. Los casos de acoplamiento desde el modo 0 par al primer modo impar pueden ser tratados similarmente.

Suponiendo que $C_0 = 1$, $C_1 = 0$ en $z = 0$ el sistema de ecuaciones (A.57) y (A.58) tienen la solución

$$C_0 = \cos |\kappa_{01}| z, \quad (\text{A.60})$$

$$C_1 = \frac{\kappa_{01}^*}{\kappa_{01}} \sin |\kappa_{01}| z, \quad (\text{A.61})$$

El intercambio total de energía es posible entre los dos modos acoplados. La distancia D sobre el cual ocurre todo el intercambio de energía está dado por

$$D = \frac{\pi}{|\kappa_{01}|}$$

Finalmente, necesitamos la pérdida de la potencia de los modos del espectro continuo. De las ecuaciones A.78, A.82, A.83, A.84 y ?? se obtiene

$$\left(\frac{\Delta P}{P} \right)_e = \frac{a^2 k^4 (n_g^2 - 1)^2 \cos^2 \kappa_0 d}{\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0}} \cdot \int_0^\infty \left[\frac{\cos^2 \sigma d \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{\beta \left(\cos^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \sin^2 \sigma d \right)} + \frac{\sin^2 \sigma d \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\beta \left(\sin^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \cos^2 \sigma d \right)} \right] \quad (\text{A.62})$$

$$\cdot \frac{\sin^2 [\theta - (\beta_0 - \beta)] \frac{L}{2}}{[\theta - (\beta_0 - \beta)]^2} d\rho \quad (\text{A.63})$$

La integración puede ser hecha relativamente fácil si uno nota que los valores de L sólo una región estrecha de β en el rango cercano de $\beta - \beta_0 - \theta$ contribuye a la integral. Consideramos que todas las funciones en el integrando son constantes en este estrecho rango y se sacan de la integral, con la excepción de

$$\left[\frac{\sin [\theta - (\beta_0 - \beta)] \frac{L}{2}}{\theta - (\beta_0 - \beta)} \right]^2. \quad (\text{A.64})$$

La integral que queda puede hacerse fácilmente si se usa $\rho = (k^2 - \beta^2)^{1/2}$ para obtener

$$d\rho = -\frac{\beta}{\rho} d\beta$$

Siguiendo este procedimiento se tiene

$$\left(\frac{\Delta P}{P} \right)_e = \frac{L a^2 k^4 (n_g^2 - 1)^2 \cos^2 \kappa_0 d}{2 \beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0}} \quad (\text{A.65})$$

$$\cdot \left[\frac{\rho \cos^2 \sigma d \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{\rho^2 \cos^2 \sigma d + \sigma^2 \sin^2 \sigma d} + \frac{\rho \sin^2 \sigma d \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\rho^2 \sin^2 \sigma d + \sigma^2 \cos^2 \sigma d} \right] \quad (\text{A.66})$$

También se ha usado $\sigma = (n^2 k^2 - \beta^2)^{1/2}$ con

$$\beta = \beta_0 - \theta$$

La ecuación A.66 se mantiene sólo para $\beta < k$; con el resultado $\Delta P/P = 0$ para $\beta > k$. El aspecto más interesante de la ecuación A.66 es la linealidad de L . La pérdida debida a la dispersión por los modos del espectro continuo.

A.4. Solución a una guía de onda con imperfecciones en las paredes.

Siguiendo el artículo de Dietrich Marcuse [118] se plantea un método para encontrar las pérdidas energéticas que sufren los modos más bajos de la guía debido a las imperfecciones en las paredes de la guía de onda. En la figura A.3 se muestra una guía de onda dieléctrica con paredes imperfectas.

La descripción matemática de las imperfecciones en las paredes será hecha mediante una pequeña perturbación del índice de refracción $n^2(x, z) = n_0^2(x, z) + \Delta n^2(x, z)$, donde

$$n_0^2(x, z) = \begin{cases} n_g^2 & \text{si } |x| < d \\ 1 & \text{si } |x| > d \end{cases},$$

$n_0^2 = 1$ describe el índice de refracción en una guía de onda en el vacío y $n_0^2 = n_g^2$ es el índice de refracción del material dieléctrico con el cual se llena la guía de onda. El término adicional Δn^2 describe la imperfección, es decir como la guía de onda se devía de su forma perfecta. En la figura A.3 se muestra la perturbación Δn^2 y la ecuación que define esta perturbación.

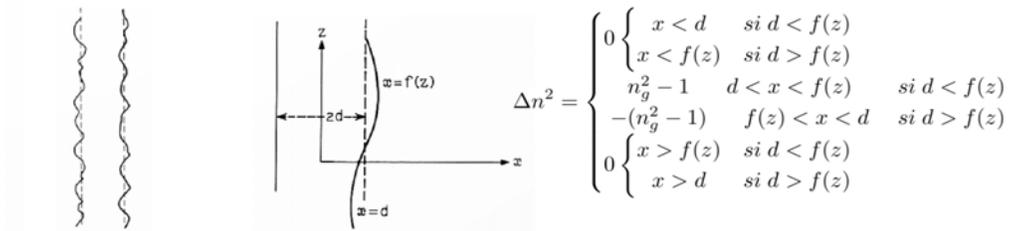


Figura A.3.: a) Guía de onda con paredes irregulares. b) Ilustración de la distorsión en la pared en función de $f(x)$.

Resolviendo las ecuaciones de Maxwell, con condiciones a la frontera para una guía de onda bidimensional y modos TE, se llega que E_y será la solución a la ecuación de onda dada por

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (n_0^2 + \Delta n^2)k^2 E_y = 0. \quad (\text{A.67})$$

Que no es otra cosa más que la ecuación de Helmholtz. Todos los modos de la guía de onda, tanto los modos discretos como los continuos, forman un conjunto ortogonal. Por lo que la solución total será la suma de las soluciones individuales.

$$E_y = \sum_n C_n(z) E_n + \sum \int_0^\infty g(p, z) E(\rho) d\rho \quad (\text{A.68})$$

La primera sumatoria se extiende sobre todos los modos pares o impares del espectro discreto de la guía de onda. La integral se extiende sobre todos los modos del espectro continuo y el signo de la sumatoria que está frente a la integral indica que, también se extiende sobre los modos pares o impares, según sea el caso. Los coeficientes de expansión C_n y $g(\rho)$ son funciones desconocidas de z . Todo se reduce a tener un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, con coeficientes extremadamente complicados. El primer paso que se hará para desacoplar las ecuaciones será sustituir A.68 en A.67 y multiplicar por $\frac{\beta_m}{2\omega\mu} E_m^*$. Luego, integrar x sobre $-\infty$ a ∞ . Usando las relaciones de ortogonalidad se obtiene

$$\frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - 2i\beta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = F_m(z), \quad (\text{A.69})$$

con

$$F_m(z) = -\frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} \left[\sum_n C_n(z) \int_{-\infty}^{\infty} E_m^* \Delta n^2 E_n dx + \sum \int_0^{\infty} d\rho g(\rho, z) \int_{-\infty}^{\infty} E_m^* \Delta n^2 E(\rho) dx \right]. \quad (\text{A.70})$$

Con esto encontramos una ecuación de onda para los modos discretos. De nuevo, repetimos el procedimiento anterior con la diferencia que ahora multiplicamos $\frac{\beta'}{2\omega\mu} E_y^*(\rho')$ para obtener la ecuación de onda de los modos continuos

$$\frac{\partial^2 g(\rho')}{\partial z^2} - 2i\beta' \frac{\partial g(\rho')}{\partial z} = G(\rho', z) \quad (\text{A.71})$$

donde

$$G(\rho', z) = -\frac{\beta' k^2}{2\omega\mu P} \left[\sum_n C_n(z) \int_{-\infty}^{\infty} E^*(\rho') \Delta n^2 E_n dx + \sum \int_0^{\infty} d\rho g(\rho, z) \int_{-\infty}^{\infty} E^*(\rho') \Delta n^2 E(\rho) dx \right]. \quad (\text{A.72})$$

Se ha supuesto que las soluciones están normalizada y que los campos tienen la forma genérica $A(x, y, z, t) = A(x)e^{-i\omega t} e^{i\beta z}$, que es la ecuación de una onda viajera en dirección z . Sin embargo, las soluciones a la ecuación (A.69) y (A.71) introducen ondas viajeras en la dirección positiva de z , así como en la dirección negativa de z . Para ver esto, supongamos que $\Delta n^2 = 0$, tal que $F_n(z) = 0$. La ecuación será $\frac{\partial^2 C_n}{\partial z^2} - 2i\beta_n \frac{\partial C_n}{\partial z} = 0$, cuya solución es $C_n(z) = A + B e^{2i\beta_n z}$ con las constantes A y B . El producto de A con E_n resulta en una onda viajera en la dirección positiva pero el producto $B e^{2i\beta_n z}$ con E_n resulta en una onda viajera en la dirección negativa en z . En la expansión (A.68) se tienen ondas parciales que viajan en la dirección positiva como en la negativa del eje z .

La manera para encontrar las constantes que determina el sistema de ecuaciones diferenciales inhómeas, será usando su forma integral.

$$C_m = A_m + B_m e^{2i\beta_m z} + \frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z [e^{2i\beta_m(z-\varsigma)} - 1] F_m(\varsigma) d\varsigma, \quad (\text{A.73})$$

$$g(\rho', z) = C(\rho') + D(\rho') e^{2i\beta' z} + \frac{1}{2i\beta'} \int_0^z [e^{2i\beta'(z-\varsigma)} - 1] G(\rho', \varsigma) d\varsigma \quad (\text{A.74})$$

Las ecuaciones (A.73) y (A.74) están asociadas con las ondas viajeras en la dirección positiva y negativa de z . Introduciendo la notación $C_m = C_m^+ + C_m^-$, donde

$$C_m^{(+)}(z) = A_m - \frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z F_m(\varsigma) d\varsigma, \quad (\text{A.75})$$

$$C_m^{(-)}(z) = \left[B_m + \frac{1}{2i\beta_m} \int_0^z e^{-2i\beta_m \varsigma} F_m(\varsigma) d\varsigma \right] e^{2i\beta_m z}, \quad (\text{A.76})$$

El superíndice (+) indica ondas viajeras en la dirección positiva de z , mientras que el superíndice (−) indica ondas viajeras en la dirección negativa de z . Lo mismo para $g(\rho', z)$.

Las constantes A_m, B_m pueden ser determinadas desde las condiciones iniciales. El modo más bajo es el que representa la incidencia de la onda en una guía de onda imperfecta en $z = 0$. Usando el superíndice 0 para el modo incidente, la ecuación (A.75) es $C_m^{(+)} = 0 \forall m \neq 0 \in z = 0$ o $A_m = 0 \forall m \neq 0$ con $A_0 = 1$. Imaginemos que en $z = L$ la guía de onda se conecta a una guía de onda perfecta, tal que en ese punto no hay ondas viajeras en la dirección negativa de z . Esto da la condición

$$B_m = -\frac{1}{2i\beta_m} \int_0^L e^{-2i\beta_m\zeta} F_m(\zeta) d\zeta, \quad (\text{A.77})$$

para todos los valores de m . Si no hay onda incidente viajera en la dirección negativa de $z < 0$, entonces $C_n^{(-)} = 0$ y $g^{(-)} = 0$. Regresando al caso general con ondas incidentes tanto a la derecha como a la izquierda, se tiene que la pérdida de potencia ΔP será

$$\frac{\Delta P}{P} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[|C_n^{(+)}(L)|^2 + |C_n^{(-)}(0)|^2 \right] + \sum \int_0^{\infty} \left[|g^{(+)}(\rho, L)|^2 + |g^{(-)}(\rho, 0)|^2 \right] d\rho \quad (\text{A.78})$$

Viendo estas ecuaciones, se podría pensar (una analogía frecuentemente usada por Dietrich), que la potencia total pérdida ocurre cuando el modo incidente se escapa en $a = L$, generando un modo viajero falso o espurio, que se transmite en la dirección positiva de z y en $z = 0$. Lo mismo pasa para la dirección negativa de z .

Las ecuaciones integrales de los coeficientes C y g sólo pueden ser resueltas mediante una aproximación. Esta aproximación se hará con teoría de perturbaciones de primer orden, sustituiremos $C_m(z)$ por $C_m(0)$ y $g(\rho, 0)$ en lugar de $g(\rho, z)$. Para usar teoría de perturbación de primer orden se usará $C_m = \delta_{mn}$ y $g(\rho) = 0$ en las ecuaciones (A.70) y (A.72).

Este desarrollo no sólo es válido para $n_g^2 - 1 \ll 1$ sino que también puede serlo para $n_g^2 - 1$ arbitrariamente grande, pero con una ligera desviación geométrica de las paredes de la rectitud de la guía de onda. Haciendo la integral de F_z y $G(\rho, z)$ respecto a los intervalos marcados en la geometría del problema

$$F_m(z) = -\frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} (n_g^2 - 1) [(f(z) - d)E_0(d, z)E_m^*(d, z) - (h(z) + d)E_0(-d, z)E_m^*(-d, z)] \quad (\text{A.79})$$

$$G(\rho, z) = -\frac{\beta_m k^2}{2\omega\mu P} (n_g^2 - 1) [(f(z) - d)E^*(\rho, d, z)E_0(d, z) - (h(z) + d)E^*(\rho, -d, z)E_0(-d, z)] \quad (\text{A.80})$$

La función $f(z)$ describe la interface aire-dieléctrico en la vecindad de $x = d$, mientras $h(z)$ describe la vecindad cercana a $z = -d$. Suponemos que $f(z)$ y $h(z)$ representa una pequeña desviación que va de $x = d$ hasta $x = -d$, las funciones de $E(x, z)$ son reemplazadas por $E(\pm d, z)$.

A.4.1. Evaluación de las amplitudes de los modos de transmisión.

Para analizar las posibles consecuencias debidas a dispersiones en el sistema es necesario calcular los coeficientes de transmisión $C_m^{(+)}$ y $g^{(+)}$, donde $m < 1$, $m = 1$ representa el modo incidente. Usando las ecuaciones (A.75) y (A.79), así como E_y y A^2 se puede calcular $C_m^{(+)}$ en una guía de onda

par.

$$C_m^{(+)}(L) = \frac{Lk^2}{2i}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \kappa_m d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_m - \psi_m). \quad (\text{A.81})$$

Definiendo $\phi_m = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta_m)z} dz$ y $\psi_m = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta_m)z} dz$ como los coeficientes de Fourier de las funciones $f(z) - d$ y $h(z) + d$ en el intervalo $0 \leq z \leq L$. Con esto se obtiene la amplitud del m-ésimo modo par dependiente de las componentes de Fourier que definen a la pared con frecuencias espaciales Γ son $\Gamma_m = \frac{2\pi}{\Lambda_m} = \beta_0 - \beta_m$. La expresión correspondiente para los modos pares en el espectro continuo es obtenida exactamente de la misma forma

$$g^{(+)}(\rho, L) = \frac{Lk^2}{2i(\pi)^{\frac{1}{2}}}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \sigma d [\phi(\beta) - \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\cos^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \sin^2 \sigma d \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.82})$$

con $\beta = \beta(\rho)$

$$\phi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [f(z) - d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz, \quad \psi(\beta) = \frac{1}{L} \int_0^L [h(z) + d] e^{-i(\beta_0 - \beta)z} dz.$$

El equivalente para los modos impares son

$$C_n^{(+)}(L) = \frac{Lk^2}{2i}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \kappa_n d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_n d + \frac{\beta_n}{\gamma_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_n + \psi_n)$$

$$g^{(+)}(\rho, L) = \frac{Lk^2}{2i(\pi)^{\frac{1}{2}}}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \sigma d [\phi(\beta) + \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\sin^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \cos^2 \sigma d \right) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Las expresiones correspondientes para $C^{(-)}$ y $g^{(-)}$ tanto para los modos pares como para los impares se obtienen de reemplazar β_m por $-\beta_m$ y β con $-\beta$. Para una guía de onda par los modos son:

$$C_m^{(-)}(L) = -\frac{Lk^2}{2}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \kappa_m d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_m d + \frac{\beta_m}{\gamma_m} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_m - \psi_m),$$

$$g^{(-)}(\rho, L) = -\frac{Lk^2}{2(\pi)^{\frac{1}{2}}}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \cos \sigma d [\phi(\beta) - \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\cos^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \sin^2 \sigma d \right) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{A.83})$$

Mientras que para una guía de onda impar los modos son:

$$C_n^{(-)}(L) = -\frac{Lk^2}{2}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \kappa_n d}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \left(\beta_n d + \frac{\beta_n}{\gamma_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} (\phi_n + \psi_n),$$

$$g^{(-)}(\rho, L) = -\frac{Lk^2}{2(\pi)^{\frac{1}{2}}}(n_g^2 - 1) \frac{\cos \kappa_0 d \sin \sigma d [\phi(\beta) + \psi(\beta)]}{\left[\left(\beta_0 d + \frac{\beta_0}{\gamma_0} \right) \beta \left(\sin^2 \sigma d + \frac{\sigma^2}{\rho^2} \cos^2 \sigma d \right) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{A.84})$$

EPJ B

Condensed Matter
and Complex Systems

EPJ.org
your physics journal

Eur. Phys. J. B (2015) 88: 248

DOI: [10.1140/epjb/e2015-60001-2](https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60001-2)

Study of the electronic structure of Ag, Au, Pt and Pd clusters adsorption on graphene and their effect on conductivity

Roxana Mitzayé Del Castillo and Luis Enrique Sansores

edp sciences



 Springer

Study of the electronic structure of Ag, Au, Pt and Pd clusters adsorption on graphene and their effect on conductivity

Roxana Mitzayé Del Castillo and Luis Enrique Sansores^a

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Apartado Postal 70-360, C.P. 04510, México, D.F., Mexico

Received 2 January 2015 / Received in final form 9 June 2015

Published online 7 October 2015 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2015

Abstract. When metallic clusters are adsorbed by pristine graphene, the conductivity of the system is modified. In this paper the adsorption of silver, gold, platinum and palladium cluster with n atoms ($n = 1, 2, 3$ and 4) and their effect on conductivity are studied. Ground state properties and electronic structure calculations at DFT level are undertaken for each system. Conductivity is calculated taking three different approaches; frozen ripples, charged impurities and resonant scattering. Adsorption sites are the scattering centres of our systems. For conductivity calculations, size and scattering potential are obtained from our calculations. Systems Pt and Pd are in the chemisorption range and the network distortion is such that conductivity diminishes so that it is no longer in the ballistic regimen. Systems Ag and Au are in the physisorption range, the network preserves the natural two dimensionality of the graphene sheet and conductivity is still in the ballistic regimen.

1 Introduction

From the time graphene was produced by applying a procedure of micromechanical cleavage to graphite [1], many interesting applications using its physical properties have been revealed. In particular, it has been identified as an alternative to indium tin oxide (ITO), in transparent conductive electrodes [2], which are critical components of optoelectronic devices such as touch panels [3,4], sensors [5] and solar cells [6]. The main problem facing the industrial sector is to create electrodes with low sheet resistance and effective light transmittance. The experimental group headed by Bae report a 30-inch graphene monolayer with a sheet resistance as low as $125 \Omega \text{ sq}^{-1}$, manifesting 97.4% optical transmittance [2].

Graphene shows a linear dispersion relationship for the electronic band in k -space, such that the electrons behave like Fermi-Dirac fermions. The effective velocity of these electrons is approximately 10^6 m/s [7], hence, graphene manifests ballistic conductivity. This implies that electrons have negligible electrical resistivity caused by scattering. Experimentally, it has been found that graphene conductivity depends slightly on temperature and is approximately proportional to carrier concentration n ; the electron mobility in graphene is about $15000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ [8]. Thus, mathematical explanations include the hypothesis that interactions of scattering centres should be long range. The most commonly used approach considers the charged impurities as Coulombic centres [9]. However, some experimental data cannot be

described with this approximation, as electron mobility depends on dielectric screening on a small-scale. There are alternative explanations for describing the scattering mechanism, such as frozen ripples [10], charged impurities [11] and resonant scattering [12]. Following the frozen ripples approach, the long-range character of the interactions is due to elastic deformations and impurities provide another source of static disorders, manifesting as a corrugation in the network. The charged impurities have a cross section proportional to k_F^{-1} , and a long-range scattering potential. The scattering phases for massless Dirac fermions are energy independent to n . Likewise the resonant scattering approach focuses on the use of an additional scattering mechanism involving midgap states, leading to a similar k dependence on relaxation time as charged impurities.

It is generally well-known that cluster formation of different metals on graphene can take place in a stable way. Also notably, molecules such as NO_2 , NH_2 and H_2O can be adsorbed at room temperature [13]; in contrast to the adsorption of these molecules on graphite, where adsorption only occurs below liquid-nitrogen temperatures [14]. Mc Creary et al. [15] investigated the effect of gold atoms and clusters on the transport properties of graphene. They made a cryogenic deposition (18 K) of Au, subsequently increasing the temperature to room temperature in order to promote cluster formation, and finally conductivity was measured. They concluded that Au cluster formation increases mobility, whereas a homogeneous distribution reduces it. Tien et al. reported aggregation and restacking graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles,

^a e-mail: sansores@unam.mx

with a maximum sheet resistance of $93 \Omega \text{ sq}^{-1}$ and a 78% light transmittance providing another way of obtaining transparent conductive films [16].

Vanin et al. [17] studied the adsorption of Co, Ni, Pd, Ag, Au, Cu and Pt single atoms on pristine graphene by LDA and vdW-DF. They revealed strong binding for Co, Ni and Pd, whereas Ag, Au, Cu and Pt show weak binding on graphene. Amft et al. [18] focused on the Van der Waals interactions of Cu, Ag and Au single atoms on graphene. They compared vdW-DF and PBE + D2 methods and found out that this metal atom binds weakly on graphene sheets, demonstrating that Van der Waals interactions represent the most important forces on these systems. Cabria et al. [19] studied the interaction of palladium clusters on graphene and discerned that three-dimensional clusters are more stable than planar clusters. The transition from planar to three-dimensional structures occurs as a consequence of the Pd-Pd interaction.

The main aim of this paper is to study the effect of adsorption of small metallic clusters supported on graphene sheets and to observe the extent of change in conductivity. We also study how clustering of adsorbates can influence the electronic properties of graphene. We calculate conductivity using these approximations: frozen ripples [10], charged impurity scattering [11] and resonant scattering approaches [12]. The metallic clusters M_n were formed with n atoms ($n = 1, 2, 3$ and 4) of $M = \text{Ag, Au, Pt}$ or Pd .

2 Methodology

Graphene sheets were modelled by applying a 6×6 supercell approach (72 carbon atoms), using the calculated C-C bond length of 1.42 Å. The z -axis of the periodic supercell was large enough (30 Å) to ensure that the interaction between two successive layers was negligible.

Ground-state structures, adsorption energies, Löwdin charges and density of states (DOS) have been calculated, using the plane-wave pseudo-potential method implemented in the QUANTUM ESPRESSO computational package [20]. Density Functional Theory (DFT) calculations were performed using a plane wave basis set and pseudopotentials. The exchange-correlation interaction was treated in the generalized gradient approximation (GGA), applying the Perdew-Burke-Ernzerhof parameterization (PBE) [21]. Kohn-Sham orbitals were expanded in a plane-wave basis-set up to a kinetic energy cut-off of 40 Ry. Self-consistent calculations for the Kohn-Sham equations were carried out by employing the convergence criterion of 10^{-8} Ry. Brillouin-zone integrations have been performed by applying the Methfessel-Paxton smearing special-point technique [22], using a smearing parameter of 0.05 Ry. The k -point selection was made based on Monkhorst-Pack [23] G-centred $4 \times 4 \times 1$ k -point mesh. The pseudopotentials for C, Ag, Au, Pt and Pd were chosen from the quantum espresso website¹,

¹ Ultrasoft pseudopotentials for C, Ag, Au, Pd and Pt were taken from the Pwscf PseudoPotential Download Page <http://>

applying the Vanderbilt approach [24]. For metals, we have selected those whose distinguishing feature is being scalar relativistic ultrasoft with a nonlinear core correction. The pseudo-potential for Ag and Pd uses a Kr-like core, whereas Au and Pt use a Xe-like core. The generation of smooth pseudo-orbitals from atomic all-electron orbitals was made using the popular method: Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) [25].

The initial positioning for all graphene-cluster systems consisted of placing a metallic cluster over one carbon (Top-site position) or between two carbon atoms (Bridge site), right in the middle of the graphene sheet, at a distance of 3.0 Å. For the dimer case (graphene-Ag₂, graphene-Au₂, graphene-Pt₂ and graphene-Pd₂) two possible initial positions were studied: horizontal line (the two metallic atoms on the graphene sheet at the same height) and vertical line (carbon-metallic atom-metallic atom were aligned, resulting in a straight vertical line). The trimer case (graphene-Ag₃, graphene-Au₃, graphene-Pt₃ and graphene-Pd₃) has four possible configurations; horizontal line, vertical line, horizontal triangle (the three metallic atoms form a horizontal triangle over the graphene sheet and are at the same height) and vertical triangle (two metallic atoms which form the triangle base are at the same height of two adjacent Carbons). The tetramer has been designed for nine initial configurations: horizontal and vertical line, a rhombohedral isomer (Diamond-shape) in horizontal and vertical position, with acute vertex pointing down and parallel to graphene plane (n); a planar triangle plus an extra metallic atom (Y-shape) in horizontal, vertical position with vertex pointing up and vertex parallel to graphene plane (n); and a tetrahedral isomer (three atoms are close to the graphene sheet).

The adsorption energy has been calculated according to the formula

$$E_a = E(\text{graphene} + M_n) - [E(\text{graphene}) + E(M_n)],$$

which is used as the measure for stability in the systems studied. The $E(M_n)$ and $E(\text{graphene})$ are the energies of the free metallic cluster optimised in vacuum and the graphene layer respectively and $E(\text{graphene} + M_n)$ is the energy of the system formed by the cluster adsorbed on graphene sheet, optimised using the same methodology. Negative adsorption energy indicates that adsorption is exothermic.

3 Results

3.1 Ground-state properties. Adsorption sites and adsorption energies

Following geometry optimisation, the bond lengths of each graphene- M_1 system were measured and compared with

www.quantum-espresso.org (Files: C.pbe-van_ak.UPF, Ag.pbe-d-rrkjus.UPF, Au.pbe-nd-rrkjus.UPF, Pt.pbe-nd-rrkjus.UPF and Pd.pbe-n-rrkjus.psl.0.2.2.UPF).

Table 1. Optimised geometry data and adsorption energies of Ag, Au, Pt and Pd clusters supported on graphene. Distances (d) in Å, adsorption energies (E_a) in eV and n is the number of atoms in the clusters. For systems with one metallic atom we show the comparison between metal-carbon bond lengths (Å) obtained in this work and results in the scientific literature.

Graphene-M _n	n	d_{M-C} //Other results (Method)	d_{M-M}	E_a	Geometry
Graphene-Ag _n	1	3.26//3.30 (vdW-DF) [18]		-0.027	Top-site
	2	2.63	2.58	-0.125	Vertical line
	3	2.49	2.78	-0.358	Vertical triangle
		2.52	2.70		
Graphene-Au _n	4	2.48	2.66	-0.297	Vertical 1
			2.61		
	1	2.61//2.65 (vdW-DF) [18]		-0.310	Top-site
			2.32	2.53	-0.640
Graphene-Pt _n	3	2.34	2.65(2)	-0.754	Vertical Triangle
	4	2.32	2.75	-0.663	Vertical 1
			2.55		
			2.61	2.67	2.70
Graphene-Pd _n	1	2.09		-1.196	Bridge-site
	2	2.10//2.08 (PBE-Vanderbilt) [26]		-0.943	Vertical line
			2.23	2.41	
	3	2.17	2.53(2)	-1.816	Vertical Triangle
2.23			2.59		
4	2.17	2.53	-1.274	Tetrahedral	
		2.25			2.65(2)
		2.66(3)			
Graphene-Ag _n	1	2.13		-1.203	Bridge-site
	2	2.15//2.14 (GGA-PW91) [19]		-1.348	Vertical Line
			2.13	2.70	
	3	2.23	2.46	-1.977	Vertical Triangle
2.26(4)			2.55(2)		
4	2.19	2.55	-0.611	Tetrahedral	
		2.57(2)			2.62
		2.66(2)			

previously reported results. As shown in Table 1, the results are very similar to those found in previous studies. In Figure 1, ground state geometries obtained after geometry optimisations are presented. In Table 1, the distances between the cluster and the nearest carbon on the sheet, and the distances between the atoms forming the clusters and their adsorption energies for each ground state system are displayed.

Graphene-Ag₁ and graphene-Au₁ systems have a final adsorption site on top of a carbon atom pertaining to the graphene sheet (Top-site), which is consistent with previous studies made by Amft et al. [18]. The bond length of graphene-Ag₁ is 3.26 Å and graphene-Au₁ is 2.61 Å. Meanwhile, Amft's group obtained a bond length on graphene-Ag₁ of 3.30 Å and graphene-Au₁

of 2.65 Å (see Tab. 1). Following geometry optimisation, it appears that every single horizontal structure tends to become a vertical structure standing perpendicular to the graphene plane. For graphene-Ag₂ and graphene-Au₂ systems, the ground state represents a line standing perpendicular to the graphene sheet as shown in Figure 1, the position of the vertical line is Top-site with an adsorption energy of -0.125 eV for graphene-Ag₂ and -0.640 eV for graphene-Au₂, which means that they both comply with the physisorption scheme. The ground state of systems graphene-Ag₃ and graphene-Au₃ is a vertical triangle with the apex down (∇) shown in Figure 1, the apex is just above the C-C bond (Bridge-site) with a bond length of 2.49 Å for graphene-Ag₃ and 2.34 Å for graphene-Au₃. For graphene-Ag₄ and graphene-Au₄ the

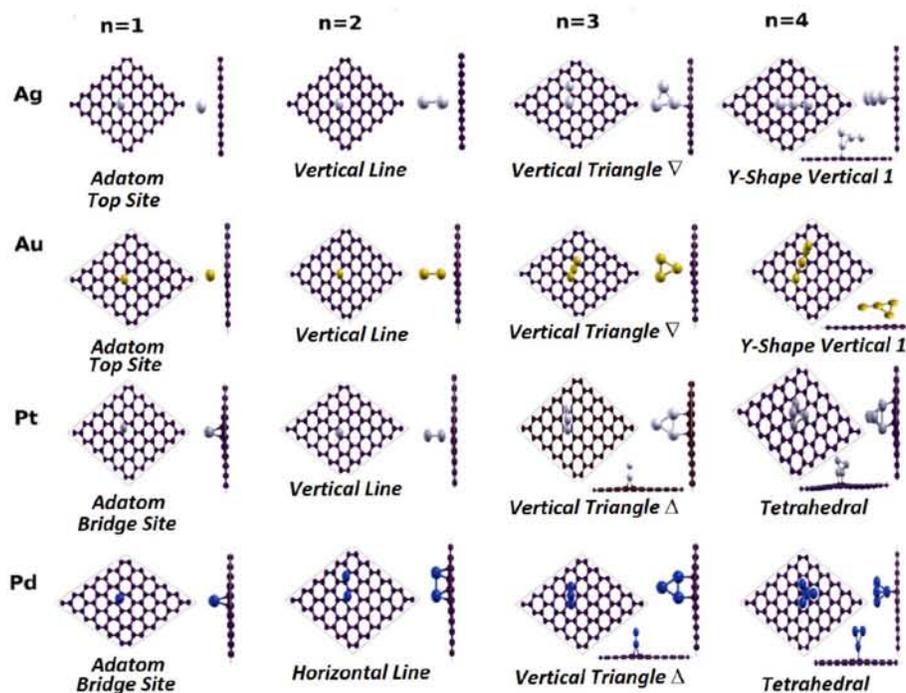


Fig. 1. Ground-state structures of graphene- Ag_{1-4} , graphene- Au_{1-4} , graphene- Pt_{1-4} and graphene- Pd_{1-4} . These are optimised geometries.

ground state is Y-shape in vertical position with vertex parallel to the graphene plane; these are shown in Figure 1. Studies made by Grönbeck and Andreoni with a level of theory DFT-BLYP show that tetrahedral structure of Au_4 is unstable in gas phase and the ground state is a diamond-shaped isomer [27]. Indeed, following geometry optimisation, the tetrahedral isomer on graphene becomes a diamond-shape vertical isomer [28], with higher energy than the Y-shape vertical isomer, concurring with other studies. The same occurs with graphene- Au_4 , with the difference that the tetrahedral isomer is stable in gas phase. All adsorption energies for graphene- Ag_{1-4} and graphene- Au_{1-4} are in the range of physisorption. The bond length indicates to us that Ag-Ag, Au-Au interactions are stronger than Ag-C, and Au-C interactions.

After geometry optimisation of graphene- Pt_1 system, the adsorption position was the Bridge-site (Fig. 1). The bond length obtained between Pt-C is 2.09 Å, concurring with Okazaki-Maeda's group [26]. They obtained a bond length of 2.08 Å using a PBE method and taking a Vanderbilt pseudopotential approach, as shown in Table 1. For the graphene- Pt_2 system, it is possible to have two configurations: the horizontal line and the vertical line. The most stable configuration is the vertical line in Bridge-site, with adsorption energy of -0.943 eV (Fig. 1). The graphene- Pt_3 system has four possible configurations: the horizontal line, vertical line, horizontal triangle and vertical triangle. According to the adsorption energy (-1.816 eV), the most stable configuration is the trimer with the vertical triangle shape, with the apex up (Δ) on Bridge-site, i.e. each Pt of the base is at the

mid-point of a C-C bond. In a theoretical study undertaken by Grönbeck and Andreoni [27], they studied the Pt_{2-5} clusters alone and realized that the triangle isomer is more stable than the linear isomer. We obtain the same result in the graphene- Pt_3 interaction (Fig. 1). For tetramer configurations, the most stable one is the tetrahedral isomer with adsorption energy of -1.274 eV, suggesting chemisorption. Meanwhile Grönbeck and Andreoni observed that the ground state for the tetramer alone in gas phase is the Y-shape [27]. The stable structures are those that are tridimensional, it is inferred that the number of platinum atoms binding to graphene are reduced to minimum.

For graphene- Pd_1 systems, following geometry optimisation, the Bridge-site represented the final position. The Pd-C bond length was found at 2.15 Å according to results published by Thapa et al. (2.17 Å), using a PBE method and a Vanderbilt ultrasoft pseudopotential approach [29] and also with the results obtained by Cabria et al. (2.14 Å) at theory level GGA-PW91 [19], shown in Table 1. Graphene- Pd_2 system has two possible configurations; the horizontal dimer and the vertical dimer. The horizontal dimer is the most stable structure with adsorption energy of -1.348 eV, with each palladium in Bridge-site position (Fig. 1). The big surprise comes in the case of the graphene- Pd_3 system, where only two configurations are available; the horizontal triangle and the vertical triangle. The horizontal line and vertical line are unstable and they turn into horizontal and vertical triangles, respectively. The ground state is the apex-up vertical triangle configuration (Δ), each Pd is in Bridge-site position, and

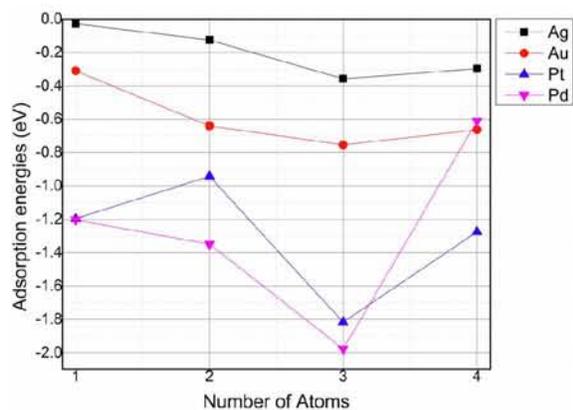


Fig. 2. Number of Atoms vs. adsorption energies for ground-state geometries.

the adsorption energy is -1.977 eV. Likewise, the tetramer configuration is a very interesting case, with only one stable configuration; the tetrahedral isomer with an adsorption energy of -0.612 eV. The Pd-Pd bond length in the system graphene-Pd_n is larger than the bond length of the cluster in vacuum due to the influence of the graphene substrate. In our calculations, the isolated Pd₂ has a bond length of 2.39 Å, Pd₂ on graphene has a bond length of 2.54 Å, and the experimental case of Pd₂ on graphene was reported as 2.57 Å [30]. We can see that all adsorption energies for this system relate to the chemisorption range. Graphene-Pd₁₋₄ systems prefer tridimensional structures. This indicates that Pd-Pd interaction is stronger than Pd-C, just as in the Pt case.

Comparing the adsorption energy, the adsorption sites and bond length, the most stable system is the trimer cluster on graphene (Fig. 2). This stability depends on the covalent atomic radius; the adsorption site (Top-sites are less stable than Bridge-sites, suggesting that smaller atoms can be accommodated between C-C bonds) and the distortion of the network (as distortion increases stability increases, too). It would be more energetically favourable for the metallic atoms to stick together, and form a vertical triangle, than separate from each other onto the surface. For graphene-Pd₄ system, the tetrahedral isomer does not fit in C-C bonds and rotates so that that the tip ends up in Top-site, thus destabilising the metallic-graphene array.

3.2 Electronic structure

In this section, we discuss the mechanism for molecular adsorption and conductivity as the standpoint for density of states (DOS) and charge transfer. Following the results found by Leenaerts et al. [31], we can describe two charge transfer mechanisms in terms of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the adsorbate; these are visible as peaks in the DOS: (i) If the HOMO exceeds the Fermi level of pure graphene, i.e. the Dirac point, there is a charge transfer from the cluster to the graphene. If the LUMO falls below the Dirac point, the charge will

transfer from the graphene to the cluster. (ii) The charge transfer between the cluster and graphene is also partially determined by the mixing of the HOMO and LUMO, with the graphene's orbital due to hybridization. The Löwdin population analysis [32] of the ground-state structures (Tab. 2) is also presented.

Figure 3 shows the DOS of the ground state configurations for graphene-Ag₁₋₄ systems in comparison with pure graphene (black line), the ideal DOS for pure graphene is characterized by two main properties; it has a linear dependence in energy around the Dirac point and there are two Van Hove singularities near $\pm G$ [33]. When adsorbates are introduced in the system, the Fermi level is shifted away from the Dirac point and the van Hove singularities are steadily broadened with respect to the adsorbate density. The electronic configuration for the silver atom is [Kr] $4d^{10} 5s^1$, so that silver contributes to DOS with the $4d$ and $5s$ orbitals. In the DOS of graphene-Ag₁ system, there is a big peak in the occupied orbitals region (E_g), which is a superposition of $4d$ orbitals of silver and $1p$ orbital of the nearest carbon. The Fermi energy is at midpoint of the HOMO (A_{1g}) orbital of the Ag and is completely affected by the $5s$ orbital of silver. In this case, the HOMO is above the Dirac point and the charge transfer occurs from the Ag atom to the graphene sheet. The Löwdin analysis shows the same result, as charge transfer occurs weakly from the silver atom to the graphene surface, i.e. the Ag atom will act as a donor (p -type). In the case of the graphene-Ag₂ system, the peaks π_g and σ_u are a superposition of the $4d$ orbital of silver atoms of dimer and the $1p$ orbital of the nearest carbon. The HOMO orbitals (σ_u) is affected by the $5s$ orbital of the nearest silver to graphene surface, meanwhile the LUMO orbital (π_u) is affected by the $5s$ orbital of the silver atom, which is farthest from the graphene surface. The region near the Fermi energy is affected very weakly by the cluster, the occupied and unoccupied electronic states of this system are separately by Hund exchange energy of the order of 1.5 eV. The Löwdin analysis shows that the charge transfer occurs from the silver nearest to the graphene surface, towards the farthest silver and towards the graphene surface.

In the graphene-Ag₃ system, DOS has to the peaks ($1A'$) and ($1A''$), with main contributions from the $4d$ orbitals of the silver trimer and the $1p$ orbitals of the 3 nearest carbons. The LUMO orbital contributions ($3A'$) are the superposition of the $5s$ orbitals of the silver trimer and do not greatly affect the Fermi energy region. The Löwdin analysis shows that the charge transfer occurs from two silvers of the trimer to the other silver and to the graphene sheet, a system known as p -type doping. In the graphene-Ag₄ system, the DOS presents an increment of density of states in the region affected directly by the tetramer. The peaks ($1A$), ($2A$) and ($3A$) in the occupied state region receive contributions from the $4d$ orbitals of the silver tetramer and the $1p$ orbital of the nearest carbons. The Fermi energy region has a contribution of one $5s$ orbital from the nearest silver, the other $5s$ orbitals affect the LUMO ($4A$) orbital of tetramer and the state $5A$. The Fermi energy is higher than the Dirac point, making

Table 2. Lödwin population analysis for each cluster and first neighbour carbons. ΔQ is the difference between total charge before and after adsorption. Only the nearest neighbour charges to the cluster are shown. In many cases, the opposite sign charges are distant from the point of interest, so the sum is not zero.

		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$		
				ΔQ		ΔQ	Ag 0.4207
					Ag 0.4154	Ag 0.2714	
Ag		ΔQ	Ag 0.1215	Ag -0.0212	Ag 0.0205	Ag -0.208	
	Ag	0.0048	Ag -0.0854	C -0.038	C 0.0406		
				C -0.0097	C -0.0268		
	C	0.0287	C -0.0095	C 0.027	C 0.0247		
				C 0.0185	C 0.02		
				ΔQ		ΔQ	Au 0.0474
					Au -0.0432	Au 0.071	
Au		ΔQ	Au -0.1084	Au -0.0468	Au 0.0078	Au -0.2806	
	Au	-0.2462	Au -0.1565	C 0.0122	Au -0.1091		
				C 0.0122	C 0.0136		
	C	0.0431	C 0.0109	C 0.0463	C 0.0556		
				C 0.0556	C 0.0556		
				ΔQ		ΔQ	Pt 0.2883
					Pt 0.2534	Pt 0.2811	
Pt		ΔQ	Pt 0.17	Pt 0.2257	Pt 0.0075		
	Pt	0.0924	Pt -0.22	C -0.2304	Pt -0.1153		
				C -0.0119	C -0.0305		
	C	0.0086	C -0.02	C -0.0221	C -0.0109		
				C -0.0265	C -0.0109		
				C -0.016	C -0.0027		
				C -0.02	C 0.0269		
				ΔQ		ΔQ	Pd 0.005
					Pd -0.04	Pd 0.0051	
Pd		ΔQ	Pd 0.0082	Pd -0.04	Pd -0.0747		
	Pd	0.0243	Pd 0.0082	C 0.04	Pd 0.0052		
				C 0.04	C 0.0266		
	C	0.036	C 0.0319	C 0.04	C 0.0311		
				C 0.04	C 0.0326		
				C 0.04	C 0.033		
				C 0.04	C 0.04		

a p -type doping system. The Lödwin analysis indicates that the charge transfer takes place from two silvers to the other two silvers and to the graphene surface. This charge transfer is reflected in the $5s$ orbitals of silver and $1p$ orbitals of carbon. The graphene- Ag_n systems generate p -type doping.

Figure 4 shows the DOS of the ground state configurations for graphene- Au_{1-4} systems in comparison with pure graphene (black line). The electronic configuration for gold atom is $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, making contributions to DOS with $5d$ and $6s$ orbitals. In graphene- Au_1 system, the HOMO (T_{2g}) orbital of Au represents a superposition of the $5d$ orbitals of the gold atom and the $1p$ orbital on the nearest carbon. The LUMO (A_{1g}) orbital is completely due to $6s$ orbital of the gold atom. The Fermi energy of the full system and LUMO of Au are below the Dirac point, so the charge transfer is from the graphene sheet to Au. Lödwin charge analysis shows that charge transfer occurs from the graphene surface to the gold atom, partially fill-

ing the $6p$ orbital, evident in the DOS as a brown line in the virtual region. In the graphene- Au_2 system, the peak, π_g represents a superposition of the $5d$ orbital of both gold atoms of the dimer and $1p$ orbital of nearest carbon. Next peak, π_g is a superposition of the $6s$ orbital of gold and $1p$ orbital of carbon. The HOMO (σ_u) orbital is has contributions from $5d$ orbital and $6s$ orbital of the gold atom and $1p$ of the carbon. Peak π_u in the virtual region is mainly due to a $6p$ orbital of gold. The Lödwin charge analysis shows that charge transfer occurs from the graphene sheet to the gold atom, partially filling the $6p$ orbital. In graphene- Au_3 system, DOS has peaks ($2A'$) and ($1A'$) representing the sum of $5d$ orbitals of the trimer and $1p$ orbital of carbon. Peak ($3A'$) and the HOMO ($4A'$) orbital include the contribution of $5d$ orbitals and $6s$ orbitals of the trimer and $1p$ orbital of the 3 nearest carbons. The LUMO ($5A'$) orbital also has a contribution of $6s$ of the trimer and $1p$ orbital of graphene sheet carbons. Lödwin charge analysis shows that the charge transfer occurs from

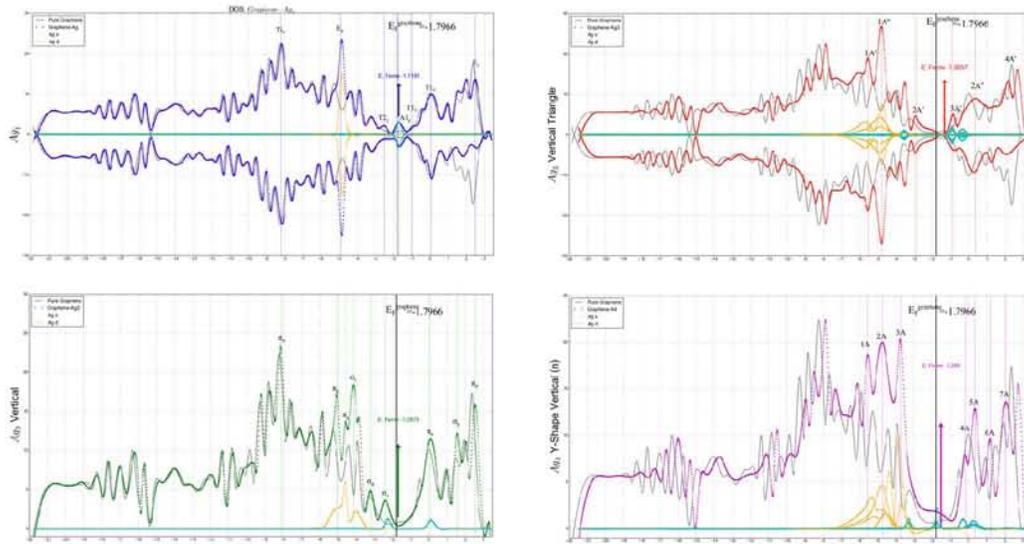


Fig. 3. DOS of graphene- Ag_n system. Pure graphene (black line); the Fermi energy for pure graphene is -1.797 eV; contributions of the MOs of Ag_n are indicated with dotted lines.

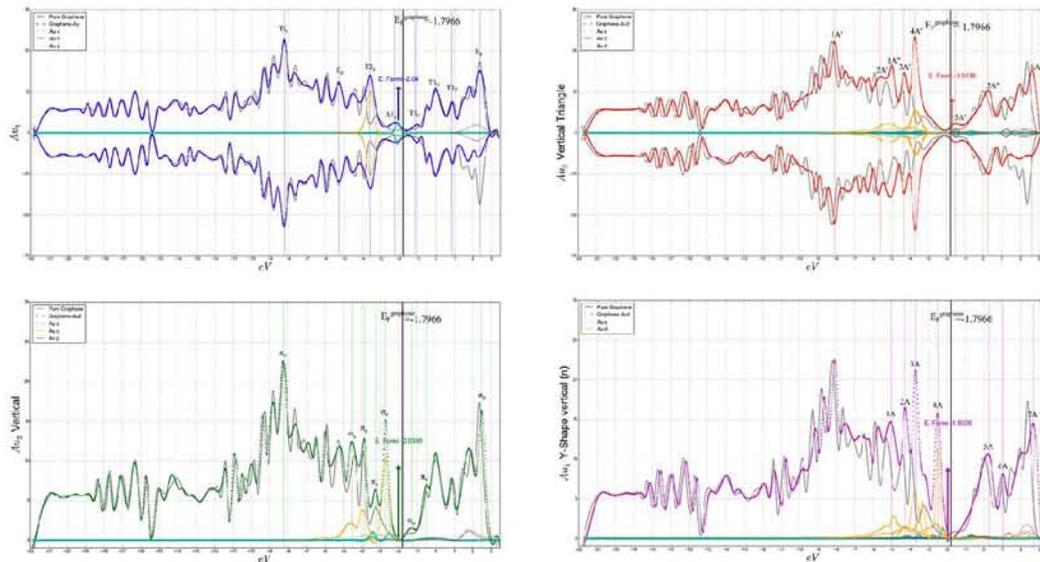


Fig. 4. DOS of graphene- Au_n system. Pure graphene (black line); the Fermi energy for pure graphene is -1.797 eV; contributions of the MOs of Au_n are indicated with dotted lines.

the graphene sheet and one gold of the trimer (gold in the apex) to the other two gold atoms (gold atoms of the triangle base), the charge transfer partially fills the $6p$ orbitals of the gold atoms.

In graphene- Au_4 system, the DOS presents an increment of density of states in the region affected directly by the tetramer. Peaks (1A), (2A) and (3A), in the occupied state region have a contribution of $5d$ orbitals of the gold tetramer and $1p$ orbital of the nearest carbons. The Fermi energy is below the Dirac point, resulting in an n -type doping system. The Löwdin charge analysis shows

that charge transfer occurs from the graphene surface and from two gold atoms to the farthest gold atoms, resulting in the partial filling of $6p$ orbitals of gold atoms. The graphene- Au_n systems generate n -type doping.

Figure 5 shows the DOS of the ground state of graphene- Pt_{1-4} systems in comparison with pure graphene (black line). The electronic configuration of the platinum atom is $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$, contributing to DOS with $5d$ and $6s$ orbitals. In graphene- Pt_1 system, the DOS has two peaks (T_{2g} and E_g), with contributions from $5d$ orbitals of platinum. The LUMO orbital is a result of the

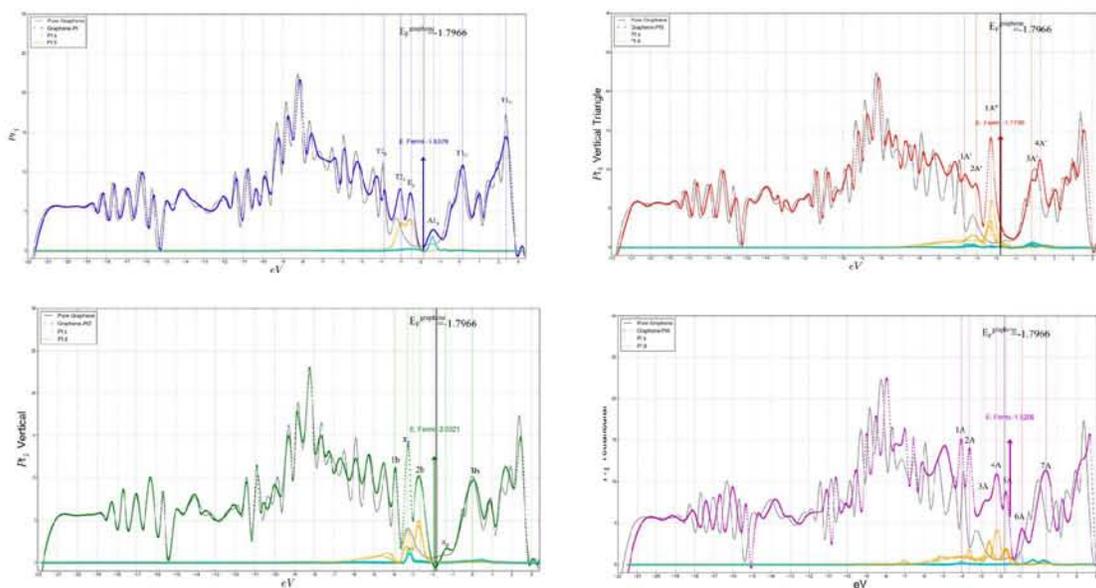


Fig. 5. DOS of graphene-Pt_{*n*} system. Pure graphene (black line); the Fermi energy for pure graphene is -1.797 eV; contributions of the MOs of Pt_{*n*} are indicated with dotted lines.

superposition of $6s$ orbital of platinum and $1p$ orbital of the two carbons. The Fermi energy is below the Dirac points. The Löwdin charge analysis shows that charge transfer occurs from the atom to the graphene sheet. In graphene-Pt₂ system, peak π_g is the superposition of $5d$ orbital and $6s$ orbital of platinum dimer, and $1p$ of carbon. The HOMO ($2b$) orbital is a consequence of the introduction of $5d$ states. The Löwdin charge analysis shows that the charge transfer takes place from the nearest platinum to the graphene surface, to the farthest platinum and to the graphene surface. In graphene-Pt₃ system, peak $2A'$ consists of $6s$ orbitals from platinum trimer. The HOMO ($1A''$) orbital is a superposition of $5d$ and $6s$ of platinum trimer and $1p$ of graphene carbons. The Fermi energy presents a small increase in comparison to the Dirac point. The Löwdin charge analysis shows that the charge transfer takes place from the two nearest platinum atoms to the graphene surface and the farthest platinum (the apex of the triangle). In graphene-Pt₄ system, the DOS presents an increment of density of states in the region affected by the tetramer. Peaks $1A$, $2A$ and $3A$ increase the density of states because there is an extra contribution coming from $5d$ states of the platinum tetramer. The HOMO orbital is formed by the superposition of $5d$ and $6s$ platinum atomic orbitals and $1p$ state from carbon, and crosses the Dirac point. Charge transfer comes from the cluster to the graphene sheet. The Löwdin charge analysis shows that charge transfer occurs from the 3 nearest platinum atoms to the carbon surface. The graphene-Pt_{*n*} systems generate *p*-type doping.

In Figure 6, the DOS of the ground state configurations for graphene-Pd_{1–4} systems in comparison with pure graphene (black line) are shown. The electronic configuration for the palladium atom is $[Kr] 4d^{10}$, making a contri-

bution to DOS with $4s$ and $4d$ orbital. In the graphene-Pd₁ system, the HOMO (T_{2g}) orbital receives a contribution of $4d$ orbital from the platinum atom and $1p$ orbital from carbons. LUMO (A_{1g}) is affected by $4s$ atomic orbital of palladium; the Fermi energy is below the Dirac Point. Löwdin charge analysis shows that the charge transfer is from the graphene surface to the palladium atom, partially filling the $5p$ orbital, which is depicted in the DOS as a brown line. In graphene-Pd₂ system, the peaks $2b_1$ and $2a_1$ are the superposition of $4d$ orbitals of palladium and $1p$ orbitals of the two nearest carbons. The difference between the Fermi energy and the Dirac point is about 0.01 eV, $4s$ orbitals only have limited influence on the LUMO orbital (p_g). Löwdin charge analysis shows that charge transfer occurs from the graphene sheet to the palladium atom, partially filling the $5p$ orbital. In graphene-Pd₃ system, the HOMO ($2A'$) has contributions from $4d$ orbitals of the palladium trimer, $1p$ orbitals from the 3 nearest carbons and a small contribution of $4s$ orbitals from palladium atoms. Löwdin charge analysis shows that the charge transfer takes place from the graphene sheet towards the palladium trimer, partially filling $5p$ orbitals of palladium atoms. Fermi energy exceeds the Dirac point, suggesting that the charge transfer is from the trimer to the graphene sheet. In graphene-Pd₄ system, the DOS presents an increase in the HOMO ($4A$) orbital due to the presence of $4d$ orbitals of palladium atoms and $1p$ orbitals from the four nearest carbons. The LUMO ($5A$) also has an increase of density of states, in comparison with pure graphene. The Fermi energy exceeds the Dirac Point. The Löwdin charge analysis shows that charge transfer occurs from the graphene surface and one palladium atom (tetrahedral apex), to the other three palladium atoms (tetrahedral basis). The graphene-Pd_{*n*} systems show *n*-type doping.

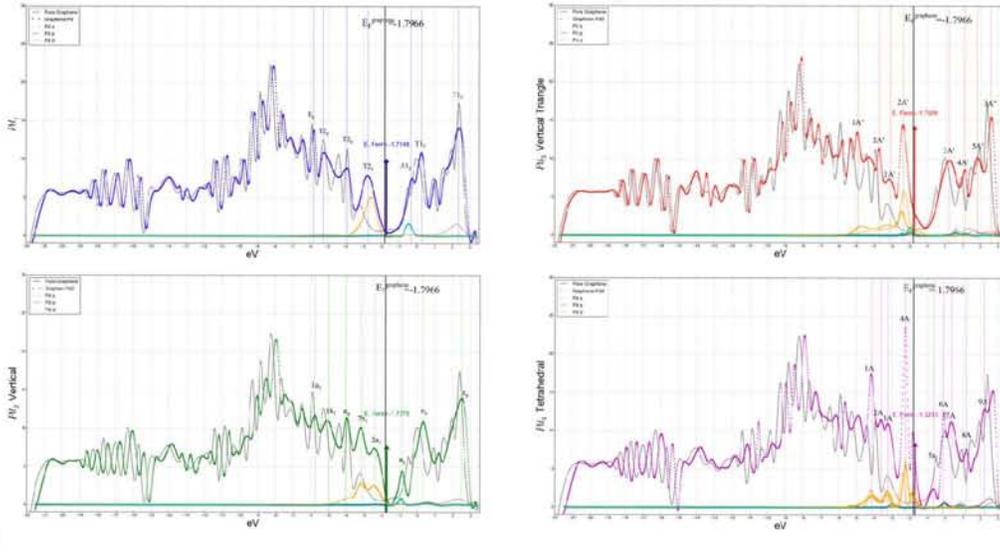


Fig. 6. DOS of graphene-Pd_n system. Pure graphene (black line); the Fermi energy for pure graphene is -1.797 eV; contributions of the MOs of Pd_n are indicated with dotted lines.

3.3 Conductivity

We are interested in studying how clustering of adsorbates attached to the graphene surface can influence electrical conductivity. As we mentioned in the introduction, there are three ways to predict conductivity on graphene. In this paper, we study conductivity, by applying the Frozen Ripples Approach (FRA), Charged Impurities Scattering Approach (CISA) and Resonant Scattering Approach (RSA).

In FRA, the focus proposed considers the effect of deformation on the surface of graphene, in connection with electrical conductivity. Katsnelson and Geim showed that the scattering of electrons, short-range potential, is likely to be controlled by charged impurities and ripples (microscopic corrugations of a graphene sheet) [10]. They also show, that certain types of ripples create a long-range scattering potential, similar to Coulomb scatters, and result in charge-carrier mobility, practically independent of carrier concentration. The electrons in graphene are dispersed by the graphene curvature, due to a potential that is proportional to the square of the local curvature. If electrons are scattered, we may assume that resistivity increases, moving away from pure graphene ballistic behaviour. Katsnelson and Geim approximated the excess resistivity as:

$$\delta\rho \approx \frac{h}{4e^2} \frac{z^4}{R^2 a^2},$$

where z and R are the characteristic height and radius of ripples, respectively.

In a paper published by Katsnelson et al. in 2009 [11], they analysed the scattering of Dirac fermions by clusters of charged impurities (CISA) and showed that at this doping level, this disorder results in significantly higher conductivity. Moreover, for a fixed amount of impurities, the formation of large circular clusters will decrease the scattering cross section, compared to that of isolated

single atoms [34]. This would manifest itself experimentally as an increase in mobility, observed in the experiments under cryogenic [14,35,36] and ambient [12] conditions. Likewise, a sharp increase in resistivity, observed above 200 K is not anticipated with traditional theory, but with frozen ripples can be qualitatively understood. There are two regimes; $k_F R \ll 1$, where the cluster is small compared to the Fermi wavelength, thus weakly perturbing the electronic wave function; and the adiabatic approximation can be used to obtain a constant expression for $\sigma_{tr} \propto k_F R^2 \left(\frac{V}{\hbar v_F R^{-1}}\right)^2$; $k_F R \gg 1$, the cross section is a function of the incident angle q and the total cross section (angular resolved and the integrated cross section) show resonances associated with quasibound states inside the cluster. They estimate conductivity (g) as a function of Fermi wavelength (k_F), the square of the potential (V), the Fermi velocity (v_F), the cluster concentration (n_c), and the distortion radius (R) to the fourth power.

$$g = \frac{e^2}{h} k_F l \sim \begin{cases} \frac{e^2}{h} \frac{1}{n_c R^2} \left(\frac{\hbar v_F R^{-1}}{V}\right)^2, & k_F R \ll 1 \\ \frac{e^2}{h} \frac{k_F^2}{n_c}, & k_F R \gg 1. \end{cases}$$

In this model, it is most important to express conductivity in terms of cluster concentration density (n_c) and not in terms of carrier concentration. Another fact used in this approach, is that if disorder inside the cluster is weak, the local mean-free path (l) exceeds the electron wavelength inside the cluster $\lambda \approx \hbar v_F / V$. If disordered is stronger than the local mean-free path, we can reach the Mott limit $l \approx \lambda$ due to Klein tunnelling [37]. The potential V describes the shift in chemical potential due to adsorbates; we used V to represent adsorption energies.

In RSA, the semiclassical Boltzmann theory is used to calculate conductivity as a function of carrier density.

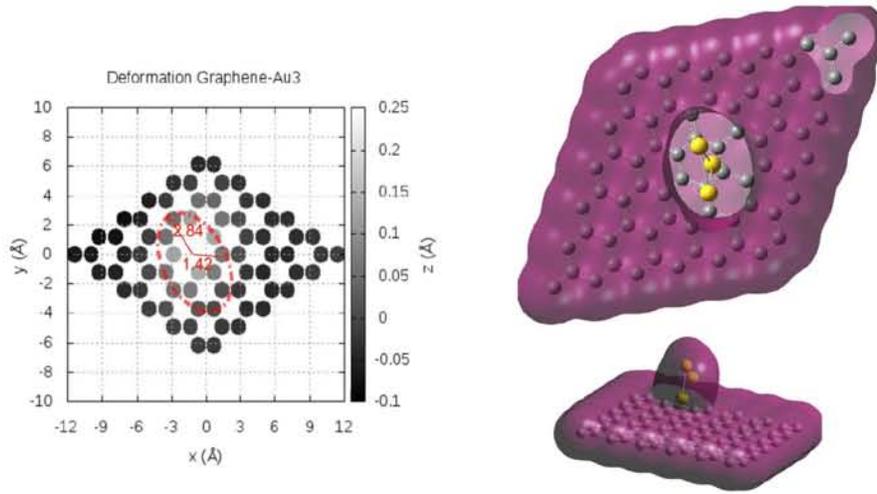


Fig. 7. Deformation of graphene with gold clusters (graphene-Au₃). The CDS surface is also shown.

An additional scattering mechanism has been proposed involving midgap states [38], leading to a similar k dependence of the relaxation time as charged impurities. The midgap state mechanism can be interpreted as boundaries, cracks, adsorbates or vacancies, and induced a high potential difference with respect to the graphene sheet [39,40]. Consequently, the phase shift must approach zero for wave vectors close to the Dirac point. For a short-range contact potential, the phase shift's behaviour is not linear but logarithmic [41–45]. In some cases, adsorbates on graphene can give resonance that is fairly close to the point of neutrality [46]. Using Boltzmann equation, conductivity can be estimated by the T matrix

$$g \approx \left(\frac{2e^2}{h} \right) \left(2\pi n_i \left| \frac{T(E_F)}{D} \right|^2 \right)^{-1},$$

with $D = \sqrt{3\pi}t$ and t is the nearest-neighbour hopping parameter. In the limit of resonant impurities, conductivity is [12]

$$g \approx \left(\frac{4e^2}{\pi h} \right) \frac{n_e}{n_i} \ln^2 \left| \frac{E_F}{D} \right|,$$

where $n_e = E_F^2/D^2$ is the number of charge carriers per carbon atom. The effective impurity radius is $R = \hbar v_F/D$; we calculate D in terms of R and v_F . The Boltzmann approach becomes questionable at high purity concentrations, and does not work near the neutrality point, where quantum corrections are dominant [11,43–45]. However for small clusters, this may be sufficient to qualitatively predict conductivity behaviour in graphene-M_n systems.

Using these conductivity models and $v_F = \sqrt{2E_F/m_e}$, we estimate the conductivity of the graphene sheets, with the adsorption of the metallic clusters. We also used two criteria to obtain the deformation parameter R . The first one requires considering only the optimised graphene layer having in interaction with the metallic clusters. Graphene deformations were plotted in terms of their atomic coordinates, radius and heights. The heights above the plane

are shown in grey scales and consider the z coordinate in the plane of the centre of mass (see Fig. 7). Deformation radiuses are taken as the distance between the maximum and the minimum height, near to the adsorbate. The criteria outlined above provide the most direct method for considering the deformation radius. On the other hand, the charge density surface (CDS) shows how the adsorption of metal clusters in graphene is responsible for electron scattering in the transport phenomenon. The CDS directly shows the area where electrons are dispersed, providing us with information about the potential at which electrons are scattered and indicates the deformation radius. The CDS is another method for measuring the radius of deformation. We compare both criteria to get the best measurement of the radii. Deformation is in the area closest to the metal cluster with its centre near the metal. In some cases, deformation is diagonal and forms an ellipse, as follows from reference [46] in which a scattering theory for bilayer graphene with a cylindrical potential well of radius R is developed, the radius of deformation was taken as the average of minor and major radii (see Fig. 7).

Table 3 shows all parameters involved in the calculation of conductivity. The $k_F R$ parameter reaches the value $k_F R \approx (1.6\text{--}3.05) \times 10^{-19} \ll 1$ for $1.4 \text{ \AA} \leq R \leq 2.7 \text{ \AA}$. The cluster concentration n_c was calculated with the unit cell's parameters and was around $2.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Our results fall within the range of some experimental results; Pasricha et al. [47] made an experimental study where they measured the electrical conductivity of Ag-graphene-based nanocomposites. In particular, they present graphene-Ag nanosheets after a reduction of Ag-graphite oxide, with an average size of a single layer of 150–250 nm and a height of 1.2–1.5 nm. Electrical conductivity measured by Pasricha et al. was of 155 S cm^{-1} . Sundaram et al. [48] used the fact that relative low contact resistance is around 340 W mm and measured an electrical conductivity of 294 S cm^{-1} , attesting to the quality of the graphene-gold interface.

Table 3. Conductivities and parameter used for the calculation. Fermi energy (E_F) in eV, radius of deformation (R) in Å, height (z) in Å, v_F in (m/s), shift in chemical potential (V) in eV, and conductivity (g) in S/cm.

System	FRA				CISA			RSA		
	E_F [eV]	R [Å]	z [Å]	g [S/cm]	v_F [m/s]	V [eV]	g [S/cm]	$D(R)$ [eV]	n_e / C-atom	g [S/cm]
Graphene-Ag	-1.72	1.43	0.025	148.78	7.77×10^5	0.03	128.53	1.89	0.82	153.27
Graphene-Ag ₂	-1.70	2.46	0.03	23.34	7.73×10^5	0.13	60.73	2.06	0.67	47.94
Graphene-Ag ₃	-1.06	2.66	0.163	6.03	6.09×10^5	0.36	3.60	1.51	0.49	14.18
Graphene-Ag ₄	-1.25	3.36	0.073	1.24	6.64×10^5	0.3	2.49	1.30	0.93	21.32
Graphene-Au	-2.04	1.43	0.020	34.11	8.47×10^5	0.31	40.77	3.90	0.27	33.24
Graphene-Au ₂	-2.04	1.42	0.12	12.16	8.46×10^5	0.64	27.05	3.92	0.27	15.63
Graphene-Au ₃	-1.51	2.13	0.25	0.36	7.30×10^5	0.75	2.89	2.25	0.45	8.83
Graphene-Au ₄	-1.80	2.65	0.061	1.63	7.96×10^5	0.66	1.86	1.98	0.83	13.00
Graphene-Pt	-1.84	1.94	0.33	0.15	8.04×10^5	1.2	1.99	2.73	0.45	6.09
Graphene-Pt ₂	-2.03	1.98	0.12	6.78	8.45×10^5	0.94	3.32	2.81	0.52	9.67
Graphene-Pt ₃	-1.78	2.39	0.21	1.27	7.91×10^5	1.82	0.37	2.18	0.67	3.23
Graphene-Pt ₄	-1.52	2.65	0.33	0.19	7.31×10^5	1.27	0.42	1.82	0.70	4.32
Graphene-Pd	-1.72	1.94	0.25	1.04	7.77×10^5	1.2	1.86	2.64	0.42	5.54
Graphene-Pd ₂	-1.53	2.52	0.12	9.93	7.35×10^5	1.35	4.62	1.92	0.64	4.01
Graphene-Pd ₃	-1.76	2.27	0.21	1.27	7.85×10^5	1.98	3.75	2.28	0.59	2.79
Graphene-Pd ₄	-1.52	2.66	0.145	3.21	7.30×10^5	0.61	1.88	1.81	0.70	1.55

It is first notable that all three approaches present similar results and trends. The Ag and Au systems show a decrease in conductivity as the size of the cluster increases, whereas for Pt and Pd systems the single atom manifests less conductivity than the dimer, Figure 8. The latter is probably due to a stronger interaction between a single atom and the graphene, than between the dimer and the graphene. Silver system shows the least deformation and the highest conductivity, whereas Pt and Pd systems show the lowest conductivities. This is due to the fact that silver and gold are physisorbed, whereas platinum and palladium are chemisorbed and thus the interaction with the system is stronger.

Comparing DOS with electronic conductivity, apparently conductivity behaves according to the DOS. In the DOS, it is evident that occupied s states from the metal have the essential effect in terms of electronic conductivity. In graphene-Ag₁, the s states from Ag are at the Fermi energy, increasing electronic conductivity. Meanwhile, in graphene-Au₁, s states are near the Fermi energy (in HOMO region) but there are only a few states in LUMO region, so electron transport is limited. Generally, incrementing the metallic atoms increases the number of s states, but the s states appear in regions that do not favour electronic conductivity (far from the Fermi energy). For this reason, there is no improvement in conductivity when the s states increase in number or when the number of metallic atoms are increased; the interaction between the surface and metal is stronger than the interaction between the metals. Observing all this, it can be deduced that a big Ag cluster could increase the number of states, such that there are s states in the Fermi region to increase conductivity.

For FRA, apparently increasing the number of atoms causes the size of radius to decrease. Systems graphene-Ag _{n} , graphene-Au _{n} and graphene-Pt _{n} appear to dimin-

ish the conductivity. Meanwhile, the graphene-Pd _{n} system cannot be well-described with this approach, in as much as the deformation increases, the conductivity dramatically decreases and the model is no longer appropriate. For CISA, conductivity clearly depends on adsorption energies; the graphene-Pd _{n} is analogous. Applying either approach, the network is distorted, breaking the natural two-dimensionality of the graphene sheet and enhancing the size of the scattering centre. With an increase in the scattering centre's size, the electron mean-free path l notoriously decreases and electrical conductivity ceases to be in the ballistic regimen. In RSA, hybridization gives place to a shift in the effective resonance level up to the Dirac point, which is also a consequence of level repulsion that pushes additional states towards the region with the lowest density of states. Thus, systems that are better described by RSA are those that manifest a substantial increment in the density of states in the Fermi region.

4 Conclusions

The studied structures show that graphene-Ag _{n} and graphene-Au _{n} systems fall within the physisorption range; meanwhile graphene-Pt _{n} and graphene-Pd _{n} are in the chemisorption range. In these cases, bond-lengths indicate that the interaction between two metallic atoms (M-M) is stronger than the interaction between graphene and a metallic atom (M-C).

The DOS and charge transfer analysis shows that in graphene-Ag systems and graphene-Pt systems, the charge is transferred from the metallic atoms to graphene sheets (p -doping). In the case of graphene-Au _{n} and graphene-Pd _{n} systems, the charge flows from the graphene sheets to the metallic cluster (n -doping). The localized nature of the charge changes electronic mobility and scattering is predominant over the increase or decrease of charge

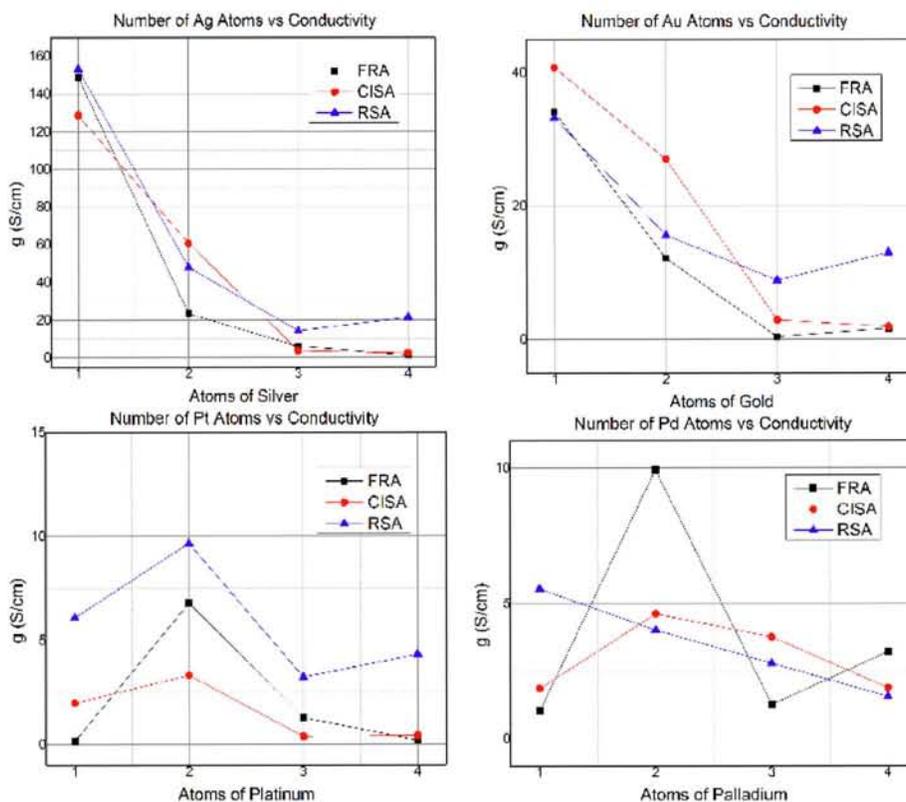


Fig. 8. Conductivity as a function of number of atoms in the cluster.

carriers. The DOS analysis allows us better comprehend the connection between adsorption and conductivity. For p -doping systems, the metallic atom makes a contribution with its s and d valence orbital. For n -doping systems, the explicit contribution is present from the s , p and d valence orbitals of the metallic atom.

The presence of extremely small metallic clusters on the graphene sheets deformed the π - π network of graphene, inducing a loss of electrical conductivity. The trend in conductivity shows that as the adsorption energy of the system increases, the network distorts breaking the natural two-dimensionality of the graphene sheet and enhancing the size of the scattering centre (height). With increasing scattering centre size, the electron mean-free path l notoriously decreases and electrical conductivity leaves the ballistic regimen. The best system for conserving ballistic conductivity is the graphene- Ag_n , which is in the physisorption range for all clusters studied.

Author contribution statement

All authors contributed equally to the paper.

We would like to thank CONACYT for Roxana del Castillo's scholarship and DGTIC UNAM for the Supercomputing facilities and technical assistance.

References

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science **306**, 666 (2006)
2. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y. Song, Y. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J. Ahn, B. Hong, S. Iijima, Nat. Nanotechnol. **5**, 574 (2010)
3. J.S. Wang, Y. Geng, Q. Zheng, J. Kim, Carbon **48**, 1815 (2010)
4. S.L. Hellstrom, H.W. Lee, Z. Bao, ACS Nano **23**, 1423 (2009)
5. H. Chen, Z. Gao, Y. Cui, G. Chen, D. Tang, Biosensors Bioelectronics **44**, 108 (2013)
6. E.L. Ratchiff, P.A. Lee, N.R. Armstrong, J. Mater. Chem. **20**, 2672 (2010)
7. B. Partoens, F.M. Peeters, Phys. Rev. B **74**, 075404 (2006)
8. A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 183 (2007)
9. T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn **75**, 074716 (2006)
10. M.I. Katsnelson, A.K. Geim, Phil. Trans. R. Soc. A **366**, 195 (2008)
11. M.I. Katsnelson, F. Guinea, A.K. Geim, Phys. Rev. B **79**, 195426 (2009)
12. T.O. Wehling, S. Yuan, A.I. Lichtenstein, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, Phys. Rev. Lett. **105**, 056802 (2010)
13. F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Nat. Mater **6**, 652 (2007)
14. M. Caragiu, S. Finberg, J. Phys.: Condens. Matter **17**, R995 (2005)

15. K.M. Mc Creary, K. Pi, A.G. Swartz, H. Wei, W. Bao, C.N. Lu, F. Guinea, M.I. Katsnelson, R.K. Kawakami, *Phys. Rev. B* **81**, 115453 (2010)
16. H.W. Tien, Y. Huang, S. Yang, J. Wang, C.M. Ma, *Carbon* **49**, 1550 (2011)
17. M. Vanin, J.J. Mortensen, A.K. Kelkkanen, J.M. Garcia-Lastra, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **81**, 081408(R) (2010)
18. M. Amft, B. Sahyal, O. Eriksson, N. Skorodumova, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 395001 (2011)
19. I. Cabria, M.J. López, A. Alonso, *Phys. Rev. B* **81**, 035403 (2010)
20. P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009)
21. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1995)
22. M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989)
23. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976)
24. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990)
25. A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990); Erratum, *Phys. Rev. B* **44**, 13175 (1991)
26. K. Okazaki-Maeda, Y. Morikawa, M. Tanaka, S. Kohyama, *Surf. Sci.* **604**, 144 (2010)
27. H. Grönbeck, W. Andreoni, *Chem. Phys.* **262**, 1 (2000)
28. H. Hakkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai, Lai Wang, *J. Phys. Chem. A* **32**, 6168 (2003)
29. R. Thapa, D. Sen, M.K. Mitram, K.K. Chattopadhyay, *Physica B* **406**, 368 (2011)
30. S. Lin, B. Strauss, A. Kant, *J. Chem. Phys.* **51**, 2282 (1969)
31. O. Leenaerts, B. Paertoens, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* **77**, 125416 (2008)
32. P.O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.* **5**, 185 (1970)
33. L. Van Hove, *Phys. Rev. B* **89**, 1189 (1953)
34. F. Guinea, *J. Low Temp. Phys.* **153**, 356 (2008)
35. J.H. Chen, C. Jang, S. Adam, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, M. Ishigami, *Nat. Phys.* **4**, 377 (2008)
36. S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczk, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008)
37. M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Nat. Phys.* **2**, 620 (2006)
38. T. Stauber, N.M.R. Peres, F. Guinea, *Phys. Rev. B* **76**, 205423 (2007)
39. M. Fujita, K. Wajabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn* **65**, 1920 (1996)
40. M.A.H. Vozmediano, M.P. López-Sancho, T. Stauber, F. Guinea, *Phys. Rev. B.* **72**, 155 (2005)
41. M. Hentschel, F. Guinea, *Phys. Rev. B.* **76**, 115407 (2007)
42. M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, *Solid State Commun.* **143**, 3 (2007)
43. P.M. Ostrovsky, I.V. Gornyi, A.D. Mirlin, *Phys. Rev. B* **74**, 235443 (2006)
44. M.I. Katsnelson, *Eur. Phys. J. B* **51**, 157 (2006)
45. M. Auslender, M.I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **76**, 235425 (2007)
46. M.I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **76**, 073411 (2007)
47. R. Pasricha, S. Gupta, A.K. Srivastava, *Small* **20**, 2253 (2009)
48. R.S. Sundaram, M. Steiner, Chiu Hsin-Ying, M. Engel, A.A. Bol, R. Krupke, M. Burghard, K. Kern, P. Avouris, *Nano Lett.* **11**, 3833 (2011)

Referencias

- [1] Bae S., Kim H., Lee Y. Xu X., Park J., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H., Song Y., Kim Y, Kim K. S., Özyilmaz B., Ahn J., Hong B., Iijima S. “*Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes.*” *Nature Nanotechnology* **5**, 574–578 2010.
- [2] Wang J. S., Geng Yan, Zheng Q., Kim J. “*Fabrication of highly conducting and transparent graphene films.*” *Carbon* **48** 6 1815-1823 2010.
- [3] Hellstrom SL. Lee HW, Bao Z. “*Polymer-assisted direct deposition of uniform carbon nanotube bundle networks for high performance transparent electrodes.*” *ACS NANO* **3** (6) 1423-1430 2009.
- [4] Chen H., Gao Z., Cui Y., Chen G., Tang D. “*Nanogold-enhanced graphene nanosheets as multienzyme assembly for sensitive detection of low-abundance proteins.*” *Biosensors and Bioelectronics* **44**, 108 2013.
- [5] E.L. Ratcliff, P.A. Lee. “*Work function control of hole-selective polymer/ITO anode contacts: an electromechanical doping study.*” *J. Mater. Chem.* **2**, 2672-2679 (2010).
- [6] R.M Del Castillo, L.E. Sansores. “*Study of the electronic structure of Ag, Au, Pt and Pd clusters adsorption on graphene and their effect on conductivity*” *Eur. Phys. J.B.* **88**:248 (2015).
- [7] Curl R. F. “*Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture*”. *Rev. Modern Phys.* 69, 3 691-702 (1997); Kroto H. “*Symmetry, space, stars and C₆₀*”. *Rev. Modern Phys.* 69, 3 703-722 (1997); Smalley R. E. “*Discovering the fullerenes*”. *Rev. Modern Phys.* 69, 3 723-730 (1997).
- [8] Iijima S. “*Helical microtubules of graphitic carbon*”. *Nature* 354, 56-58 (1991).
- [9] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V. , and Firsov A. A. “*Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*”, *Nature London* 438, 10 (2005)
- [10] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.

-
- V., Firsov A. A. “*Electrical Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.*” Science **306**, 5696-666-669 (2004).
- [11] M. Terrones et al., “*Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications*”, Nano Today, Vol. 5,p 351-372 (2010).
- [12] Wallace P. R. “*The Band Theory of Graphite*” Phy. Rev. 71, 9 622-634 (1947)
- [13] Fradkin E. “*Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory*”, Phys. Rev. B 33, 3263 (1986).
- [14] Rüss G., Vogt F. “*Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd.*” Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften 194, Volume 78, Issue 3-4, pp 222-242 <http://link.springer.com/article/10.1007%2F978-3-540-11415-27>
- [15] L. Landau, E. Lifshits, and L. Pitaevskii, “*Statistical physics*”. Butterworth-Heinemann v.2. (1980).
- [16] N. Mermin, “*Crystalline order in two dimensions*”, Physical Review, vol. 176, no. 1, p. 250 (1968).
- [17] J. Evans, P. Thiel, and M. Bartelt, “*Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds*”, Surface Science Reports, vol. 61, no. 1-2, pp. 1–128 (2006).
- [18] E.A Kim, A.H. Castro Neto.“*Graphene as an electronic membrane*”. EPL 84 57007 (2008).
- [19] P. R. Wallace, “*The Band Theory of Graphite*”, Phys. Rev 71,622 (1947)
- [20] <http://humanexperiencedesign.com/en/Graphene-Energy-Band#>
- [21] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, “*Room-temperature quantum Hall effect in graphene*”, Science, vol. 315, no. 5817, p. 1379 (2007).
- [22] Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S. “*Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*”, Nature Mater **6**, 652 2007.
- [23] Li Song, Lijie Ci, Wei Gao, Pulickel M. Ajayan; “*Transfer Printing of Graphene Using Gold Film*”, ACS Nano, Article ASAP (2009).
- [24] Isabella Gierz, Christian Riedl, Ulrich Starke, Christian R. Ast, Klaus Kern, “*Atomic Hole Doping of Graphene*”, NanoLetters ACS Publications (2008).
- [25] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, “*Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene*”, Physical Review B, vol. 80, no. 4, p. 45401 (2009).
- [26] B. Trauzettel, D. V. Bulaev, D. Loss, and G. Burkard, “*Spin qubits in graphene quantum dots*”. Nature Phys., vol. 3, p. 192196 (2007).
-

- [27] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “*Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*”, Physical Review B, vol. 54, no. 24, pp. 17 954–17 961 (1996); L. Brey and H. Fertig, “*Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation*”, Physical Review B, vol. 73, no. 23, p. 235411 (2006).
- [28] K. A. Ritter and J. W. Lyding, “*The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons*”, Nature materials, vol. 8, no. 3, pp. 235–42 (2009).
- [29] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, “*Chemically Derived, Ultra- smooth Graphene Nanoribbon Semiconductors*”, Science, vol. 319, no. 5867, pp. 1229–1232 (2008).
- [30] K. Subrahmanyam, A. Ghosh, A. Gomathi, A. Govindaraj, and C. Rao, “*Co- valent and Non- covalent Functionalization and Solubilization of Graphene*”, Nanoscience and Nanotechnology Letters, vol. 1, no. 1, pp. 28–31 (2009).
- [31] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, and G. Seifert, “*Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen*”, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 102, no. 30, pp. 10 439–44 (2005); C. Ataca, E. Akturk, S. Ciraci, and H. Ustunel, “*High-capacity hydrogen storage by metallized graphene*”, Applied Physics Letters, vol. 93, no. 4, p. 043123 (2008).
- [32] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, and G. Ceder, “*Lithium Diffusion in Graphitic Carbon*”, The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 1, no. 8, pp. 1176–1180 (2010).
- [33] M. Rubes, P. Nachtigall, J. Vondrasek, and O. Bludsky, “*Structure and Stability of the Water- Graphite Complexes*”, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, no. 19, pp. 8412–8419 (2009).
- [34] H. Datta ...
- [35] R. Landauer, “*Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction*”. IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957); R. Landauer, Philos, “*Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices*”. Mag **21**, 863 (1970).
- [36] R.Landauer, “*Electrical Transport and Optical Properties in Inhomogeneous Media*”, edited by J.C. Garland y D.B. Tanner. AIP, New York, p.2 (1978).
- [37] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas, “*Generalized many-channel conductance formula with application to small rings*. Phys. Rev. B **31**, Vol.10, pp.6207-6512 (1985).
- [38] J.B. Pendry, “*The evolution of waves in disordered media*”, J. Phys. C **15**, 3493 (1982).
- [39] E. Fradkin, “*Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. Spectrum and transport properties in mean-field theory*” Phys. Rev. B. **33** (5) pp. 3263-3268 (1986); E.V. Gorbar, V.P. Gusynin, V.A. Miransky, I.A. Shovkovy, “*Magnetic fiel driven metal-insulation phase transition in planat systems*”, Phys. Rev. B **66**, 045108 (2002); X. Yang, C. Nayak, “*Electrical and thermal transport by nodal quasiparticles in the d-density-wave state*” Phys. Rev. B. **65**, 064523 (2002).
- [40] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, “*Experimental observation of the quantum Hall*

-
- effect and Berry's phase in graphene*". Nature 438, pp. 201-204 (2005).
- [41] M.I. Katsnelson, "Zitterbewegung, chirality and minimal conductivity in graphene". Eur. Phys. J. B. 51, pp. 157-160 (2006).
- [42] K. Ziegler, "Robust Transport Properties in Graphene". Phys. Rev. Lett. 97, 266802 (2006); K. Nomura, A.H. MacDonald. "Quantum Transport of Massless Dirac Fermions", Phys. Rev. Lett. 98, 076602, (2007).
- [43] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, "Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics". Solid State Communications 143, 3-13 (2007).
- [44] F. Miao, S. Wijeratne, U. Coskun, Y. Zhang, C.N. Lau, "Phase Coherent Transport of Charges in Graphene Quantum Billiard". Science **317** 1530 (2007); <http://physicsworld.com/cws/article/news/2007/sep/14/experiment-finds-graphenes-missing-pi>
- [45] T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern; "Electronic properties of two-dimensional systems.", Rev. Mod. Phys. 54, 437-672 (1982)
- [46] Wunsch B., Stauber T., Sols F., Guinea F., "Dynamical polarization of graphene at finite doping", New J. Phys. **8** 319 (2006).
- [47] C.A. Bonato, J. Fernando Perez y Abel Klein, "The Mermin-Wagner Phenomenon and Cluster Properties of One- and Two-Dimensional Systems. Journal of Statistical Physics **29** 2 159-175 (1982).
- [48] M. I. Katsnelson, A.K. Geim; "Electron scattering on microscopic corrugations in graphene" Phil. Trans. R. Soc. A 366,195-204 (2008)
- [49] Nelson D.R., Piran T., Weinberg S. (Editor), "Statistical Mechanics of Membrane and Surfaces", World Scientific, Singapore (2004); D.R. Nelson, L. Peliti, "Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order" Journal de Physique, 1987, 48 (7), pp. 1085-1092; P. Le Doussal, L. Radzihovsky, Phys. Rev. Lett. 69 (8), pp. 1209-1212 (1992).
- [50] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets". Nature 446, pp. 60-63 (2007).
- [51] McCann, E., Kechedzhi, K., Fal'ko, V. I., Suzuura, H., Ando, T., Altshuler, B. L. Weak-localization magnetoresistance and valley symmetry in graphene. Phys. Rev. Lett. 97, 146805 (2006).
- [52] N.H. Shon, T. Ando. "Quantum transport in two-dimensional graphite system", J. Phys. Soc. Jpn **57** 2421-2429 (1998).
- [53] J.M. Ziman. "Electrons and phonons- The theory of transport phenomena in solids". Oxford, UK: Oxford University Press (2001).
- [54] M. Auslander, M.I. Katsnelson. "Generalized kinetic equation for charge carriers in graphene" (<http://arxiv.org/abs/0707.2804>) (2007).
-

-
- [55] V.B. Berestetskii, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii. “*Relativistic quantum theory*”. Oxford, UK. Pergamon (1971).
- [56] V.V. Cheianov, V.I. Fal’ko. “*Selective transmission of Dirac electrons and ballistic magnetoresistance of n-p junctions in graphene*”. Phys. Rev. B **74**, 041403 (2006); Katsnelson M.I., “*Nonlinear screening of charge impurities in graphene*”. Phys. Rev. B **74**, 201401 (2006).
- [57] V.V. Cheianov, V.I. Fal’ko. “*Friedel oscillations, impurity scattering, and temperature dependence of resistivity in graphene* Phys. Rev. Lett. **97**, 226801 (2006).
- [58] A.K. Geim, K.S. Novoselov. “*The rise of graphene.*” Nature Materials **6**, 183 2007.
- [59] M. Born, E. Wolf. “*Principles of optics.*” Oxford, UK: Pergamon (1986).
- [60] D.R. Nelson, T.S. Piran, A. Weinberg. “*Statistical mechanics of membranes and surfaces.*” Singapore: World Scientific (2004).
- [61] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, D. Jiang, A.K. Geim, “*Strong suppression of weak localization in graphene*”. Phys. Rev. Lett **97** 016801 (2006).
- [62] A.K. Geim, S.J. Bending, I.V. Grigorieva, M.G. Blamire, “*Ballistic two-dimensional electrons in a random magnetic field*”. Phys. Rev. B **49**, 5749 (1994).
- [63] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, “*Two-dimensional atomic crystals*”. Proc. Natl Acad. Sci USA **102**, 10 451-10,453 (2005).
- [64] N. Abedpour, Neek-Amal, R. Asgari, F. Shahbazi, N. Nafari, M.R.R. Tabar, “*Roughness of undoped graphene and its short-range induced gauge field*”. Phys. Rev. B. **76**, 195407 (2007); Fasolino A. L., Katsnelson M.I., “*Intrinsic ripples in graphene*”. Nat. Mater. **6**, 858-861 2007).
- [65] Wehling T.O., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I., “*Adsorbates on graphene: Impurity states and electron scattering*”. Chemical Physics Letter. **476** 125-134 (2009).
- [66] Balatsky A.V, Vekhter I., Zhun J.-X., “*Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors*”. Rev. Mod. Phys. **78** 373 (2006); Skrypnik Y.V., Loktev V.M. “*Impurity effects in a two-dimensional system with the Dirac spectrum*”. Phys. Rev. B **73** 241402(R) (2006). Wehling T.O., Balatsky A.V., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I., Scharnberg K. Wiedendanger R. “*Local electronic signatures of impurity states in graphene*”. Phys. Rev. B **75** 125425 (2007).
- [67] Semenov G.W., “*Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly*”. Phys. Rev. Lett **53** 2449 (1984).
- [68] Lieb E.H., “*Two theorems on the Hubbard model*”. Phys. Rev. Lett. **62** 1201 (1989).
- [69] Mizes H.A., Foster J.S., “*Long-Range Electronic Perturbations Caused by Defects Using Scanning Tunneling Microscopy*”. Science **244** 559 (1989); Kelly. K.F., Sarkar. D., Hale G.D., Oldenburg S.J., Halas N.J., “*Main content area Threefold electron scattering on graphite observed with C60 -adsorbed STM tips*”. Science **273** 1371 (1996); Kelly. K.F., Sarkar. D., Hale G.D., Oldenburg S.J., Halas N.J., “*Nanoscale imaging of chemical interactions: Fluorine on graphite*”
-

-
- PNAS 97 10318 (2000): Matsui T. Kambara Y., Niimi Y., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H., “*STS Observations of Landau Levels at Graphite Surfaces*”. Phys. Rev. Lett. 94 226403 (2005).
- [70] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. van den Brink and P.J.Kelly, “*Doping Graphene with Metal Contacts*”. Phys. Rev. Lett. **101**, 026803 (2008).
- [71] Ostrovsky P.M., Gornyi I.V. and Mirlin A. D. “*Electron transport in disordered graphene.*” Phys. Rev. B **74**, 235443 2006.
- [72] Guinea F. “*Models of Electron Transport in Single Layer Graphene.*” J. Low Temp. Phys. **153**, 356-373 2008.
- [73] Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Geim A. K. “*Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene.*” Nature Physics. **2**, 620-625 2006.
- [74] Katsnelson M.I., Guinea F., and Geim A. K. “*Scattering of electrons in graphene by clusters of impurities.*” Phys. Rev. B **79**, 195426 2009.
- [75] M.S. Dresselhaus y G. Dresselhaus. “*Intercalation compounds of graphite*”. Adv. Phys. **30**, 139 (1981).
- [76] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katnelson, K.S. Novoselov, T.J. Both, y S. Roth, “*The structure of suspended graphene sheets*”. Nature (London) **446**, 60 (2007).
- [77] A.C. Hewson, “*The Kondo Problem to Heavy Fermions*”, Cambridge University Press, 1993.
- [78] Wehling T. O., Yuan S., Lichtenstein A. I., Geim A. K., and Katsnelson M. I. “*Resonant Scattering by Realistic Impurities in Graphene.*” Phys. Rev. Lett. **105**, 056802 2010.
- [79] J.P. Robinson et al. Phys. Rev. Lett. **101**, 196803 (2008); G.D. Mahan “*Many-Particle Physics*”. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 3er ed., (2000); N.H.Shon and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2421 (1998).
- [80] Stauber T., Peres N. M. R., Guinea F. “*Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states.*” Phys. Rev. **B 76**, 205423 2007.
- [81] T.O Wehling, K.S Novoselov, S.V Morozov, E.E Vdovin, M.I Katsnelson, A.K. Geim, A.I. Lichtenstein. “*Molecular doping of graphene*”. Nano Lett., 2008, 8 (1), pp 173–177 (2007).
- [82] S.K Adhikari., “*Quantum scattering in two dimensions*”. Am. J. Phys. **54**, 362-367 (1986).
- [83] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, “*Quantum Mechanics*”, Oxford, UK. Pergamon (1977).
- [84] K.Nomura, A.H. MacDonald. “*Quantum Hall ferromagnetism in graphene*”. Phys. Rev. Lett. **96**, 256602 (2006).
- [85] A.V.Shytov, M.I. Katsnelson, L.S. Levitov. “*Vacuum polarization and screening of supercritical impurities in graphene.*” (2007).
-

-
- [86] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., et al. “*QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.*” *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 2009.
- [87] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. “*Generalized Gradient Approximation Made Simple.*” *Phys Rev Lett* **77**, 3865 1995.
- [88] Methfessel M. y Paxton A. T. “*High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals.*” *Phys. Rev. B* **40** 3616 1989.
- [89] Los pseudopotenciales para C, Ag, Au, Pd and Pt fueron descargados del sitio web de Pwscf PseudoPotential Download Page <http://www.quantum-espresso.org>(Files: C.pbe-van_ak.UP, Ag.pbe-d-rrkjus.UPF, Au.pbe-nd-rrkjus.UPF, Pt.pbe-nd-rrkjus.UPF and Pd.pbe-nd-rrkjus-psl.0.2.2.UPF).
- [90] Vanderbilt D. “*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.*” *Phys. Rev. B* **41**, 7892 1990.
- [91] Rappe A.M., Rabe K.M., Kaxiras E. and Joannopoulos J.D. “*Optimized pseudopotentials.*” *Phys. Rev. B.* **41** 1227 1990; erratum *Phys. Rev. B.* **44**, 13175 1991.
- [92] Shuang Zhao et al, “*Is the uniform electron gas limit important for small Ag clusters? Assessment of different density functional for Ag_n*” *Eur. Phys. J. D* **10**,105
- [93] Masatake Haruta, “*When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles*” *The Chemical Record*, Vol. 3, 75-87 (2003) *The Japan Chemical Journal Forum and Wiley Periodicals, Inc.*
- [94] Grönbeck H., Andreoni Wanda. “*Gold and platinum microclusters and their anions: comparison of structural and electronic properties.*” *Chem. Phys.*, 262 2000.
- [95] Amft M., Sahyal B., Eriksson O., Skorodumova N. “*Adsorption of Cu, Ag, and Au atoms on graphene including van der Waals interaction.*” *J. Phys.: Condens Matter* **23** 395001 2011.
- [96] Okazaki-Maeda K., Morikawa Y., Tanaka M., Kohyama S. “*Structures on Pt clusters on graphene by first-principles calculations.*” *Surface Science* **604** 144-154 2010.
- [97] Cabria I., López M. J., Alonso A. “*Theoretical study of the transition from planar to three-dimensional structures of palladium clusters supported on graphene.*” *Physical Review B*, **81**, 035403 2010.
- [98] Hakkinen H., Yoon B., Landman U., Li XZhai., H., Wang Lai. “*On the Electronic and Atomic Structures of Small Au_N (N=4-14) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study.*” *J. Phys. Chem. A*, **32** 6168-6175 2003.
- [99] Thapa R., Sen D., Mitram M.K., Chattopadhyay K.K. “*Palladium atoms and its dimers adsorbed on graphene: First-principles study.*” *Physica B: Condensed Matter* **406**, 3 368-373 2011.
- [100] Lin S., Strauss B., Kant A. “*Dissociation Energy of Pd₂.*” *J. Chem. Phys.* **51**, 2282 1969.

-
- [101] Leenaerts O. Paertoens B. Peeters F. M. “*Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study.*” Phys. Rev. B **77**, 125416 2008.
- [102] Löwdin P.O. “*On the Nonorthogonality Problem.*” Advances in Quantum Chemistry **5**, 185-199 1970.
- [103] Van Hove L. “*The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal.*” Phys. Rev. **89**, 1189 1953.
- [104] Caragiu M. and Finberg S. “*Alkali metal adsorption on graphite: a review.*” J. Phys.: Condens. Matter **17**, R995 2005.
- [105] Chen J. H., Jang C., Adam S., Fuhrer M. S., Williams E. D., Ishigami M. “*Charged-impurity scattering in graphene.* Nat. Phys. **4**, 377 2008.
- [106] Mc Creary K.M., Pi K., Swartz A. G., Wei Han, Bao W., Lu C. N., Guinea F., Katsnelson M. I., Kawakami R. K. “*Effect of cluster formation on graphene mobility.*” Phys. Rev. B **81**, 115453 2010.
- [107] Vozmediano M.A. H., López-Sancho M.P., Stauber T., Guinea F. “*Local defects and ferromagnetism in graphene layers.*” Phys. Rev. B. **72**, 155121 2005.
- [108] Fujita M., Wajabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. “*Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge.*” J. Phys. Soc. Jpn. **65**, pp 1920-1923 1996.
- [109] Hentschel M., Guinea F. “*Orthogonality catastrophe and Kondo effect in graphene.*” Phys. Rev. B. **76**, 115407.
- [110] Katsnelson M. I., Novoselov K. S. “*Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics.*” Solid State Communications **143** 3-13 2007.
- [111] Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczk J.A. and Geim A. K. “*Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer.*” Phys. Rev. Lett. **100** 016602 2008.
- [112] Katsnelson M. I. “*Scattering of charge carriers by point defects in bilayer graphene.*” Phys. Rev. B. **76**, 073411 2007.
- [113] Pasricha R., Gupta S., Srivastava A. K. “*A Facile and Novel Synthesis of Ag-Graphene-Based Nanocomposites.*” Small, **20** 2253-2259 2009.
- [114] Sundaram R. S., Steiner M., Hsin-Ying Chiu, Engel M., Bol A. A., Krupke R., Burghard M., Kern K., Avouris P. “*The Graphene-Gold Interface and Its Implications for Nanoelectronics.*” Nano Lett. **11**, 3833-3837 2011,
- [115] Partoens B. and Peeters F.M. “*From graphene to graphite: Electronic structure around the K point.*” Phys. Rev. B **74**, 075404 2006.
- [116] X. Dang , J.D. Burton , A. Kalitsov, J.P. Velez, E. Y. Tsymbal, “*Complex band structure of topologically protected edge states*”. Phys. Rev. B **90**, 155307 (2014).
-

- [117] A. Smogunov, A. Dal Corso, E. Tosatti. “*Ballistic conductance of magnetic Co and Ni nanowires with ultrasoft pseudopotentials*” *Phy. Rev. B.* **70**, 045417 (2004).
- [118] D. Marcuse, “*Mode Conversion Caused by SURface Imperfections of a Dielectric Slab Waveguide*”, *Bell Syst. Tech. J.*, 1969
- [119] Ed. Yoke Khin Yap; “*B-C-N Nanotubes and Related Nanostructure*” *Lectures Notes in Nanoscale Science and Technology*, Vol. 6, Springer, USA, 2009
- [120] A.K. Geim y K. S. Novoselov; “*The rise of graphene*” *Nature Materials*, Vol. 6 173-191 (2007)
- [121] B. Hoeneisen and C.A. Mead; “*Fundamental limitations in microelectronics—I. MOS technology*” *Solid-State Electronics*, **15**,189-891 (1972)
- [122] G. Bastard y J.A. Brum; “*Electronic States in Semiconductor Heterostructures*” *IEEE Journal Of Quantum Electronics*, Vol, QE-22 No. 9, Septiembre 1986
- [123] M. Heiblum; “*High Speed Electronics*” Berlin, Springer-Verlag (1986)
- [124] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen y Steven G. Louie; “*Energy gaps in Graphene Nanoribbons*” *Physical Review Letters* 97,2006
- [125] Mc Creary K.M., Pi K., Swartz A. G., Wei Han, Bao W., Lu C. N., Guinea F., Katsnelson M. L., Kawakami R. K. “*Effect of cluster formation on graphene mobility.*” *Phys. Rev. B* 81, 115453 2010.
- [126] Tien H.W., Huang Y., Yang S., Wang J., Ma C. M. “*The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films.*” *Carbon* **49**, 1550-1560 2011.
- [127] Vanin M., Mortensen J. J., Kelkkanen A. K., Garcia-Lastra J. M., Thygesen K. S., and Jacobsen K. W. ”*Graphene on metals: A van der Waals density functional study.*” *Physical Review B*, 81 081408(R) 2010.