



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio del grafeno para su implementación en espintrónica

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Alejandro Silvestre Novoa Gastaldi

TUTORA

Edna Magdalena Hernández González

Ciudad Universitaria, CD. MX., 2018





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.

1. Datos del alumno

Novoa  
Gastaldi  
Alejandro Silvestre  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
414002081

2. Datos de la tutora

Dra.  
Edna Magdalena  
Hernández  
González

3. Datos del sinodal 1

Dra.  
María Herlinda  
Montiel  
Sánchez

4. Datos del sinodal 2

Dra.  
Laura Natalia  
Serkovic  
Loli

5. Datos del sinodal 3

Dr.  
José Eduardo  
Barrios  
Vargas

6. Datos del sinodal 4

Dr.  
Thomas Werner  
Stegmann

7. Datos del trabajo escrito

Estudio del grafeno para su implementación en espintrónica  
100 p.  
2018

*Sólo era un niño con un sueño, creciendo y  
creando castillos de hojas en mis pensamientos,  
inspirado por aquellos que anhelo y recuerdo.*

A mis padres, que me acompañaron en añorables  
momentos de mi vida.



## Agradecimientos

Agradezco a mis padres, Silvia y Jorge, mis hermanos, Jorge Felipe y Alonso Camilo, y a mi tía, Ivonne, por brindarme su apoyo incondicional durante tantos años, y por conformar un hogar al que siempre puedo regresar.

Agradezco a la Dra. Edna Magdalena Hernández González por su amistad, orientación y apoyo a lo largo de la elaboración del presente trabajo.

Agradezco al Dr. Juan Carlos Rojas Sánchez y su grupo de trabajo del *Institute Jean Lamour, Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique*, cuya colaboración hizo posible este trabajo.

Agradezco a la Dra. Laura Natalia Serkovic Loli, del Instituto de Física, UNAM, por que nos dispuso del grafeno, material esencial en el estudio experimental expuesto en el presente trabajo.

Agradezco al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica LUCE\_ICAT\_UNAM, a la Técnico Dra. Selene Rubí Islas Sánchez, al coordinador del LUCE el Dr. José Ocotlan Flores Flores, al Dr. José Manuel Saniger Blesa y al Dr. Roberto Sato por su disposición en la caracterización de las muestras mediante la técnica de espectroscopia Raman.

El presente trabajo fue apoyado por los proyectos DGAPA PAPIIT TA101717, y DGAPA PAPIME PE105617.



# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Abreviaturas y símbolos</b>   | <b>v</b>  |
| <b>Resumen</b>   | <b>1</b>  |
| <b>Introducción General</b>  | <b>4</b>  |
| <b>1. 1. Fenomenología del Espín</b>   | <b>5</b>  |
| 1.1. El espín . . . . .  | 5         |
| 1.2. Acoplamiento espín-órbita . . . . .   | 5         |
| 1.2.1. Acoplamiento espín-órbita de Rashba . . . . .                               | 6         |
| 1.3. Corriente de espín . . . . .  | 7         |
| 1.4. Dinámica de la magnetización . . . . .  | 8         |
| 1.4.1. Formalismo Landau-Lifshitz-Gilbert . . . . .                                | 8         |
| 1.4.2. Bombeo de espín . . . . .   | 9         |
| 1.5. Efecto Hall de espín . . . . .  | 13        |
| 1.5.1. Efecto Hall . . . . .   | 13        |
| 1.5.2. Fundamentos del efecto Hall de espín . . . . .                              | 13        |
| 1.6. Espintrónica en la actualidad . . . . .                                       | 15        |
| <b>2. 2. Acoplamiento Espín-Órbita en Grafeno</b>                                  | <b>17</b> |
| 2.1. Modelo de amarre fuerte . . . . .   | 17        |
| 2.1.1. Enfoque orbital . . . . .   | 17        |
| 2.1.2. Hamiltoniano de amarre fuerte . . . . .                                     | 18        |
| 2.2. Estructura electrónica del Grafeno . . . . .                                  | 19        |
| 2.2.1. Grafeno . . . . .   | 20        |
| 2.3. Deformaciones elásticas . . . . .   | 27        |
| 2.3.1. Deformaciones en Grafeno . . . . .  | 29        |
| 2.4. Acoplamiento espín-órbita de Rashba en Grafeno . . . . .                      | 39        |
| 2.4.1. Grafeno periódico deformado con RSOC . . . . .                              | 41        |
| 2.4.2. Nanocintas de Grafeno deformadas con RSOC . . . . .                         | 44        |
| 2.5. Conclusiones . . . . .  | 46        |
| <b>3. 3. Efecto del Espín en Transporte en Sistemas Mesoscópicos</b>               | <b>49</b> |
| 3.1. Formalismo de funciones de Green . . . . .                                    | 49        |
| 3.1.1. Transporte en sistemas mesoscópicos . . . . .                               | 49        |
| 3.1.2. Formalismo de Landauer . . . . .  | 51        |
| 3.1.3. Matriz de dispersión . . . . .  | 53        |
| 3.1.4. Función de Green . . . . .  | 54        |
| 3.1.5. Modelo de amarre fuerte con funciones de Green . . . . .                    | 56        |
| 3.2. Efectos del espín en el transporte en Grafeno de escala mesoscópica . . . . . | 58        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 3.2.1.    | Estructura de la muestra . . . . .                    | 58        |
| 3.2.2.    | Transporte en Grafeno de escala mesoscópica . . . . . | 60        |
| 3.2.3.    | Efectos de un campo magnético externo . . . . .       | 62        |
| 3.2.4.    | Efectos de deformaciones . . . . .                    | 64        |
| 3.2.5.    | Transporte dependiente del espín . . . . .            | 66        |
| 3.3.      | Conclusiones . . . . .                                | 67        |
| <b>4.</b> | <b>4. Desarrollo de Dispositivos Espintrónicos</b>    | <b>69</b> |
| 4.1.      | Bicapa depositada por pulverización . . . . .         | 69        |
| 4.2.      | Síntesis y transferencia de Grafeno . . . . .         | 70        |
| 4.3.      | Caracterización . . . . .                             | 71        |
| 4.3.1.    | Espectroscopia Raman . . . . .                        | 71        |
| 4.3.2.    | Resistencia . . . . .                                 | 76        |
| 4.3.3.    | Resonancia ferromagnética . . . . .                   | 78        |
| 4.4.      | El disulfuro de molibdeno . . . . .                   | 85        |
| 4.4.1.    | Espectroscopia Raman y perfilometría . . . . .        | 86        |
| 4.5.      | Conclusiones . . . . .                                | 90        |
| <b>5.</b> | <b>Conclusiones</b>                                   | <b>91</b> |
|           | <b>Bibliografía</b>                                   | <b>91</b> |

# Abreviaturas y símbolos

|                     |   |
|---------------------|---|
| SOC                 | acoplamiento espín-órbita   |
| RSOC                | acoplamiento espín-órbita de Rashba   |
| LLG                 | formalismo Landau-Lifshitz-Gilbert  |
| STT                 | torque de transferencia de espín  |
| ST-LLG              | formalismo de transferencia de espín de Landau-Lifshitz-Gilbert                   |
| FM                  | ferromagnético  |
| NM                  | no magnético  |
| SHE                 | efecto espín Hall   |
| ISHE                | efecto espín Hall inverso   |
| AHE                 | efecto Hall anómalo   |
| LCAO                | combinación lineal de orbitales atómicos  |
| DFT                 | teoría del funcional de la densidad   |
| aGNR                | nanocinta de grafeno con geometría de borde tipo silla                            |
| zGNR                | nanocinta de grafeno con geometría de borde tipo zigzag                           |
| DOS                 | densidad de estados   |
| LDOS                | densidad local de estados   |
| S-aGNR              | nanocinta de grafeno con electrodo superficial con geometría de borde tipo silla  |
| S-zGNR              | nanocinta de grafeno con electrodo superficial con geometría de borde tipo zigzag |
| FWHM                | anchura a la intensidad media   |
| AMR                 | magnetoresistencia anisotrópica   |
| FMR                 | resonancia ferromagnética   |
| ST-FMR              | transferencia de espín por resonancia ferromagnética                              |
| MOD-ST-FMR          | método modular de transferencia de espín por resonancia ferromagnética            |
| §                   | §   |
| $i$                 | unidad imaginaria   |
| $c$                 | velocidad de la luz   |
| $\hat{S}$           | operador de momento angular total de espín  |
| $\sigma_p$          | matrices de Pauli   |
| $\sigma$            | vector de Pauli   |
| $\mathbf{m}_s^f$    | momento magnético intrínseco  |
| $\mu_B$             | magnetón de Bohr  |
| $\hat{H}^{SO}$      | hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita   |
| $\hat{H}^R$         | hamiltoniano de interacción espín-órbita de Rashba                                |
| $\lambda^R$         | parametro de Rashba   |
| $s$                 | densidad local de espín   |
| $\mathbf{j}_s^\tau$ | densidad de corriente traslacional de espín                                       |

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| $\mathbf{j}_s^\omega$         | densidad de corriente rotacional de espín  |
| $\mathbf{S}_{ei}$             | vector del estado de espín de un electrón $e_i$  |
| $N_{e\uparrow}$               | numero de electrones con estado de espín $up$  |
| $\mathbf{v}_{e\uparrow}$      | velocidad de los electrones con estado de espín $up$                                     |
| $A_T$                         | área de una sección transversal  |
| $\omega_{e\uparrow}$          | velocidad angular de un electrón con espín $up$  |
| $\mathbf{M}$                  | magnetización  |
| $\hat{\mathbf{m}}$            | dirección unitaria de la magnetización   |
| $\mathbf{B}_{eff}$            | campo magnético externo efectivo   |
| $\mathbf{B}_{eff}^{int}$      | campo magnético interno efectivo   |
| $\mathbf{B}_I$                | campo magnético intrínseco e interno de un sistema                                       |
| $\gamma$                      | parametro giromagnético  |
| $\alpha_G$                    | parametro de amortiguamiento de Gilbert  |
| $\boldsymbol{\tau}_S$         | torque de Slonczewski  |
| $\alpha_S$                    | parametro Slonczewski  |
| $\boldsymbol{\mu}_s$          | vector de acumulación de espín   |
| $\lambda_{sd}$                | longitud de difusión de espín  |
| $\mathbf{I}_s^{pump}$         | corriente de bombeo de espín   |
| $\mathbf{I}_s^{back}$         | corriente de bombeo de retroceso de espín  |
| $g_{NM}^{\uparrow\downarrow}$ | parte real y adimensional de la conductancia del material NM asociada al bombeo de espín |
| $g_{FM}^{\uparrow\downarrow}$ | parte real y adimensional de la conductanci del material FM asociada al bombeo de espín  |
| $\mathbf{j}_s^{SHE}$          | densidad de corriente de espín generada por SHE  |
| $\mathbf{j}_c^{ISHE}$         | densidad de corriente eléctrica generada por ISHE  |
| $\theta_{SHE}$                | ángulo espín Hall  |
| $a$                           | distancia entre átomos en grafeno  |
| $\varepsilon_\pi$             | energía de sitio en orbitales $p_z$  |
| $V_{pp\pi} = t_\pi$           | parámetro de transición entre orbitales $p_z$  |
| $\boldsymbol{\delta}_i^0$     | vector distancia $i$ de la red de grafeno sin deformar                                   |
| $\mathbf{K}_\pm$              | puntos de Dirac  |
| $\eta = \pm 1$                | parametro asociado a las subredes de $\mathbf{K}_\pm$                                    |
| $v_F$                         | velocidad de Fermi   |
| $N$                           | número de dímeros de una nanocinta de grafeno  |
| $\zeta_{a/z}$                 | longitud de periodicidad de nanocintas   |
| $k_{\parallel}$               | momento paralelo al borde de la nanocinta  |
| $k_{\perp}$                   | momento perpendicular al borde de la nanocinta   |
| $\nu$                         | coeficiente de Poisson   |
| $E^Y$                         | módulo de Young  |
| $\mathbf{w}$                  | vector de desplazamiento bidimensional   |
| $\mathbf{u}$                  | tensor de esfuerzos bidimensional  |
| $u_0$                         | coeficiente de deformación en el plano   |
| $\theta$                      | ángulo asociado a la deformación en el plano   |
| $\mathbf{W}$                  | vector de desplazamiento tridimensional  |
| $\mathbf{U}$                  | tensor de esfuerzos tridimensional   |
| $A_0$                         | amplitud de deformación gaussiana  |
| $\zeta_x^2$                   | varianza de deformación gaussiana en $x$ ,   |
| $\zeta^2$                     | varianza de deformación gaussiana cuando $\zeta_x^2 = \zeta_y^2$ ,                       |
| $\varphi$                     | ángulo polar asociado a la deformación gaussiana   |
| $A_x$                         | parámetro de dispersión del la componente $p_x$ del momento                              |
| $E_F$                         | energía de Fermi de un sistema   |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| $\Delta\mathbf{K}$                | desplazamiento del punto de Dirac debido a una deformación                  |
| $V_{s p \sigma}^0$                | parámetro de transición entre un orbital $s$ y un $p$ de un enlace $\sigma$ |
| $\tau_\sigma$                     | parámetro que tasa el incremento de $\lambda_R$ respecto a una deformación  |
| $\lambda_R^0$                     | parámetro de Rashba sin deformación   |
| $\eta_R = \pm 1$                  | parametro asociado al RSOC  |
| $\Delta E^{\mathbf{K}_D}_R$       | desdoblamiento asociado al RSOC en el punto de Dirac desplazado             |
| $\varepsilon_{ij}^{\eta_R}$       | interacciones entre átomos con RSOC   |
| $\varepsilon_{ij}^{\eta_R}_{a/z}$ | interacciones entre celdas-columna con RSOC                                 |
| $I$                               | corriente   |
| $\Theta$                          | temperatura   |
| $M$                               | numero de modos transversales   |
| $f$                               | función de distribución de Fermi  |
| $V$                               | voltaje   |
| $T$                               | función de transmisión  |
| $g$                               | conductancia  |
| $Q$                               | matriz de dispersión  |
| $G$                               | función de Green  |
| $G^-$                             | función de Green retardada  |
| $G^+$                             | función de Green avanzada   |
| $A_G$                             | función espectral   |
| $\rho$                            | densidad de estados   |
| $\varrho$                         | densidad local de estados   |
| $V$                               | volumen del sistema   |
| $\Gamma$                          | función de ensanchamiento   |
| $\Sigma$                          | autoenergía asociada a un reservorio  |
| $N_{\parallel a}$                 | número de dímeros de la cadena tipo silla                                   |
| $N_{\parallel z}$                 | número de átomos de una cadena zigzag de la nanocinta                       |
| $I_{pk}$                          | intensidad Raman del pico $pk$  |
| $\tilde{\nu}_{pk}$                | número de onda del ajuste gaussiano asociado a un pico $pk$ Raman           |
| $R_s$                             | resistencia de superficie   |
| $\mathbf{H}_{dc}^{ext}$           | campo magnético externo con dirección constante                             |
| $\mathbf{J}_C^{rf}$               | densidad de corriente de carga alterna                                      |
| $\omega_{rf}$                     | frecuencia asociada a la corriente de carga alterna                         |
| $\mathbf{J}_C^{MOD}$              | corriente de carga directa modular  |
| $\mathbf{H}_{rf}$                 | campo magnético oscilante producido por la corriente alterna                |
| $H_{res}$                         | magnitud del campo externo al cual ocurre la resonancia a cierta frecuencia |



# Resumen

El grafeno es un buen candidato como componente espintrónico pasivo, ya que presenta una gran longitud de difusión de espín y gran tiempo de relajación del espín, debido a que las interacciones hiperfinas y espín-órbita en el grafeno son muy débiles. El objetivo de este trabajo es presentar avances que encaminen en el desarrollo de dispositivos espintrónicos compuestos por materiales 2D. Se analizó la viabilidad del grafeno como componente espintrónico activo mediante la intensificación del acoplamiento espín-órbita de Rashba (RSOC) asociada a deformaciones de grafeno. A la par, se analizó la viabilidad de incorporar al grafeno en arreglos bicapa donde se genera el efecto Hall de espín inverso (ISHE). El desdoblamiento asociado al RSOC fue analizado por el modelo de amarre fuerte y mostró un incremento de hasta un 20% en deformaciones axiales al plano, y en un orden de magnitud en deformaciones gaussianas fuera del plano. Sin embargo, el RSOC no mostró un efecto considerable en la conductancia obtenida por el formalismo de funciones de Green. De tal manera, que sigue sin proponerse al grafeno como un buen candidato para ser un componente espintrónico activo. Así mismo, se analizó la construcción experimental de dispositivos espintrónicos bicapa de un material ferromagnético (permalloy) y uno no magnético (oro). Se analizó la bicapa por la técnica de transferencia de espín en resonancia ferromagnética, y se determinó la presencia del ISHE, estimando un ángulo Hall de espín de  $0.65 \pm 0.15$  % para el oro, y encaminando en la incorporación del grafeno a este sistema.



# Introducción General

La espintrónica es el campo de la física que investiga y busca crear sistemas en los que se vean implicados fenómenos de transporte electrónico que dependan de interacciones con el espín de los electrones. La espintrónica ha tomado importancia los últimos años debido a que promete resolver grandes problemas en los dispositivos computacionales actuales. Siendo que esos dispositivos utilizan grandes cantidades de energía eléctrica, tal que generan mucho calor e impide seguir miniaturizando los dispositivos electrónicos. Los dispositivos espintrónicos se muestran como una alternativa en el camino de la miniaturización, al ser dispositivos de escala nanométrica que usan muy pequeñas cantidades de energía eléctrica, lo que a su vez produciría poco calor. Los dispositivos espintrónicos pueden ofrecer velocidades computacionales y capacidades de almacenamiento superiores a la tecnología actual. A tal manera, que se especula que la espintrónica puede dar inicio a una nueva era tecnológica.

Mientras que la electrónica usa la carga eléctrica para generar ceros y unos, la espintrónica depende de la orientación del espín (*up* o *down*) para registrar los datos binarios. Los dispositivos espintrónicos son fundamentalmente estructuras nanomagnéticas que guardan información en forma del estado de orientación magnética. Si logramos controlar el espín del electrón, leerlo y retenerlo, podemos usarlos como unidades de memoria, lo que sería útil cuando se requiere procesar grandes cantidades de información.

Los dispositivos espintrónicos se suelen construir a partir de dos películas delgadas, una magnética y una no magnética, en los que se propician efectos espín-orbita tal que los electrones se orientan en un estado de espín. Sin embargo, uno de los grandes problemas es que la distancia a la cual pueden transportarse los electrones, manteniendo su orientación, es de apenas unos cuantos nanómetros dependiendo del material. En la literatura se ha discutido el uso de grafeno en dispositivos espintrónicos para aumentar la longitud de difusión de espín y el tiempo de relajación de espín, debido a que las interacciones hiperfinas y espín-órbita en el grafeno son muy débiles [1].

Así mismo, estudios ha indicado esencialmente que el grafeno serviría como un componente espintrónico pasivo, pero no como uno activo. La razón de esto, es que en el grafeno se podría transportar eficientemente electrones conservando su orientación de espín, pero no ha mostrado presentar efectos notables para la generación y control de esa orientación [2].

Por las razones antes mencionadas, en el presente trabajo se aborda principalmente efectos espintrónica en grafeno. El grafeno es un material que gano gran popularidad en la comunidad científica debido a ser un material 2D que hace un par de décadas se consideraba inexistente en la naturaleza. Fue finalmente descubierto, aislado y caracterizado por K. S. Novoselov y A. K. Geim en 2004, quienes recibirían en el 2010 el Premio Nobel de Física por su hallazgo [3, 4, 5].

El objetivo de este trabajo es presentar avances que encaminen en el desarrollo de dispositivos espintrónicos compuestos por materiales 2D. Esto mediante el análisis de modelos teóricos y el análisis experimental de sistemas que presenten efectos de transporte dependientes del espín. El estudio teórico del presente trabajo se centra en analizar la viabilidad del grafeno como un componente espintrónico activo, al analizar el incremento del acoplamiento espín-órbita de Rashba (RSOC, proveniente del anglicismo *Rashba Spin-Orbit Coupling*) debido a deformaciones [6]. A la par, se analiza el efecto de la incorporación del grafeno en arreglos bicapa nanomagnéticos que presenten el efecto inverso de Hall de espín (ISHE, proveniente del anglicismo *Inverse Spin Hall Effect*), tal que el grafeno podría tener el rol de un componente espintrónico pasivo en ese sistema.

El capítulo 1 consiste en una introducción donde se abordan los conceptos fundamentales para el estudio de la espintrónica. En el capítulo 2 se describe un estudio teórico que usar el modelo de amarre fuerte, y se centra en analizar la intensificación del RSOC debido a deformaciones. En el capítulo 3 se continua con un estudio teórico usando el formalismo de funciones de Green, con el fin de analizar en grafeno el efecto del RSOC en el transporte de cargas

orientadas en su estado de espín. Finalmente, en el capítulo 4 se describe un estudio experimental centrado en el desarrollo de dispositivos espintrónicos, donde se exponen análisis de la síntesis y caracterización de las muestras. Las muestras consisten en arreglos multicapa de materiales ferromagnéticos y no magnéticos, sobre los que se plantea depositar grafeno. En esos sistemas se introduce una corriente alternante y un campo magnético externo que generan efectos de transporte dependientes del espín.

# 1. Fenomenología del Espín

En este capítulo se revisan los conceptos y fenómenos básicos para el estudio de la espintrónica. Esclareciendo las ramas de investigación de esta área en la actualidad, así como sentando las bases para el tratamiento del transporte de espín, del efecto Hall de espín (SHE proveniente del anglicismo *Spin Hall Effect*) y de efectos por acoplamiento espín-órbita (SOC proveniente del anglicismo *Spin-Orbit Coupling*).

## 1.1. El espín

En general, el momento angular se puede definir como una cantidad vectorial que representa el producto de la inercia rotacional de un cuerpo por la velocidad de rotación alrededor de un eje particular. De acuerdo a la mecánica cuántica, el espín y el momento angular orbital son los dos tipos de momento angular que puede poseer el electrón.

El momento angular orbital surge cuando una partícula describe una trayectoria cerrada. En cambio, el espín es una forma intrínseca de momento angular que poseen las partículas elementales [7]. Su existencia fue inferida a partir de experimentos, como el experimento de Stern-Gerlach en 1922 [8].

Se puede describir al espín del electrón de forma adecuada usando el formalismo de la mecánica cuántica [7, 9]. El espín puede ser representado por un operador  $\hat{S}_p$ , cuyas componentes cumplen la siguiente regla de conmutación:

$$[\hat{S}_p, \hat{S}_j] = i\epsilon_{pjk}\hat{S}_k, \quad \text{con } i, j, k = \{1, 2, 3\}. \quad (1.1)$$

Donde  $\epsilon_{pjk}$  es el tensor de Levi-Civita, e  $i$  es el número imaginario que cumple  $i^2 = -1$ .

Bajo una descripción matricial, se pueden definir los operadores  $\hat{S}_p$  respecto a las matrices de Pauli  $\sigma_p$  [7, 9].

$$\hat{S}_p = \frac{\hbar}{2}\sigma_p \quad (1.2)$$

$$\sigma_1 = \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{y} \quad \sigma_3 = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Donde el valor de espín del electrón es la mitad del valor de la constante reducida de Planck ( $\hbar$ ). Este modelo permite describir diversos mecanismos que involucran al espín en una escala cuántica, como sería el de su acoplamiento con el momento angular orbital.

## 1.2. Acoplamiento espín-órbita

En el formalismo de la mecánica cuántica, la construcción de estados de momento angular total a partir de estados de momentos angulares separados se denomina acoplamiento de momento angular. Este desarrollo se origina debido a que los momentos angulares separados ya no son constantes de movimiento, pero la suma de los dos momentos angulares, usualmente, aún lo es [7]. El acoplamiento permite describir la interacción relativista entre el espín de un electrón y su movimiento dentro de un potencial. Ese potencial puede ser intrínseco al sistema, como sería el potencial eléctrico de Coulomb en un átomo.

El espín puede ser asociado a un momento magnético intrínseco  $\mathbf{m}_s^I = -e\mathbf{S}/m_e = \mu_B\boldsymbol{\sigma}$  y presentar así un alineamiento respecto a otro campo magnético [7]. Donde  $e$  es la carga del electrón,  $m_e$  su masa,  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  es el vector cuyas componentes son las matrices de Pauli, y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr. Con el fin de simplificar el análisis, consideramos el átomo de hidrogeno, tal que el SOC surge de la interacción entre el momento magnético intrínseco  $\mathbf{m}_s^I$  y el campo magnético orbital  $\mathbf{B}_O$  producido por el protón [7, 9].

$$\hat{H}^{SO} = -\mathbf{m}_s^I \cdot \mathbf{B}_O \quad (1.3)$$

Pero la ecuación 1.3 se encuentra formulada desde el marco de referencia del electrón, el cual no es inercial. Para trasladar la expresión a un marco de referencia inercial como el del núcleo, se ven involucradas transformaciones relativistas de las velocidades. Cabe mencionar que la ecuación 1.3 no pertenece *per se* a un formalismo cuántico, por lo que esa ecuación se reexpresa en términos de operadores; en función de  $\hat{\mathbf{S}}$  momento angular total de espín y  $\hat{\mathbf{L}}$  momento angular orbital total [7].

$$\hat{H}^{SO} = -\frac{1}{2m_e^2c^2r} \frac{d\hat{V}}{dr} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (1.4)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $r$  es la distancia radial en el modelo del átomo de hidrogeno y  $\hat{V}$  el potencial de Coulomb del núcleo.

La ecuación 1.4 representa el SOC en un formalismo cuántico. El principio de exclusión de Pauli indica que un orbital atómico puede ser ocupado por dos electrones con espines opuestos. No obstante, el SOC produce un desdoblamiento o división de sus energías, tal que el electrón tendrá diferentes energías dependiendo del espín [7, 9].

En una estructura cristalina donde los electrones pueden transportarse entre los orbitales de distintos átomos, el momento lineal toma mayor relevancia al generar un acoplamiento del momento lineal con el espín. Trabajando con teoría de bandas electrónicas, se suele observar un desdoblamiento de las bandas que de otro modo estarían degeneradas. Aunque la brecha de energía que produce el SOC se quedan en general a niveles de la energía de Fermi. [10, 6]. Algunos de los efectos que generan variaciones en la estructura electrónica son el de Rashba y Dresselhaus [11].

### 1.2.1. Acoplamiento espín-órbita de Rashba

El acoplamiento espín-órbita de Rashba (RSOC, por el anglicismo *Rashba Spin-Orbit Coupling*) es un acoplamiento que involucra de forma directa el momento del electrón. Fue propuesto originalmente por Emmanuel I. Rashba en 1960 para semiconductores de wurtzita, una de las formas cristalinas del sulfuro de zinc que posee una estructura no centro-simétrica hexagonal [10, 12]. Posteriormente, Y. A. Bychkov y E. I. Rashba aplicaron esta idea a gases electrónicos bidimensionales [10]. Actualmente el RSOC es usado principalmente en materiales bidimensionales que presentan una estructura no centro-simétrica [13].

El hamiltoniano del RSOC se puede plantear en analogía al hamiltoniano mostrado en la ecuación 1.3 del SOC, pero considerando el sistema bidimensional, tal que el campo  $\mathbf{B}_O$  se encuentra asociado al momento lineal  $\mathbf{p}$  de los electrones. Además, se tiene que considerar la presencia de un campo eléctrico  $\mathbf{E}_\perp$  perpendicular a la dirección del transporte [12]. Este campo eléctrico puede ser externo, o bien, generarse intrínsecamente en la red cristalina debido a rompimientos de simetría traslacionales. Tal que en sistemas 2D se rompe la simetría traslacional 3D del electrón [13].

Cuando un electrón se encuentra en movimiento en presencia de un campo eléctrico  $\mathbf{E}_\perp$ , el electrón también experimenta un campo magnético  $\mathbf{B}_O \simeq \mathbf{E}_\perp \times \frac{\mathbf{p}}{m_e c^2}$  efectivo por consecuencias relativistas desde su marco de referencia [12, 13]. De esta forma se obtiene el hamiltoniano:

$$\hat{H}^R \simeq \mu_B(\mathbf{E}_\perp \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} / m_e c^2. \quad (1.5)$$

En este modelo no se considera el transporte del electrón entre orbitales del sistema. Por lo tanto, este modelo describe a un gas electrónico. Para describir el RSOC, se define el parámetro de Rashba  $\lambda_R$  que depende del material.

En un sistema 2D, la dirección del campo eléctrico es perpendicular al transporte ( $\mathbf{E}_\perp = E_\perp \hat{\mathbf{z}}$ ). De la ecuación 1.5 se obtiene:

$$\hat{H}^R = \lambda_R(\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (1.6)$$

Es importante notar, que la presencia del vector de Pauli  $\boldsymbol{\sigma}$  duplica la dimensionalidad de la matriz hamiltoniana asociada. Esta dimensionalidad extra puede ser comprendida como un subespacio del espín.

### 1.3. Corriente de espín

El transporte de carga eléctrica dentro de un sistema está directamente relacionado con el transporte de los electrones dentro del mismo sistema (véase figura 1.1a). Siendo que los electrones son las partículas que presentan mayor movilidad dentro de un sistema y su carga puede ser modelada como una cantidad escalar que puede transportarse y acumularse. No obstante, la fenomenología del transporte de espín es un poco distinta debido a su naturaleza vectorial y sus distintos mecanismos de interacción [14].

Cuando las interacciones con el estado del espín son notables, ocurre una separación en dos tipos de corrientes: a)  $\mathbf{I}^\uparrow$  para electrones con espín *up*, y b)  $\mathbf{I}^\downarrow$  para electrones con espín *down* [15, 14]. Cuando las corrientes para ambos estados de espín difieren  $\mathbf{I}^\uparrow \neq \mathbf{I}^\downarrow$ , se suele decir que la corriente se encuentra polarizada por el espín (véase figura 1.1c) [16]. Cabe señalar que el término polarización de espín hace referencia a una analogía con la polarización de una onda electromagnética, y no se relaciona directamente con la polarización eléctrica.

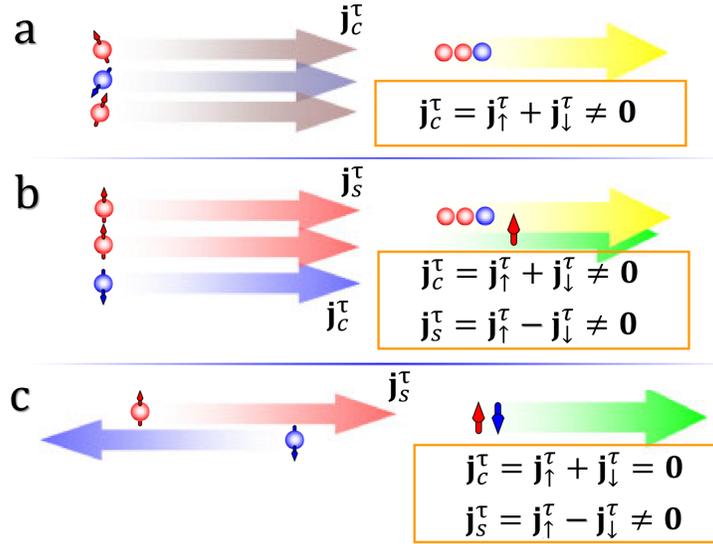


Figura 1.1: Diagrama conceptual de dinámicas entre la densidad de corriente de carga eléctrica  $\mathbf{j}_c^\tau$  y la densidad de corriente de traslación de espín  $\mathbf{j}_s^\tau$ . **a**, Indica una densidad de corriente de carga  $\mathbf{j}_c^\tau \neq \mathbf{0}$  por contribuciones prácticamente equivalentes de ambos estados de espín  $\mathbf{j}_\uparrow^\tau \approx \mathbf{j}_\downarrow^\tau$ . **b**, Indica la presencia de densidad de corriente de carga  $\mathbf{j}_c^\tau \neq \mathbf{0}$  y de espín  $\mathbf{j}_s^\tau \neq \mathbf{0}$ . **c**, Indica una densidad de corriente de espín pura  $\mathbf{j}_s^\tau \neq \mathbf{0}$  donde no hay corriente de carga eléctrica  $\mathbf{j}_c^\tau = \mathbf{0}$ . Esto debido a que el transporte de electrones dependería directamente del estado de espín, siendo el espín el que define la dirección de propagación  $\mathbf{j}_\uparrow^\tau = -\mathbf{j}_\downarrow^\tau$ . (Figura modificada de Y. Ando [16].)

Para describir el transporte de espín es necesario definir las siguientes cantidades: la densidad local de espín  $\mathbf{s}^1$ , la densidad de corriente de traslación de espín  $\mathbf{j}_s^\tau$ , y la densidad de corriente rotacional del espín  $\mathbf{j}_s^\omega$  [14]. Esto contrasta con el transporte de una cantidad escalar como la carga eléctrica, que sólo necesita una densidad de corriente de traslación  $\mathbf{j}_c^\tau$  para describir su movimiento.

La densidad  $\mathbf{s}$  es un vector que indica la contribución de los espines de todos los electrones en una región del sistema, es decir,

$$\mathbf{s} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{S}_{e_i} / A_T \quad (1.7)$$

donde  $\mathbf{S}_{e_i}$  es el vector del estado de espín de un electrón  $e_i$ , y  $N_e$  el número de electrones que atraviesan el área de una sección transversal  $A_T$ . La densidad de magnetización local asociada a  $\mathbf{s}$  es  $\mathbf{m}_s = -e \frac{\mathbf{s}}{m_e}$ .

<sup>1</sup>No confundir con densidad local de estados de espín (s-LDOS):  $\rho^{e\uparrow} = \frac{1}{V} \delta(E - E_n^{e\uparrow})$ . Donde  $V$  es el volumen del sistema,  $E$  es la energía del sistema,  $E_n^{e\uparrow}$  la energía de cada estado con espín *up*, y  $\delta$  la función delta de Dirac.

La densidad  $\mathbf{j}_s^\tau$  describe el transporte traslacional del espín, que puede expresarse como:

$$\mathbf{j}_s^\tau = (v_{e\uparrow}N_{e\uparrow}\mathbf{S}_{e\uparrow} + v_{e\downarrow}N_{e\downarrow}\mathbf{S}_{e\downarrow})/A_T, \quad (1.8)$$

donde las flechas indican si el espín es *up* o *down*. El término  $\mathbf{S}_e$  es el vector de estado de espín, y  $N_e$  el número de electrones que se desplazan linealmente a una velocidad  $v_e$ .

La densidad  $\mathbf{j}_s^\omega$  tasa los cambios de estados de espín, que vectorialmente son concebidos como rotaciones [14]. Se Tendría así,

$$\mathbf{j}_s^\omega = \frac{N_{e\uparrow\rightarrow\downarrow}\boldsymbol{\omega}_{e\uparrow} \times \mathbf{S}_{e\uparrow} + N_{e\downarrow\rightarrow\uparrow}\boldsymbol{\omega}_{e\downarrow} \times \mathbf{S}_{e\downarrow}}{A_T} \quad (1.9)$$

donde  $\boldsymbol{\omega}_{e\uparrow}$  es la velocidad angular de un electrón con espín *up*, que transitaría a tener espín *down*. De esta manera,  $N_{e\uparrow\rightarrow\downarrow}$  sería el número de electrones de espín *up* que presentan velocidad angular.

Es posible expresar una ecuación de continuidad para el transporte de espín en términos de  $\mathbf{j}_s^\tau$  y  $\mathbf{j}_s^\omega$  [14]:

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s^\tau + \mathbf{j}_s^\omega. \quad (1.10)$$

La ecuación 1.10 no es resultado inherente de la naturaleza vectorial del espín, si no de la cuantización que permite que su magnitud sea constante, dependiendo así sólo de parámetros de transporte. Ese detalle se puede consultar en la deducción de la ecuación de continuidad realizada por Qing-feng Sun y X. C. Xie [14].

La ecuación 1.10 también muestra que no es posible sumar las dos densidades de corriente  $\mathbf{j}_s^\tau$  y  $\mathbf{j}_s^\omega$  para establecer un término de densidad de corriente de espín total. Debido a que estas densidades de corriente describen fenomenologías distintas, e inclusive, no tienen las mismas unidades.

Cabe mencionar que se debe tener cuidado con las interpretaciones de la cuantización del espín bajo este tipo de esquemas. La cuantización sólo define estados de espín antiparalelos dentro de los orbitales de las moléculas que componen al sistema. Pero la orientación de esos estados es libre en el sistema, es decir, el espín se vislumbra como un grado de libertad vectorial. Esta perspectiva también puede ser notada considerando que el espín se alinea a un campo magnético, pero si el campo es oscilante, el espín mostraría su libertad vectorial.

## 1.4. Dinámica de la magnetización

Los estados de espín, al igual que ocurre con la carga eléctrica, pueden distribuirse y acumularse de diferentes formas dentro de un sistema, dependiendo de sus interacciones y estructura electrónica. Para abordar esos sistemas se define la magnetización  $\mathbf{M}$  como la densidad de los momentos magnéticos, que no tiene por qué ser uniforme dentro del sistema. Notando que, además del espín, pueden existir corrientes eléctricas microscópicas que provoquen momentos magnéticos y contribuyan a la magnetización.

### 1.4.1. Formalismo Landau-Lifshitz-Gilbert

El principio fundamental de la dinámica de la magnetización es la precesión de los momentos magnéticos debido a influencia de campos magnéticos internos o externos al sistema [17].

Las perturbaciones periódicas de bajas energías de la magnetización, del orden de  $\mu eV$ , modifican de forma más relevante la dirección  $\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{M}/M$  de la magnetización, que su magnitud  $M$  [18]. Esas perturbaciones periódicas son conocidas como ondas de espín o magnones (véase figura 1.2).

El momento angular asociado al momento magnético presenta una precesión, modificado por otro momento magnético vecino con el que interactúa en una dinámica de par de fuerzas [19]. Así, la propagación de las ondas de espín puede ser concebida por la transmisión del movimiento precesional que es por pares de fuerzas entre los momentos magnéticos [17]. Es decir, se tiene una densidad de corriente rotacional de espín  $\mathbf{j}_s^\omega$  no nula.

Para realizar una descripción de la dinámica de precesión de la magnetización, se considera la evolución temporal de  $\hat{\mathbf{m}}$ . En 1935, L. D. Landau y E. M. Lifshitz describieron la precesión a partir de la interacción directa entre un campo magnético externo  $\mathbf{B}_{eff}$  y  $\hat{\mathbf{m}}$ . Consideraron este efecto parametrizado por el coeficiente giromagnético  $\gamma'$ , que depende del material donde ocurre la dinámica [21]. En su análisis también contemplaron un término de amortiguamiento de la

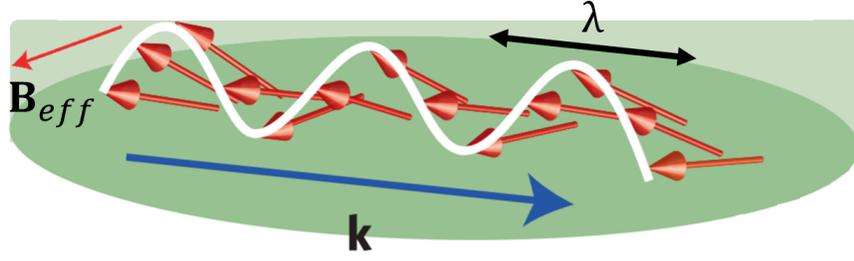


Figura 1.2: Representación de una onda de espín producida por un campo magnético externo. La onda de espín se bosqueja como una precesión de la magnetización local, y que se extiende como una perturbación periódica en el sistema. (Figura modificada de T. An *et al.* [20].)

precesión, que en 1955 fue reescrito por T. L. Gilbert. El amortiguamiento fue reescrito en términos de una interacción entre  $\hat{\mathbf{m}}$  y un campo magnético efectivo interno  $\mathbf{B}_{eff}^{int}$  [22]<sup>2</sup>. Siendo esta interacción parametrizada por el coeficiente de amortiguamiento de Gilbert  $\alpha'_G$  que también depende del material. Incorporando sus descripciones se obtiene el formalismo de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) que describe la dinámica temporal de la dirección de la magnetización [17, 19, 23, 18].

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} = -\gamma' (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{B}_{eff}) + \alpha'_G (\hat{\mathbf{m}} \times \hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{B}_{eff}^{int}) \quad (1.11)$$

La generalización de T. L. Gilbert, permite abarcar múltiples efectos en ese término de amortiguamiento. Al expresar  $\mathbf{B}_{eff}^{int} = \frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t}$  se obtiene una expresión equivalente a la ecuación de L. D. Landau y E. M. Lifshitz, aunque con una modificación de los parámetros [24].

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} = -\gamma (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{B}_{eff}) + \alpha_G \left( \hat{\mathbf{m}} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} \right) \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha_G^2} (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{B}_{eff}) + \frac{\alpha_G \gamma}{1 + \alpha_G^2} \hat{\mathbf{m}} \times (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{B}_{eff})$$

El parámetro  $\alpha_G$  varía dependiendo de los efectos contemplados en  $\mathbf{B}_{eff}^{int}$ , y eso dependerá de cada sistema que se estudie. Para el estudio experimental del amortiguamiento se suele inducir un efecto conocido como resonancia ferromagnética (FMR, del anglicismo *Ferromagnetic Resonance*) [18]. La FMR es el efecto que ocurre cuando la frecuencia de precesión de la magnetización alcanza un máximo [17]. Se le suele llamar FMR a la técnica espectroscópica que analiza la precesión de  $\hat{\mathbf{m}}$  en función de un campo externo  $\mathbf{B}_{eff}$ . La detección de la precesión de  $\hat{\mathbf{m}}$  se hace de manera indirecta. El cambio de dirección de la magnetización, conduce a un efecto de magnetoresistencia anisotrópica, que consiste en que una corriente que circule en el sistema cambiará su resistencia dependiendo de la dirección de la magnetización. Así se obtiene un efecto directo en un voltaje que puede ser medido [25].

### 1.4.2. Bombeo de espín

Las dinámicas de la magnetización descritas anteriormente se centraban en la interacción de la magnetización con un campo magnético externo. Ahora se analizarán dinámicas que pueden ocurrir por las interacciones internas de un sistema. Los siguientes análisis se realizan pensando en interacciones magnéticas locales, pero pueden describir la dinámica de la magnetización de todo un sistema.

La interacción entre dos magnetizaciones locales puede tratarse como una mutua transferencia de momento angular. Esa transferencia ocurre debido a que entre las magnetizaciones se inducen pares de fuerzas. Las cuales deben tener la misma magnitud, pero ir en sentidos opuestos, debido a la conservación de momento angular. A estos pares de fuerzas, se les suele denominar como torque de transferencia de espín (STT, por el anglicismo *Spin Transfer Torque*) [17].

<sup>2</sup>El artículo original de T. L. Gilbert nunca fue publicado. Sólo fue publicado el resumen que puede ser encontrado en recopilatorios.

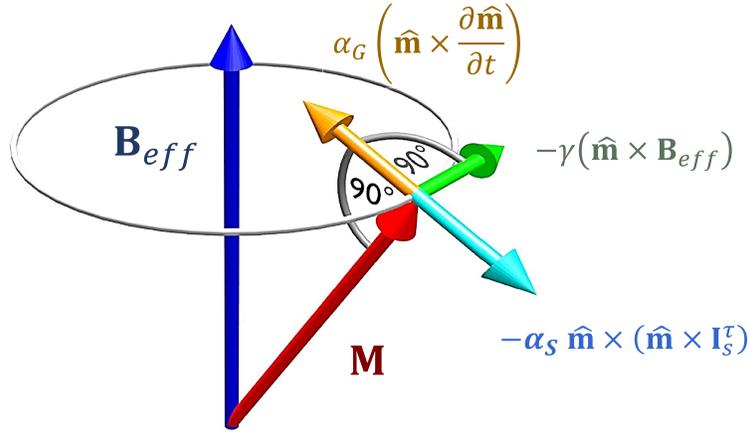


Figura 1.3: Esquema de la dinámica de precesión de un magnetización local en presencia de campo magnético externo. Se expresan los términos que modifican la dirección de  $\mathbf{M}$  desde el formalismo LLG. La flecha verde representa la precesión producida por el campo  $\mathbf{B}_{eff}$ . La naranja el amortiguamiento producido por el campo  $\mathbf{B}_{eff}$ . Y la flecha azul claro representa el torque de transferencia de espín por interacción entre magnetizaciones locales. (Figura modificada de M. B. Jungfleisch [17].)

Para describir el efecto del STT en la magnetización a escalas mayores, es necesario tomar una región donde no se esté conservando el momento angular. Experimentalmente, se llega a estudiar el STT en sistemas ferromagnéticos (FM), donde se está inyectando una corriente de espín polarizada (véase figura 1.4) [26, 18]. Es decir, se considera una corriente de espín traslacional  $\mathbf{I}_s^r = \mathbf{j}_s^r A_T$ , donde  $A_T$  es la sección transversal de la región que se está analizando. La corriente polarizada por el espín se puede generar al hacer pasar una corriente de carga por otro material FM.

La existencia del efecto STT fue predicha por J.C. Slonczewski y L. Berger en 1996 [27, 28]. Y confirmada experimentalmente por F. J. Albert, *et al.* en el 2000 [29], que lo detectaron en dispositivos de Co/Cu/Co<sup>3</sup>. En el formalismo de LLG, el STT queda expresado por el torque de Slonczewski, que depende directamente de la interacción con la corriente de espín  $\mathbf{I}_s^r$ , donde  $\alpha_S$  es un parámetro que depende del material [27, 17]. Este efecto puede ser incluido en la ecuación 1.12.

$$\boldsymbol{\tau}_S = -\alpha_S \hat{\mathbf{m}} \times (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{I}_s^r) \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} = -\gamma (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{B}_{eff}) + \alpha_G \left( \hat{\mathbf{m}} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} \right) - \alpha_S \hat{\mathbf{m}} \times (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{I}_s^r)$$

Ya se analizó la dinámica de la magnetización por STT al inyectar corriente de espín traslacional. Ahora se considera que a un sistema se inyecta corriente rotacional, o bien, lo que sería una onda de espín. En sí mismo, la onda de espín se propagaría por el STT que se da entre los electrones vecinos.

Experimentalmente, este efecto se ha analizado juntando un material ferromagnético (FM) con uno no magnético (NM). Se tiene así un sistema FM/NM, donde se aplicará un campo magnético externo  $\mathbf{B}_{eff}$  que afectará principalmente al material FM. En el material FM,  $\mathbf{B}_{eff}$  inducirá la precesión de su magnetización. El material FM no está en equilibrio, y las energías de sus electrones aumentan por la interacción con  $\mathbf{B}_{eff}$ , a diferencia del material NM [19]. Pero, en la interfase de los materiales FM y NM, los electrones en estados de mayor energía del material FM podrán transportarse al material NM con estados de menor energía<sup>4</sup> [26]. Sin embargo, los electrones que se transportan del material FM al NM, contienen esa dinámica de precesión de espín, y la transportaran localmente al material NM.

<sup>3</sup>Es un sistema conformado por una capa de Co (cobalto, como material ferromagnético), seguido de una segunda capa de Cu (cobre, como material no magnético), y de una tercera capa de cobalto. Se inyecta una corriente eléctrica tal que atraviese el sistema de forma Co  $\rightarrow$  Cu  $\rightarrow$  Co. La primera región de Co polarizará la corriente respecto al espín, y en la segunda región de Co se observaría el efecto de STT.

<sup>4</sup>Este análisis se realiza pensando en estructuras de bandas, y el transporte como se aborda en el capítulo 3.1. El campo magnético  $\mathbf{B}_{eff}$  aumenta la energía máxima de ocupación del material FM ( $E_{FM}$ ), pero casi no afecta la energía máxima de ocupación del material NM ( $E_{NM}$ ). Por lo que se crea una diferencia de potencial mayor a la inicial  $[E_{FM}(\mathbf{B}_{eff}) - E_{NM}(\mathbf{B}_{eff})]/e > [E_{FM}(\mathbf{0}) - E_{NM}(\mathbf{0})]/e$  que propiciara el transporte de electrones del material FM al NM. Donde  $e$  es la carga del electrón.

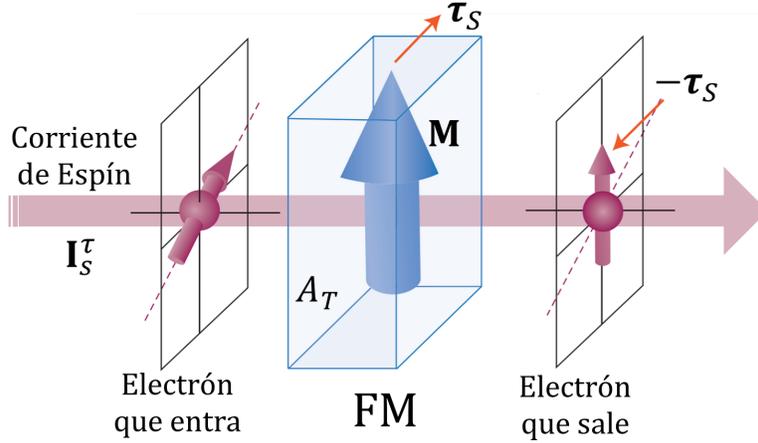


Figura 1.4: Dinámica de la magnetización de un sistema que presenta torque de transferencia de espín. En la región ferromagnética, con el área de su sección transversal  $A_T$ , se inyecta una corriente de espín  $\mathbf{I}_s^\tau$ . El momento angular de la magnetización no se conserva en el FM. El momento de la magnetización está siendo modificado por el torque de Slonczewski  $\boldsymbol{\tau}_S$  que describe la dinámica del torque de transferencia de espín. (Figura modificada de A. Brataas [30].)

Aunque localmente pueden existir ondas de espín, es difícil que sean apreciables a escalas de un sistema experimental, por lo que usualmente lo que se observa son efectos de acumulación de espín  $\boldsymbol{\mu}_s$ . La acumulación de espín es un término que tasa la dispersión de las energías de distintos estados de espín [31]. Se define como:

$$\boldsymbol{\mu}_s = \int \text{Tr}[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathcal{F}_s(E)] dE \quad (1.14)$$

Donde  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  es el vector unitario (y adimensional) de Pauli.  $\mathcal{F}_s(E)$  es la matriz de distribución de energías de fermi respecto al espín. La matriz es de  $2 \times 2$ , encontrándose en el subespacio de espín. Al igual que  $\boldsymbol{\mu}_s$ ,  $\mathcal{F}_s(E)$  tiene unidades de energía.

Una acumulación de espín no nula, genera una magnetización local  $\mathbf{M}_s$  en el material NM, en la región cercana a la interfase. La longitud de esa región donde hay magnetización local es un parámetro dependiente del material, y se define como la longitud de difusión de espín  $\lambda_{sd}$ .

Y. Tserkovnyak, *et al.* acuñaron el nombre de bombeo de espín para describir este fenómeno de transporte de espín en sistemas FM/NM [26]. Contemplando una magnetización no local, la corriente de bombeo de espín puede ser ingresada al formalismo LLG como una magnificación del amortiguamiento de Gilbert.

$$\mathbf{I}_s^{pump} = g_{NM}^{\uparrow\downarrow} \frac{\hbar}{4\pi} \hat{\mathbf{m}} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} \quad (1.15)$$

Donde  $g_{NM}^{\uparrow\downarrow}$ <sup>5</sup> es la parte real y adimensional de la conductancia del material NM, y esta involucra ambos estados de espín. Siendo que así,  $g_{NM}^{\uparrow\downarrow}$  es un parámetro del material que describe el transporte de espín en la interfaz. Recalcando que el transporte no es colineal a la dirección de magnetización. [31, 19].

Se nota que  $\mathbf{I}_s^{pump}$  en realidad es una corriente rotacional de espín al comparar las ecuaciones 1.9 y 1.15. Donde analizando  $\mathbf{j}_s^\omega$  a una escala mayor, se toma  $\mathbf{S} \rightarrow \hat{\mathbf{m}}$  y  $\boldsymbol{\omega} \rightarrow -\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t}$ .

En sistemas físicos que presenta interacciones, como los que se está analizando, la probabilidad de que un electrón del material FM se transporte al material NM no es del 100%. Existe una probabilidad no nula de que un electrón sea reflejado, o bien, que entre al material NM, pero se regrese al material FM. Es decir, existe una corriente de espín de retroceso  $\mathbf{I}_s^{back}$  [31].

$$\mathbf{I}_s^{back} = g_{FM}^{\uparrow\downarrow} \frac{1}{2\pi} \boldsymbol{\mu}_s \quad (1.16)$$

<sup>5</sup> $g_{NM}^{\uparrow\downarrow}$  no posee unidades de conductancia, siendo adimensional. Esta conductancia estaría indicando la probabilidad de que un electrón se transporte del material FM al NM.

Donde  $g_{FM}^{\uparrow\downarrow}$  es la parte real y adimensional de la conductancia del material FM, y esta involucra ambos estados de espín.  $g_{FM}^{\uparrow\downarrow}$  puede ser entendido como un coeficiente de reflectividad respecto al transporte incidente en el material NM.

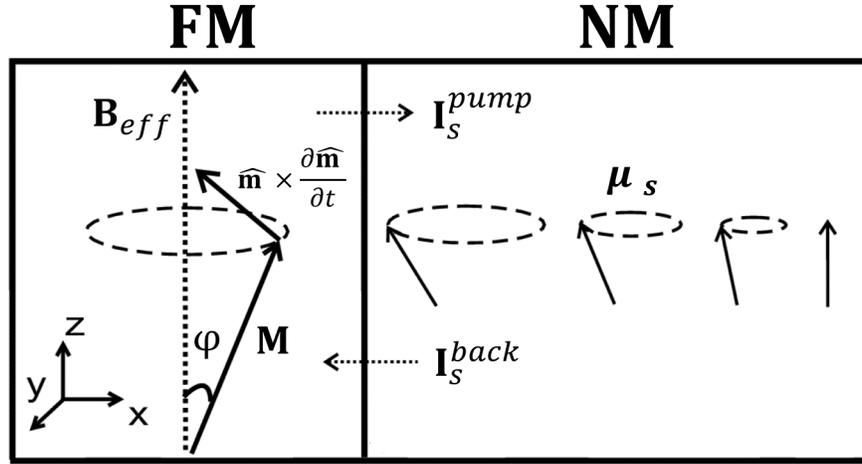


Figura 1.5: Dinámica de bombeo de espín  $\mathbf{I}_s^{pump}$  en un sistema FM/NM en presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{B}_{eff}$ . La dinámica de precesión de la magnetización se transmite por STT y genera una acumulación de espín  $\mu_s$  en el material NM, y a su vez, genera un bombeo de retroceso de corriente de espín  $\mathbf{I}_s^{back}$ . (Figura modificada de M. V. Costache *et al.* [32].)

Es necesario recalcar dos casos al relacionar  $\mathbf{I}_s^{pump}$  e  $\mathbf{I}_s^{back}$ : El caso del sistema en equilibrio termodinámico, y un segundo caso del sistema fuera del equilibrio, pero con los fenómenos de transporte en estado estacionario.

En el primer caso, la corriente  $\mathbf{I}_s^{back}$  va aumentando conforme aumenta la acumulación de espín hasta llegar al equilibrio termodinámico. Esto ocurre porque al aumentar la acumulación de espín, la diferencia de los niveles de energía de los electrones entre el material FM y NM se reduce, disminuyendo el transporte global, aunque existan fluctuaciones locales.

En el equilibrio, la acumulación de espín será constante. Por ende,  $\mathbf{I}_s^{back}$  es constante, y también  $\mathbf{I}_s^{pump}$ . Ambas corrientes son corrientes rotacionales de espín, por lo que pueden sumarse, y el flujo debe ser nulo en el equilibrio [31].

$$\mathbf{I}_s^{pump} - \mathbf{I}_s^{back} = 0$$

En el segundo caso, el del sistema fuera del equilibrio, pero con flujo estacionarios, se tendría que las corrientes no son iguales, pero si constantes [31]. Este tipo de estados estacionarios contemplan un sistema FM/NM no aislado. Pues es necesario que la misma cantidad de electrones que entran al material NM, salgan del material NM para mantener la acumulación de espín constante.

En este caso es posible usar una expresión más general para la corriente neta de bombeo de espín. Siendo que la corriente de espín neta bombeada al material NM,  $\mathbf{I}_s^{NM}$ , disminuye la magnetización en el material FM.

$$\mathbf{I}_s^{NM} = -\mathbf{I}_s^{FM} = \mathbf{I}_s^{pump} - \mathbf{I}_s^{back} \quad (1.17)$$

Considerando el análisis en el material FM, es posible incorporar la corriente de bombeo neta en la ecuación 1.12 de LLG [31].

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} = -\gamma (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{B}_{eff}) + \alpha_G \left( \hat{\mathbf{m}} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} \right) + \frac{\gamma}{V_{FM} M_{Sat}} (\mathbf{I}_s^{back} - \mathbf{I}_s^{pump}) - \alpha_S \hat{\mathbf{m}} \times (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{I}_s^{\tau}) \quad (1.18)$$

Donde  $V_{FM}$  es el volumen del material FM, y  $M_{Sat}$  la magnitud de su magnetización de saturación.

Comparando el término del torque de Slonczewski con la corriente de bombeo de espín. Se puede resaltar que  $\tau_s$  básicamente representa una corriente rotacional de espín. Pero esta corriente es generada por las interacciones de una corriente traslacional con la magnetización (véase ecuación 1.13). Lo que también exhibe lo mencionado con

anterioridad: que las corrientes traslacional y rotacional de espín no son aditivas, pero si pueden ser analizados como dinámicas que ocurren simultáneamente.

Para generar las dinámicas de la magnetización expuestas, es necesario generar corrientes traslacionales o rotacionales de espín. Una corriente traslacional de espín suele ser generada al pasar una corriente eléctrica por un material ferromagnético. Donde se obtiene corriente de carga y espín. Pero se ha observado experimentalmente que pueden surgir corrientes traslacionales de espín en dinámicas que convierten una corriente de carga a corriente traslacional de espín. A este efecto de conversión de corriente se le denomina efecto Hall de espín.

## 1.5. Efecto Hall de espín

Al abordar una dinámica del transporte de carga o espín, se nota que los electrones estarán sujetos a interacciones provenientes de la estructura electrónica del sistema o inclusive de inhomogeneidades en el sistema. Estas interacciones pueden generar dinámicas de interés durante el transporte. Justamente, el efecto Hall de espín (SHE, proveniente del anglicismo *Spin Hall Effect*) describe un fenómeno en el cual una corriente eléctrica inicial  $\mathbf{I}_c$  se va reduciendo, al tiempo que se genera una corriente de espín traslacional  $\mathbf{I}_s^{SHE} \perp \mathbf{I}_c$ . Es decir, es un mecanismo de conversión de corriente de carga a corriente de espín [18].

### 1.5.1. Efecto Hall

El SHE debe su nombre a un fenómeno clásico que fue modelado hace casi un siglo por Edwin Herbert Hall [33]. Él descubrió que en un conductor expuesto a un campo magnético  $\mathbf{B}_{eff}$ , orientado perpendicularmente a una corriente  $\mathbf{I}_{c0}$  que fluye a través del conductor, se genera un voltaje eléctrico  $V_H$  transversal a esa corriente eléctrica. Es decir, se genera un campo eléctrico perpendicular al flujo y el campo magnético  $\mathbf{E} = -\nabla V_H \sim \mathbf{I}_{c0} \times \mathbf{B}_{eff}$  [17, 19]. Este efecto es conocido como efecto Hall (ordinario).

La presencia de ese voltaje se debe a una acumulación de portadores de carga en un lado del conductor, debido a la fuerza de Lorentz  $\mathbf{F}_L = q[\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})]$ . Los portadores de carga experimentan la fuerza  $\mathbf{F}_L$ , curvando su trayectoria y generando esa acumulación proporcional a la magnitud del campo magnético externo [19].

En metales magnéticos, la presencia de la magnetización intrínseca en el material, provoca una contribución adicional al efecto Hall, llamada efecto Hall anómalo o extraordinario (AHE, proveniente del anglicismo *Anomalous Hall Effect*) [17]. Asimismo, un efecto de cuantización de la conductancia asociada al efecto Hall fue confirmado en sistemas 2D a bajas temperaturas y campos magnéticos fuertes [34, 35].

### 1.5.2. Fundamentos del efecto Hall de espín

El SHE fue predicho originalmente por M. I. D'yakonov y V. I. Perel' en 1971 [15], y posteriormente por J. E. Hirsch en el 2000 [36], que lo nombro como efecto Hall de espín debido a la similitud que presentaba con el efecto Hall. Además, la dinámica que genera el SHE es reversible, tal que existe el proceso inverso: ISHE (del anglicismo *Inverse Spin Hall Effect*), en el que una corriente traslacional de espín  $\mathbf{I}_s^\tau$  es convertida en una corriente eléctrica transversal  $\mathbf{I}_c^{ISHE} \perp \mathbf{I}_s^\tau$  [18, 25].

Al relacionar las densidades de corriente iniciales y resultantes de estos efectos, se obtienen las expresiones [18, 37]:

$$\mathbf{j}_s^{SHE} = -\frac{\hbar}{2e} \theta_{SHE} (\mathbf{j}_c \times \hat{\boldsymbol{\mu}}_s) \quad \text{y} \quad \mathbf{j}_c^{ISHE} = -\frac{2e}{\hbar} \theta_{ISHE} (\mathbf{j}_s^\tau \times \hat{\boldsymbol{\mu}}_s), \quad (1.19)$$

donde

$$\theta_{SHE} = \frac{j_s^{SHE}}{j_c}, \quad \text{y} \quad \theta_{ISHE} = \frac{j_c^{ISHE}}{j_s^\tau} \quad (1.20)$$

son el ángulo Hall de espín. Un parámetro del material que caracteriza la tasa de conversión de corriente de carga a corriente de espín (y *vice versa* para ISHE). Se define como el cociente de la densidad de corriente de carga entre el densidad de corriente de espín [18, 37].

El término  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$  es la dirección de polarización generada por la presencia de corrientes de espín. Esta dirección es la misma que la del vector de acumulación de espín [18].

Ambos efectos (ISHE y SHE) pueden surgir de dos fenomenologías distintas: la intrínseca y la extrínseca. La contribución intrínseca es descrita a partir de la estructura electrónica, donde se dan desdoblamiento de bandas dependientes del espín [18]. Mientras la contribución extrínseca puede ser explicado a partir de dinámicas de dispersión dependiente del espín [36].

Las dinámicas de dispersión para la contribución extrínseca surgen de diversos modelos teóricos que se propusieron para dar explicación al AHE. Donde se plantean asimetrías en la dispersión dependientes del espín debido a un SOC [17]. Estos mecanismos de dispersión son: el de dispersión sesgada (*skew scattering*) o de Mott, y el de dispersión por salto lateral (*side-jump scattering*) [36, 38].

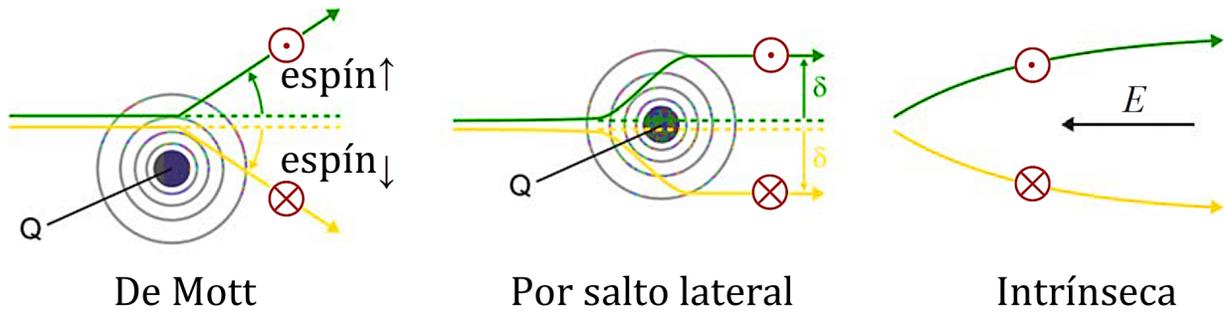
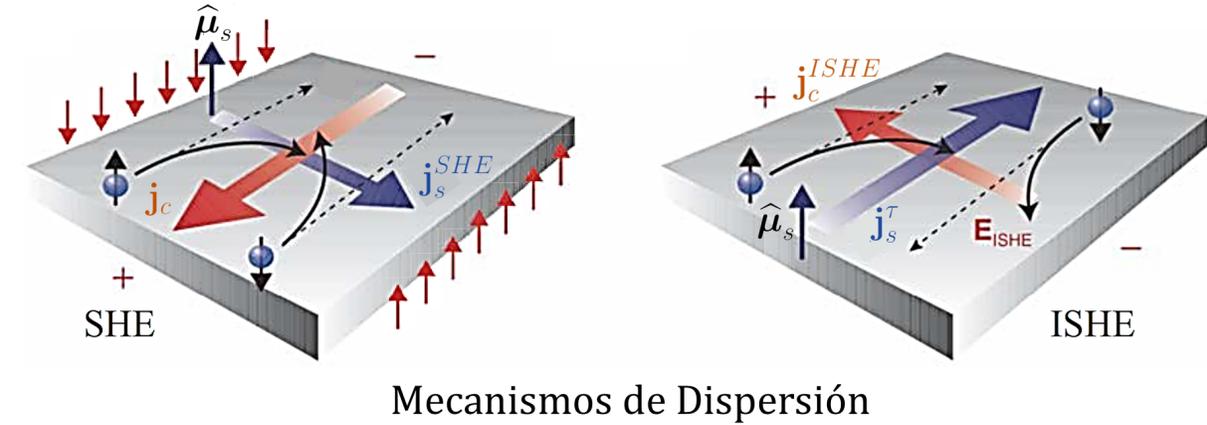


Figura 1.6: Se muestra la dinámica de la densidad de corriente de carga que genera una corriente traslacional de espín, y su proceso inverso: los efectos SHE e ISHE. En la parte inferior se presentan los mecanismos de dispersión que generan esos efectos: las dispersiones de Mott y y dispersión por salto lateral contribuyen al proceso extrínseco, y la energía de la estructura electrónica dependiente del estado del espín, asociado al proceso intrínseco. (Figura modificada de E. Lesne [18].)

Se puede describir la dispersión de Mott expresando un hamiltoniano de interacción debido a una impureza atómica que presenta SOC [13]. O bien, desde un enfoque semiclásico, considerando una corriente eléctrica como un haz de electrones que incide en la impureza con un potencial de dispersión  $V = V_c(r) + V_{SOC}(r) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L}$  dependiente de un SOC. Donde  $V_c(r)$  es un potencial de dispersión central y  $V_{SOC}(r)$  un potencial de dispersión asociado al SOC [36].

Bajo el planteamiento anterior, los electrones incidentes sienten una fuerza que es proporcional al gradiente de la energía de Zeeman  $\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{eff}^{int}$ . Donde  $\mathbf{B}_{eff}^{int}$  sería el campo magnético efectivo, interno del sistema, que presencia un electrón desde su marco de referencia ( $\mathbf{B}_{eff}^{int} \sim \mathbf{v} \times \mathbf{E}_{eff}^{int}$ ). De esta manera, los electrones son deflectados debido a que existe una fuerza dependiente del espín [18]. Mediante este mecanismo, en 1971, M. I. D'yakonov y V. I. Perel' predijeron la generación de acumulación de espín en las superficies laterales de un conductor NM portador de corriente [15].

La dispersión por saltos laterales fue propuesta por L. Berger para intentar explicar el AHE [39], pero es un mecanismo que no ha sido deducido formalmente desde la mecánica cuántica. Desde un enfoque clásico, este mecanismo describe un desplazamiento lateral dependiente del espín en el electrón incidente (véase figura 1.6) [18]. Pero además,

la dispersión por saltos laterales no depende únicamente del espín. Es decir, esta dispersión tiene una contribución dependiente del SOC, y otra que no depende del espín [25].

En el SHE, las energías máximas de ocupación locales para cada estado de espín serán diferentes entre ambos bordes del sistema. Pero esas energías no dependen de una distribución de carga, por lo que no se genera una corriente eléctrica y por ende, no generando un voltaje medible [36]. Esto dificulta la detección del SHE, a diferencia del ISHE que si genera un voltaje  $V_{ISHE}$  medible.

En 2011, L. Liu *et al.* usaron la técnica espectroscópica de FMR (resonancia ferromagnética) para detectar el SHE en un sistema FM/NM [40]. Es usual llamar a esta técnica ST-FMR (Spin Torque Ferromagnetic Resonance) debido a que su análisis incluye efectos dependientes de la transferencia de espín. La técnica consiste en inyectar una corriente de carga en el material NM en dirección paralela a la interfaz. La corriente inducirá una corriente de espín traslacional que incidirá en el material FM. Esa corriente de espín inducirá por STT una precesión en la magnetización del material FM, que puede ser analizada por el formalismo LLG. Entonces, midiendo la precesión por los cambios en la resistencia del material FM (como en la técnica de FMR usual), es posible medir indirectamente el SHE, e inclusive, medir el ángulo Hall de espín [25, 40].

La técnica de ST-FMR ha tomado gran relevancia en investigaciones en torno al SHE. Sin embargo, existe un problema entorno a la determinación de los valores de ángulo Hall de espín de diversos materiales. Siendo que en la literatura se ha considerado que  $\theta_{SHE} = \theta_{ISHE}$ . Se ha observado que valores medidos del ángulo Hall de espín para el SHE y el ISHE no son equivalentes y podrían diferir tanto como en un orden de magnitud [41]. Adicionalmente, en el 2016, K. Kondou *et al.*, compararon dos valores de  $\theta_{SHE}$  que obtuvieron experimentalmente para el Ta (tantalio) usando la técnica de ST-FMR con dos diferentes materiales ferromagnéticos (Py y CoFeB) [37]. Encontró un valor de  $\theta_{SHE}$  mucho mayor en un sistema CoFeB/Ta que en el sistema de Py/Ta. Esa diferencia de valores se la adjudicaron a que la corriente de carga del ISHE genera una contribución adicional en CoFeB/Ta, tal que el voltaje medible no sólo tiene contribución del ST-FMR [37]. Esto que muestra la dificultad experimental de garantizar que no se tenga efectos adicionales que dificulten las mediciones en investigaciones de espintrónica.

## 1.6. Espintrónica en la actualidad

La inyección de corriente de espín en semiconductores es un tema bajo intensa investigación que es abordado por diferentes medios, buscando resolver dos desafíos principales: el problema de la inyección de espín con suficiente eficiencia, y el siguiente desafío será la manipulación y control del transporte de espín a través del conductor [19]. El perfeccionamiento de dispositivos espintrónicos para obtener aplicaciones en la electrónica aún sigue avanzando, tal que es posible encontrar resultados cuyas explicaciones aún se encuentran aún en debate [42, 43].

Así mismo, el campo de la espintrónica se ha diversificado en ramas que desempeñan distintas fenomenologías en diferentes tipos de sistemas [44]. En sistemas 3D es posible obtener efectos de conversión entre las corrientes de carga y de espín por SHE. Empero, su efecto es más apreciable a escalas de sistema más pequeñas, como pueden ser los sistemas 2D.

También existen interacciones dependientes del espín entre grupos de partículas. Como sería la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) o también llamada intercambio antisimétrico e induce efectos colectivos en la magnetización [45]. Esta interacción en interfases induce comportamientos de espín no-colineales con cierto carácter topológico; los dos comportamientos que genera se denominan skyrmiones y paredes de dominio quiral como se observan en la figura 1.7 [46, 47, 44].

El desarrollo de técnicas para el crecimiento de películas delgadas han conseguido la síntesis de superficies y heteroestructuras atómicamente planas. El SOC en superficies e interfases, que en la práctica son considerados sistemas 2D, ha mostrado efectos comparables a la escala del sistema, permitiendo detectar estos efectos [44].

En el caso de un material específico, como el grafeno, este se vislumbra con una dirección prometedora para el trabajo y la innovación en el campo de la espintrónica 2D. Siendo que los electrones en grafeno poseen una gran movilidad, llegando a transportarse a velocidades de  $10^6$  m/s a temperatura ambiente. Además, el débil SOC en los orbitales  $sp^2$  del carbono, sugiere una longitud de difusión de espín grande, lo que lo hace candidato para aplicaciones prácticas de espintrónica 2D [48].

Los desafíos científicos y las aplicaciones potenciales del grafeno en los últimos años, pensando justamente en dispositivos espintrónicos, forman parte de las motivaciones que dan lugar al presente trabajo. Pero, además han gene-

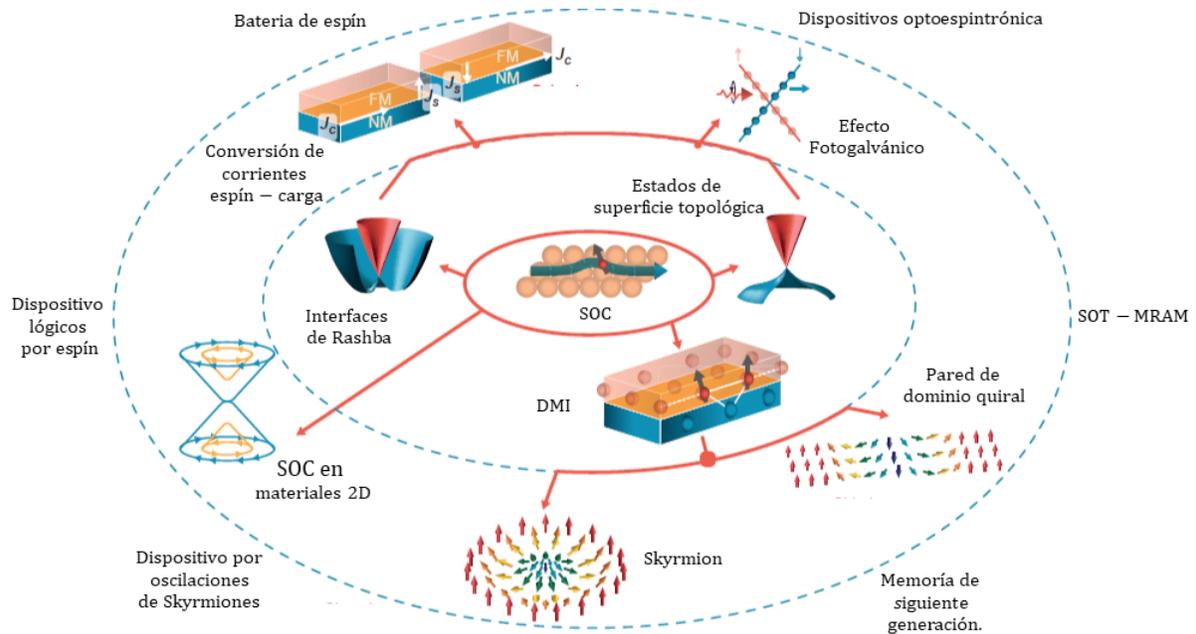


Figura 1.7: Fenómenos emergentes dependientes de interacciones con el espín en superficies e interfases. Denotando dentro de la primer elipse azul punteada las interacciones de Dzyaloshinskii–Moriya, de Rashba y comportamiento topológico que emergen de los acoplamientos espín–órbita. Estas interacciones causan los fenómenos fuera de esa elipse: la conversión de corrientes de carga a corriente de espín, el efecto fotogalvánico, SOC en materiales 2D, skyrmiones magnéticos y paredes de dominio quiral. (Figura modificada de A. Soumyanarayanan *et al.* [44].)

rado un ímpetu por la búsqueda de oportunidades similares en otros materiales cristalinos de carácter 2D, como lo son  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  y  $\text{WS}_2$  [49].

## 2. Acoplamiento Espín-Órbita en Grafeno

El presente capítulo aborda el modelo de amarre fuerte para describir el hamiltoniano de un sistema. Los sistemas analizados son el grafeno periódico en 2D, y el grafeno periódico en 1D. El grafeno periódico en 1D es conocido como nanocinta de grafeno, un sistema que se extiende infinitamente en una dirección, pero tiene una anchura finita.

En la sección 2.1 se aborda la teoría del modelo de amarre fuerte. En la sección 2.2 se aplica el modelo fuerte para obtener la estructura electrónica del grafeno. En la sección 2.3 se analiza el comportamiento de la estructura electrónica del grafeno cuando está sujeto a dos tipos de deformaciones: axiales al plano y fuera del plano. El análisis de deformaciones se realiza debido a estudios que proponen que el efecto del RSOC se ve incrementado [50, 6]. Finalmente, en la sección 2.4 se analiza el efecto de introducir el efecto del RSOC en la descripción del grafeno.

### 2.1. Modelo de amarre fuerte

El modelo de amarre fuerte es un método semi-empírico que se ha usado para describir el comportamiento electrónico de moléculas o sólidos. En el modelo se asume que el potencial eléctrico que genera la estructura cristalina es lo suficientemente fuerte para considerar que los electrones se enlazan a los átomos [51]. El modelo requiere de una descripción llamada combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, proveniente del anglicismo *Linear Combination of Atomic Orbitals*) [52], la cual es abordada a continuación y permite describir enlaces covalentes.

#### 2.1.1. Enfoque orbital

Un orbital hace referencia a un estado cuántico posible de un electrón en un átomo. La descripción orbital más común se basa en las soluciones del átomo de hidrógeno, donde un orbital asocia una función de probabilidad en la que se puede encontrar un electrón. Un orbital se suele caracterizar por la forma de la superficie equiprobable que le corresponde. Además, un orbital queda identificado de forma única mediante un conjunto de números enteros conocidos como números cuánticos:  $n$  asociado a la energía del electrón,  $l$  asociado al momento angular y  $m$  asociado a la dirección del momento angular. Cada uno de estos orbitales puede estar ocupado por un máximo de dos electrones, cada electrón con un estado de espín antiparalelo. La forma de los orbitales queda identificada por el número cuántico  $l$ . Las distintas formas de un orbital se denotan como  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  que se refieren a los valores  $l = 0, 1, 2, 3$  respectivamente [9].

La descripción de los estados de una estructura molecular se suele proponer como una combinación lineal de los estados atómicos. Es decir, se propone que la función de onda del sistema puede ser aproximada por la superposición de funciones de onda para átomos aislados ubicados en cada sitio atómico [52, 54]. El orbital resultante de la combinación lineal, se conoce como orbital híbrido [55, 54].

La combinación lineal tiene dos expresiones distintas, de acuerdo a la existencia o ausencia de un régimen periódico. El primer caso es el régimen molecular, que se usa en sistemas finitos que carecen de periodicidad. En este caso la combinación lineal se expresa de la forma usual [52].

$$\Psi^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha_i} c_{\alpha_i} \Psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

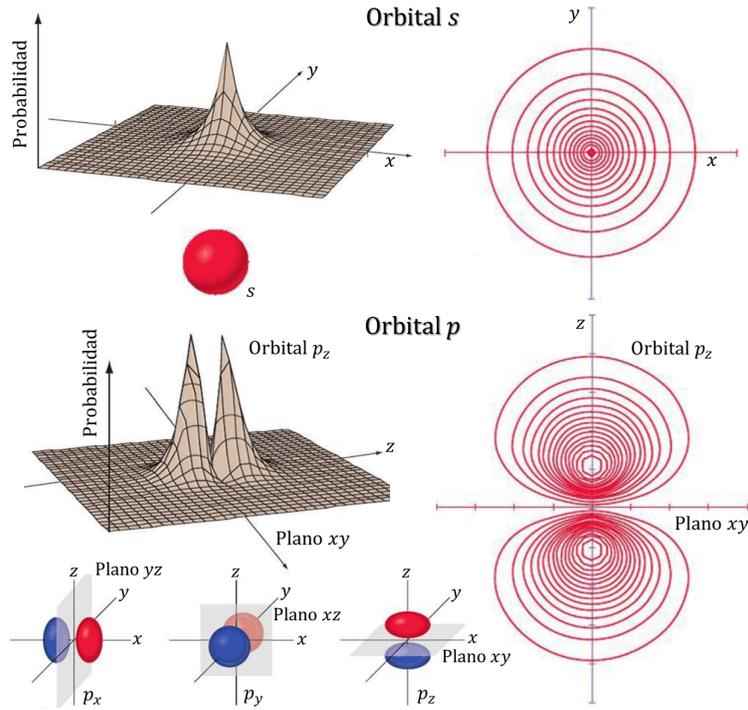


Figura 2.1: Esquemización de orbitales  $s$  y  $p$ . En la parte superior se muestra la función de la probabilidad de encontrar un electrón en un orbital  $s$ . La geometría de sus curvas equiprobables es la de esferas. En la parte inferior se muestra la función de la probabilidad de encontrar un electrón en un orbital  $p_z$ . La geometría de sus curvas equiprobables es tipo bipolar. (Figura original modificada de R. H. Petrucci, *et al.* [53].)

Donde  $\Psi^\alpha(\mathbf{r})$  es la función de onda del orbital  $\alpha$ .  $\Psi_{\alpha_i}$  es la función del orbital  $\alpha$  localizado en un átomo con posición  $i$ , siendo  $c_{\alpha_i}$  el coeficiente que pesa la contribución de ese orbital en ese átomo.

El segundo caso es el de un régimen periódico, donde justamente el sistema es periódico e infinito. El sistema tiene simetría traslacional debido a la periodicidad. Entonces su función de onda debe ser invariante ante traslaciones.

$$\hat{T}\Psi^\alpha(\mathbf{r}) = \Psi^\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Donde  $\hat{T}$  es el operador de traslaciones y  $\mathbf{R}$  el vector asociado a la traslación.

La combinación lineal entre orbitales, que incluye la contribución de traslación en un régimen periódico, es conocida como la suma de Bloch [52, 51].

$$\Psi^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \psi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \quad (2.3)$$

Donde  $\mathbf{k}$  el vector de onda,  $N_c$  es el número de celdas unitarias en el sistema, y  $\psi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  es la función de un orbital atómico localizado en la celda unitaria con posición  $\mathbf{R}_j$ . Además, el término  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$  se puede comprender como la transformada de Fourier del espacio de posiciones al espacio de momentos o espacio recíproco [52, 51].

### 2.1.2. Hamiltoniano de amarre fuerte

Para analizar la energía de un sistema es necesario plantear el hamiltoniano  $\hat{H}$  correspondiente. Usando notación de Dirac, lo podemos plantear en términos de la función de onda total del sistema  $|\Phi\rangle$ . Pero la función de onda total del sistema es la suma de las funciones de onda respecto a cada uno de los orbitales  $|\Phi^\alpha\rangle$ .

$$\hat{H} = |\Phi\rangle \langle \Phi| = \sum_{\alpha, \beta} |\Phi^\alpha\rangle \langle \Phi^\beta| \quad (2.4)$$

Cada función de onda  $|\Phi^\alpha\rangle$  contempla la contribución de funciones de onda por cada sitio atómico [52]. Entonces, considerando sólo dos orbitales  $\alpha$  y  $\beta$ , el hamiltoniano queda expresado como:

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i |\phi_{\alpha i}\rangle \langle \phi_{\alpha i}| + \sum_{i,j} t_{i,j}^{\alpha\beta} (|\phi_{\alpha i}\rangle \langle \phi_{\beta j}| + |\phi_{\beta j}\rangle \langle \phi_{\alpha i}|), \quad (2.5)$$

donde el término  $\varepsilon_i$  indica la energía de sitio asociada a un determinado orbital de un sitio atómico, y puede tener cierta dependencia de un potencial externo. El término  $t_{i,j}^{\alpha\beta}$  es la integral de salto o traslape entre los orbitales, representando la probabilidad de transitar del estado de un orbital  $|\phi_{\alpha i}\rangle$  a otro  $|\phi_{\beta j}\rangle$ .

Se puede resolver la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano planteado tanto para el régimen periódico como el finito. En un formalismo matricial, el hallar las energías  $E$  se reduce a resolver la ecuación [52]:

$$\det(H - EI) = 0, \quad (2.6)$$

donde  $H$  es la matriz asociada al hamiltoniano e  $I$  es la matriz unitaria que vive en el mismo espacio matricial que  $H$ .

En el caso de un sistema finito, las soluciones serán valores discretos que determinan los niveles energéticos del sistema. En cambio, en el sistema periódico la solución parecerá continua, pero será discreta al fijar una cantidad finita de electrones en el sistema. Las soluciones de la energía que describen distintos rangos prácticamente continuos del sistema se les denomina estructura electrónica de bandas, siendo cada rango continuo una banda electrónica [51, 55].

## 2.2. Estructura electrónica del Grafeno

En un metal, las bandas de conducción y valencia se intersectan formando un intervalo de energía accesible para los electrones. En cambio, en un semiconductor o aislante eléctrico es necesario aplicar una cierta energía para la conducción de corriente, debido a que existe una brecha de energía entre estas bandas. Siendo la brecha del aislante una de mucha mayor magnitud [55].

A continuación, se analiza la estructura electrónica en una superficie bidimensional como la del grafeno. Se incluye el análisis para el grafeno periódico e infinito en 2D, y el análisis para el grafeno periódico e infinito sólo en 1D.

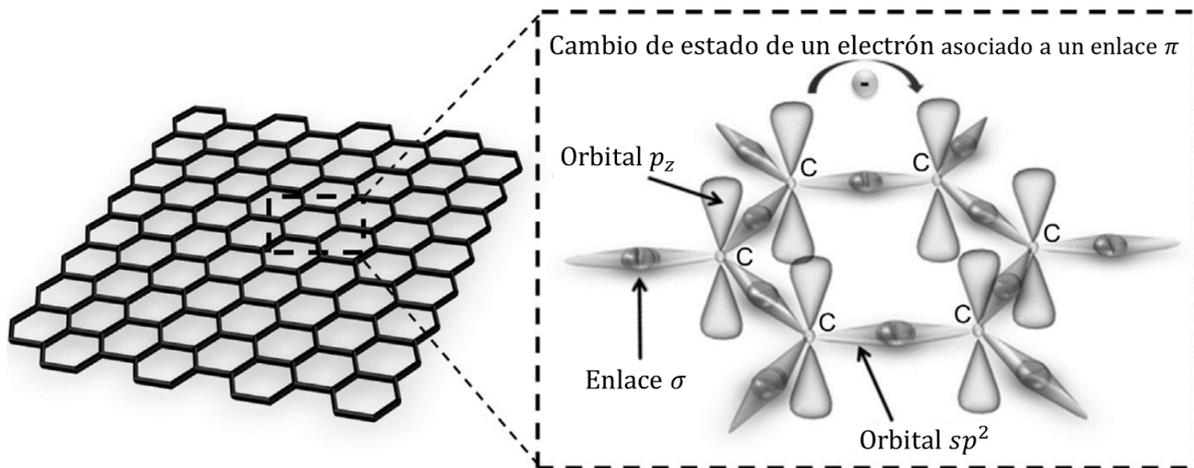


Figura 2.2: Estructura orbital del grafeno. A la izquierda se muestra el esquema de una red de grafeno la cual tiene geometría hexagonal. A la derecha se muestra la configuración de los orbitales para una red de grafeno. La unión de los átomos de carbono se lleva a cabo por un enlace covalente  $\sigma$  asociado a los orbitales híbridos  $sp^2$ . En cambio, el transporte de electrones queda principalmente caracterizado por el transporte entre orbitales  $p_z$ , asociado a un enlace  $\pi$ . (Figura modificada de M. Schulz *et al.* [56].)

### 2.2.1. Grafeno

La versatilidad del carbono radica en la configuración electrónica del átomo. Estos átomos poseen 6 electrones de manera estable, con una distribución orbital que llena el orbital interno  $1s$ , irrelevante para reacciones químicas. Los otros 4 electrones ocupan los orbitales exteriores  $2s$  y  $2p$  [57].

El grafeno subyace de una hibridación  $sp^2$ . Esta consiste en la mezcla de probabilidad de un orbital  $2s$  y dos orbitales  $2p$ , que conforman tres orbitales  $sp^2$  equivalentes. Al ser los orbitales  $sp^2$  equivalentes, entonces pueden formar enlaces dentro de un plano con un ángulo de  $120^\circ$  entre enlaces. El orbital  $2p$  restante queda perpendicular al plano de los orbitales  $sp^2$ . Con un sistema coordenado tal que el plano se encuentre en  $xy$ , la nomenclatura usual de ese orbital  $2p$  es  $p_z$  [58].

Entonces, cada átomo de carbono se une de manera estable a otros tres átomos por sus orbitales  $2p$ , conformando así una red bidimensional y hexagonal con separaciones atómicas de  $a = 0.142$  nm [58]. A continuación, se analizará la estructura de bandas del grafeno.

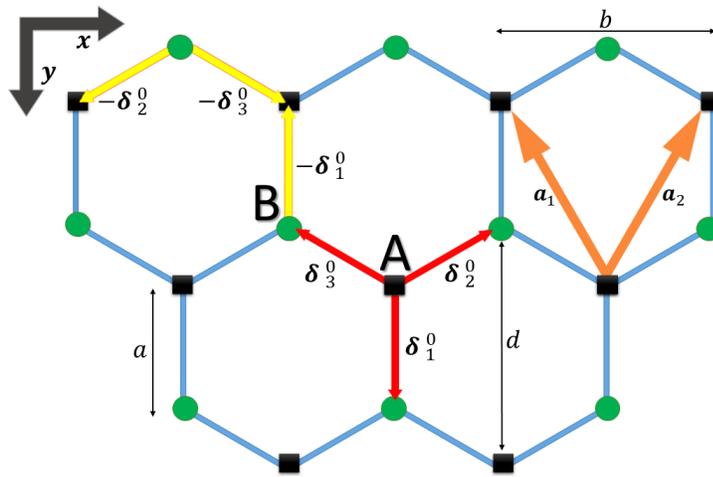


Figura 2.3: Esquematización de la red de grafeno. Se indica la longitud entre átomos  $a = 0.142$  nm, así como otras distancias  $b = \sqrt{3}a$  y  $d = 2a$ . La red se puede describir por dos subredes, A y B, triangulares tal que te puede mover entre los elementos de la subred por los vectores en el espacio real  $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -3)$  y  $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, -3)$ . Bajo el modelo de amarre fuerte, cada átomo de la subred A queda enlazado a tres átomos pertenecientes a la otra subred, tal que los vectores distancia  $\delta_1^0 = (0, a)$ ,  $\delta_2^0 = (\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2})$  y  $\delta_3^0 = (\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2})$  son opuestos a los que se tendría al situarse en la subred B. (Basada en la figura original de B. Berche *et al.* [6])

#### Grafeno periódico

El modelo de amarre fuerte en el grafeno ha mostrado una descripción adecuada y consistente con resultados experimentales, y con simulaciones como las obtenidas por la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, proveniente del anglicismo *Density functional theory*) [59, 60].

Un primer detalle a resaltar es la naturaleza de los enlaces entre los átomos. Los orbitales  $sp^2$  actúan como enlaces equivalentes, y se denominan enlaces  $\sigma$ . Pensando en el traslape de orbitales, la probabilidad de transición de un orbital  $p_z$  de un sitio atómico a otro sitio, no es necesariamente cero, de tal manera que también se concibe la existencia de un enlace entre los orbitales  $p_z$  de sitios atómicos. Ese enlace entre orbitales  $p_z$  se denomina  $\pi$  [57].

Cada uno de los diferentes enlaces estará involucrado en las soluciones energéticas. Notando los resultados de las simulaciones de la figura 2.4, las bandas azules exhiben una unión entre las bandas asociadas a las de conducción y de valencia, dichas bandas justamente se generan por el enlace  $\pi$  [60]. Eso no indica *per se* que baste solamente con la inclusión del enlace  $\pi$  en el modelo de amarre fuerte para obtener una descripción idónea de esas dos bandas. Aunque

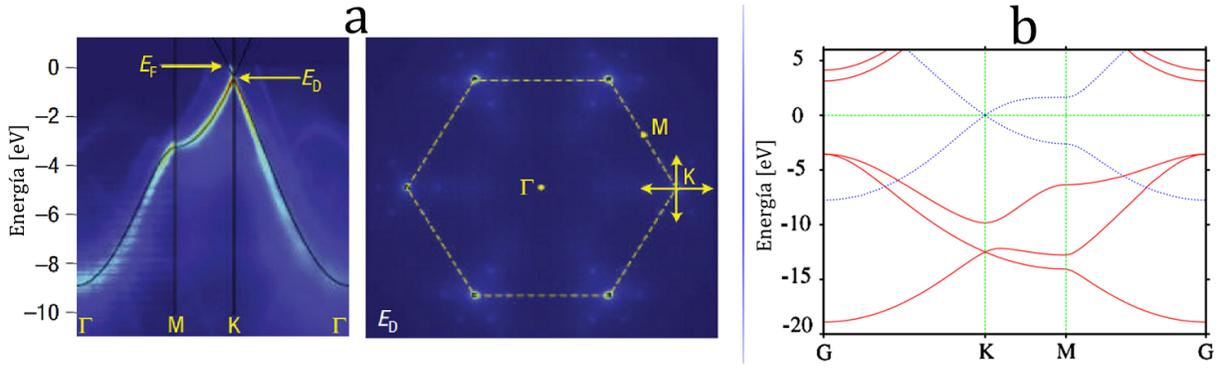


Figura 2.4: Estructura electrónica del grafeno reportada en la literatura. **a**, A la izquierda se muestra una distribución experimental de la energía en función del momento. A la derecha se muestra un mapa de estados energéticos en el espacio recíproco, obtenido por amarre fuerte. **b**, Se muestra las bandas asociadas al enlace  $\sigma$  (rojas) y al enlace  $\pi$  (azules), obtenidas por simulaciones por DFT usando el código SIESTA. Se observa que lo reportado indica que no existe brecha de energía entre las bandas de conducción y valencia. (Figuras modificadas de **a** A. Bostwick *et al.* [59], y **b** D. W. Boukhvalov *et al.* [60].)

en el grafeno en particular, el usar sólo el enlace  $\pi$  si ha mostrado dar una buena descripción de las bandas<sup>1</sup> [62].

En el modelo de amarre fuerte para la descripción del grafeno que se extiende en el plano, bajo un régimen periódico e infinito, basta con fijarse en un sitio atómico y describir la interacción con sus tres primeros vecinos. Se suele representar la red hexagonal a partir de dos subredes triangulares (A y B), tal que se puede describir cada subred con dos vectores de red  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ . De esta manera, cada sitio atómico queda enlazado a vecinos que pertenecen a la otra subred.

Considerando la probabilidad de transición de un electrón entre orbitales  $p_z$ , tenemos, en notación de Dirac, al hamiltoniano:

$$\hat{H} = \varepsilon_\pi \sum_l (|\phi_l^A\rangle \langle \phi_l^A| + |\phi_l^B\rangle \langle \phi_l^B|) + t_\pi \sum_{l,j} (|\phi_l^A\rangle \langle \phi_j^B| + |\phi_j^B\rangle \langle \phi_l^A|), \quad (2.7)$$

donde  $t_\pi = V_{pp\pi}$  con valores<sup>2</sup> entre 2,5eV y 3,0eV [63]. La notación  $V_{pp\pi}$  hace referencia a la interacción de dos orbitales  $p$  que conforman el enlace  $\pi$ . La energía de sitio  $\varepsilon_\pi$  queda un tanto indeterminada, pero al ser la misma para cualquier electrón en la red, en cálculos se suele simplificar volviéndola cero. En el segundo término, la notación suma es sobre los primeros vecinos y siendo  $|\phi_l^A\rangle$  la función de onda en el espacio real [64].

La transformada de Fourier de la red en el espacio real (o el espacio de posiciones), nos traslada al espacio de momentos donde se describe la red recíproca. Debido a la periodicidad de la red, se puede trasladar el hamiltoniano al espacio recíproco:

$$\hat{H} = \varepsilon_\pi \sum_l (|\varphi_l^A\rangle \langle \varphi_l^A| + |\varphi_l^B\rangle \langle \varphi_l^B|) + t_\pi \sum_{l,j} (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{lj}} |\varphi_l^A\rangle \langle \varphi_j^B| + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{lj}} |\varphi_j^B\rangle \langle \varphi_l^A|),$$

donde  $|\varphi_l^A\rangle$  es la función de onda en ese espacio recíproco.

Se proyecta para obtener la matriz asociada al hamiltoniano.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \langle \varphi_l^A | \hat{H} | \varphi_l^A \rangle = \varepsilon_\pi$$

<sup>1</sup>En el caso de otros materiales, como el disulfuro de molibdeno  $MoS_2$ , no tienen una muy buena descripción de su estructura electrónica por amarre fuerte. Sin embargo, la descripción que más se ajusta a su estructura no es sólo la que incluye los orbitales que generan sus bandas de valencia y conducción [61].

<sup>2</sup>En general se expresan cálculos normalizando el valor de  $t_\pi$ , pero en algunas comparaciones de valores del RSOC se aproxima  $t_\pi \approx 2,7eV$ .

$$H_{AB} = \langle \varphi_i^A | \hat{H} | \varphi_j^B \rangle = t_\pi \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$$

$$H_{BA} = \langle \varphi_j^B | \hat{H} | \varphi_i^A \rangle = t_\pi \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$$

Al fijar el análisis en una posición atómica de la subred A, se ocupan los vectores distancia  $\mathbf{r}_{ij} = \boldsymbol{\delta}_l^0$  expresados en la figura 2.3. Se resuelve para los eigenvalores de la energía:

$$E_{\pm} = \varepsilon_\pi \pm |t_\pi| \left| \sum_l^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_l^0} \right|, \quad (2.9)$$

donde

$$\left| \sum_l^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_l^0} \right| = \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}ak_y) + 4 \cos(\sqrt{3}ak_y) \cos(3ak_x)}.$$

La geometría hexagonal y la descripción no equivalente de las subredes se trasladan al espacio recíproco. Las bandas de conducción y valencia se tocan en 6 puntos denominados puntos de Dirac  $\mathbf{K}_{\pm}$ , tres puntos por cada subred, tal que existen dos puntos no equivalentes  $\mathbf{K}_+$  y  $\mathbf{K}_-$  (véase figura 2.5<sup>3</sup>).

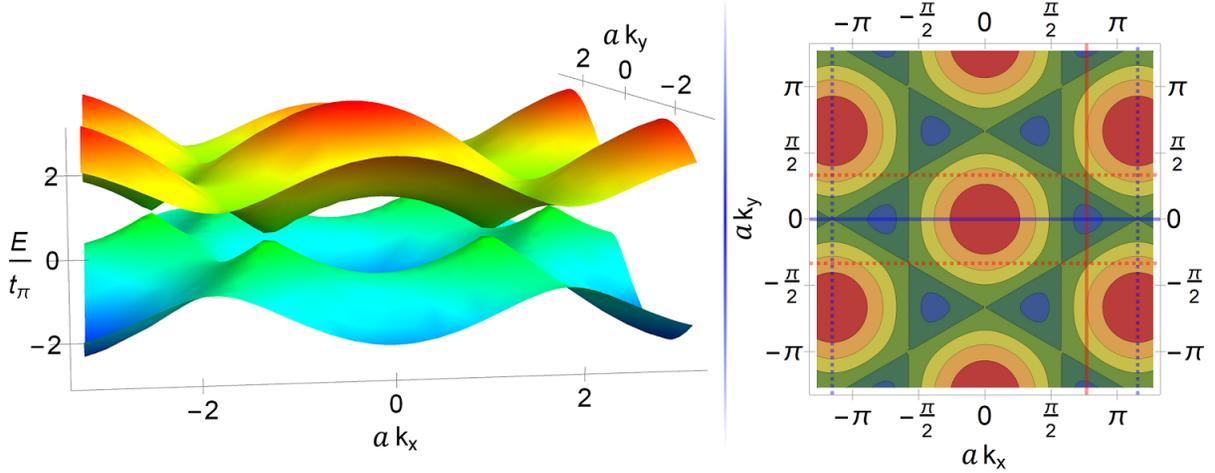


Figura 2.5: Estructura de bandas del grafeno obtenida por modelo de amarre fuerte. La banda y sus curvas de nivel denotan la geometría hexagonal trasladada al espacio recíproco. Se usó  $\varepsilon_\pi = 0$  eV, pues  $\varepsilon_\pi$  sólo desplaza las bandas en el eje de la energía.

Para bajas energías, podemos simplificar la ecuación 2.9 centrando el análisis en torno a un punto de Dirac [65, 64]. Rescribiendo el elemento  $H_{AB}$  de la matriz hamiltoniana:

$$H_{AB} = t_\pi \left[ e^{iak_x} + 2e^{-i\frac{ak_y}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \right].$$

Usando aproximación por serie de Taylor alrededor de  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K}_{\pm} = \eta \mathbf{K}$ . Siendo  $\eta = \pm 1$  y  $\mathbf{K} = (\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0)$ .

$$H_{AB}^{\mathbf{K}} = H_{AB}(\eta \mathbf{K}) + \nabla H_{AB}(\eta \mathbf{K}) \cdot \mathbf{k} = \frac{3at_\pi}{2\hbar} (\eta p_x - ip_y) \quad (2.10)$$

Definiendo la velocidad de Fermi  $v_F = \frac{3a}{2\hbar} t_\pi \simeq \frac{c}{300} \simeq 1 \times 10^6 \frac{m}{s}$ .

<sup>3</sup> En la gráfica de las curvas de nivel, la línea azul indica un corte de observación asociado a una nanocinta de geometría tipo zigzag, donde las líneas azul punteadas denotan la periodicidad. Las líneas rojas indican lo análogo pero asociado a nanocintas de geometría tipo silla.

$$E_{\pm} = \varepsilon_{\pi} \pm v_F |\mathbf{p}_{\eta}| = \varepsilon_{\pi} \pm v_F \hbar |\mathbf{k}_{\eta}| \quad (2.11)$$

Notando de la ecuación 2.11 que la dependencia de las energías, en torno a los puntos de Dirac, es lineal con respecto al momento. Al ser lineal la dependencia del momento, las bandas electrónicas terminan describiendo dos conos que se tocan en un sólo punto. El parámetro  $\eta$  no modifica la norma del momento, por lo que las bandas descritas para las dos subredes son equivalentes. Esta estructura de bandas es conocida como conos o valles de Dirac, debido a su punto de intersección  $\mathbf{K}_{\pm}$  (véase figura 2.6) [65].

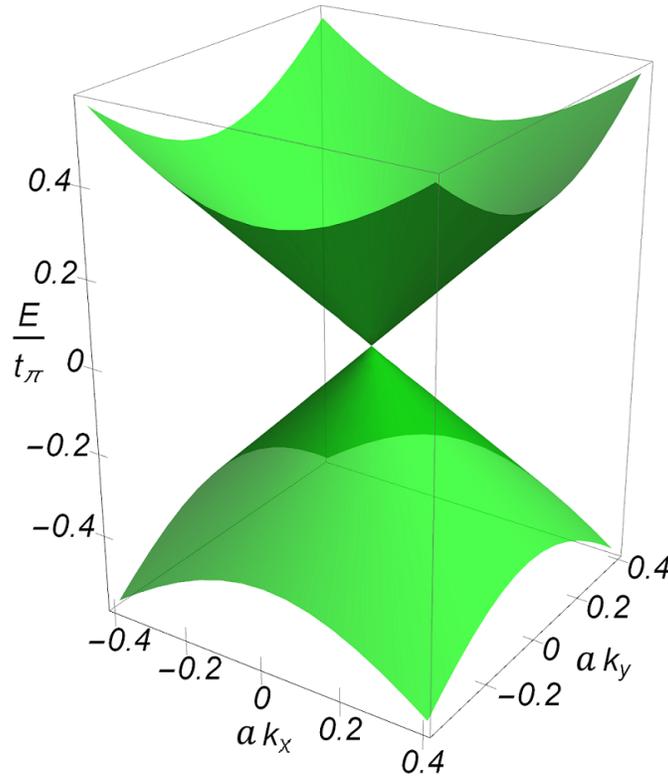


Figura 2.6: Estructura de bandas del grafeno aproximada en torno a un punto de Dirac. La dependencia de la energía respecto al momento muestra ser lineal en este régimen, formando bandas de valencia y conducción cónicas que se tocan en un sólo punto. Se usó  $\varepsilon_{\pi} = 0 \text{ eV}$ .

La estructura de bandas muestra un comportamiento semimetálico, tal que el grafeno se comporta en estado puro como un conductor. Comparando lo obtenido con las simulaciones y experimentos (véase figura 2.4), podemos observar que justo obtuvimos dos bandas originarias del enlace  $\pi$ , tal que se intersectan en los puntos  $\mathbf{K}_{\pm}$  de Dirac. Las bandas exhiben una geometría hexagonal, y que entorno a los puntos  $\mathbf{K}_{\pm}$  se tiene un comportamiento lineal respecto al momento. Debido a la buena descripción que nos brinda el modelo de amarre fuerte en el grafeno, se hará especial uso de este modelo en el presente trabajo.

### Nanocintas de Grafeno

Previo a la síntesis del grafeno, ya se había analizado el comportamiento de la estructura de bandas del grafeno finito bajo el confinamiento en ciertas direcciones [66, 67, 68]. Así se puede pensar en nanocintas de grafeno: grafeno que se extiende en una dirección del plano, pero queda confinado en la dirección perpendicular. Debido a la geometría del grafeno, si nos fijamos sólo en las nanocintas que contengan una mayor simetría y periodicidad, obtendremos dos geometrías de borde: de zigzag (zGNR, proveniente del anglicismo *zigzag-Graphene Nano-Ribbon*) y de silla (aGNR, proveniente del anglicismo *armchair-Graphene Nano-Ribbon*) [69].

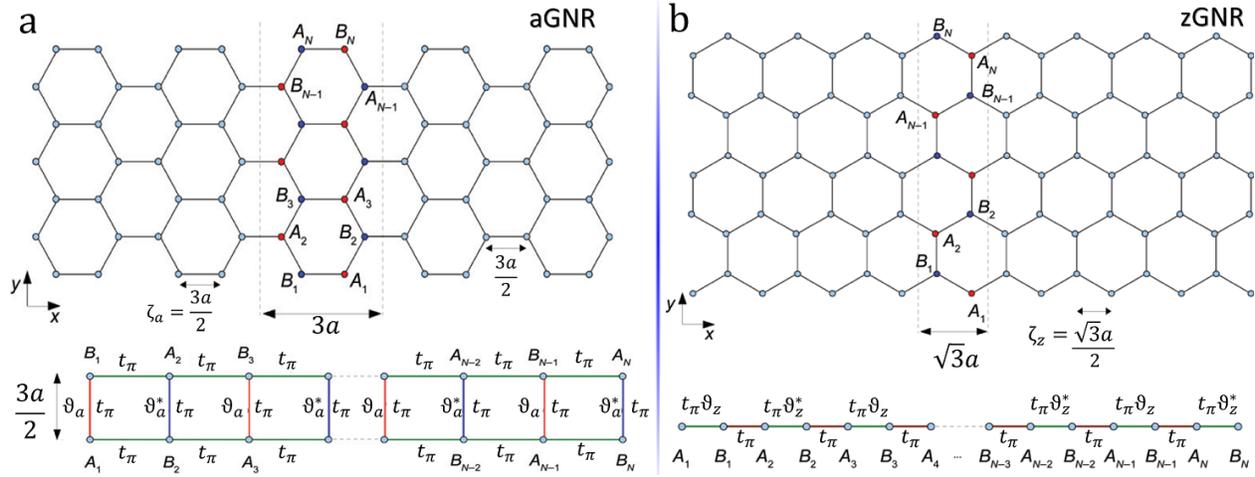


Figura 2.7: Esquematzación de las geometrías de borde del grafeno. **a**, Una nanocinta con borde de silla, tal que la celda-columna que caracteriza la periodicidad de la cinta está compuesta por dos subcadenas zigzag conectadas a forma de dímeros, tal que se puede hacer un tratamiento de análogo a una cadena rectangular de  $N$  dímeros. **b**, Una nanocinta de borde de zigzag, su celda columna está compuesta por una única cadena tipo silla que se puede visualizar como una cadena unidimensional con interacciones alternantes entre dímeros. (Figura modificada de A. Cresti *et al.* [69].)

El grafeno no puede ser infinito, pero se realiza esa consideración en la descripción cuando la cantidad de átomos involucrados es demasiado grande. Una cantidad demasiado grande de átomos provoca que los efectos de frontera sean irrelevantes, tal que la descripción del grafeno periódico en 2D es suficiente. En la literatura es usual que se realice una descripción de nanocintas a partir de longitudes del ancho de 100 nm o menos [69]. Esas longitudes corresponderían a menos de 1000 átomos de carbono a lo largo del ancho de una nanocinta.

Cabe señalar que el análisis de nanocintas en el presente trabajo no surge del marco experimental. El tipo de borde de una nanocinta aparece al fijar la dirección de una corriente, quedando definidas por la ubicación de los contactos o conexiones eléctricas<sup>4</sup>. Pero la principal limitante es el poder de computo disponible, el cual no permitió describir redes de grafeno muy grandes, haciendo pertinente el análisis de nanocintas.

La presencia del confinamiento en una dirección, impide el uso de un régimen de grafeno periódico e infinito en el plano. Pero si es posible usar ese régimen en una dirección, mientras en la dirección confinada queda en el régimen finito. Por lo que, primero se determina un arreglo de columnas que actuara como celdas periódicas, a cada celda le llamaremos celda-columna. Entonces, el problema se aborda resolviendo una celda-columna en el régimen finito, incluyendo las interacciones entre celdas-columna. Donde las interacciones entre celdas-columna dependen de la componente del momento en la dirección no confinada, es decir, la componente del momento paralela a los bordes  $k_{\parallel}$ . Lo anterior se esclarece al pensar en la onda que se propaga en la dirección paralela al borde ( $k_{\parallel}$ ), siendo que la dirección transversal esta confinada, tal que  $k_{\perp}$  sólo puede tener valores específicos.

Analizando primero la aGNR, en la figura 2.7 se observa que una celda-columna se puede describir una cadena de hexágonos. Pero, así mismo la cadena de hexágonos se puede concebir como dos subcadenas zigzag acopladas. Las subcadenas pueden ser replanteadas como una cadena rectangular de  $N$  dímeros, pero con interacciones alternantes [69].

La periodicidad de las celdas-columna es de  $3a$ , pero las interacciones son en realidad entre subcadenas, lo que termina dividiendo la periodicidad entre 2:  $\zeta_a = 3a/2$ . Usando el teorema de Bloch, las interacciones entre la subcadenas zigzag tendrán un término periódico  $\vartheta_a = e^{i\zeta_a k_{\parallel} a}$ . Notando que  $\vartheta_a$  depende del momento paralela al borde tipo silla:  $k_{\parallel a}$ . La interacción alternante se introduce al considerar la interacción entre subcadenas de distintas celdas-columna. Pues su interacción incluye otra dirección en la propagación de la onda  $\vartheta_a^* = e^{-i\zeta_a k_{\parallel}}$  [69].

<sup>4</sup>En el capítulo 3.2 se exponen resultados del transporte mesoscópico que exhiben la dependencia del confinamiento respecto a las conexiones eléctricas.

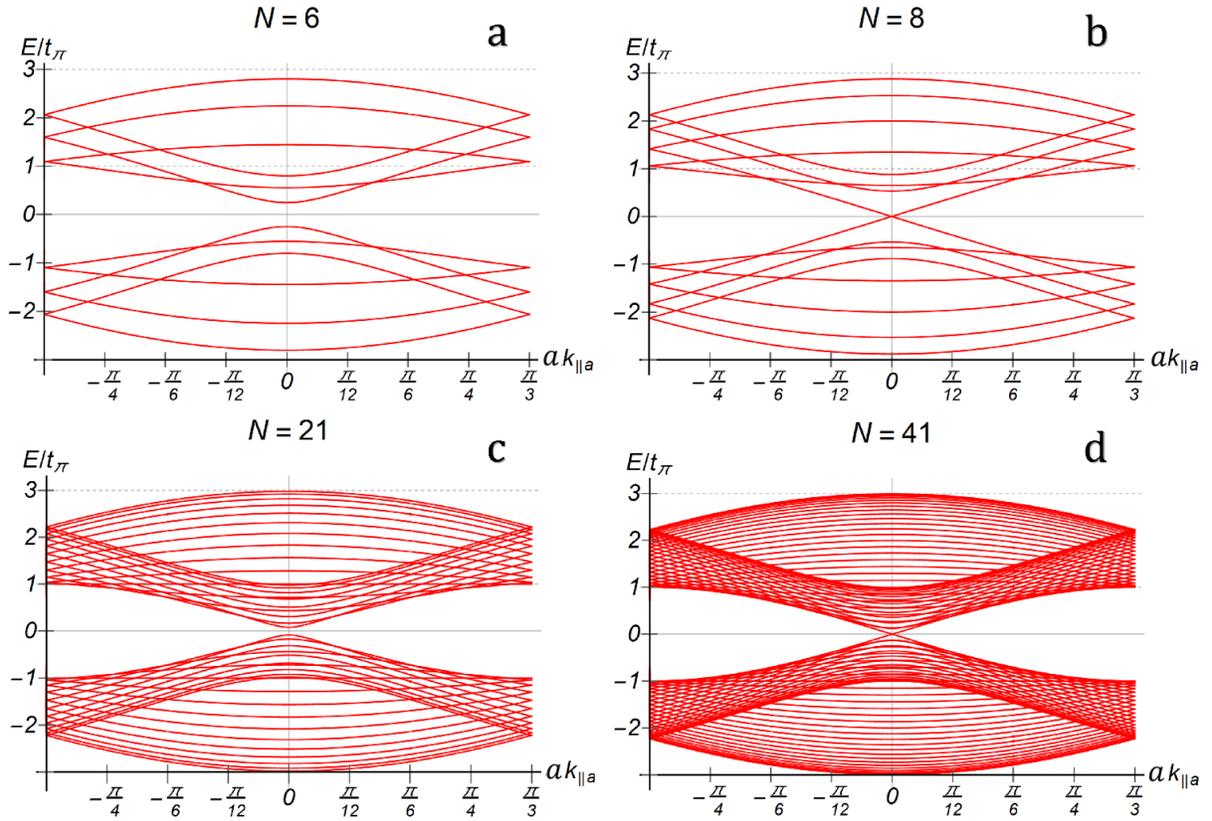


Figura 2.8: Estructura de bandas de nanocintas de grafeno con geometría de borde tipo silla (aGNR). Las bandas presentan una dependencia del número de dímeros que compone la celda-columna. Cuando  $N = 3Z + 2$ , donde  $Z$  es un entero positivo, se describe un semimetal ( $N = 8$  y  $N = 41$ ), a diferencia de otros valores de  $N$  donde existe una brecha de energía entre las bandas ( $N = 6$  y  $N = 21$ ).

Considerando a  $N$  el número de dímeros, tal que  $2N$  es el número de átomos que conforman el ancho de la nanocinta. Entonces, el hamiltoniano en forma matricial queda de dimensión  $N \times N$  [69]:

$$H_a = t\pi \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & \vartheta_a & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 1 & \dots & 0 & \vartheta_a^* & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \vartheta_a & \dots \\ \dots & \dots \\ \vartheta_a^* & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & \vartheta_a & 0 & \dots & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & \vartheta_a^* & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Este hamiltoniano queda caracterizado por 4 secciones de la matriz: las dos secciones en la diagonal indican las interacciones entre los elementos de cada subcadena de zigzag, y las otras secciones indican la interacción entre las subcadenas.

Las soluciones del hamiltoniano de las aGNR presentan un carácter curioso, tal que describen un semimetal o semiconductor dependiendo del número de dímeros en las celdas-columna. Sí  $N = 3Z + 2$ , donde  $Z$  es un entero positivo, se obtiene una estructura de bandas concerniente a un semimetal, en cambio, para otros valores de  $N$  existe una brecha de energía entre las bandas [69]. En la figura 2.8 se exponen ejemplos de lo descrito.

La dependencia de los dímeros radica en los valores fijos posibles de  $k_{\perp}$  debido al confinamiento. Pues, las sub-

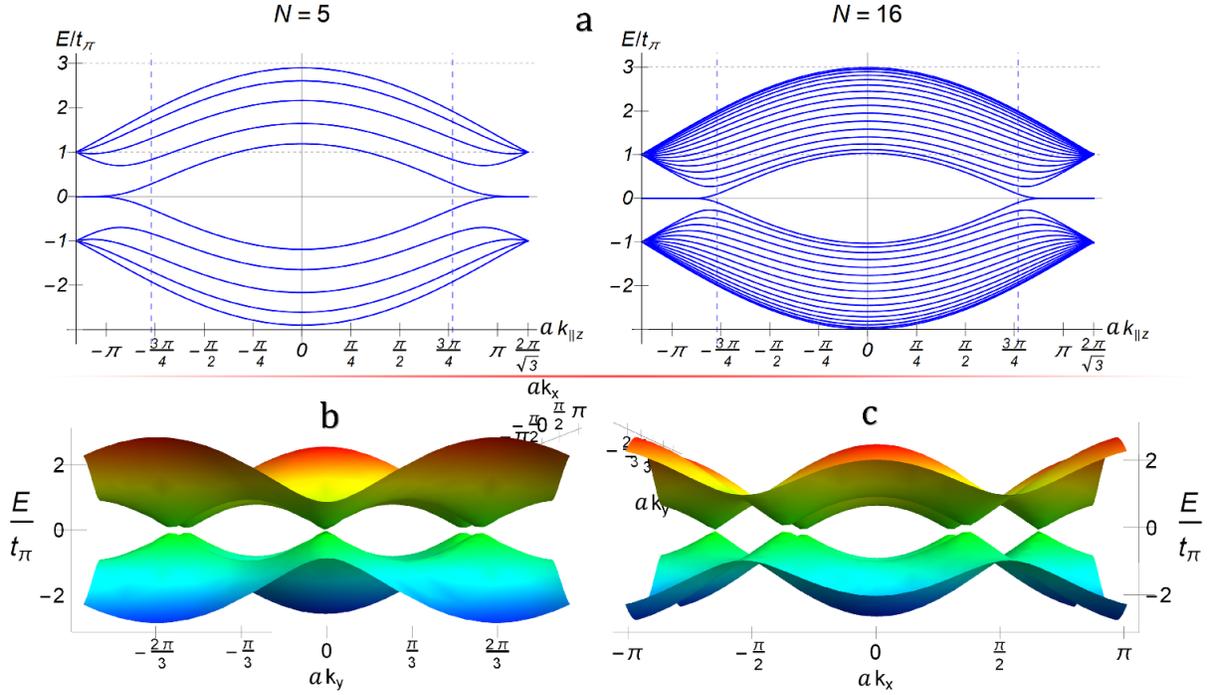


Figura 2.9: **a**, Estructura de bandas de nanocintas de grafeno con geometría de borde tipo zigzag (zGNR). Se muestran dos ejemplos con  $N = 5$  y  $N = 16$ . Estas describen un comportamiento semimetálico siendo que no tienen brecha de energía entre sus bandas de valencia y conducción. Las líneas punteadas azules indican los puntos de Dirac. Las imágenes inferiores visualizan la estructura de bandas en la perspectiva del momento paralelo  $k_{\parallel}$  de **b**, aGNR y **c**, zGNR.

bandas que observamos en la figura 2.8 son cortes transversales del grafeno periódico, siendo los cortes a los valores  $k_{\perp}$  posibles. Los valores posibles de  $k_{\perp}$  dependen de la longitud de la nanocinta, y a ciertas longitudes da valores que cruzan por algún punto de Dirac. Al ir aumentando el número de dímeros, en el caso que sea semiconductor, la brecha disminuye. Esto es consistente con que, con una cantidad suficientemente grande de dímeros, la aGNR podría ser considerada grafeno periódico en el plano.

La zGNR presentan una naturaleza más similar al grafeno infinito en el plano. Su descripción se puede tratar como una celda-columna de periodicidad  $\sqrt{3}a$  que se encuentra compuesta por una única cadena con geometría tipo silla [69]. No obstante, la interacción no ocurre entre el mismo sitio atómico perteneciente a otra celda-columna. La interacción se da entre elementos con periodicidad  $\zeta_z = \sqrt{3}a/2$ . Así, está se puede plantear como una cadena unidimensional con interacciones alternantes entre los dímeros A y B (véase figura 2.7).

$$\vartheta_z = 1 + e^{i\zeta_z k_{\parallel z}} = 2 \cos(\zeta_z k_{\parallel z}/2) e^{-i\zeta_z k_{\parallel z}/2}$$

Suele ser simplificado sólo a su contribución real  $\vartheta_z \approx 2 \cos(\zeta_z k_{\parallel z}/2)$ . Entonces, el hamiltoniano de interacción queda expresado como sigue [69]:

$$H_z = t_{\pi} \begin{pmatrix} 0 & \vartheta_z & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vartheta_z^* & 0 & 1 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \vartheta_z^* & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \vartheta_z & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & 0 & 1 & 0 & \vartheta_z & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \vartheta_z^* & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Las zGNRs son semimetálicas y sus estructuras de bandas no presentan brechas de energía independientemente de la cantidad de dímeros en la celda-columna. Pensando en el espacio recíproco, su geometría hexagonal está rotada  $\frac{\pi}{2}$  con respecto a la del espacio real. Una celda-columna con geometría de silla en el espacio real, describe una celda-columna con geometría de zigzag en el espacio recíproco. Si imaginamos un corte a  $k_y = 0$  en la estructura de bandas del grafeno periódico (figura 2.5), veríamos una estructura similar a las sub-bandas de una zGNR.

Sin embargo, las descripciones no son equivalentes. Aun si tomamos los cortes de la estructura de bandas del grafeno periódico en los valores de  $k_{\perp} = 0$ , no se obtiene la estructura de sub-bandas obtenida para la zGNR. El detalle es que la descripción de las nanocintas mezcla la contribución de dos puntos de Dirac.

A continuación, se introducen deformaciones elásticas a los modelos abordados en esta sección. Con el fin de notar el efecto que causan en la estructura electrónica del grafeno.

## 2.3. Deformaciones elásticas

En esta sección se presentan los elementos básicos para analizar la deformación en un material cualquiera, haciendo énfasis en deformaciones en el plano y fuera del plano en un material 2D. Planteamos nuestro análisis usando la teoría de la elasticidad lineal, en la que matemáticamente las deformaciones de objetos sólidos se abordan con una descripción Lagrangiana: nos fijamos en los diversos elementos puntuales que componen al sólido y los seguimos en su evolución temporal debido a las deformaciones [70].

La deformación de un cuerpo se puede describir matemáticamente dentro de un sistema coordenado al cuantificar y etiquetar elementos que componen a un cuerpo. A cada elemento se le asigna un vector posición  $\mathbf{r}$  [70]. De esta forma, los puntos del cuerpo sufrirán desplazamientos apreciables en las componentes coordenadas de esos vectores. La nueva posición de los puntos del cuerpo queda designada por  $\mathbf{R}$ . De forma que, la deformación se puede describir por el vector de desplazamiento [70]:

$$\mathbf{w} = \mathbf{R} - \mathbf{r} \quad (2.14)$$

La distancia infinitesimal entre los puntos de un cuerpo previo a la deformación es  $dl = \sqrt{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2}$ . La distancia infinitesimal posterior a la deformación es  $dl' = \sqrt{dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2}$ , donde  $dx_i' = dx_i + dw_i$ .

Expresando  $dl'$  en términos de  $dw_i$  [70]:

$$dl'^2 = dl^2 + 2 \frac{\partial w_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial w_i}{\partial x_k} \frac{\partial w_j}{\partial x_l} dx_k dx_l = dl^2 + 2w_{ik} dx_i dx_k$$

De la expresión anterior se puede construir el tensor  $u_{ik}$  llamado tensor de esfuerzos y definido por las parciales del vector de desplazamiento [70]:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_i}{\partial x_k} + \frac{\partial w_k}{\partial x_i} + \frac{\partial w_l}{\partial x_i} \frac{\partial w_l}{\partial x_k} \right) \quad (2.15)$$

Este tensor permite describir los cambios de longitud en los elementos del cuerpo causado por esfuerzos. Para la deformación lineal se considera sólo las parciales de primer orden. Por definición,  $u_{ik}$  es simétrico en su sistema de coordenadas original y sus componentes no tienen unidades [70].

En el presente trabajo se abordan 2 tipos de deformaciones. Las que se dan de manera paralela al plano de un material 2D, y las que se dan transversal al plano. Ambas se conciben por la aplicación de una fuerza axial, que ocasiona deformaciones primarias en la dirección que se aplica ( $u_{\parallel}$ ), y deformaciones secundarias en las direcciones perpendiculares a esta ( $u_{\perp}$ ). Ese efecto es conocido como efecto de Poisson, y el coeficiente de Poisson  $\nu$  queda definido como [71, 72]:

$$\nu = - \frac{du_{\perp}}{du_{\parallel}}, \quad (2.16)$$

el cual tasa la deformación en las direcciones perpendiculares respecto a la deformación primaria.

### Deformación en el plano

Al aplicar una fuerza paralela al plano  $xy$  en el que está orientado el material 2D, cabría esperar desplazamientos en  $z$  prácticamente nulos. O bien, al desplazarse todo el plano no genera deformaciones en  $z$ . Se nos permite reducir la dimensionalidad del tensor de esfuerzos al sólo considerar deformaciones en el plano  $xy$ . Primero se fija un sistema de coordenadas primado, aplicando una deformación  $u'_{xx} = u_0$  axial al eje  $x'$ . Con el efecto de Poisson en el eje perpendicular  $u'_{yy} = -\nu u_0$  [73].

Sustituyendo en el tensor de esfuerzos, queda:

$$\mathbf{u}'(u_0) = \begin{pmatrix} u_0 & 0 \\ 0 & -\nu u_0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

donde  $u_0$  es el parametro adimensional de deformación.

Para analizar la deformación primaria en cualquier dirección, se realiza una transformación de coordenadas por medio de rotaciones  $\mathbf{R}(\theta)\mathbf{u}'\mathbf{R}^\dagger(\theta)$  [73].

$$\mathbf{u}(u_0, \theta) = u_0 \begin{pmatrix} \cos^2 \theta - \nu \sin^2 \theta & (1 + \nu) \cos \theta \sin \theta \\ (1 + \nu) \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta - \nu \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Al trabajar en un espacio de posiciones se necesita analizar los desplazamientos de un elemento en función de su posición. Entonces es posible usar la definición del tensor  $\mathbf{u}$  relacionada con el vector de desplazamientos  $\mathbf{w}$ . El sistema, al ser simétrico, queda sobredeterminado, permitiendo proponer fácilmente una solución que satisfaga el sistema de ecuaciones diferenciales.

$$\begin{aligned} w_x(x, y; u_0, \theta) &= u_0 [x(\cos^2 \theta - \nu \sin^2 \theta) + y(1 + \nu) \cos \theta \sin \theta] \\ w_y(x, y; u_0, \theta) &= u_0 [y(\sin^2 \theta - \nu \cos^2 \theta) + x(1 + \nu) \cos \theta \sin \theta] \end{aligned} \quad (2.19)$$

### Deformación fuera del plano

A continuación propongo un tensor de esfuerzos para la deformación fuera del plano<sup>5</sup>. El desarrollo se hace planteando dos tensores de cortes simple: uno asociado a la deformación fuera del plano, y el segundo asociado a la deformación en el plano por efecto Poisson.

En el caso de las deformaciones fuera del plano, se aplica una fuerza en dirección  $z$ . Esa fuerza produce desplazamientos en las direcciones paralelas al plano, debido a un reajuste de fuerzas internas. Se usa un tensor tridimensional  $\mathbf{U}$  que denotaremos con mayúscula para diferenciar con  $\mathbf{u}$  que sólo contiene deformaciones en el plano.

Se considera un efecto de Poisson, teniendo así  $U_{xz} = -\nu_{zx}U_{zx}$  y  $U_{yz} = -\nu_{zy}U_{zy}$ . A diferencia del tratamiento en el plano, el tensor no tendrá términos diagonales. Sin embargo, se complica el planteamiento del tensor de esfuerzos, siendo que los términos no-diagonales no serían equivalentes y entonces  $\mathbf{U}$  no es simétrico. Lo relevante es el efecto de deformación que se busca describir, por lo que se plantea a manera de un efecto de corte simple, efecto que también describe un tensor no simétrico.

Considerando primero un tensor de esfuerzos causado por un vector de desplazamiento parametrizado  $W_z(x, y)$ . Este vector brinda, por definición del tensor, un efecto de corte puro [71]:

$$\mathbf{U}^{P1}(x, y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \frac{\partial W_z(x, y)}{\partial x} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \frac{\partial W_z(x, y)}{\partial y} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial W_z(x, y)}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial W_z(x, y)}{\partial y} & 0 \end{pmatrix}$$

Se puede concebir un corte simple  $\mathbf{U}^{S1}$  sumando el mismo tensor de deformación, pero rotado  $\pi$  con respecto al eje  $x$  y  $y$  [71].

$$\mathbf{R}_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \text{y} \quad \mathbf{R}_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

<sup>5</sup>Es posible encontrar en la literatura el tensor 2D planteado respecto al termino no lineal de la ecuación 2.15, operando sobre la parametrización  $W_z(x, y)$  [74, 75]. Diferimos de este planteamiento, al no considerarlo consistente con la definición del tensor de esfuerzos, ni considera a  $W_z(x, y)$  como un vector de desplazamientos en dirección  $z$ , cuando si lo es.

$$U^{S1}(x,y) = U^{P1} + \frac{1}{2}U^{P1}R_x(\pi) + \frac{1}{2}U^{P1}R_y(\pi) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}\frac{\partial W_z(x,y)}{\partial x} & \frac{1}{2}\frac{\partial W_z(x,y)}{\partial y} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Se obtiene así, un tensor  $U^{S1}$  asociado a un corte simple. Recordar se realizó una rotación sólida, no un cambio de coordenadas. Por lo que el tensor, al involucrar una rotación, no tiene por qué cumplir ser simétrico.

Se realiza un desarrollo equivalente, pero con la matriz traspuesta operando con el tensor de esfuerzos asociado al efecto Poisson (*i.e.*  $R_x(\pi)U^{P2}$ ). Entonces, se obtiene otro tensor  $U^{S2}$  asociado a un corte simple. Al sumar los dos tensores asociados a un corte simple, se obtiene el tensor buscado, el cual caracteriza la deformación fuera del plano.

$$U(x,y) = U^{S1}(x,y) + U^{S2}(x,y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -v_{zx}\frac{1}{2}\frac{\partial W_z(x,y)}{\partial z} \\ 0 & 0 & -v_{zy}\frac{1}{2}\frac{\partial W_z(x,y)}{\partial z} \\ \frac{1}{2}\frac{\partial W_z(x,y)}{\partial x} & \frac{1}{2}\frac{\partial W_z(x,y)}{\partial y} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

$W_z(x,y)$  indica una parametrización de desplazamientos en  $z$ . Se puede deducir los otros vectores de desplazamiento integrando las componentes respecto a la definición de los tensores de esfuerzos previos a las rotaciones:  $U_{zx} = U_{zx}^{P1} = \frac{1}{2}\frac{\partial W_z}{\partial x}$  y  $U_{xz} = U_{xz}^{P2} = \frac{1}{2}\frac{\partial W_x}{\partial x}$ . Es decir, es posible encontrar funciones de desplazamiento  $F_x(W_z(x,y)) = F_x(x,y)$  y  $F_y(W_z(x,y)) = F_y(x,y)$  que permitan trabajar en el espacio de posiciones, mientras los tensores permiten trabajar en el espacio de vectores distancia.

La deformación gaussiana fuera del plano es de especial interés en el presente trabajo. Principalmente porque describe deformaciones suaves que podrían describir de buena manera corrugaciones por litografía, puntas de AFM, etc. Aun así, el tensor planteado sólo está limitado a una parametrización  $W_z(x,y)$ , que para una deformación gaussiana queda corresponde a

$$W_z(x,y) = A_0 e^{-\frac{(x-X_0)^2}{\zeta_x^2} - \frac{(y-Y_0)^2}{\zeta_y^2}}, \quad \text{o} \quad W_z(r,\varphi) = A_0 e^{-\frac{r^2 \cos^2 \varphi}{\zeta_x^2} - \frac{r^2 \sin^2 \varphi}{\zeta_y^2}}, \quad (2.22)$$

con la amplitud  $A_0$ , y la deformación centrada en  $(X_0, Y_0)$ . Los términos  $\zeta^2$  representan la varianza de la distribución, tal que si  $\zeta_x = \zeta_y$ , la deformación tiene simetría radial.

El tensor de esfuerzos y vectores de desplazamiento de la deformación gaussiana fuera del plano son:

$$U(x,y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & v_{zx}\frac{(x-X_0)W_z(x,y)}{\zeta_x^2} \\ 0 & 0 & v_{zy}\frac{(y-Y_0)W_z(x,y)}{\zeta_y^2} \\ -\frac{(x-X_0)W_z(x,y)}{\zeta_x^2} & -\frac{(y-Y_0)W_z(x,y)}{\zeta_y^2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

$$W_x(x,y) = 2v_{zx}\frac{(x-X_0)W_z^2(x,y)}{\zeta_x^2}, \quad \text{y} \quad W_y(x,y) = 2v_{zy}\frac{(y-Y_0)W_z^2(x,y)}{\zeta_y^2}. \quad (2.24)$$

Ahora se prosigue a analizar la incorporación de las deformaciones en el grafeno.

### 2.3.1. Deformaciones en Grafeno

Estudios realizados con microscopia de fuerza atómica mostraron que el grafeno posee una alta flexibilidad que lo hace un material muy resistente a deformaciones elásticas del orden de hasta un 20 % [76, 77, 78]. Esos estudios trabajaron sobre muestras de grafeno suspendidas en litografía. Trabajos posteriores han deducido un módulo de Young efectivo de  $1.0 \pm 0.1$  TPa y tensiones previas a límite de ruptura de 130 GPa [79].

Bajo un marco teórico, en un estudio de corrugaciones en el grafeno, A. F. Morpurgo y F. Guinea propusieron tratar las deformaciones en el hamiltoniano como efectos análogos a los de un campo de norma [80]. Esto ha ido encaminando a diversos estudios en los que se aborda como las deformaciones modifican el transporte electrónico en el grafeno. En algunos estudios, como el de B. Berche *et al.*, han analizado las deformaciones bajo efectos de RSOC [6]. Reportando que el grafeno bajo deformaciones axiales al plano presenta una intensificación del RSOC.

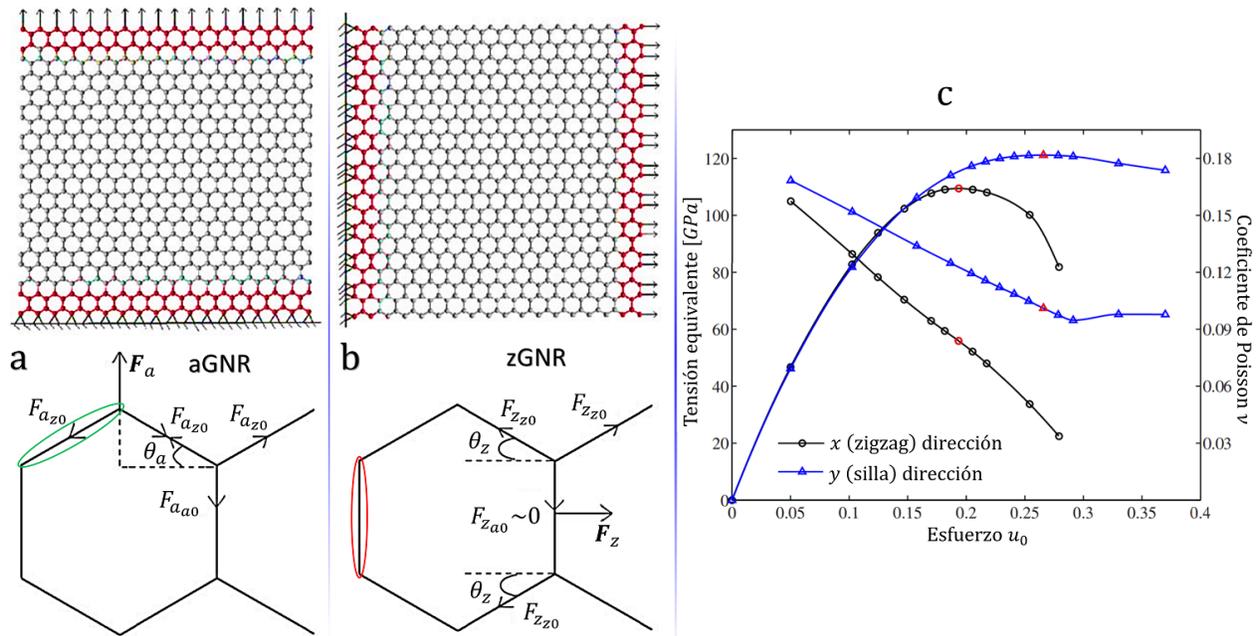


Figura 2.10: Esbozo de deformaciones axiales a geometrías tipo **a**, silla y **b**, zigzag. El diagrama se plantea bajo un modelo clásico de sistemas con fuerzas en equilibrio. **c**, Bajo un modelo que involucra el funcional de la densidad, se muestran resultados de propiedades elásticas anisotropías. Las curvas (azul para la geometría tipo silla y negra para la tipo zigzag) representan los esfuerzos aplicados en función de un estrés equivalente. Las rectas representan valores del coeficiente de Poisson, claramente dependientes de la dirección, en función del esfuerzo aplicado. (Figuras modificadas de **a** y **b** Z. Ni *et al.* [82], y **c** F. Liu *et al.* [81].)

Al ser el RSOC un efecto de interés en el presente trabajo, también se analiza ese efecto intensificado de RSOC. Adicionalmente, este análisis de deformaciones se plantea por las que pueden ocurrir en un proceso de síntesis y depósito de grafeno, y por los efectos que se pueden presentar en los bordes de los nanocircuitos electrónicos sobre las cuales se desea depositar el grafeno, pero no porque se desee manipular como una variable experimental.

Debido a las dificultades del estudio experimental de propiedades mecánicas del grafeno en múltiples direcciones, es común que su tratamiento del efecto Poisson se simplifique a un material isotrópico, a pesar de que por su geometría de red no indique serlo. Se ha reportado la anisotropía en las deformaciones en grafeno en estudios teóricos con teoría de perturbaciones del funcional de la densidad, como el de F. Liu *et al.* [81]. O el trabajo de Z. Ni *et al.* [82], en el cual consideran los enlaces moleculares, desde un enfoque clásico, como uniones sobre las que se ejercen tensiones entre los átomos. Entonces realizaron un análisis de fuerzas en un sistema en equilibrio (véase figura 2.10).

La diferencia de valores del coeficiente de Poisson puede esclarecerse pensando en los dos tipos de cadenas de átomos en grafeno: la cadena tipo silla y la cadena tipo zigzag. Lo discutido será en concordancia con la figura 2.10. Una fuerza axial  $\mathbf{F}_a$  actuando paralelo a las cadenas tipo silla provoca una tensión mayor los enlaces orientados paralelos a la fuerza (con fuerza  $F_{a0}$ ). Pero la fuerza también se distribuye a lo largo de los enlaces de la cadena zigzag (ver elipse verde de la figura 2.10a). En cambio, una fuerza  $\mathbf{F}_z$ , actuando axialmente a cadenas tipo zigzag, se distribuye de manera uniforme en toda la cadena zigzag. Pero  $\mathbf{F}_z$  afecta en menor magnitud el enlace entre cadenas zigzag (ver elipse roja de la figura 2.10b), siendo ese enlace característico de las cadenas tipo silla. Así, resulta comprensible que una deformación axial a cadenas tipo silla repercuta más en la dirección perpendicular, lo que corresponde a un mayor coeficiente de Poisson [82, 81].

Por simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio se ha reportado que aplicando  $\mathbf{F}_a$ , el grafeno presenta un límite de ruptura del 32.48%, menor que el de 43.85% al aplicar  $\mathbf{F}_z$  [82]. Sin embargo, los valores del módulo de Young y coeficiente de Poisson son mayores al aplicar  $\mathbf{F}_a$  [82, 81]. Por lo que no se usaran valores de  $u_0$  que excedan el 30%.

Los coeficientes de Poisson observados en la figura 2.10 entran dentro de un margen de valores de varios estudios teóricos y experimentales (véase tabla 2.1). Extrapolando la gráfica de la figura 2.10 a valores negativos de  $u_0$ , se abarcaría los valores más altos que han sido determinados del módulo de Young. Recordando que  $u_0$  negativo representaría contracciones de la red.

| Tabla 2.1: Coeficientes de Poisson |  |
|------------------------------------|--|
| $\nu$                              | Metodo   |
| 0.19                               | Experimental. Gr/Pt,Ru,Ir,BC3/NbB2,Grafito [83]. |
| 0.165                              | Experimental. Grafito [84].                      |
| 0.36                               | Experimental. Gr/Ni [83].                        |
| 0.186                              | Teoría del funcional de la densidad [81].        |
| 0.173                              | Ab initio [85].                                  |
| 0.16                               | Teoría de placas continuas [86].                 |
| 0.20                               | Modelo de fuerzas de valencia [87].              |
| 0.31                               | Teoría de elasticidad y amarre fuerte [79].      |

Además, por la geometría hexagonal del grafeno, una fuerza axial tendrá un efecto equivalente cada  $\pi/3$ . Para deformaciones fuera del plano, se han observado corrugaciones tipo burbuja, las cuales tenían una forma triangular [88]. Las corrugaciones al ser del orden de nanómetros (decenas de átomos) no deberían de deber su forma a la geometría local de tres enlaces (véase figura 2.11). Pues, una burbuja provocaría esfuerzos simultáneos y radiales en el plano (como lo que intenta emular el efecto Poisson). Por lo que la simetría de cada  $\pi/3$  se rompe y sólo se aproxima a una de  $2\pi/3$ , dando lugar a burbujas triangulares.

Estas interacciones internas de la red no se pueden ingresar a la teoría de elasticidad, salvo por dependencias de los coeficientes de Poisson. Para el análisis del efecto Poisson de la deformación fuera del plano, se plantea el grafeno como un material ortótropico. Estos materiales difieren en sus propiedades mecánicas a lo largo de tres ejes ortogonales [71]:

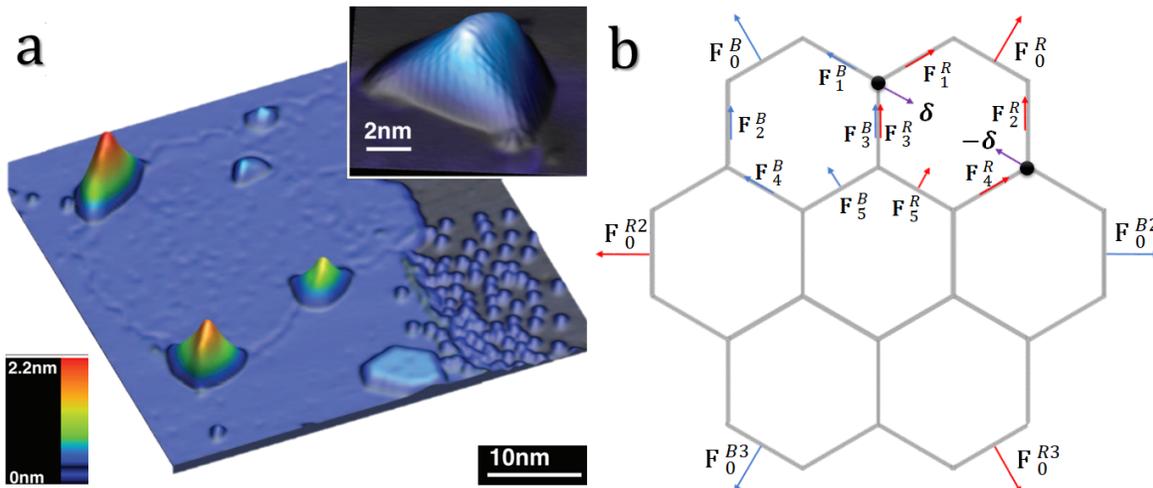


Figura 2.11: Deformaciones con geometría triangular. **a**, Monocapa de grafeno depositado en platino con corrugaciones tipo burbuja en los bordes de la muestra. Imagen obtenida por microscopía de efecto túnel. **b**, Representación de 6 fuerzas actuando simultáneamente en el grafeno, las 6 en direcciones paralelas a la geometría zigzag. Estas causaran deformaciones principalmente como estiramientos en las cadenas zigzag. No obstante, las fuerzas actuando cada  $\pi/3$  se contraponen, tal que, si una es de mayor magnitud, o si actuó primero, mermara la deformación de las fuerzas contiguas a esta. Rompiendo una simetría de  $\pi/3$  y pudiendo provocar una de  $2\pi/3$ . (Figura **a** modificada de N. Levy *et al.* [88].)

$$v_{zx} = \frac{E_z^Y}{E_x^Y} v_{xz}, \quad \text{y} \quad v_{zy} = \frac{E_z^Y}{E_y^Y} v_{yz}.$$

Donde  $v_{zx}$  es el coeficiente de Poisson ejercido e la dirección x por un esfuerzo en z, y  $E_z^Y$  es el modulo de Young en la dirección z.

Del estudio experimental de grafeno suspendido de C. Lee, *et al.* [81], se tiene el módulo de Young  $E_z^Y = 1.0 \pm 0.1$  TPa. Z. Ni, *et al.* [82] estimaron valores del módulo de Young de la geometría tipo silla  $E_A^Y = 1.13$  TPa y de la tipo zigzag  $E_Z^Y = 1.05$  TPa por deformaciones en el plano. Con respecto al coeficiente de Poisson, como la fuerza transversal al plano transmite tensiones paralelas al plano pero de forma radial, consideramos  $v_{xz} = v_{xy} = v_Z$  y  $v_{yz} = v_{yx} = v_A$ .

$$v_{zx} = \frac{E_z^Y}{E_x^Y} v_Z, \quad \text{y} \quad v_{zy} = \frac{E_z^Y}{E_y^Y} v_A \quad (2.25)$$

De la figura 2.10 se pueden extrapolar funciones lineales de los coeficientes de Poisson para las dos geometrías:

$$v_A(u_0) = 0.185 - 0.3u_0, \quad \text{y} \quad v_Z(u_0) = 0.180 - 0.5u_0.$$

Además, es posible combinar las dos funciones lineales en una, partiendo de su dependencia angular con periodicidad de  $\pi/3$ . Eso permitiría incorporar el coeficiente de Poisson de manera idónea al tensor de esfuerzos en el plano  $\mathbf{u}(u_0, \theta)$ . Nosotros proponemos una dependencia angular suave: la del coseno al cuadrado.

$$v(u_0, \theta) = v_A(u_0) - [v_A(u_0) - v_Z(u_0)] \cos^2(3\theta) \quad (2.26)$$

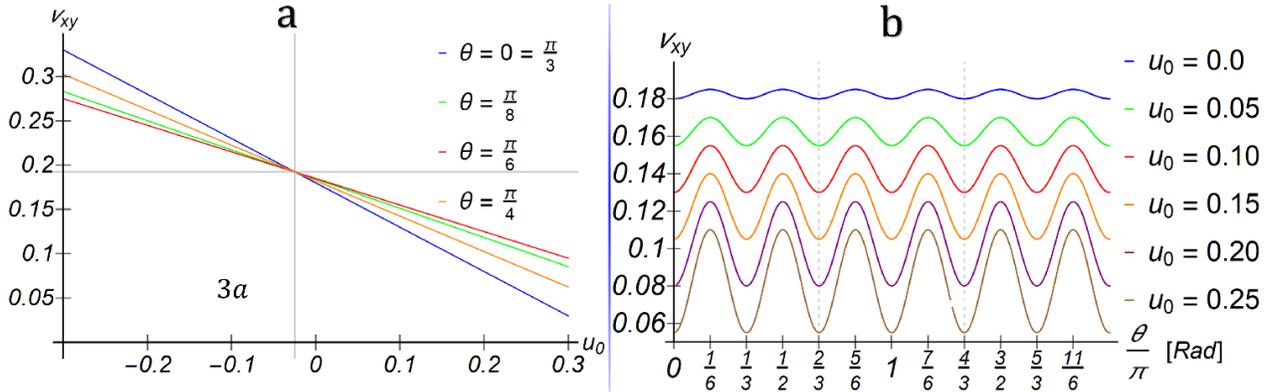


Figura 2.12: Coeficiente de Poisson para una deformación axial al plano, en función del esfuerzo y ángulo. Se muestra **a**, la dependencia respecto al esfuerzo, y **b**, la dependencia respecto al ángulo.

### Grafeno periódico deformado

Planteando la descripción del grafeno deformado por el modelo de amarre fuerte, se puede interpretar que los cambios de las distancias interatómicas están provocando modificaciones en los parámetros de transición de los electrones. Debido a ello, en la literatura se ha propuesto la dependencia de la deformación por un modelo que describe un decaimiento exponencial [73]:

$$t_{\pi j} = t_{\pi} e^{-\beta(|\delta_j|/a-1)}. \quad (2.27)$$

Donde el factor de decaimiento  $\beta = 3.37$  es un parámetro experimental obtenido de  $dt_{\pi}/d|\delta| = -64$  eV/nm [73]. Las distancias  $\delta_j = (\mathbf{I} + \mathbf{u}) \delta_j^0$  se ven modificadas por el tensor de esfuerzos  $\mathbf{u}$ , o por  $\mathbf{U}$  en el caso de la deformación fuera del plano. Sustituyendo  $t_{\pi j}$  y  $\delta_j$  en la ecuación del hamiltoniano 2.8 [73, 6]:

$$H_{AB} = \sum_j t_{\pi j} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_j} = t_{\pi} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_j} + \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_j} (t_{\pi} - t_{\pi j}). \quad (2.28)$$

Realizando el proceso de aproximación entorno a los puntos de Dirac ( $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K}_{\pm} = \eta \mathbf{K}$ ), se obtiene:

$$H_{AB}^{\mathbf{K}} = v_F(\eta p_x - i p_y - A_x + i\eta A_y), \quad (2.29)$$

$$A_x = \frac{1}{v_F} \left( t_{\pi 1} - \frac{1}{2}(t_{\pi 2} + t_{\pi 3}) \right), \quad y \quad A_y = \frac{\sqrt{3}}{2v_F}(t_{\pi 2} - t_{\pi 3}).$$

Entonces, con  $\eta = \pm 1$  la energía queda expresada como:

$$E_{\pm} = \varepsilon_{\pi} \pm v_F \sqrt{(p_x - A_x)^2 + (p_y - A_y)^2}, \quad (2.30)$$

tal que los términos  $A_x$  y  $A_y$  pesan como términos dispersivos de la contribución del momento [6]. Es importante notar que el punto de Dirac se desplaza  $\mathbf{K}_{\pm}^D \simeq \mathbf{K}_{\pm} \pm (A_x, A_y)$  por la deformación. Tal que si aproximamos en el punto de Dirac desplazado  $\mathbf{K}_{\pm}^D$  no veríamos el efecto de la deformación. Este resultado es consistente con lo reportado por Maurice Oliva Leyva [65].

**Grafeno periódico deformado en el plano.**

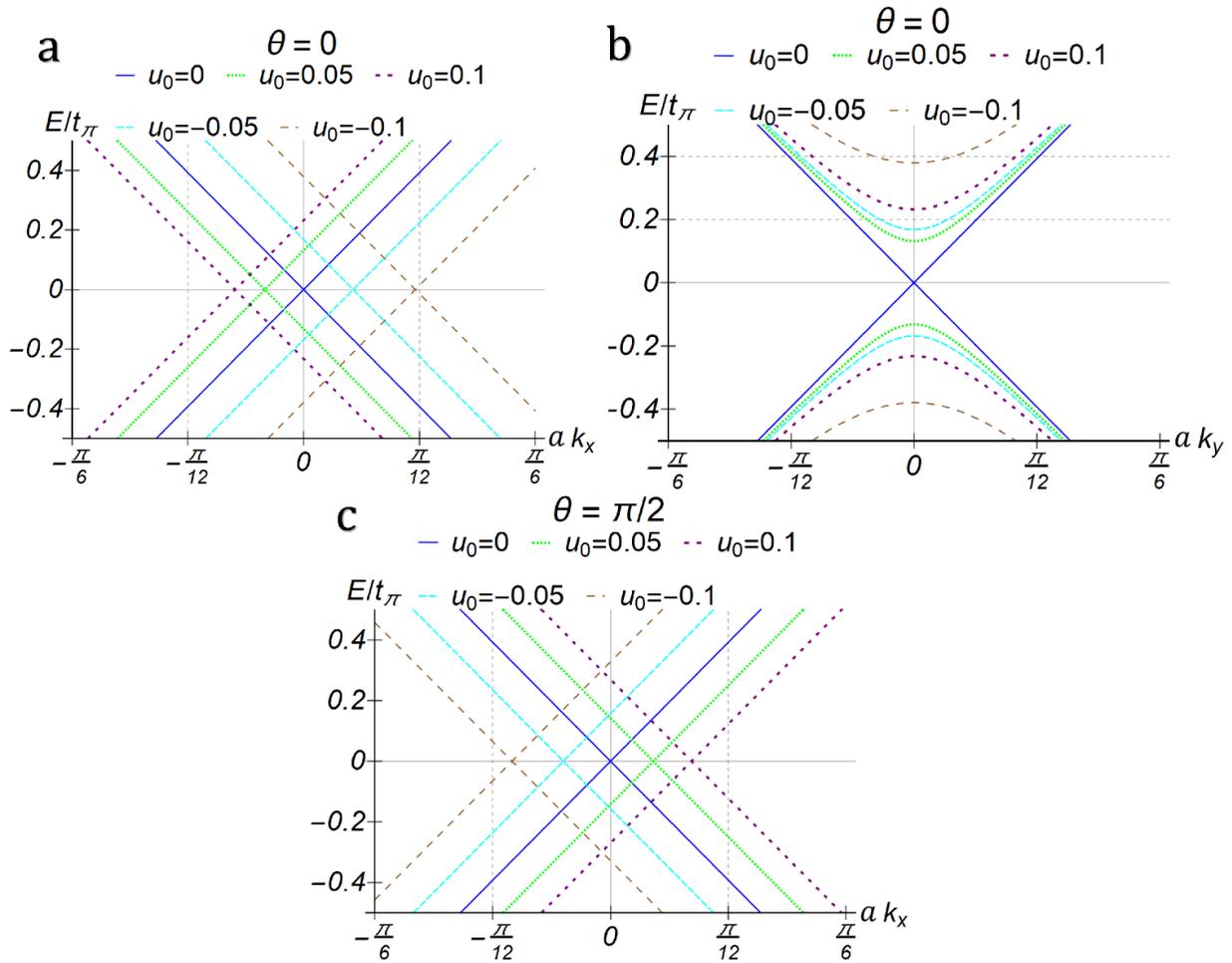


Figura 2.13: Estructura electrónica del grafeno con deformaciones axiales al plano. **a** y **c** muestran bandas paralelas a cadenas zigzag, con  $k_y = 0$ . **b** muestra bandas paralelas a cadenas tipo silla, con  $k_x = 0$ .

Una deformación provoca un desplazamiento de los sitios atómicos, lo que a su vez también provoca desplazamientos en la red recíproca. Entonces, el punto de contacto entre las bandas se desplaza en el espacio de momentos

(véase figura 2.13). En 2.13a y 2.13c se nota claramente los desplazamientos a lo largo de la componente  $k_x$ , tal que no todos los cortes a  $k_x = 0$  son en el punto de intersección de las bandas (véase figura 2.13b). El termino  $100u_0 \%$  indica el porcentaje de la deformación. Así mismo, si  $u_0 < 0$  se describe una contracción, y si  $u_0 > 0$  una expansión de la red.

En la figura 2.14 se muestra la magnitud del cambio del punto de Dirac. Tal que notamos que los desplazamientos de mayor magnitud ocurren cuando la deformación se aplica a lo largo de cadenas zigzag y cuando el esfuerzo comprime la red. El valor de  $\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}$  corresponde a la mitad de la distancia entre dos conos de Dirac contiguos. Tal que cuando la magnitud de desplazamiento se aproxima a ese valor, la aproximación usada falla debido al acercamiento entre dos conos contiguos.

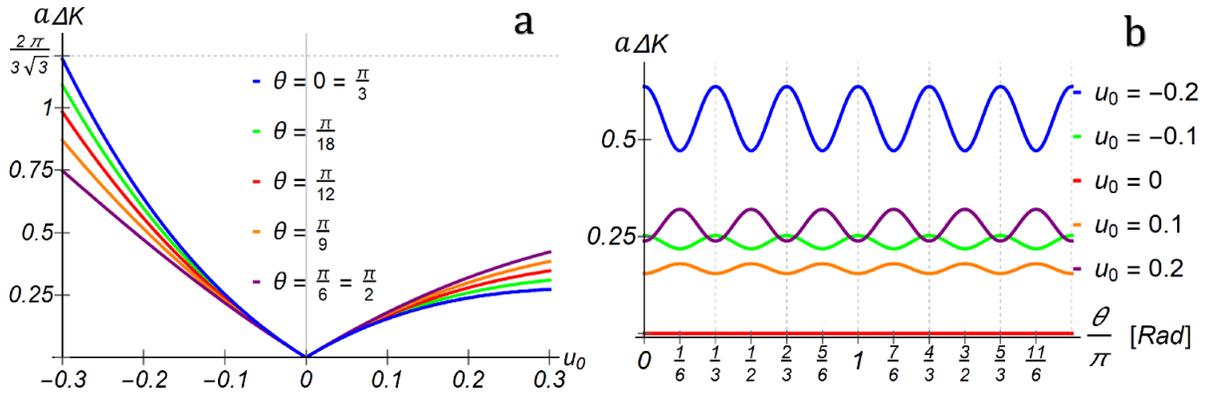


Figura 2.14: Magnitud del desplazamiento del punto de intersección de las bandas por deformaciones axiales al plano. Existe periodicidad cada  $\pi/3$ . Siendo que, con  $\theta = 0$ , la deformación es paralela a cadenas zigzag, mientras con  $\theta = \pi/2$ , es paralela a cadenas tipo silla. Se obtiene un mayor desplazamiento cuando el grafeno se contrae ( $u_0 < 0$ ) que cuando se expande ( $u_0 > 0$ ).

### Grafeno periódico deformado fuera del plano.

A continuación, se abordan las deformaciones fuera del plano con un análisis propuesto desde el modelo de amarre fuerte, ocupando el tensor de esfuerzos que propuse (véase ecuación 2.23). Para calcular la estructura de bandas se utiliza la ecuación 2.30, considerando el tensor de esfuerzos fuera del plano. El régimen del modelo de amarre fuerte con la deformación gaussiana fuera del plano puede quedar ambiguo. Pues, en general esta deformación rompe las simetrías de la red. Por lo que, no se está describiendo un régimen periódico, pero tampoco finito.

La descripción obtenida es la de un sitio atómico, que esboza una estructura de bandas para cada sitio, como si todos los demás sitios atómicos estuviesen en su misma condición. Los casos de  $\varphi = 0$  y  $\varphi = \pi/2$  son aquellos en los que existe una periodicidad y las bandas dan información para más de un sitio atómico.

Al abordar la deformación gaussiana en grafeno infinito, se expresó el tensor de esfuerzos en coordenadas polares con la transformación  $r \cos \varphi = x - X_0$  y  $r \sin \varphi = y - Y_0$  (véase la ecuación 2.22). Permitiendo expresar de manera simple la distancia  $r$  al centro de la deformación. Además, el ángulo polar  $\varphi$  y las varianzas,  $\zeta_x$  y  $\zeta_y$ , modifican directamente la forma de la deformación. Cabe resaltar que  $r$  sólo tiene sentido si existe un sitio atómico asociado a ese radio. Cuando la deformación tiene un ángulo  $\varphi = \pi/2$ , no depende de  $x$  y sólo describe una gaussiana en el eje  $y$ . O bien, sólo describe la gaussiana lo largo de cadenas tipo silla, dejando periódica cada cadena zigzag, por lo que sólo habría variaciones entre cadenas zigzag distintas. Lo inverso ocurre cuando  $\varphi = 0$ .

Para comprender mejor la información que nos brinda esta descripción por el modelo de amarre fuerte, realizaremos el siguiente análisis. La distancia entre los conos de Dirac de grafeno no deformado es la misma en todo el sistema. La deformación axial al plano provoca desplazamientos equivalentes entre zonas de Brillouin distintas a lo largo de la red, pero dentro de una misma zona, los desplazamientos de los 6 conos de Dirac pueden diferir. En la deformación no periódica, las zonas de Brillouin no tienen desplazamientos equivalentes a lo largo de la red, por lo que los conos están desplazados distintas magnitudes a lo largo de la red.

Fijando la energía de ocupación máxima de un electrón en el sistema (energía de Fermi)  $E_F$ , la estructura de bandas se cuantifica. Comparando los estados accesibles entre dos bandas desplazadas, los estados accesibles difieren en una

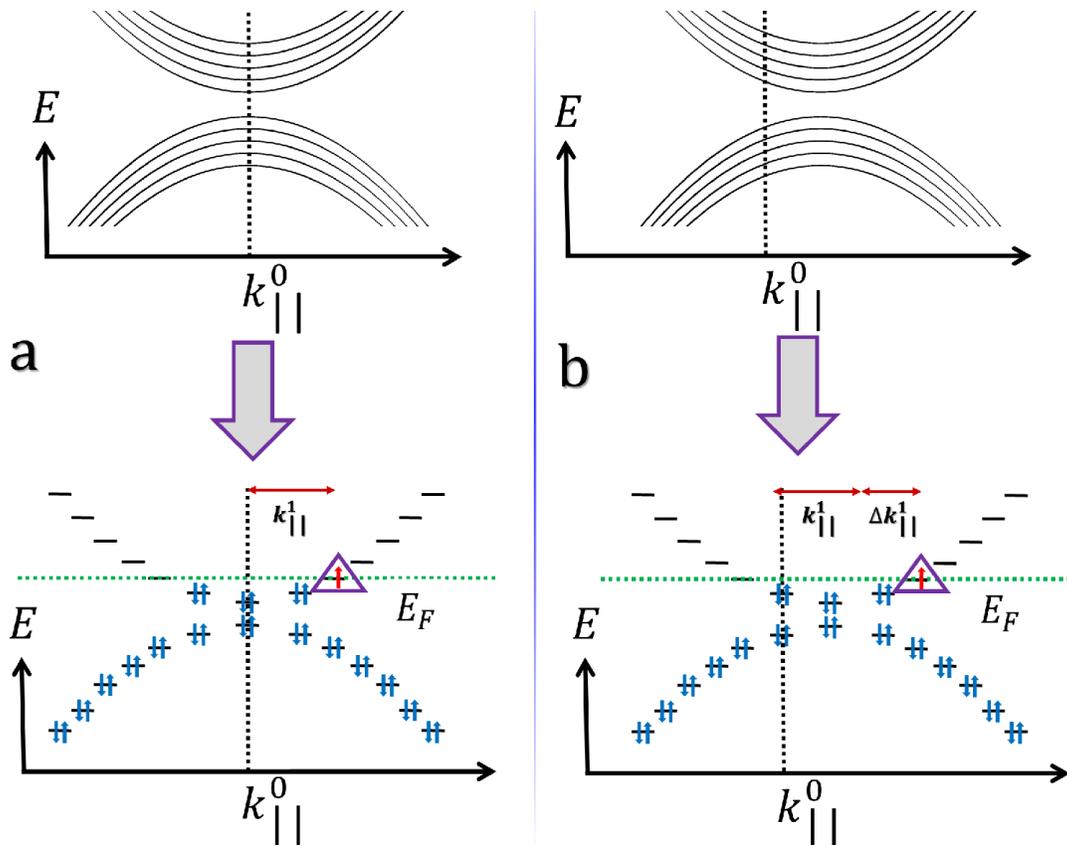


Figura 2.15: Esquema cambios de momento entre sitios distintos. **b**, Sistema con sus sub-bandas de energía desplazadas  $\Delta k_{\parallel}^1$  respecto al sistema mostrado en **a**. El transporte entre estos sistemas tiende a no ocurrir debido a que el momento del sistema no se conservaría, debido al término  $\Delta k_{\parallel}^1$ .

cantidad de momento (véase figura 2.15). De esta manera, los electrones tienen menor probabilidad de transportarse a través de sitios con deformaciones distintas, siendo que estos sitios tienen estados accesibles distintos.

En el caso de la deformación gaussiana, la estructura electrónica se ve modificada mientras nos movemos de un sitio a otro dentro de la red. Al igual que en el caso del plano, la dependencia de  $k_x$  de la banda ( $k_y = 0$ ) sólo muestra desplazamientos del punto de intersección de las bandas (véase figura 2.13a y 2.13c). Considerando el caso donde  $\varphi = 0$ , la deformación ocurre a lo largo de cadenas tipo silla, sin afectar demasiado las cadenas zigzag transversales (paralelas a  $k_x$ ). De la figura 2.16 notamos que la brecha varía respecto al radio. Entonces, cadenas de zigzag contiguas describirán desplazamientos distintos de sus bandas. Por lo que habría más estados accesibles similares a lo largo de una cadena zigzag, comparado con el transporte entre cadenas zigzag.

Los valores de la amplitud  $A_0 = 4$  nm y las varianzas  $\zeta = \zeta_x = \zeta_y = 3$  nm se estimaron para aproximar las deformaciones tipo burbuja de la figura 2.11. Con la escala indicada en la figura 2.11 se aproximó una altura de 4 nm, tal que a los 6 nm la deformación ya era casi nula, lo que se aproxima bien con una varianza de  $\zeta = 3$  nm.

En la figura 2.16 se indica la magnitud del desplazamiento del punto de Dirac. El radio al que se genera el mayor desplazamiento es  $r \simeq 2.12$  nm, con deformaciones gaussianas sólo a lo largo del eje  $x$ . Esto se comprende por la dependencia de la derivada de la gaussiana del tensor de esfuerzos  $\mathbf{U}$  2.23. La derivada da un término lineal  $r$ , tal que, en el centro de la deformación, el tensor de esfuerzos es nulo. Esto es válido siempre y cuando haya una cantidad de átomos suficientes para modelar la deformación con teoría de elasticidad. Como la red de grafeno se puede concebir por sitios discretos, la deformación no puede estar en longitudes similares a la distancia entre sitios. En nuestro caso,  $A_0 \simeq 28a$  y  $\zeta_x = \zeta_y \simeq 21a$ . Estas longitudes dan  $r = 6$  nm  $\simeq 42a$  en la que la deformación es nula. La cantidad de átomos

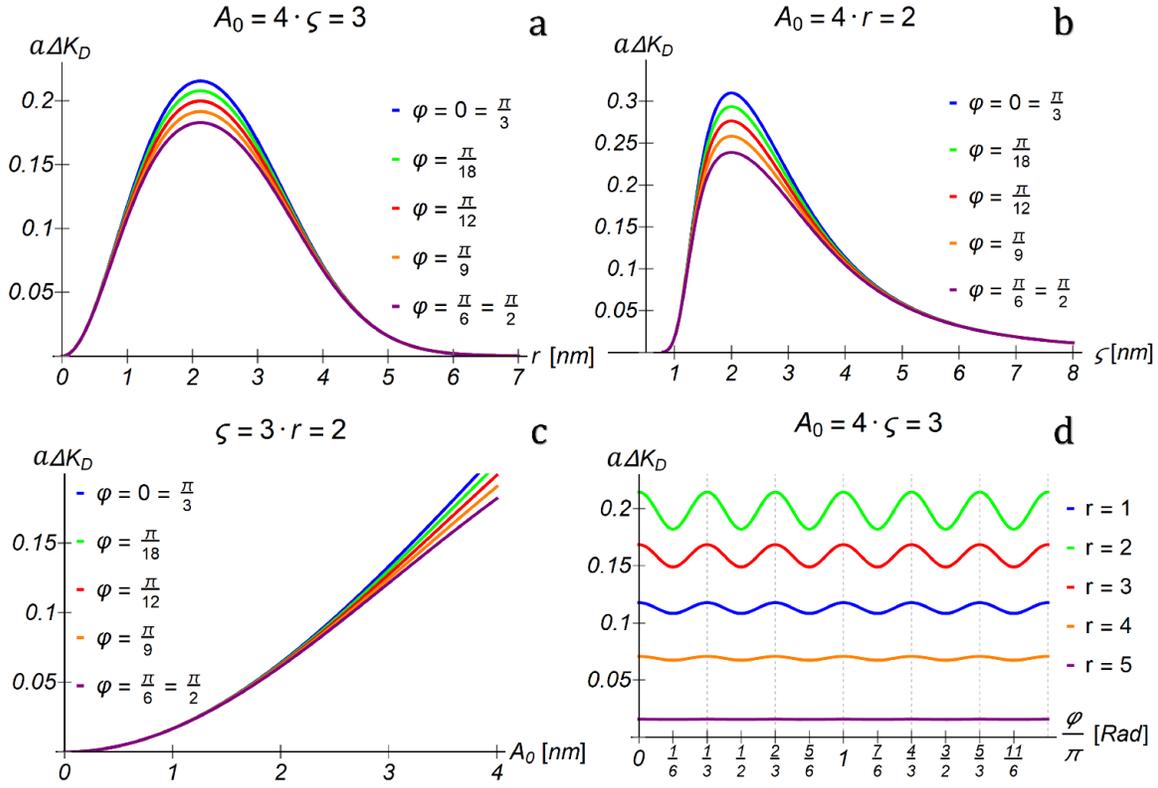


Figura 2.16: Magnitud del desplazamiento del punto de intersección de las bandas por deformaciones gaussianas fuera del plano.  $\Delta E^K$  abarca las contribuciones de brecha directa e indirecta. Existe periodicidad en la brecha cada  $\pi/3$ . Cuando la deformación varía sólo a lo largo de cadenas tipo silla ( $\varphi = \pi/2$ ), no varía a lo largo de cadenas zigzag y es cuando se obtiene la menor brecha. Cuando la deformación varía sólo a lo largo de cadenas zigzag ( $\varphi = 0$ ), no varía a lo largo de cadenas silla y es cuando se obtiene la mayor brecha. Cuando  $\varphi \neq 0$  y  $\varphi \neq \pi/2$ , se tiene una deformación gaussiana elíptica, tal que es circular cuando  $\varphi = \pi/4$ .  $A_0$ ,  $\zeta_x$ ,  $\zeta_y$ , y  $r$  están en las mismas unidades (nm).

es suficiente para que, en la cima de la gaussiana, localmente los átomos estén a alturas similares, en comparación a los que se encuentran a la mitad de la gaussiana. Esto a su vez es consistente con lo reportado en las corrugaciones tipo burbuja, que daban una mayor densidad local de estados en la cima de la burbuja [88].

### Nanocintas de Grafeno deformadas

Para las nanocintas se utilizan los hamiltonianos usados con anterioridad: ecuación 2.12 para aGNR, y ecuación 2.13 para zGNR. Además, a esos hamiltonianos se incorpora la modificación de los parámetros de transición:  $t_{\pi j} = t_{\pi} e^{-\beta(|\delta_j|/a-1)}$ . La modificación de las distancias se estimó de forma distinta para los dos tipos de deformaciones. Para la deformación en el plano se ocupó la deformación descrita por el tensor de esfuerzos  $\mathbf{u}$ :  $\delta_j = (\mathbf{I} + \mathbf{u}) \delta_j^0$  (véase la ecuación 2.18). Mientras para la deformación fuera del plano, se calculó el desplazamiento de cada sitio por las funciones de desplazamiento  $W_x(x, y)$ ,  $W_y(x, y)$  y  $W_z(x, y)$  (véase las ecuaciones 2.22 y 2.24). Respecto a sus nuevas posiciones, se estimó su distancia. En caso contrario, se tenía que aproximar el tensor de esfuerzos  $\mathbf{U}$  en el punto medio, debido a que no es periódico.

#### Nanocintas de grafeno deformadas en el plano.

La deformación axial al plano romperá la periodicidad original  $\zeta_0$  de la nanocinta, pero a su vez definirá periodicidades axiales y perpendiculares a la deformación. Las celdas-columna se deforman de la misma manera, por lo que se pueden seguir ocupando para el análisis. Pero la interacción entre celdas-columna debería estar en términos

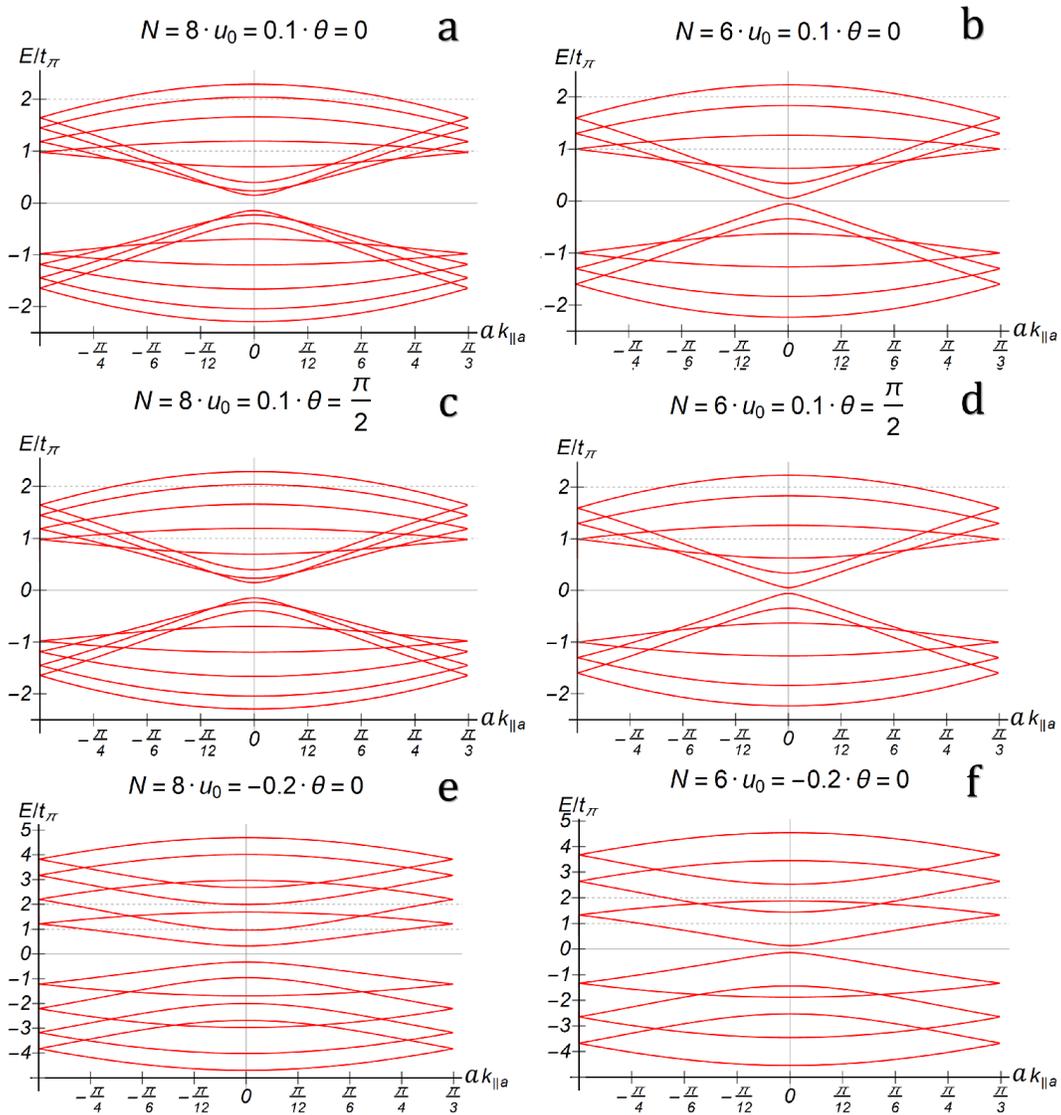


Figura 2.17: Estructura electrónica de nanocintas de grafeno con borde tipo silla que presentan deformaciones axiales al plano. **a**, **b** y **d** corresponden a nanocintas con  $N = 8$ , que son conductoras en ausencia de deformaciones. **b**, **d** y **e** corresponden a nanocintas de  $N = 6$ , en principio no conductoras. **a**, **d** y **f** muestran brechas mayores que en **b**, **c** y **d**, respectivamente.

de esa nueva periodicidad, esta periodicidad cambia con respecto a la componente del esfuerzo que es axial al borde  $\zeta = \zeta_0(\mathbf{I} + \mathbf{u})\mathbf{k}_{\parallel}$ .

Una deformación también puede variar la periodicidad de una celda-columna, pero esto queda con respecto a la componente  $\mathbf{k}_{\perp}$  del momento confinado. Entonces, los momentos accesibles  $\mathbf{k}_{\perp}$  se modifican. Recordando que justo este momento define los cortes transversales que vemos, puede provocar que ninguna sub-banda pase por el punto de intersección de las bandas.

Las aGNRs son más susceptibles a los valores posibles de  $k_{\perp}$ . Entre los distintos casos expuestos en la figura 2.17,  $N = 8$  representaba el caso conductor, pero a pesar de ello en dos casos muestra una brecha de energía mayor que para  $N = 6$  el cual originalmente no era conductor. Justamente lo que era de esperar por la modificación de los valores posibles de  $\mathbf{k}_{\perp}$ .

La estructura de las zGNR muestra puntos de intersección opuestos, tal que estos pertenecen a subredes distintas. De la figura 2.18a y 2.18c, notamos que los puntos de intersección de las bandas se desplazan en direcciones opuestas dependiendo de la subred. En la figura 2.18a las cadenas zigzag se expanden, acercando los puntos de intersección opuestos. En cambio, en la figura 2.18c las cadenas zigzag se contraen, separando los puntos de intersección opuestos. Estos efectos justo están relacionados con la deformación de la zona de Brillouin.

Para las nanocintas podemos notar principalmente dos modificaciones debidas a la deformación. La primera sería el desplazamiento asociado a los conos de Dirac. La segunda sería la modificación del confinamiento ( $\mathbf{k}_\perp$ ).

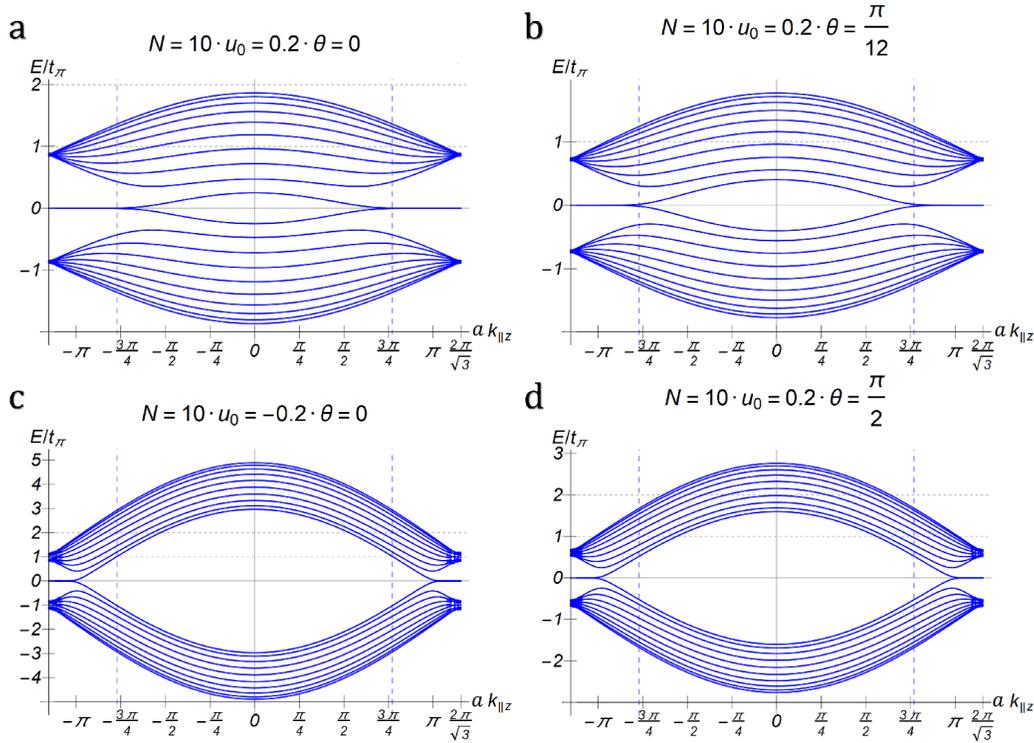


Figura 2.18: Estructura electrónica de nanocintas de grafeno con borde tipo zigzag que presentan deformaciones axiales al plano. Las sub-bandas indican que siguen siendo conductoras. Su deformación se debe al desplazamiento de los puntos de intersección de las bandas.

### *Nanocintas de grafeno deformadas fuera del plano.*

Para la deformación gaussiana fuera del plano, se rompe de manera clara la periodicidad, pero se puede seguir considerando la aproximación tal que se describe la celda-columna como si esta se fuera periódica, aunque no lo es. De esta manera, obtendríamos una estructura de bandas asociada a cada celda-columna. Tal que cada celda queda identificada por su distancia a la deformación.

Se usan coordenadas cartesianas por su facilidad de visualizar la distancia de toda la columna a la deformación. El valor de  $r = 16a$  es aproximado por el radio  $r = 2.12$  nm encontrado para el grafeno infinito. En este punto  $r = 16a$  de mayor deformación, se nota un fuerte desplazamiento de los puntos de intersección de las bandas (véase figura 2.19c y 2.19d). Cabe recordar que la estructura de bandas deforma la del grafeno periódico,

Con  $r = 16a$  en una deformación radial (véase figura 2.19b), las bandas de aGNR se tocan, pero eso no significa que la aGNR sea conductora. Sólo indica que a  $r = 16a$ , un electrón puede tener mayor rango de energías, pero al estar rodeado de zonas con rangos de energía más pequeños, entonces la aGNR sigue sin ser conductora.

Es importante notar que la estructura electrónica de una nanocinta, mezcla contribuciones de conos de Dirac distintos. Esto se puede notar al analizar su periodicidad y el hecho de que la intersección de las sub-bandas (no deformadas),

no sea el punto de Dirac. De esta forma, es comprensible que la deformación gaussiana en los sitios de mayor deformación, sea tal que los conos se acercan demasiado, mostrando una contribución mezclada de los conos.

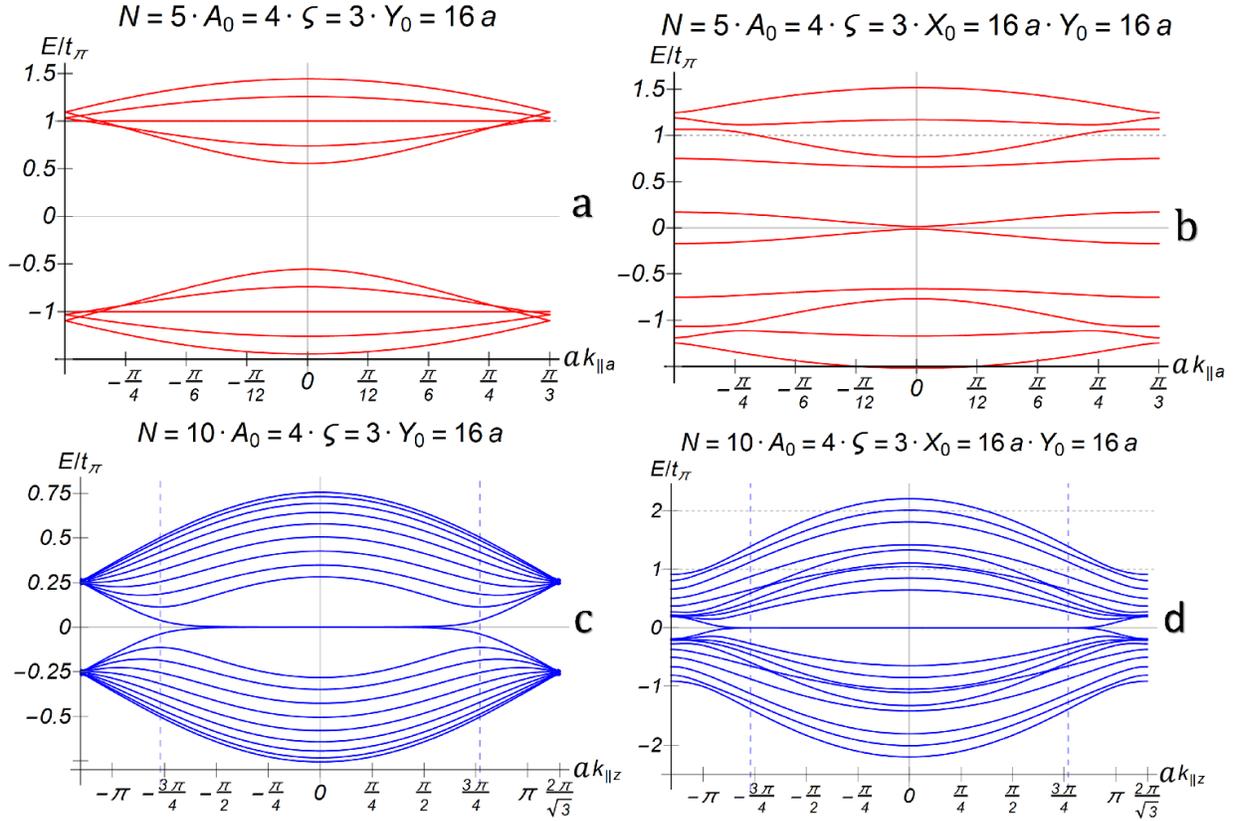


Figura 2.19: Estructura electrónica de nanocintas de grafeno que presentan deformaciones gaussianas fuera del plano. **a** y **b** corresponden a aGNR. **c** y **d** corresponden a zGNR. **b** y **d** corresponden a una deformación con simetría radial. **a** y **c** corresponden a una deformación gaussiana a lo largo del eje  $y$ , paralelo a cadenas tipo silla. Se nota que las sub-bandas de la aGNR tiende a dispersarse más, en comparación con una zGNR.  $A_0$ ,  $\zeta_x = \zeta_y = \zeta$ ,  $X_0$  y  $Y_0$  están en las mismas unidades (nm).

## 2.4. Acoplamiento espín-órbita de Rashba en Grafeno

El abordar el SOC en el grafeno se da mediante un enfoque en el que se analizan las interacciones entre sus orbitales. Primariamente tendríamos el SOC intrínseco. Este se concibe por un SOC intra-atómico. En la figura 2.20 queda más claro la intervención de los orbitales que pesan más en la contribución del efecto: el  $2s$  y los  $2p$ . Existen dos posibles dinámicas de transporte bajo un SOC entre orbitales  $p_z$  y los orbitales  $p_x$  o  $p_y$  (véase la figura 2.20a y 2.20b) [89]. Sin embargo, por la equivalencia entre los átomos de la red, el acoplamiento es prácticamente equivalente para  $p_x$  o  $p_y$ . Por lo que las dos dinámicas tiene la misma posibilidad de ocurrir, y por *ende* el SOC intrínseco no altera el transporte a escalas de la red [89, 50].

El efecto RSOC en el grafeno se concibe por un campo eléctrico  $E$  asociado a la estructura electrónica. Pero el efecto puede ser incrementado por un campo eléctrico externo. A manera de efecto Stark, se genera una especie de hibridación entre los orbitales  $s$  y  $p_z$  relacionado con  $z_{sp} = \langle s | \hat{z} | p_z \rangle$ . Entonces, un electrón tiene mayor probabilidad de transportarse del orbital  $p_z$  al orbital  $2s$ , debido al campo eléctrico. Del orbital  $sp^2$  que conforma al enlace  $\sigma$ , el electrón puede transportarse al átomo vecino. Pero, para llegar al estado del orbital  $p_z$  vecino, se ve involucrado el SOC entre orbitales  $p$  [89, 50].

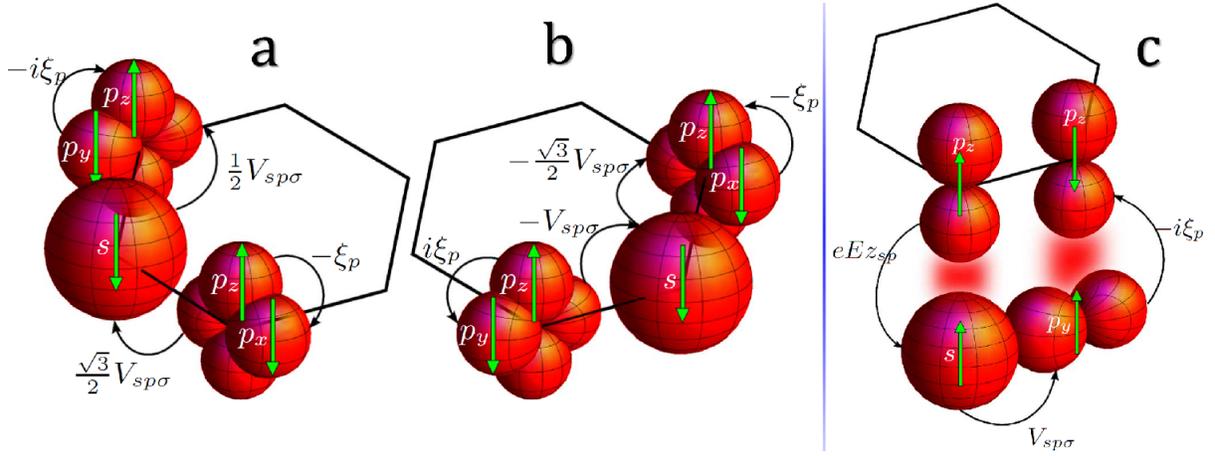


Figura 2.20: Esquematación del SOC entre orbitales en el grafeno. El SOC intrínseco se ejemplifica en **a** y **b**, indicando dos posibles direcciones en el transporte dependiente del SOC. El RSOc se ejemplifica en **c**, y depende directamente de la hibridación  $sp^2$ , la cual conforma el enlace  $\sigma$ . Las flechas verdes representan el estado de espín. Las flechas negras las transiciones entre orbitales.  $\xi_p$  la magnitud del SOC entre el orbital  $p_z$  y los orbitales  $p_x$  o  $p_y$ .  $V_{sp\sigma}$  es el parámetro de transición entre los orbitales  $s$ , y  $p_x$  o  $p_y$ , que conforman los enlaces  $\sigma$ .  $z_{sp} = \langle s | \hat{z} | p_z \rangle$  relaciona parte del efecto Stark intra-atómico que genera el RSOc. (Figura original extraída de S. Konschuh *et al.* [89])

Recordando que el campo eléctrico genera un efecto dependiente del momento, o bien, directamente de un acoplamiento entre el momento y el espín. Entonces, la figura 2.19c ya muestra un caso de transporte con la dirección del momento fija respecto a esa configuración de estados de espín. El segundo caso de transporte sería análogo a la figura 2.19c, pero con los estados de espín opuestos y con la dirección del momento opuesta. Entonces, la probabilidad de transición depende del momento, y sí las magnitudes de momentos opuestos no son equivalentes, provoca que los dos casos tengan distinta probabilidad de ocurrir, de tal manera que el transporte de electrones dependiera del estado de espín. Provocando así, un desdoblamiento en las bandas electrónicas [89].

De lo anterior, considerando sólo la interacción  $V_{sp\sigma}$ , es posible expresar el parámetro de Rashba [50, 90, 89]:

$$\lambda_0^R \simeq \frac{\sqrt{3}e\mathcal{E}z_{sp}}{V_{sp\sigma}^0} \xi_p \quad (2.31)$$

Es importante notar una falta de aclaración, a la par de notación ambigua en la literatura.  $\lambda_0^R$  es el parámetro en el espacio de posiciones, este tiene unidades de energía entre unidad de longitud (aunque en la literatura sólo lo consideren como energía). La razón es que  $\mathcal{E}$  es el campo eléctrico por unidad de longitud. Y claro sería posible redefinir el parámetro como  $a\lambda_0^R$ . El problema en sí, es que el parámetro en la literatura incorpora y excluye parte de la magnitud de la distancia. De la notación usada por C. L. Kane y E. J. Mele [90], usan la distancia inter-atómica  $\frac{b}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}a}{\sqrt{3}}$ , entonces el parámetro se suele encontrar como  $\frac{\lambda_0^R}{\sqrt{3}}$ , donde excluyen  $b$ . Otro detalle importante, es que  $\lambda_0^R$  ya incorpora las unidades del espín en el término  $\xi_p$ . Es decir, ya debería incluir los términos  $\frac{\hbar}{2}$ , por lo que en los cálculos se usan matrices de Pauli  $\sigma_p$ , aunque en un abuso de notación en la literatura los denoten las matrices de espín  $S_p$ . Lo anterior se recaló debido a que no era un simple problema de unidades, si no que podía generar valores repetidos en los cálculos que erren el resultado.

En este trabajo conviene usar  $\lambda_0^R$  que no incorpora la longitud inter-atómica, debido a que esa longitud se estará modificando por las deformaciones<sup>6</sup>. El término  $\sqrt{3}$  de  $\lambda_0^R$  proviene de la contribución de la transición  $sp\sigma$  respecto a otras transiciones [50], pero bien ese término puede ser incorporado a  $V_{sp\sigma}^0$ . Se usa un parámetro, usado por B. Berche *et al.* [6],  $\lambda_0^R = 12.96 \text{ meV} = 0.0048t_\pi$  mayor al estimado, para ejemplificar los efectos del RSOc. El orden del efecto estimado por H. Min *et al.* [91] es  $\lambda_0^R = 67 \mu\text{eV} \simeq 2.48 \times 10^5 t_\pi$ .

<sup>6</sup>D. Huertas-Hernando *et al.* [50] propuso un efecto adicional del SOC debido a la curvatura de nanotubos y fullerenos. Esto por el aumento de la magnitud del SOC entre orbitales  $p$ , pues sus orbitales  $p$  se encuentran oblicuos. Ese efecto no se contempla en el presente trabajo.

Al contemplar deformaciones en la red,  $\lambda_0^R$  se verá principalmente modificado con respecto al enlace entre vecinos  $\sigma$ . B. Berche *et al.* [6] propone un tratamiento en el que  $V_{sp\sigma}^0$  se modifica exponencialmente respecto a la deformación, dando los factores de decaimiento  $\gamma=1.265$  y  $\kappa=1.642$ . Los factores los estimo de la dependencia numérica de  $V_{sp\sigma}$  respecto a la constante de red. Empero,  $\lambda^R$  depende de manera inversa a  $V_{sp\sigma}$ , por lo que  $\lambda^R$  se incrementa con la deformación:

$$\lambda_j^R = \lambda_0^R \frac{V_{sp\sigma}^0}{V_{sp\sigma}^j} = \lambda_0^R \tau_j^\sigma, \quad \text{donde} \quad \tau_j^\sigma = e^{\gamma(|\delta_j|/a-1)} e^{\kappa(|\delta_j|/a-1)^2} \quad (2.32)$$

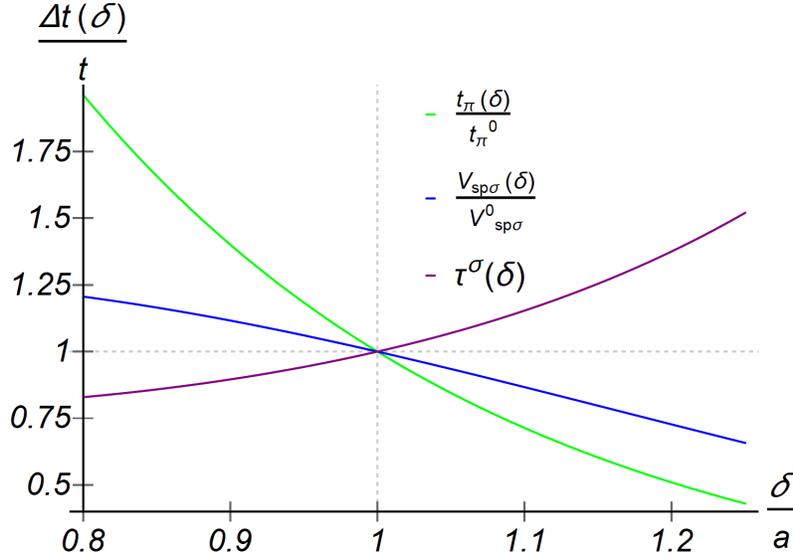


Figura 2.21: Comparación de razones de cambio de parámetros de transición de enlace  $\pi$  ( $t_\pi/t_\pi^0$ ) y del enlace  $\sigma$  ( $1/\tau^\sigma$ ) respecto al cambio de longitud inter-atómica en el grafeno. Ambas dependencias estimadas con respecto a decaimientos exponenciales (ecuaciones 2.27 y 2.32, respectivamente).  $\tau^\sigma$  es la razón de cambio para el parámetro de Rashba, respecto a deformaciones en el grafeno. (Basada en la figura original de B. Berche *et al.* [6])

### 2.4.1. Grafeno periódico deformado con RSOC

Planteando un nuevo hamiltoniano que involucre el RSOC dependiente de deformaciones en el espacio de momentos [90, 6]:

$$\begin{aligned} H_{AB} &= H_{AB}^0 + H_{AB}^R, \quad \text{donde} \\ H_{AB}^R &= i \sum_j^3 \lambda_j^R e^{ik \cdot \delta_j} (\hat{\mathbf{z}} \times \delta_j) \cdot \boldsymbol{\sigma} = i \lambda_0^R \sum_j^3 \tau_j^\sigma e^{ik \cdot \delta_j} \delta_j \cdot \boldsymbol{\sigma}_z, \quad \text{y} \\ \boldsymbol{\sigma}_z &= \hat{\mathbf{z}} \times \boldsymbol{\sigma} = -\sigma_y \hat{\mathbf{x}} + \sigma_x \hat{\mathbf{y}}. \end{aligned}$$

Las componentes de la matriz hamiltoniana original  $H_{AB}^0$  son matrices  $2 \times 2$ . Quedando una matriz hamiltoniana  $4 \times 4$ , con la componente original  $H_{AB}^0 = H_{AB}^0 \mathbf{I}_s$ , con  $\mathbf{I}_s$  el operador identidad en el subespacio de espín [6].

Considerando  $c_0 = \frac{1}{e\sqrt{v_x s}}$  y aproximando en torno al punto de Dirac  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K}_\pm$  hasta el primer orden, despreciando términos de cuarto orden:

$$\begin{aligned} H_{AB}^{R \mathbf{K}_\pm} &\simeq v_F [\sigma_x \lambda_{R3} + i \sigma_x \lambda_{R1} + \sigma_y \lambda_{R2} + i \sigma_y \lambda_{R3} + \frac{a}{c_0} (p_x, p_y) \cdot (\sigma_x \frac{\lambda_{R3}}{2} - i \sigma_x \frac{\lambda_{R2}}{2} + \sigma_y \frac{\lambda_{R2}}{2} - i \sigma_y \frac{3\lambda_{R3}}{2}, \\ &\quad \sigma_x \lambda_{R4} + i \sigma_x \frac{\lambda_{R3}}{2} - \sigma_y \frac{\lambda_{R3}}{2} + i \sigma_y \frac{\lambda_{R2}}{2})], \quad \text{donde} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\lambda_{R1} = \frac{\hbar\lambda_R^0}{6}(4\tau_1^\sigma + \tau_2^\sigma + \tau_3^\sigma), \quad \lambda_{R2} = \frac{\hbar\lambda_R^0}{2}(\tau_2^\sigma + \tau_3^\sigma), \quad \lambda_{R3} = \frac{\sqrt{3}\hbar\lambda_R^0}{6}(\tau_2^\sigma - \tau_3^\sigma), \quad \text{y} \quad \lambda_{R4} = \frac{\hbar\lambda_R^0}{12}(8\tau_1^\sigma - \tau_2^\sigma - \tau_3^\sigma).$$

Al obtener las energías soluciones, surge otra raíz cuyos signos distintos podemos relacionar con las distintas bandas desdobladas por el RSOC. Entonces, definimos el parámetro  $\eta_R = \pm 1$ , que permite calcular las 4 bandas solución [6].

$$E_{\pm}^{\eta_R} \simeq \varepsilon_{\pi} \pm v_F \{ (p_x - A_x)^2 + (p_y - A_y)^2 + \lambda_{R1}^2 + \lambda_{R2}^2 + 2\lambda_{R3}^2 + \lambda_{R2}(\lambda_{R2} - \lambda_{R1}) \frac{a}{c_0} p_x + \lambda_{R3}(2\lambda_{R4} + \lambda_{R1}) \frac{a}{c_0} p_y + \quad (2.34)$$

$$2\eta_R \{ (\lambda_{R1}\lambda_{R2} - \lambda_{R3}^2)^2 + \lambda_{R1}\lambda_{R2}^3 \frac{a^2}{c_0^2} p_x^2 + \lambda_{R1}\lambda_{R4}\lambda_{R3}^2 \frac{a^2}{c_0^2} p_y^2 + [\lambda_{R2}(p_x - A_x) + \lambda_{R3}(A_y - p_y)]^2 +$$

$$[\lambda_{R3}(p_x - A_x) + \lambda_{R1}(A_y - p_y)]^2 \}^{1/2} \}^{1/2}$$

### Grafeno periódico deformado en el plano con RSOC.

Los resultados expuestos fueron obtenidos a partir de la ecuación 2.22, incorporando el tensor de deformación axial al plano (véase ecuación 2.18). La característica principal del RSOC, es que se presenta por rompimientos de simetría entre las componentes del momento. Tenemos que  $\eta_R = -1$  representaría el caso en el que el transporte de

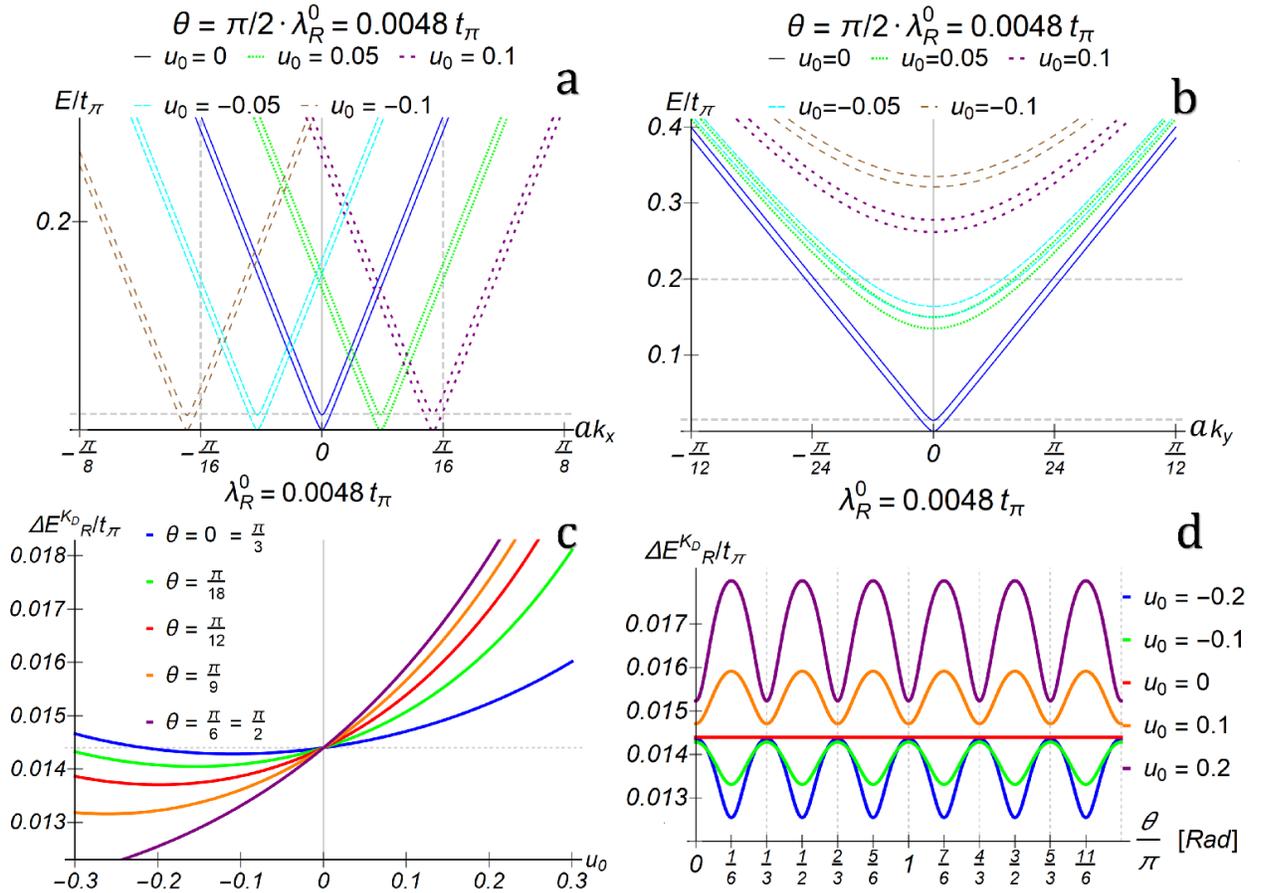


Figura 2.22: **a**, Estructura de bandas a  $k_x = 0$  de grafeno con RSOC y deformaciones en el plano axial al eje  $x$ . Las bandas presentan un desdoblamiento generando cuatro sub-bandas en cada caso. **c** y **d**, Desdoblamiento asociado al RSOC en el punto de intersección desplazado. Un estiramiento ( $u_0 > 0$ ) de la red de grafeno tiene a ocasionar un  $\Delta E^{K_D}_R$  mayor. Existe periodicidad  $\pi/3$  respecto a la dirección de deformación de la red. Se tomó el parámetro de Rashba sin deformación de  $\lambda_R^0 = 12.96 \text{ meV} = 0.0048 t_\pi$ .

un electrón a un átomo vecino se ve mermado al tener una probabilidad de transición menor que en el caso  $\eta_R = +1$  con la dirección de momento perpendicular. Pero el transporte existe para ambos casos a lo largo de toda la red. Una deformación puede propiciar una mayor probabilidad de transición para una sola componente del momento, tal que incrementa el desdoblamiento y la posibilidad de generar un transporte que dependa de los estados de espín de los electrones.

El desdoblamiento tiende a incrementarse más cuando el esfuerzo estira la red que cuando la contrae, pero el mayor incremento del desdoblamiento (de los casos expuestos) apenas supera en un 20% el desdoblamiento sin deformación. Aron W. Cummings *et al.* [92] reportan la magnitud del desdoblamiento asociada al RSOC en la zona de Brillouin. Siendo que la deformación distorsiona la zona de Brillouin, es plausible que el desdoblamiento se modifique inclusive en los puntos de intersección de las bandas, aunque aparentemente, los puntos de intersección sólo se hayan desplazado.

### Grafeno periódico deformado fuera del plano con RSOC.

Los resultados expuestos fueron obtenidos a partir de la ecuación 2.22, incorporando el tensor de deformación fuera del plano que propuse (véase ecuación 2.23). La magnitud del desdoblamiento en el punto de Dirac se ve incrementada en un orden de magnitud respecto al desdoblamiento original. También se genera un rompimiento de periodicidad con respecto a la forma de deformación. Contrario a lo que podría esperarse, el desdoblamiento no depende directamente de la magnitud del desplazamiento del punto de Dirac. En realidad, depende directamente de un comportamiento

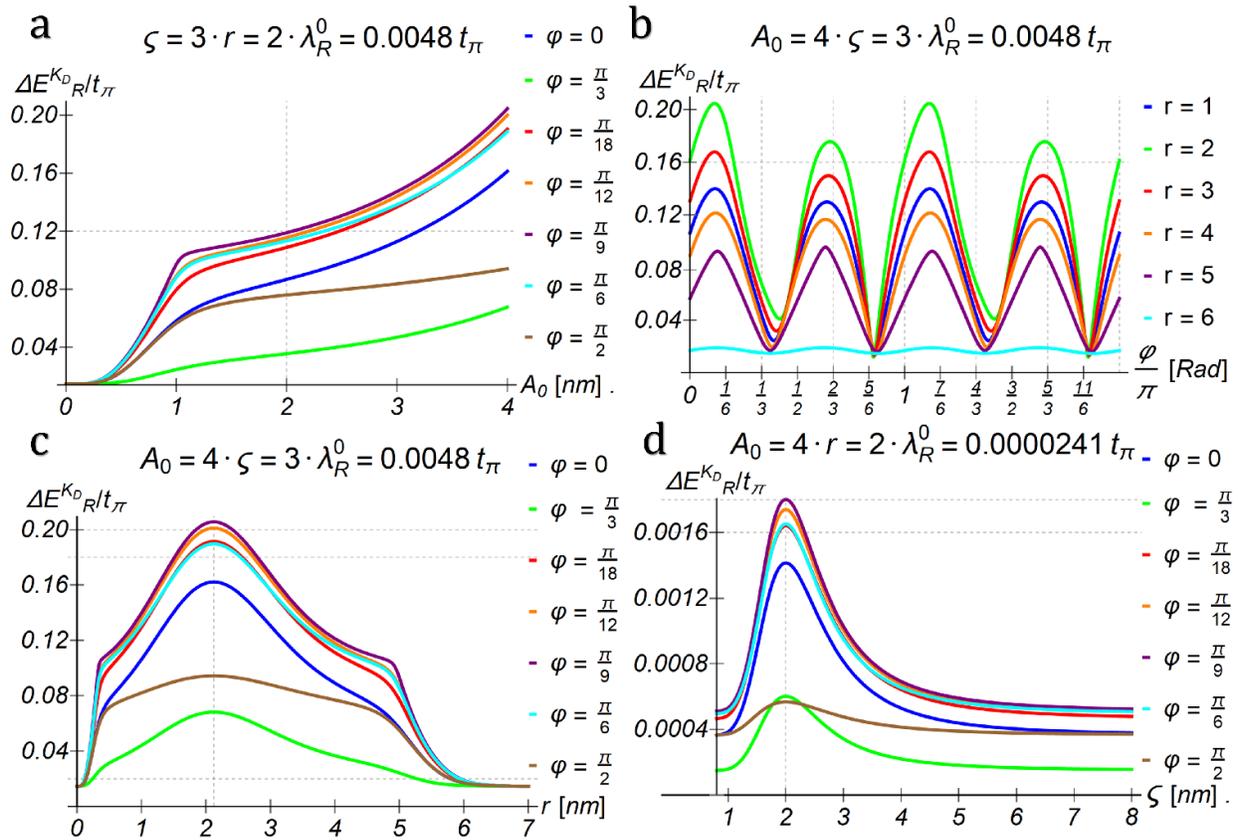


Figura 2.23: Se presenta el desdoblamiento asociado al RSOC en el punto de Dirac desplazado, para una red de grafeno que presenta deformaciones gaussianas fuera del plano. **a**, **b** y **c** corresponden a un valor de  $\lambda_0^R = 0.0048 t_\pi$ . **d** corresponde a un valor de  $\lambda_0^R = 0.0000241 t_\pi \simeq 67 \mu eV$ . En **b**, se nota una diferencia de dos órdenes de magnitud con respecto al desdoblamiento. La periodicidad de  $\pi/3$  se rompe, dejando sólo una periodicidad de  $\pi$ , que corresponde a cuando la deformación tiene la misma forma. El  $\Delta E^{K_D}_R$  mayor se da en el mismo radio ( $r = 2.12$  nm) en el que se genera la mayor magnitud de desplazamiento del punto de Dirac.  $A_0$ ,  $\zeta_x$ ,  $\zeta_y$ , y  $r$  están en las mismas unidades (nm).

asimétrico respecto a las componentes del momento. Si el cono de Dirac se ve desplazado sólo en una componente del momento, esto favorece sólo una de las dos dinámicas de transporte asociadas al RSOC<sup>7</sup>. Aumentando el desdoblamiento y la posibilidad de que los electrones se transporten dependiendo de su estado de espín.

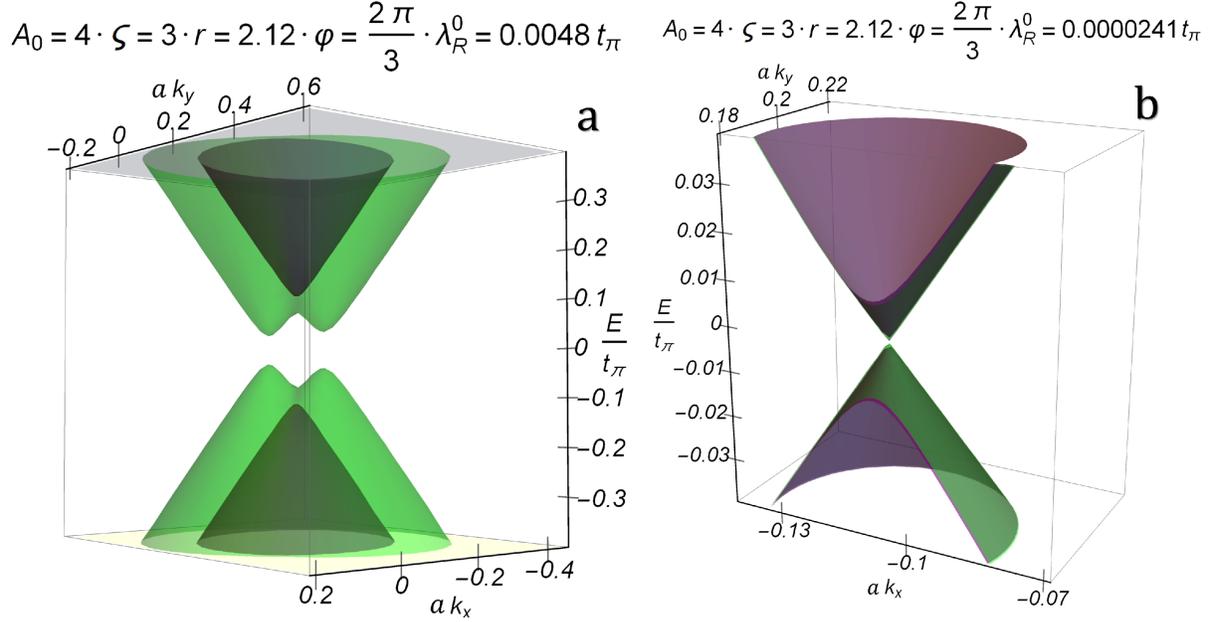


Figura 2.24: Estructura de bandas electrónicas del grafeno con RSOC y deformaciones gaussianas fuera del plano. Se usó  $\lambda_0^R = 0.0048 t_\pi$  para **a** y  $\lambda_0^R = 0.0000248 t_\pi$  para **b**.  $A_0$ ,  $\zeta_x$ ,  $\zeta_y$ , y  $r$  están en las mismas unidades (nm).

La forma de doble punta de la figura 2.24a muestra la dependencia asimétrica respecto a los componentes del momento de la ecuación 2.34. Es importante notar que la figura 2.24a fue calculada con un valor superior en dos órdenes de magnitud del estimado para el parámetro de Rashba ( $\lambda_0^R = 0.0048 t_\pi$ ), al punto que se nota que el RSOC puede ocasionar una brecha directa de energía entre las bandas. Algo que no puede notarse en la figura 2.24b, debido a que la magnitud del parámetro usado corresponde más a la estimada ( $\lambda_0^R = 0.0000248 t_\pi$ ).

### 2.4.2. Nanocintas de Grafeno deformadas con RSOC

En un régimen finito, propuse analizar las interacciones en el espacio de posiciones, donde se va fijando elementos en una matriz hamiltoniana que indican interacciones  $\varepsilon_{ij}$  entre los átomos en sitios  $i$  y  $j$ . Entonces, para abordar el RSOC se tendría que resolver primero cada átomo. Para analizar el RSOC, propuse retomar la ecuación 1.6, considerando que la distancia  $\delta_{ij}$  puede cambiar debido deformaciones:

$$H_{ij} = H_{ij}^0 I_s + H_{ij}^R, \quad \text{donde}$$

$$H_{ij}^R = \lambda_{ij}^R (\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}_z) = \lambda_{ij}^R \begin{pmatrix} 0 & -k_x - ik_y \\ -k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}.$$

Considerando  $\lambda_{ij}^R$  como se expresó en la ecuación 2.32. Al hacer la transformada de Fourier del espacio de posiciones al de momentos, se corrigen las dimensiones. Es decir,  $\lambda_{ij}^R$  tiene unidades de longitud por energía.

Entonces, las soluciones para la energía de interacción entre los sitios están en términos de la norma del momento:

$$\varepsilon_{ij}^{\eta R} = t_{\pi ij} + \eta_R \frac{\lambda_{ij}^R \hbar}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2}. \quad (2.35)$$

<sup>7</sup>Se hace referencia a las dinámicas discutidas al principio de la sección, las cuales fueron planteadas respecto a la figura 2.20

Lo anterior expresa el RSOC para interacciones entre dos átomos en sitios fijos, como sería a lo largo de la celda-columna de una nanocinta. En el régimen infinito, para expresar las interacciones entre celdas-columna, el hamiltoniano se transforma al espacio recíproco:

$$H_{ij a/z}^R = \lambda_{ij a/z}^R e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\zeta}_{a/z}} (\boldsymbol{\zeta}_{a/z} \cdot \boldsymbol{\sigma}_z), \quad \text{donde}$$

$$\boldsymbol{\zeta}_{a/z} = \begin{cases} \zeta_z \hat{\mathbf{k}}_{\parallel z} = \zeta_z \hat{\mathbf{k}}_x \\ \zeta_a \hat{\mathbf{k}}_{\parallel a} = \zeta_a \hat{\mathbf{k}}_y \end{cases}$$

Siendo que  $\boldsymbol{\zeta}_{a/z}$  representa la longitud del periodo para nanocintas con borde tipo silla y zigzag. Entonces, la energía que expresa la interacción entre dos sitios atómicos  $i$  y  $j$ , que pertenecen a celdas-columnas distintas, es:

$$\varepsilon_{ij a/z}^{\eta R} = (t_{j a/z} + \eta_R \frac{\hbar \lambda_{ij a/z}^R}{2} \zeta_{a/z}) e^{ik_{\parallel a/z} \zeta_{a/z}}. \quad (2.36)$$

Entonces, propuse sustituir la modificación de los términos de interacciones entre átomos  $\varepsilon_{ij}^{\eta R}$  y entre celdas columna  $\varepsilon_{ij a/z}^{\eta R}$  en los hamiltonianos asociados a las nanocintas (ecuación 2.12 para aGNR y ecuación 2.13 para zGNR), lo que hace posible analizar el RSOC en estos sistemas.

#### *Nanocintas de Grafeno deformadas en el plano con RSOC.*

La magnitud del desdoblamiento es más homogénea en la figura 2.25a que en la figura 2.25b, donde el momento con valores de  $-\pi$ , 0 y  $\pi$  ocurren desdoblamientos no tan marcados como en el momentos con valores  $-\pi/2$  y  $\pi/2$ . En este régimen no se usó una aproximación en torno al punto de Dirac, permitiendo observar que en regiones alejadas los puntos de intersección ( $ak_{\parallel z} = 0$ ), también se dan desdoblamiento.

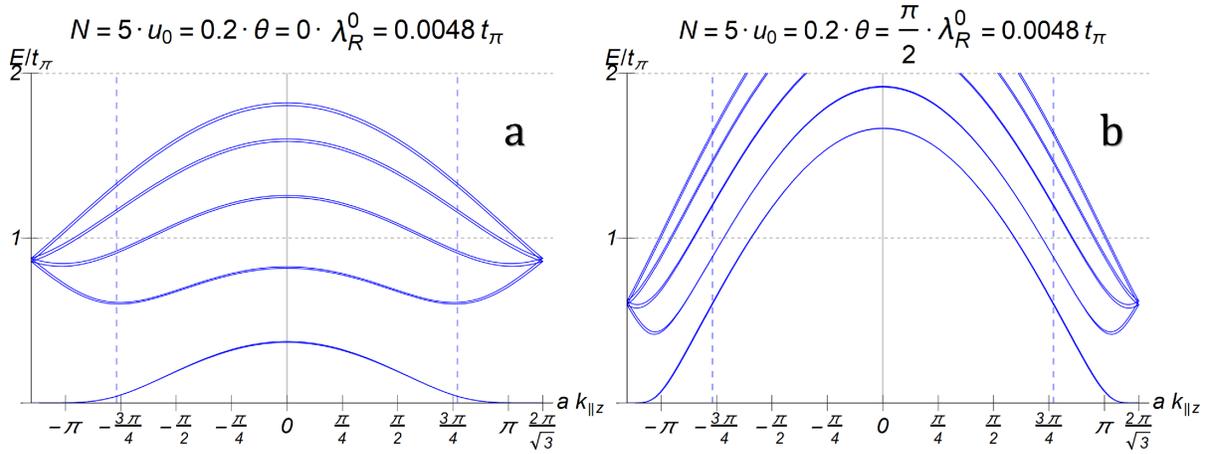


Figura 2.25: Bandas electrónicas de conducción de nanocintas de grafeno con borde tipo zigzag que presentan deformaciones axiales al plano y RSOC. **a**, Deformación paralela a las cadenas zigzag. **b**, Deformación paralela a cadenas tipo silla.

#### *Nanocintas de Grafeno deformadas fuera del plano con RSOC.*

Los casos de la figura 2.26 son a la distancia de mayor deformación  $r \simeq 2,12$  nm. En la figura 2.26d notamos de manera clara el desdoblamiento no uniforme a lo largo del momento. Es decir, que en ciertas zonas las sub-bandas debidas al desdoblamiento se acercan demasiado, mientras en otras zonas la diferencia aumenta. Esto es consistente con lo obtenido para el grafeno infinito, en el que el desdoblamiento mostraba rasgos asimétricos entre las sub-bandas asociadas al desdoblamiento. Así mismo, las distintas sub-bandas asociadas a las nanocintas corresponden a valores del momento perpendicular distinto, tal que exhibe en general mayor desdoblamiento en puntos alejados de la intersección entre las bandas.

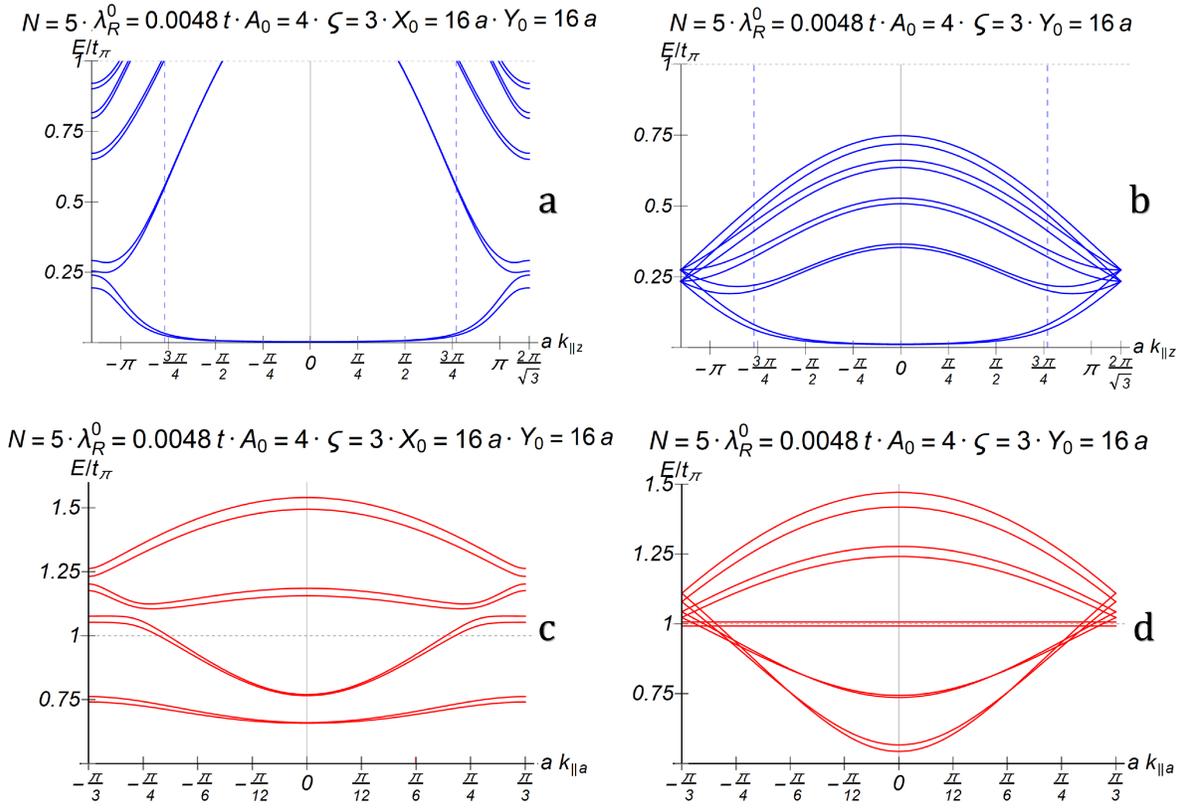


Figura 2.26: Bandas electrónicas de conducción de nanocintas de grafeno que presentan deformaciones gaussianas fuera del plano y RSOC. Se notan desdoblamientos mucho mayores que en la deformación axial al plano. **a** y **c** corresponden a condiciones de una deformación gaussiana radial. **b** y **d** corresponden a condiciones de una deformación gaussiana a lo largo de cadenas tipo silla.  $A_0$ ,  $\zeta_x$ ,  $\zeta_y$ ,  $X_0$  y  $Y_0$  están en las mismas unidades (nm).

## 2.5. Conclusiones

Se estudió la estructura electrónica del grafeno usando el modelo de amarre fuerte, tal que se comprobó la descripción electrónica experimental reportada en la literatura (sección 2.2). Que corresponde a una zona de Brillouin en la que las estructuras de bandas se tocan en 6 puntos de la zona. Aproximando en la zona de contacto, se puede notar una dependencia lineal de las bandas, tal que describen el cono denominado de Dirac.

Se realizó la incorporación de deformaciones con el fin de analizar los efectos de esfuerzos en el plano, corrugaciones o las deformaciones en los bordes que pueden presentarse en muestras experimentales (sección 2.3). Primero se analizaron las deformaciones en el plano, análogo al análisis realizado por B. Berche *et al.* [6]. Una deformación en grafeno, esencialmente distorsiona la zona de Brillouin tal que los conos de Dirac se desplazan. Para una deformación axial al plano, se obtuvo la mayor magnitud de desplazamiento del cono de Dirac cuando el esfuerzo comprime la red, y el esfuerzo es paralelo a cadenas zigzag.

En la descripción de deformaciones fuera del plano, se difirió con el tensor de deformación considerado por R. Carrillo Bastos *et al.* [75], debido a que no muestra ser consistente con la definición del tensor de esfuerzos (ecuación 2.15):

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_i}{\partial x_k} + \frac{\partial w_k}{\partial x_i} + \frac{\partial w_l}{\partial x_i} \frac{\partial w_l}{\partial x_k} \right).$$

Propuse partir de la componente fuera del plano del vector de desplazamiento ( $W_z(x, y)$ ), para construir un tensor 3D

en base del efecto Poisson y efectos de corte simple (ecuación 2.21):

$$U(x, y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -v_{zx} \frac{1}{2} \frac{\partial W_x(x, y)}{\partial z} \\ 0 & 0 & -v_{zy} \frac{1}{2} \frac{\partial W_y(x, y)}{\partial z} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial W_z(x, y)}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial W_z(x, y)}{\partial y} & 0 \end{pmatrix}.$$

Al incorporar las deformaciones fuera del plano al modelo de amarre fuerte, se tiene una descripción sutilmente distinta debido a que se rompe la periodicidad de la red. De tal manera, que se describe una estructura electrónica asociada a cada sitio. Lo relevante es, que la estructura de bandas exhibe los estados accesibles de los electrones, tal que se obtiene desplazamientos de la banda distintos para cada sitio, entonces un electrón no puede transportarse entre cada sitio fácilmente, debido a que tienen distintos estados disponibles. Al considerar una deformación gaussiana fuera del plano de 4 nm de altura que es casi nula a un radio de 6 nm, se estimó la máxima magnitud de desplazamiento del cono a un radio de 2.12 nm del centro de la deformación.

Buscando analizar efectos dependientes del espín en la estructura electrónica del grafeno, se analizó el RSOC que describe un acoplamiento de espín con el momento lineal de los electrones (sección 2.4). Se propusieron correcciones ya incorporadas en la ecuación 2.31:

$$\lambda_0^R \simeq \frac{\sqrt{3}e\mathcal{E}z_{sp}}{V_{sp}^0} \xi_p.$$

Esas correcciones son respecto a la ecuación encontrada en la literatura [6, 50], siendo que los errores surgieron principalmente de cambios de notación no considerados entre diferentes artículos. El cálculo de la ecuación 2.34,

$$E_{\pm}^{\eta R} \simeq \varepsilon_{\pi} \pm v_F \{ (p_x - A_x)^2 + (p_y - A_y)^2 + \lambda_{R1}^2 + \lambda_{R2}^2 + 2\lambda_{R3}^2 + \lambda_{R2}(\lambda_{R2} - \lambda_{R1}) \frac{a}{c_0} p_x + \lambda_{R3}(2\lambda_{R4} + \lambda_{R1}) \frac{a}{c_0} p_y + \\ 2\eta_R \{ (\lambda_{R1}\lambda_{R2} - \lambda_{R3}^2)^2 + \lambda_{R1}\lambda_{R2}^3 \frac{a^2}{c_0^2} p_x^2 + \lambda_{R1}\lambda_{R4}\lambda_{R3}^2 \frac{a^2}{c_0^2} p_y^2 + [\lambda_{R2}(p_x - A_x) + \lambda_{R3}(A_y - p_y)]^2 + \\ [\lambda_{R3}(p_x - A_x) + \lambda_{R1}(A_y - p_y)]^2 \}^{1/2} \}^{1/2}$$

fue corroborado al realizarlo computacionalmente, debido a la discrepancia con la ecuación correspondiente reportada por B. Berche *et al.* [6].

El análisis del RSOC en nanocintas lo propuse en base a la definición del hamiltoniano de Rashba. Tal que se calcula la modificación de la interacción entre los sitios por el RSOC. La modificación entre sitios es descrita por  $\varepsilon_{ij}^{\eta R} = t_{\pi ij} + \eta_R \frac{\lambda_{ij}^R \hbar}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  (ecuación 2.35), mientras, la modificación entre celdas columna es descrita por  $\varepsilon_{l_j}^{\eta R} = (t_{l_j a/z} + \eta_R \frac{\hbar \lambda_{l_j a/z}^R}{2} \zeta_{a/z}) e^{ik_{||a/z} \zeta_{a/z}}$  (ecuación 2.36).

El desdoblamiento estimado entre sub-bandas generadas por el RSOC es pequeño, siendo el parámetro de Rashba estimado de 67  $\mu\text{m}$  [91]). Al incorporar deformaciones, el desdoblamiento entre sub-bandas se modifica. Las deformaciones axiales al plano apenas superaban un incremento del 20% respecto al desdoblamiento original cuando la deformación expande la red a lo largo de cadenas tipo silla. En cambio, una deformación gaussiana fuera del plano mostró incrementar el desdoblamiento original en hasta un orden de magnitud.



# 3. Efecto del Espín en Transporte en Sistemas Mesoscópicos

En el capítulo 2 se abordaron análisis centrados en la estructura electrónica del grafeno. Lo abordado dejaba entrever cierta fenomenología del transporte, pero no permitía profundizar lo suficiente para entender la dinámica del sistema. Actualmente, el formalismo relevante dentro de esta línea de investigación es el de las funciones de Green [93].

El presente capítulo se centra en el análisis del transporte en grafeno mediante el formalismo de funciones de Green, incorporando mecanismos dependientes del espín abordados en capítulos anteriores. El fin de este análisis es poder comprobar que existen dinámicas de transporte electrónico dependiente del espín en grafeno.

## 3.1. Formalismo de funciones de Green

Un sistema mesoscópico es aquel que se encuentra entre un régimen microscópico y macroscópico. Pero, para diferenciar si un sistema es o no mesoscópico, la definición anterior queda difusa [94]. La clave para diferenciar la escala de nivel mesoscópico, es que, al ser un régimen intermedio, es posible describir los mecanismos del sistema a partir de interacciones atómicas (propias de la escala microscópica), y de interacciones efectivas (propias de la escala macroscópica).

En el presente trabajo se conciben los sistemas mesoscópicos de longitudes de por lo menos unos pocos nanómetros, donde se puedan generar interacciones interatómicas enfocadas en que estas generen mecanismos de transporte.

### 3.1.1. Transporte en sistemas mesoscópicos

En una escala microscópica, el transporte puede ser concebido como cambios de estados de los electrones. El transporte puede ocurrir dentro de un mismo átomo cuando un electrón cambia de estado entre orbitales. Pero, si el átomo forma parte de una red cristalina, tal que es posible que un electrón cambie de estado a un orbital de un átomo vecino, se puede concebir un transporte interatómico.

Los cambios de estados involucran intercambios de energía, tal que se pueden tener dos casos. a) La energía es intercambiada entre electrones que intercambian estados, por lo que la energía del sistema se conserva. b) El sistema dispone de un reservorio que le está inyectando energía externa, ya sea por excitaciones mecánicas (fonones) o radiación (fotones).

Se puede caracterizar la energía del sistema a partir de la mayor energía accesible para los electrones en el reservorio, correspondiendo así a la energía de Fermi del sistema ( $E_F$ ).

Ahora se imaginan reservorios que también conformen redes cristalinas y con los que puede haber intercambio de electrones. Se considera el sistema C de una red cristalina rectangular 2D. Se coloca en sus extremos opuestos dos reservorios con energías diferentes, S el de mayor energía y D el de menor (véase figura 3.1).

En un régimen microscópico, el comportamiento se describe a través de las bandas electrónicas. Primero surgiría un problema, el cual consiste en que aun con la diferencia entre las energías de ocupación, podría no haber transporte. Considerando las bandas cuantificadas respecto a los números de electrones ( $N_S^e$  y  $N_C^e$ ), se puede explicar la ausencia de

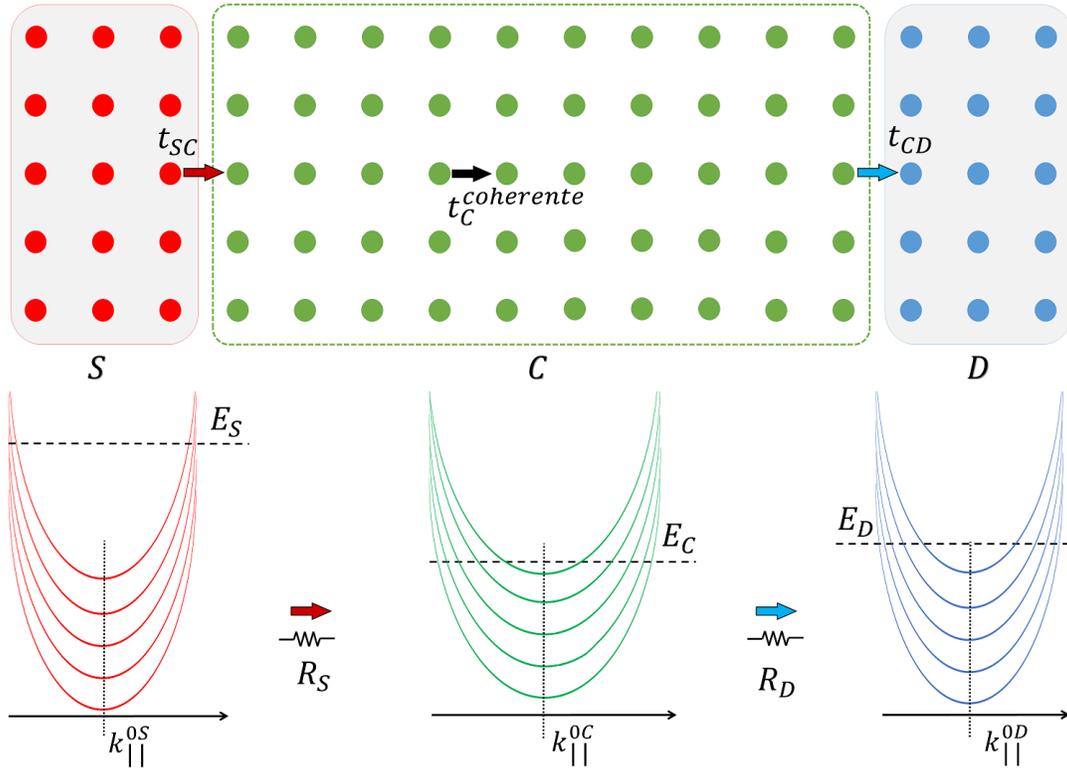


Figura 3.1: Esquema de transporte en un sistema mesoscópico compuesto por una red que conforma un canal (C, del inglés *Channel*, y se representa con verde) entre dos reservorios. El reservorio con mayor energía  $E_S$  sería la fuente (S, del inglés *Source*, y se representa con rojo) de electrones que se transportan al reservorio de menor energía  $E_D$  donde se drenan los electrones (D, del inglés *Drain*, y se representa con azul). El transporte  $t$  de un electrón de un sitio a otro depende de la estructura de bandas confinada, que genera modos transversales en los que un electrón se transporta con fase constante. S y C difieren en sus modos transversales de propagación, generando una resistencia  $R_S$  al transporte.

transporte entre S y C debido a que la diferencia entre los niveles de energía y momentos no propician un intercambio de estados conservativo. Aun así, el sistema puede tener transporte si emite fonones, que serían los causantes de disipación de energía en forma de calor [93]. Si S cuenta con una gran cantidad de electrones, la diferencia entre los niveles de energía se vuelve más pequeña y propicia el transporte.

Recordando que se generan sub-bandas por el confinamiento en una dirección, pues el momento transversal  $k_{\perp}$  queda cuantificado a valores fijos. Entonces, las sub-bandas de C pueden tratarse como modos transversales de propagación donde los momentos mantienen su fase constante [94]. Al transporte en el que las fases de los electrones permanecen constantes se le denomina transporte coherente.

El transporte también puede ser clasificado en otros dos tipos: a) transporte balístico, y b) transporte no balístico. En el transporte balístico se considera que un electrón puede propagarse sin interactuar con otro electrón. Bajo ese modelo, los electrones no se dispersarían, y por *ende* se podría pensar que el transporte de electrones carece de resistencia. Sin embargo, la ausencia de resistencia no puede ser físicamente observada [93]. El detalle sutil, que genera resistencia aún en transporte balístico, es que los electrodos que insertan la corriente presentan una distribución de niveles de energía distintas a los del conductor. Esa diferencia provoca resistencias de contacto, como sería  $R_S$  que se ejemplifica en la figura 3.1.

### 3.1.2. Formalismo de Landauer

Enfocándonos en el transporte balístico y coherente. El realizar una buena aproximación de un sistema por un modelo de transporte balístico depende en general de las escalas de ese sistema. Las tres longitudes que caracterizan un régimen balístico son: a) El camino libre medio, que es la distancia promedio después de la cual un electrón al transportarse se ve dispersado por interacciones como la de electrón-electrón [94, 95]. b) Longitud de fase coherente, que es la distancia promedio después de la cual un electrón al transportarse pierde su fase original [93, 95]. c) Longitud de onda de Broglie, a la cual se le suele llamar de Fermi al considerar sistemas cercanos a la energía de Fermi. Esta longitud indica a que escala de un sistema los efectos cuánticos toman mayor relevancia [93, 95].

Anteriormente, se mencionó que el transporte en este régimen se puede concebir solamente a través de un modo transversal, en el cual no presentaría dispersión. Bajo estas ideas, resulta plausible tratar de obtener una relación entre la corriente y los modos transversales.

Un modo transversal es una función de la energía respecto al momento paralelo a la propagación  $E_n(k_{\parallel})$ , donde  $n$  va indicando los distintos modos. Para que un modo contribuya al transporte, por lo menos un electrón debe tener la energía suficiente para transportarse en este [93, 94]. Es decir, la energía máxima de ocupación  $E_F$  debe ser mayor o igual a la mínima energía de un modo  $\varepsilon_n = \text{Min}[E_n(k_{\parallel})]$ .

$$M(E_F) = \sum_n F_{Hev}(E_F - \varepsilon_n) \quad (3.1)$$

$$F_{Hev}(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

Así se define  $M(E_F)$  como el número de modos transversales que contribuyen al transporte en un sistema con energía de ocupación  $E_F$ . Y donde  $F_{Hev}$  es la función escalonada de Heaviside [94]. Ahora se puede plantear la corriente que transporta sólo un modo transversal, para después sumar la contribución de todos los modos.

Imaginando  $N_e$  electrones por unidad de longitud, electrones de carga  $e$  con el mismo estado de espín y moviéndose con velocidad  $v$ , entonces se tendría una corriente por unidad de longitud de  $eN_e v$ . Sin embargo, si se imagina a esos electrones desplazándose a través de un modo transversal, no todos podrán tener la misma velocidad. Sus momentos  $k_{\parallel}$  deben estar distribuidos de acuerdo a alguna función  $F^{\uparrow}(E_n(k_{\parallel}), \Theta)$  que dependa de energía de ocupación de cada electrón y la temperatura  $\Theta$  [93]. Se tendría así la corriente  $I_n^{\uparrow}$  respecto a un modo y el estado  $up$  de espín.

$$I_n^{\uparrow} = \frac{e}{L} \sum_{k_{\parallel}} v(k_{\parallel}) F^{\uparrow}(E_n(k_{\parallel}), \Theta) = \frac{e}{L} \sum_{k_{\parallel}} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n}{\partial k_{\parallel}} F^{\uparrow}(E_n(k_{\parallel}), \Theta) \quad (3.2)$$

El tratamiento de la derivada que apareció queda más claro considerando un número muy grande de electrones, tal que las diferencias de los momentos son infinitesimales y se puede tomar la suma como una integral [93].

$$\sum_{k_{\parallel}} \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk_{\parallel}$$

$$I_n^{\uparrow} = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{E_F} F^{\uparrow}(E, \Theta) dE = \frac{e}{h} \int_{\varepsilon_n}^{E_F} F^{\uparrow}(E, \Theta) dE$$

Donde  $h = 2\pi\hbar$  es la constante de Planck. La expresión anterior sirve para recalcar que la función  $F^{\uparrow}(E, \Theta)$  es cero para energías menores a la energía mínima del modo  $\varepsilon_n$ .

Considerando este desarrollo extendido el otro estado de espín y todos los modos que presenten transporte, se obtiene la corriente total del sistema [93].

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{E_F} [F^{\uparrow}(E, \Theta) M^{\uparrow}(E_F, \Theta) + F^{\downarrow}(E, \Theta) M^{\downarrow}(E_F, \Theta)] dE \quad (3.3)$$

Donde  $M^{\uparrow}(E_F, \Theta)$  es el número de modos transversales para una energía  $E_F$  a los que pueden propagarse los electrones con espín  $up$ , y  $M^{\downarrow}(E_F, \Theta)$  son el respectivo número de modos transversales para electrones con espín  $down$ . La energía máxima de ocupación también puede depender de la temperatura, esto se nota al contemplar la

energía interna del sistema. Por esa razón  $M^\uparrow(E_F, \Theta)$  depende de la temperatura. Si no hay un desdoblamiento de las bandas respecto al espín, se tendría que  $M^\uparrow(E_F, \Theta) = M^\downarrow(E_F, \Theta)$ . Y en el caso que haya degeneración de espín, se tendría  $F^\uparrow(E, \Theta) = F^\downarrow(E, \Theta)$ .

Integrando la ecuación 3.3, queda en términos de las funciones de distribución de Fermi  $f^\uparrow(E_F, \Theta)$  y  $f^\downarrow(E_F, \Theta)$  respecto a la energía máxima de ocupación  $E_F$ .

$$I = \frac{e}{h} [f^\uparrow(E_F, \Theta)M^\uparrow(E_F, \Theta) + f^\downarrow(E_F, \Theta)M^\downarrow(E_F, \Theta)] \quad (3.4)$$

En la literatura, a bajas temperaturas, es usual considerar el caso en que la función de Fermi es una función de variables separables [93]. La función de fermi se puede expresar en términos de la diferencia de las energías máximas de ocupación, dependientes del espín, de los reservorios  $E_S^\uparrow$  y  $E_D^\uparrow$ .

$$f^\uparrow(E_F, \Theta) = (E_S^\uparrow - E_D^\uparrow) f^\uparrow(\Theta) \quad (3.5)$$

En los siguientes desarrollos, se parte de que experimentalmente se aplican diferencias de voltaje entre los reservorios. De esta forma,  $E_F$  es nuestra variable, y para simplificar la notación se redefine  $E = E_F$ . También es importante mencionar que si las energías de ocupación en los reservorios son distintas para diferentes estados de espín,  $E_S^\uparrow \neq E_S^\downarrow$ , se está pensando principalmente en reservorios que presenten magnetización [96].

Sustituyendo la ecuación 3.5 en la ecuación 3.4 se obtienen una expresión más simple de la corriente entre dos reservorios bajo un régimen de transporte balístico.

$$I = \frac{e}{h} [(E_S^\uparrow - E_D^\uparrow)M^\uparrow(E, \Theta)f^\uparrow(\Theta) + (E_S^\downarrow - E_D^\downarrow)M^\downarrow(E, \Theta)f^\downarrow(\Theta)] \quad (3.6)$$

Es posible incorporar a nuestro desarrollo una función  $T^\uparrow(E)$  denominada función de transmisión. Esta función representa la probabilidad de que los electrones con espín  $up$  del reservorio S se transporten al reservorio D. Esto permite expandir nuestro régimen de transporte a uno no balístico, siendo el balístico cuando  $T(E) = 1$  [93].

$$I = \frac{e}{h} [(E_S^\uparrow - E_D^\uparrow)M^\uparrow(E, \Theta)T^\uparrow(E)f^\uparrow(\Theta) + (E_S^\downarrow - E_D^\downarrow)M^\downarrow(E, \Theta)T^\downarrow(E)f^\downarrow(\Theta)] \quad (3.7)$$

Al irnos a un régimen no balístico, se tiene que el sistema presenta resistencia. Además, se puede trabajar en sistemas de un tamaño superior al de las longitudes características: el camino libre medio, la longitud de fase coherente y la longitud de onda de Broglie. Estos sistemas de mayor tamaño ya entran en un régimen donde se cumple la ley de Ohm [93].

$$I = \frac{V}{R} = gV \quad (3.8)$$

Donde  $V$  es una diferencia de potencial,  $R$  la resistencia, y  $g = 1/R$  la conductancia que se define como la cantidad inversa de la resistencia.

Incorporando la ecuación 3.7 y la ecuación 3.8, es posible determinar  $g$  al notar que la diferencia de potencial para los electrones con espín  $up$  es  $V^\uparrow = (E_S^\uparrow - E_D^\uparrow)/e$  [94].

$$g = g^\uparrow + g^\downarrow = \frac{e^2}{h} [M^\uparrow(E, \Theta)T^\uparrow(E)f^\uparrow(\Theta) + M^\downarrow(E, \Theta)T^\downarrow(E)f^\downarrow(\Theta)] \quad (3.9)$$

Se obtiene así la fórmula de Landauer en su forma general. Considerando que existe degeneración de los estados de espín  $g^\uparrow = g^\downarrow$ , pero sin tomar en cuenta los efectos de la temperatura  $f^\uparrow(\Theta) = f^\downarrow(\Theta) = 1$ , la ecuación 3.9 se reduce a la formula conocida de Landauer [93].

$$g = \frac{2e^2}{h} M(E)T(E) \quad (3.10)$$

Donde  $M(E) = M^\uparrow(E) = M^\downarrow(E)$  y  $T(E) = T^\uparrow(E) = T^\downarrow(E)$ .

La fórmula de Landauer expresa el comportamiento de la conductancia. Cada vez que se aplique la energía suficiente para que haya un nuevo modo de transmisión, la conductancia aumentara de forma escalonada un valor de  $\frac{2e^2}{h}$ . Es decir, la conductancia presenta un comportamiento cuantizado.

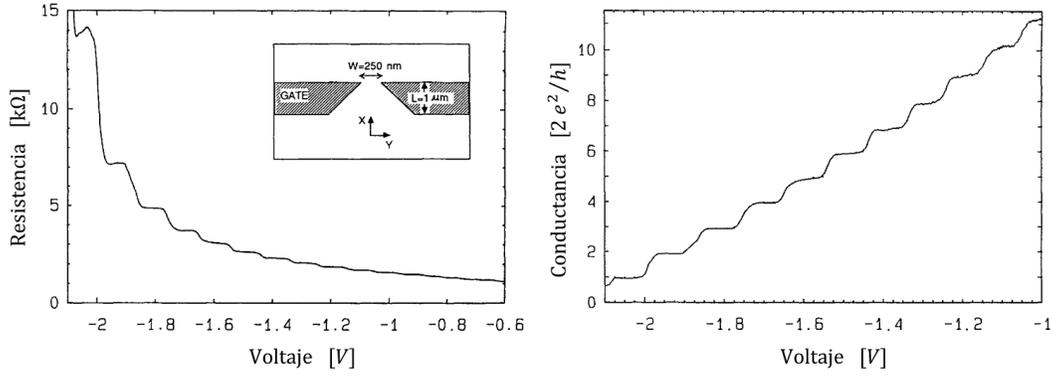


Figura 3.2: Corroboración experimental de la cuantización de la conductancia. A la izquierda se encuentra la gráfica de resistencia respecto al voltaje, y a la derecha la gráfica de conductancia respecto al voltaje. Ambas graficas son de un sistema que incorpora un gas de electrodos bidimensional en una heteroestructura de GaAs-AlGaAs como se muestra en el recuadro. (Figura modificada de B. J. van Wees *et al.* [97].)

La dependencia de los modos  $M(E)$  de la ecuación 3.10 muestra un comportamiento observable, pero incompleto debido a que se necesita conocer la función de transmisión. Para determinar  $T(E)$ , se ocupa el formalismo de funciones de Green, pero es necesario definir las matrices de dispersión para establecer una relación directa.

### 3.1.3. Matriz de dispersión

Se ocupara matrices de dispersión para obtener una relación entre la transmitancia y la función de Green de un sistema. Una matriz de dispersión  $Q$  es un término que vincula de manera directa las probabilidades de transmisión y reflexión entre dos sistemas. Es decir, analiza el fenómeno de dispersión entre dos sistemas. Se le suele llamar matriz-S en referencia al inglés *scattering* [52, 93].

Para analizarla conceptualmente  $Q$ , se piensa en la función de onda para un electrón entre dos sistemas  $S$  y  $D$ . El sistema se puede pensar como dos potenciales distintos cada modo transversal de  $S$  y  $D$ . Considerando  $s$  el modo transversal asociado a  $S$ , y  $d$  el modo asociado a  $D$ , donde ambos modos se propagan con un momento transversal  $k_{\perp}$ .

Entonces, para la propagación de electrones entre los modos transversales  $s$  y  $d$ , se tiene una función de onda definida en dos regiones:  $\phi_s^{k_{\perp}}(r_{\parallel S})$  en  $S$ , y  $\phi_d^{k_{\perp}}(r_{\parallel D})$  en  $D$ . Donde  $r_{\parallel S}$  representa la componente de las posiciones en la dirección de propagación, y siendo posiciones donde existe el reservorio  $S$ . Se tendría entonces que la igualdad  $r_{\parallel S} = r_{\parallel D}$  solamente ocurre en la interfase.

Tomando en cuenta las ondas propagándose a la izquierda y derecha:

$$\begin{aligned}\phi_s^{k_{\perp}}(r_{\parallel S}) &= a_s e^{ik_{\perp}r_{\parallel S}} + b_s e^{-ik_{\perp}r_{\parallel S}}, \\ \phi_d^{k_{\perp}}(r_{\parallel D}) &= a_d e^{-ik_{\perp}r_{\parallel D}} + b_d e^{ik_{\perp}r_{\parallel D}}.\end{aligned}$$

Donde  $a_s$  y  $a_d$  son los coeficientes de las ondas incidentes en la interfase. Y  $b_s$  y  $b_d$  son las ondas que se propagan en la dirección contraria a la interfase, y por *ende* son los coeficientes que denotan un transporte neto en su región. La matriz  $Q$  de dispersión es quien relaciona los coeficientes entre la función de onda de las dos regiones [52].

$$\begin{pmatrix} b_s \\ b_d \end{pmatrix} = Q(E) \begin{pmatrix} a_s \\ a_d \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

De esta manera, se puede notar la relación de  $Q$  con los coeficientes de reflexión  $r_{ss}(E)$  y  $r_{dd}(E)$ , y de transmisión  $t_{sd}(E)$  y  $t_{ds}(E)$  que dependen de la energía del sistema [52, 93]. La notación de  $t_{sd}(E)$  representa el coeficiente de transmisión de la onda incidente de  $s$  que sería transmitida a  $d$ .

$$Q(E) = \begin{pmatrix} r_{ss}(E) & t_{ds}(E) \\ t_{sd}(E) & r_{dd}(E) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Recordando que la función de transmisión representa la probabilidad de que los electrones se transporten de  $s$  a  $d$ . Entonces  $T_{k_{\perp}}(E)$  termina siendo un elemento al cuadrado de la matriz de dispersión [93].

$$T_{k_{\perp}}(E) = |Q_{sd}(E)|^2 = t_{sd}(E)t_{sd}^*(E) \quad (3.13)$$

Sin embargo, esto sería considerando sólo un modo de propagación con fase  $k_{\perp}$ . Faltaría contemplar la función de transmisión para todos los modos posibles.

$$T(E) = \sum_{k_{\perp}} T_{k_{\perp}}(E) \quad (3.14)$$

Las funciones de Green brindan un formalismo que permite determinar los elementos de la matriz de dispersión para una cantidad considerable de átomos interactuando.

### 3.1.4. Función de Green

Considerando el operador hamiltoniano  $\hat{H}(\mathbf{r})$  y su conjunto de eigenfunciones asociadas  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$  para un estado estacionario. Se tiene la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Siendo  $E_n$  las energías que son eigenfunciones del operador  $\hat{H}(\mathbf{r})$ .

$\hat{H}$  es un operador lineal hermitiano, diferencial e independiente del tiempo. Bajo estas consideraciones es posible construir la ecuación diferencial inhomogénea que cumpla las condiciones de frontera para el operador y que es de la siguiente forma [96].

$$[z - \hat{H}(\mathbf{r})]\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.16)$$

Matemáticamente, es posible definir las funciones de Green  $\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$  como las funciones extendidas (distribuciones) que satisfagan la ecuación diferencial inhomogénea 3.16 [96]. La distribución  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  es la función extendida conocida como delta de Dirac. La variable compleja  $z$  esta relacionada con la energía  $\text{Re}[z] = E$ , pues  $\hat{H}(\mathbf{r})$  es hermitiano .

En general  $\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$  también es compleja. Esta depende físicamente de  $\mathbf{r}'$  que está asociado a las condiciones de frontera, siendo  $\mathbf{r}$  el punto de observación de los efectos generados en  $\mathbf{r}'$  [96, 93]. Bajo este punto de vista, también es usual ver a la función de Green como un impulso o propagación de la interacción producida en una fuente.

Ocupando notación de Dirac en 3.16 se tiene:

$$[z - \hat{H}] \langle \mathbf{r} | \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle$$

Saliéndose de la representación del espacio de posiciones.

$$[z - \hat{H}]\hat{G}(z) = 1 \quad (3.17)$$

Se despeja la función de Green.

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{H}} \quad (3.18)$$

Como los eigenvalores de  $\hat{H}$  están en el espacio real,  $\hat{G}(z)$  tiene polos en el eje real, por lo que se necesitara integrar entorno a esos polos donde  $z = E_n$ . Al realizar esto, se necesita aproximar  $z$  al eje real, pero hay dos formas de aproximarse: cuando  $\text{Im}[z]$  es negativo y cuando es positivo [96]. Esto genera dos funciones de Green: la retardada  $\hat{G}^-(E)$  y la avanzada  $\hat{G}^+(E)$ .

$$\hat{G}^+(E) = \lim_{\text{Im}[z] \rightarrow 0^+} G(E + \text{Im}[z]) \quad (3.19)$$

$$\widehat{G}^-(E) = \lim_{\text{Im}[z] \rightarrow 0^+} G(E - \text{Im}[z])$$

Cabe notar que  $\widehat{G}^+(E) = [\widehat{G}^-(E)]^\dagger$ , siendo usual en la literatura encontrar que se ocupan las dos funciones en operaciones. Desarrollando el limite se puede hallar una expresión para  $\widehat{G}^\pm(E)$  [96], notando que tiene componente compleja.

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x - C_1 \pm iy} = \frac{C}{x - C_1} \mp i\pi\delta(x - C_1)$$

Con  $C$  y  $C_1$  constantes reales. Realizando el límite para la ecuación 3.18.

$$\widehat{G}^\pm(E) = \frac{C}{E - \widehat{H}} \mp i\pi\delta(E - \widehat{H})$$

Multiplicando por el operador unidad  $\widehat{I} = \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$ .

$$\begin{aligned} G^\pm(E) &= \sum_n \frac{C}{E - \widehat{H}} |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \mp \sum_n i\pi\delta(E - \widehat{H}) |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \\ &= \sum_n \frac{C}{E - E_n} |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \mp i\pi \sum_n \delta(E - E_n) |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \end{aligned} \quad (3.20)$$

Proyectando a la representación de posiciones, donde  $\phi_n(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\phi_n\rangle$ .

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_n \frac{C}{E - E_n} \phi_n(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}') \mp i\pi \sum_n \delta(E - E_n) \phi_n(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}') \quad (3.21)$$

Se nota que la parte imaginaria de la función de Green, cuando  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ , está relacionada con la densidad local de estados (LDOS, proveniente del anglicismo *Local Density Of States*) [96], cuya definición es:

$$\varrho(\mathbf{r}; E) = \frac{1}{V} \sum_n \delta(E - E_n) \phi_n(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

con  $V$  el volumen del sistema.

Existe una función asociada a la función de Green, denominada función espectral  $A_G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ . Esta queda relacionada como dos veces la parte imaginaria de la función de Green [96].

$$A_G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = i[G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) - G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)] \quad (3.23)$$

Y se puede expresar la LDOS en términos de la función espectral.

$$\varrho(\mathbf{r}; E) = \frac{1}{2\pi V} A_G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad (3.24)$$

Pero, entonces es posible integrar  $\varrho(\mathbf{r}; E)$  respecto a las posiciones para obtener la densidad de estados (DOS, proveniente del anglicismo *Density Of States*).

$$\rho(E) = \frac{1}{V} \int \varrho(\mathbf{r}; E) d\mathbf{r} = \frac{1}{2\pi V} \int A_G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) d\mathbf{r} \quad (3.25)$$

Si se considera la función de Green de un sistema es posible obtener la DOS y la LDOS que pueden ser detectables experimentalmente.

### Relación Fisher-Lee

Con respecto a la relación de la función de Green con la matriz de dispersión  $Q$ . Se considera el hamiltoniano  $\hat{H}$  que describa el transporte entre dos reservorios S y D. Tomando en cuenta el confinamiento que debe incluir el hamiltoniano, es posible trabajar con la componente confinada de la función de onda asociada al momento transversal  $k_{\perp}$  [94]. Este momento asocia a dos modos posibles, al modo transversal  $s$  del reservorio S, y al modo  $d$  de D.

Entonces se tienen dos componentes transversales de las funciones de onda:  $\phi_s(r_{\perp S})$  y  $\phi_d(r_{\perp D})$ . Donde  $r_{\perp S}$  representa la componente de las posiciones en la dirección confinada, y siendo posiciones donde existe el reservorio S.

Analizando este planteamiento a través de la función de Green  $G^-(r_{\perp D}, r_{\perp S}; E)$ , es posible hallar la relación Fisher-Lee [94, 98, 93]:

$$Q_{sd}(E) = i\hbar\sqrt{v_s v_d} \int \int \phi_d(r_{\perp D}) [G^-(r_{\perp S}, r_{\perp D}; E)] \phi_s^*(r_{\perp S}) dr_{\perp D} dr_{\perp S} \quad (3.26)$$

Donde  $v_s$  es la velocidad de un electrón propagándose en el modo  $s$ , y  $\sqrt{v_s v_d}$  surge como un término de normalización. La normalización se realiza porque  $|Q_{sd}(E)|^2$  es una probabilidad que no debe superar la unidad [94].

La ecuación 3.26 fue obtenida por primera vez por D. S. Fisher y P. A. Lee en 1981 [98]. Se nota que esta expresa una relación entre las componentes confinadas de las funciones de onda, que determina los coeficientes de transmitancia y reflectancia de la componente en la dirección de propagación de la función de onda.

Para mostrar de manera más clara la relación entre la función de Green y la función de transmisión, es usual definir la función de ensanchamiento asociada a los reservorios [94]. Que suma las contribuciones para los  $M_S(E)$  modos disponibles de S a la energía E.

$$\Gamma_S(r_{\perp S}, \mathbf{r}'_{\perp S}; E) = \sum_s^{M_S(E)} \phi_s(\mathbf{r}'_{\perp S}) \hbar v_s \phi_s^*(r_{\perp S}) \quad (3.27)$$

Se define análogamente la función de ensanchamiento del reservorio D. Simplificando la notación cuando  $\mathbf{r}'_{\perp S} = r_{\perp S}$ :  $\Gamma_S(r_{\perp S}, \mathbf{r}'_{\perp S}; E) = \Gamma_S(r_{\perp S}; E)$ .

Entonces, por la ecuación 3.13, es posible expresar la función de transmisión como [94]:

$$T_{SD}(E) = \int \int \Gamma_S(r_{\perp S}; E) G^-(r_{\perp S}, r_{\perp D}; E) \Gamma_D(r_{\perp D}; E) G^+(r_{\perp D}, r_{\perp S}; E) dr_{\perp D} dr_{\perp S} \quad (3.28)$$

Ahora sólo falta hallar una forma para obtener la función de Green y las funciones de ensanchamiento. Lo cual se puede realizar planteando el hamiltoniano del sistema, y el hamiltoniano lo podemos describir por el modelo de amarre fuerte.

### 3.1.5. Modelo de amarre fuerte con funciones de Green

En el modelo de amarre fuerte está construido tal que se analiza el hamiltoniano considerando los sitios atómicos de las partículas que componen el sistema. Reduciendo la variable continua  $\mathbf{r}$  a las posiciones de los sitios atómicos  $\mathbf{r}_l$ . Y considerando que la función de Green se convierte en una matriz.

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \rightarrow G^-(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j; E)$$

Incorporando la matriz retardada de Green a su ecuación 3.16, originalmente una ecuación diferencial.

$$[EI - H(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j)] G^-(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j; E) = I \quad (3.29)$$

Multiplicando por la matriz inversa del término izquierdo, ya se tiene una expresión para la matriz de Green.

$$G^-(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j; E) = [EI - H(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j)]^{-1} \quad (3.30)$$

Sin embargo, el tratamiento para un sistema con un canal conductor C y dos reservorios S y D se suele plantear como de longitud infinita en la dirección de propagación. Aun considerando C finito, los reservorios son los que se suelen plantear de longitud infinita y con DOS continua para representar su gran cantidad de electrones. Entonces, se tiene que las matrices de la ecuación 3.30 son de dimensión infinita.

El truncar el sistema puede modificar las condiciones de frontera del sistema y no dar una descripción adecuada a un problema [93]. Para simplificar, consideremos un momento sólo el conductor C y un reservorio S. Representando la matriz de Green como las submatrices que dan las contribuciones del conductor y los reservorios [93].

$$G^-(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_j; E) = \begin{pmatrix} G_S^-(\mathbf{r}_{l_S}, \mathbf{r}_{j_S}; E) & [J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)]^{-1} \\ [J_{CS}(\mathbf{r}_{l_{CS}}, \mathbf{r}_{j_{CS}}; E)]^{-1} & G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) \end{pmatrix}$$

Donde  $G_S^-(\mathbf{r}_{l_S}, \mathbf{r}_{j_S}; E)$  es la submatriz de Green asociada al reservorio S. Esta matriz es infinita y depende de las posiciones  $\mathbf{r}_{l_S}$  de los sitios atómicos del reservorio S. La matriz de acoplamiento  $J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)$  puede no ser cuadrada, y está asociada a la interacción entre el reservorio S y el conductor C. Esta matriz depende de las posiciones  $\mathbf{r}_{l_{SC}}$  de los sitios atómicos que interactúan entre S y C. Sí no es una matriz cuadrada, estrictamente no tiene inversa en el subespacio de matrices en el que vive. Pero, la matriz cuadrada  $J_{SC}[J_{SC}]^{-1} = I_C$  si tiene inversa, donde  $I_C$  representa la matriz unitaria en el subespacio asociado a C.

La interacción entre los S y C se expresa por el producto de las matrices  $J_{SC}$  y las submatrices de Green. Además, las interacciones entre S y C son conservativas, por lo que su suma debe dar cero. Y de hecho, como la matriz de Green es hermitiana, se tiene que  $[J_{CS}]^\dagger = J_{SC}$ .

$$G_S^-(\mathbf{r}_{l_S}, \mathbf{r}_{j_S}; E)[J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)]^{-1} + [J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)]^{-1}G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = 0$$

Despejando  $J_{SC}$ .

$$J_{SC}^{-1}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E) = -[G_S^-(\mathbf{r}_{l_S}, \mathbf{r}_{j_S}; E)]^{-1}[J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)]^{-1}G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) \quad (3.31)$$

Además, sumando dos veces la matriz unitaria en el subespacio asociado a C, tenemos:

$$2I_C = [G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)]^{-1}G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) + J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)[J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)]^{-1}.$$

Se sustituye la ecuación 3.31 en la expresión anterior.

$$2I_C = [G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)]^{-1} - J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)[G_S^-(\mathbf{r}_{l_S}, \mathbf{r}_{j_S}; E)]^{-1}[J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)]^{-1}G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) \quad (3.32)$$

En la literatura, la energía de interacción entre subsistemas se le denomina como la autoenergía del conductor C asociada al reservorio S. La autoenergía asociada a S se representa como la matriz  $\Sigma_S^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)$ , y se define como [94, 93]:

$$\Sigma_S^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)[G_S^-(\mathbf{r}_{l_S}, \mathbf{r}_{j_S}; E)]^{-1}[J_{SC}(\mathbf{r}_{l_{SC}}, \mathbf{r}_{j_{SC}}; E)]^{-1}. \quad (3.33)$$

Despejando la matriz de Green de la ecuación 3.32, y omitiendo el 2 normalizando [93].

$$G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = \{[G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)]^{-1} - \Sigma_S(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)\}^{-1}$$

Con la ecuación 3.30 se puede expresar las matriz de Green de C [93]. E incorporando por un desarrollo análogo la presencia de otro reservorio D.

$$G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = [EI_C - H_C(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}) - \Sigma_S(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) - \Sigma_D(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)]^{-1} \quad (3.34)$$

El hamiltoniano  $H_C(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C})$  se puede obtener a través del modelo de amarre fuerte. Entonces sólo falta analizar cómo obtener las autoenergías y su relación con las funciones de ensanchamiento.

Por la definición de las autoenergías (ecuación 3.33), estas siguen dependiendo de una matriz de Green de dimensión finita, la de un reservorio S. Pero siendo S una red cristalina periódica, el cálculo de la función de Green se simplifica, además de que sólo sería necesario considerar los elementos de la matriz de Green asociada.

En el régimen de un reservorio ancho, tal que el electrodo se describe por una LDOS constante, la autoenergía puede expresarse como:  $\Sigma_S(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = -it_S$  [93, 95].

A partir de las autoenergías es posible expresar las matrices de ensanchamiento asociadas a la ecuación 3.27 [94].

$$\Gamma_S(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = i(\Sigma_S^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) - [\Sigma_S^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)]^*) \quad (3.35)$$

Quedando la función de transmisión asociada a la traza del producto de las matrices de ensanchamiento y de Green, de acuerdo a la relación de Landauer 3.28.

$$T_{SD}(E) = \text{Tr}[\Gamma_S(\mathbf{r}_{\perp S}; E)G^-(\mathbf{r}_{\perp S}, \mathbf{r}_{\perp D}; E)\Gamma_D(\mathbf{r}_{\perp D}; E)G^+(\mathbf{r}_{\perp D}, \mathbf{r}_{\perp S}; E)] \quad (3.36)$$

La integral de DOS de la ecuación 3.25 también queda reducida al cálculo de la traza de una matriz.

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi V} \text{Tr}[A_G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E)] \quad (3.37)$$

Y la LDOS vendría siendo los elementos diagonales de la matriz espectral  $A_G(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C})$

$$\varrho(\mathbf{r}_{l_C}; E) = \frac{1}{2\pi V} A_G(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{l_C}; E) \quad (3.38)$$

A continuación, se procede a aplicar el formalismo expuesto en este capítulo en nanocintas de grafeno. Además, se busca poder analizar la dependencia del espín en el transporte mediante este formalismo.

## 3.2. Efectos del espín en el transporte en Grafeno de escala mesoscópica

En esta sección se presenta la incorporación del espín en el formalismo de las funciones de Green mostrado con anterioridad. Los resultados mostrados se centran en redes de grafeno. Primero se aborda la estructura del sistema en la sección 3.2.1, la cual queda relacionado con el acoplamiento de los reservorios. En base a eso, se realiza un primer análisis del transporte en grafeno en la sección 3.2.2.

El análisis experimental de los efectos del espín es por medio de la técnica ST-FMR, siendo necesario incorporar electrodos ferromagnéticos y los efectos de un campo magnético externo. En base a esto, se realiza un análisis incorporando un campo magnético en la sección 3.2.3. Se prosigue en la sección 3.2.4 con analizar el efecto en el transporte por deformaciones en la red. Finalmente, se prosigue a agregar el RSOC y una autoenergía dependiente del espín en la sección 3.2.5. Esa dependencia de las autoenergías estaría asociada a los reservorios como un material magnético.

### 3.2.1. Estructura de la muestra

El análisis del transporte, por el formalismo de las funciones de Green, requiere plantear un hamiltoniano que incorpore la interacción de los  $N_e$  átomos que conforman el sistema. Entonces, queda una matriz hamiltoniana de  $N_e \times N_e$ , la cual deberá ser invertida para hallar la matriz de Green. Nuestro limite computacional nos hará analizar sistemas sólo en escala nanométrica.

En escala nanométrica, los bordes pueden ser relevantes en los fenómenos de transporte. Empero, su relevancia también puede depender del sistema planteado. Notándose que, si acoplamos los reservorios a un par de bordes paralelos de una red de grafeno, la geometría de la red queda identificada por los bordes no acoplados (véase figura 3.3).

Nuestras muestras experimentales con grafeno consisten en un material conductor paramagnético sobre el cual se deposita grafeno. El grafeno puede excederse de la región conductora, tal que si toca dos regiones conductoras paralelas sería posible identificar sistemas como los de las figuras 3.3a y 3.3b. Se puede identificar los sistemas por sus bordes paralelos al transporte, siendo que 3.3a corresponde a una nanocinta tipo zigzag (zGNR) y 3.3b a una nanocinta tipo silla (aGNR).

Los sistemas que se asemejan más al arreglo experimental que se analizará, es aquel en el que el grafeno cubre y excede una región conductora como en la figura 3.3c. Nos referiremos a este arreglo como el de un electrodo superficial. En la figura 3.3c, el electrodo posee una corriente de carga paralela a las cadenas tipo silla, sin embargo, el transporte a través del grafeno protuberante ocurre a lo largo de cadenas tipo zigzag. Por esa razón se asoció al arreglo de la figura 3.3c a una zGNR. Para la visualización de los resultados de LDOS y corriente se ocupó un mapeado a un sistema rectangular, tal que el hexágono de 6 puntos, se mapeaba a un sistema de 12 puntos como se muestra en la figura 3.3.

Se mostrarán resultados que usen reservorios correspondientes a la aproximación de un reservorio ancho:  $\Sigma_S(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = -i\Gamma_S$  [93, 95]. Tal que se podría aproximar las interacciones de cada átomo de grafeno como una interacción efectiva con sus átomos vecinos del reservorio. Es importante notar que el modelo usado para los electrodos es

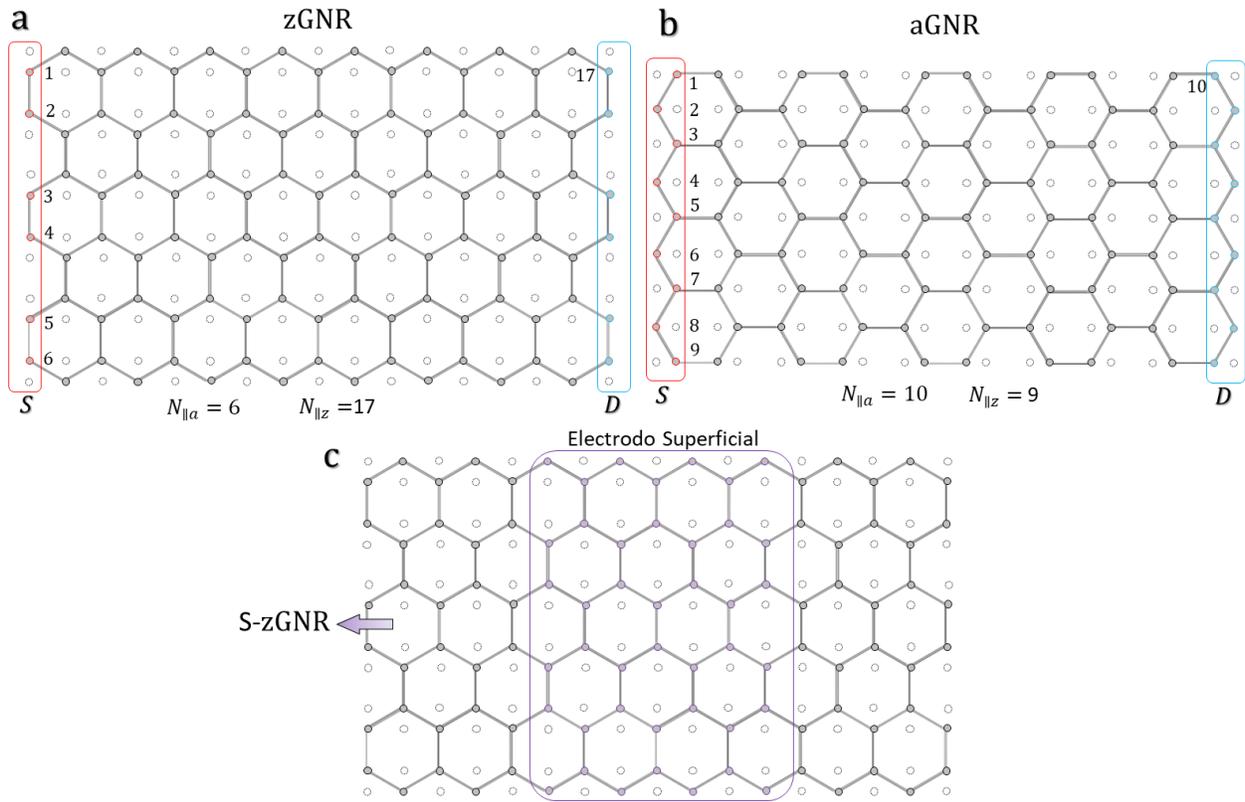


Figura 3.3: Esquema de sistemas de grafeno con distintos acoplamientos de los reservorios. Los sistemas **a** y **b** corresponden a reservorios acoplados en los bordes de las redes. En **a**,  $N_{\parallel a}$  es el ancho de la zGNR, mientras  $N_{\parallel z}$  su largo. Siendo  $N_{\parallel z}$  el número de átomos de una cadena zigzag de la nanocinta, y  $N_{\parallel a}$  el número de dímeros de la cadena tipo silla. **c**, Muestra un sistema con un sólo reservorio colocado en la superficie de la red. Para caracterizar el sistema, se toma la dirección del borde en la cual podrían transportarse los electrones. Los círculos blancos externos a la red de grafeno indican posiciones adicionales para realizar mapeos a sistemas rectangulares.

determinante en los resultados, tal que modelos distintos pueden exhibir una conductancia y LDOS considerablemente distintos.

Determinando el hamiltoniano del sistema ( $H_C$ ) y las autoenergías de los reservorios ( $\Sigma_S$  y  $\Sigma_D$ ), entonces se puede obtener la función de Green para distintos valores de la energía de Fermi por la ecuación 3.31:

$$G_C^-(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) = [E I_C - H_C(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}) - \Sigma_S(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E) - \Sigma_D(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{j_C}; E)]^{-1}. \quad (3.39)$$

Conociendo la función de Green, es posible determinar las funciones de ensanchamiento  $\Gamma_S$  y  $\Gamma_D$  (ecuación 3.35), la función de transmisión  $T_{SD}$  (ecuación 3.36), y la función espectral  $A_G$  (ecuación 3.23). Conociendo esos términos, es posible determinar la conductancia

$$g = \frac{2e^2}{h} M(E) T(E), \quad (3.40)$$

y la LDOS

$$\varrho(\mathbf{r}_{l_C}; E) = \frac{1}{2\pi V} A_G(\mathbf{r}_{l_C}, \mathbf{r}_{l_C}; E). \quad (3.41)$$

A continuación, se prosigue a analizar los resultados. En el caso de los sistemas con un electrodo superficial, al tener sólo un reservorio, no se puede definir dos funciones de ensanchamiento ( $\Gamma_S$  y  $\Gamma_D$ ), necesarias para obtener la conductancia. Por lo que no se muestran conductancias de los arreglos con un electrodo superficial.

### 3.2.2. Transporte en Grafeno de escala mesoscópica

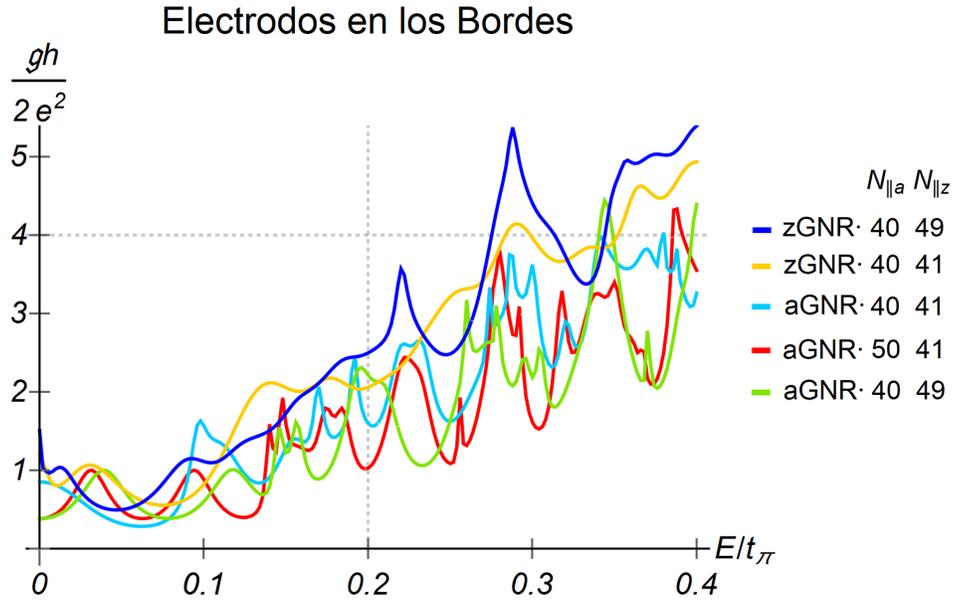


Figura 3.4: Conductancia de nanocintas de grafeno respecto a la energía del sistema. El sistema corresponde a redes de grafeno con electrodos en los bordes.

El primer análisis del transporte del grafeno consistió en variar ligeramente las longitudes de la red, analizando arreglos de electrodos en los bordes. Para las gráficas de conductancia que se irán mostrando, se usó una partición de  $0.002t_\pi$  en el rango de energía de 0 a  $0.4t_\pi$ . En la figura 3.4 podemos notar la dependencia respecto a la longitud del sistema en la escala de nanómetros. La dependencia de las variaciones para cada energía no es clara, sin embargo,

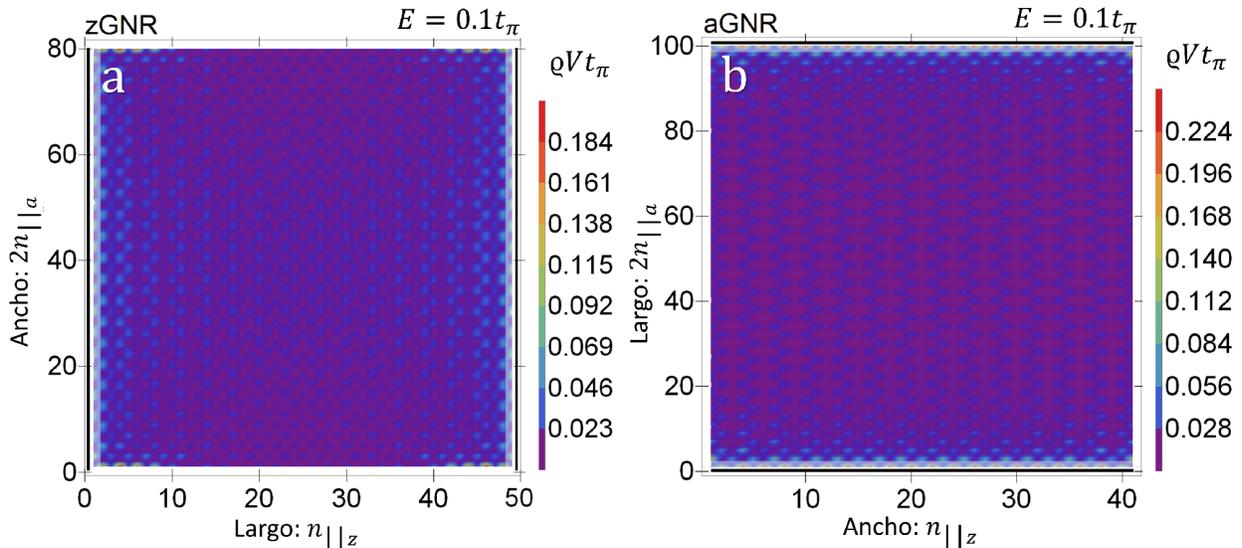


Figura 3.5: **a** Grafica de LDOS de zGNR de  $N_{||a} = 40 \sim 8.38$  nm y  $N_{||z} = 49 \sim 11.81$  nm, y a una energía de  $0.1t_\pi$ . **b** Grafica de LDOS de aGNR de  $N_{||a} = 50 \sim 10.48$  nm y  $N_{||z} = 49 \sim 9.88$  nm, y a una energía de  $0.1t_\pi$ .

podemos notar que en general las zGNR presentan una mayor conductancia que las aGNR. Lo anterior se concluye al comparar las conductancias de nanocintas zGNR y aGNR con longitudes similares.

En la figura 3.4 cabe notar que la conductancia no es cero cuando la energía de Fermi es cero, inclusive en algunos casos se nota un máximo local a ese valor de la energía. Ese máximo local surge debido a las condiciones de frontera del sistema [99], tal que existe un mayor número de estados accesibles al valor  $E = 0$  eV, como se puede notar en la estructura electrónica de nanocintas (véase figuras 2.8 y 2.9).

La figura 3.5a corresponde a la LDOS de una zGNR, los electrodos se ubican a los lados como se indica por las barras negras en la gráfica. La figura 3.5b corresponde a la LDOS de una aGNR, donde los electrodos se ubican arriba y abajo. Entre valores mayores de la LDOS en el sistema, en principio la corriente de electrones podría ser mayor. Sin embargo, entre zonas contiguas que tengan diferencias considerables de la LDOS, el transporte se verá reducido con respecto a dos zonas con una LDOS similar.

En la figura 3.5b, podemos notar que la zona aledaña a los electrodos tiene una mayor LDOS que los sitios a lo largo de la red. Esto se diferencia con la LDOS de la zGNR (figura 3.5a), la cual tiene valores de LDOS más homogéneos en todo el sistema, y produce una conductancia medible ligeramente mayor.

En el caso de los arreglos de una nanocinta con electrodo superficial se agregará S a la nomenclatura: S-zGNR sería el arreglo con un electrodo superficial tal que el transporte de electrones ocurre a lo largo de cadenas zigzag.

Notamos que existe una densidad de electrones no nula a los costados del electrodo superficial. En ambos arreglos, notamos que la LDOS es mayor en la zona de contacto con el electrodo. Sin embargo, la LDOS asociada al arreglo S-aGNR (figura 3.6b) decrece muy rápidamente al alejarse del electrodo. Inclusive, es posible notar que las partes cercanas a los bordes decrecen su valor de LDOS más rápidamente. Esto contrasta con la LDOS asociada al arreglo S-zGNR (figura 3.6a) que muestra una LDOS más homogénea y que decrece en menor magnitud.

Es importante recalcar que este arreglo teórico lo propusimos partiendo de un sistema similar al que buscamos analizar experimentalmente, pero las variables y observables experimentales de nuestro arreglo difieren de las que brinda este arreglo teórico. Esto es debido a que el sistema experimental consiste en transporte entre 2 o 3 materiales con dinámicas como el ISHE que no son fácilmente modelables, así como requerirían mayor poder de cómputo y se requeriría que los 3 materiales tengan una buena descripción de su estructura electrónica por modelo de amarre fuerte.

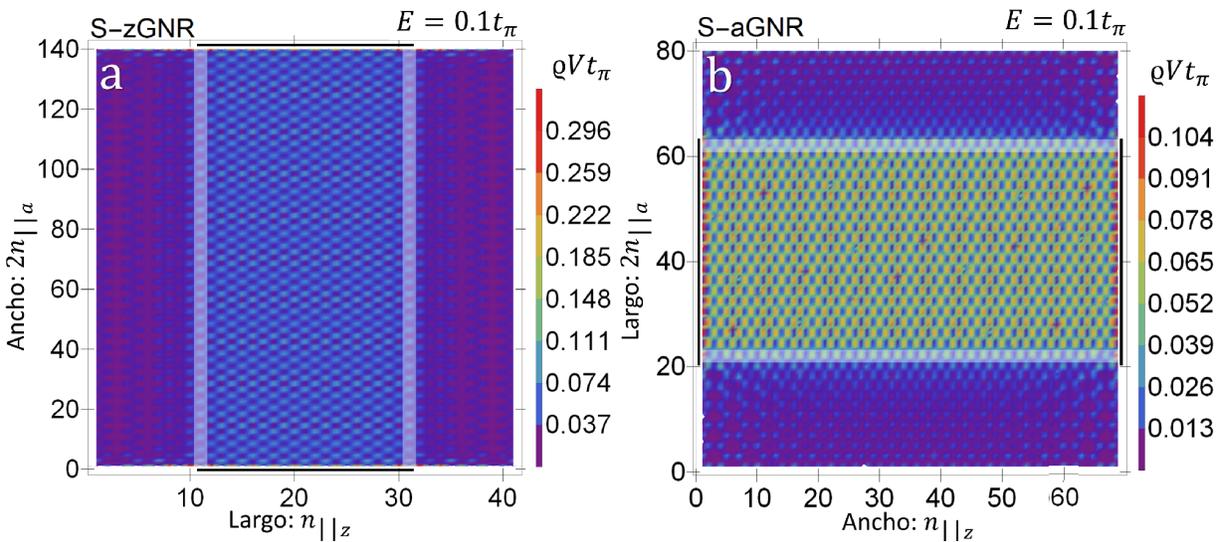


Figura 3.6: Gráficas de LDOS, a una energía de  $0.1t_\pi$ , de nanocintas con un electrodo superficial. **a**, LDOS de S-zGNR de  $N_{||\alpha} = 70 \sim 14.77$  nm y  $N_{||z} = 41 \sim 9.84$  nm. **b**, LDOS de S-aGNR de  $N_{||\alpha} = 40 \sim 8.38$  nm y  $N_{||z} = 69 \sim 16.73$  nm.

### 3.2.3. Efectos de un campo magnético externo

Se proseguirá el análisis centrándose en nanocintas zigzag, esto debido a que en general esas nanocintas se asemejan más al grafeno periódico bidimensional, que podría ajustarse más al usado experimentalmente. La introducción de un campo magnético es debido a que también se introduce un campo magnético máximo de 0.6 T en el arreglo experimental. Los cálculos teóricos se hicieron considerando una magnitud intermedia de 0.3 T.

La incorporación del campo magnético involucra 2 efectos relevantes. Primero, el campo magnético provocaría un desdoblamiento de las energías de los sitios atómicos consistente con un efecto Zeeman [95]. El segundo efecto es el hecho de que afectara directamente las probabilidades de transición. Esto se ingresa en el modelo partiendo desde el potencial magnético  $\mathbf{A}$  asociado ( $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ). Planteando el hamiltoniano modificado por la fuerza de Lorentz:

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B},$$

donde el primer término estaría directamente relacionado con la energía cinética de transición, y el segundo con la energía de sitio, que sería modificada por el efecto Zeeman [7].

Se consideró  $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$  constante, por lo que  $\mathbf{A} = yB\hat{\mathbf{x}}$ . Entonces, se puede plantear la modificación del campo magnético como una transformación a un momento generalizado:

$$\mathbf{p} - e\mathbf{A} \rightarrow e^{ie\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{r}}/\hbar} \mathbf{p} e^{-ie\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{r}}/\hbar}.$$

Esto permite plantear la energía de transición  $t_\pi$  siendo multiplicada por una fase compleja [64]:

$$e^{ie\int d\mathbf{A}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \simeq e^{ie\mathbf{A}\cdot\mathbf{r}_{ij}/\hbar}, \quad (3.42)$$

la cual puede aproximarse en términos de la distancia entre dos sitios atómicos  $\mathbf{r}_{ij}$  donde se aproxima el potencial  $\mathbf{A}$  constante. Este efecto está relacionado con el transporte dependiente del campo magnético, por lo que produciría niveles de Landau, los cuales son estados de energía asociados a electrones circulando en anillos. Es decir, estados de transporte en un circuito circular [95].

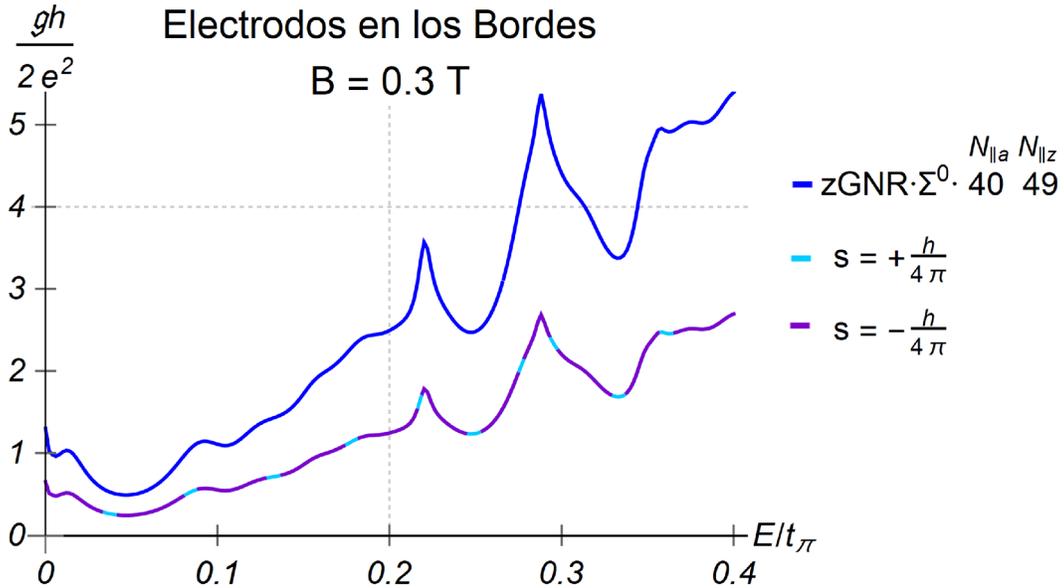


Figura 3.7: Conductancia de nanocintas de grafeno respecto a la energía del sistema, considerando un campo magnético de 0.3 T en el arreglo. **a**, Gráficas correspondientes al arreglo de electrodos en los bordes. **b**, Gráficas correspondientes al arreglo del electrodo superficial.

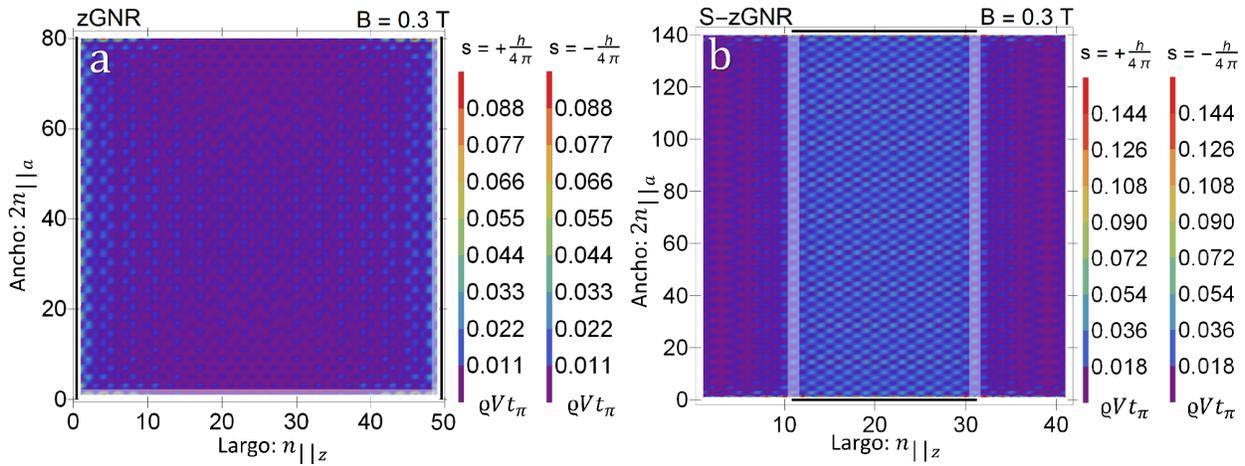


Figura 3.8: Gráficas de LDOS y corriente, a una energía de  $0.2t_\pi$ , de nanocintas en presencia de un campo magnético de 0.3 T. **a**, LDOS de zGNR de  $N_{\parallel a} = 40$  y  $N_{\parallel z} = 49$ , por el modelo  $\Sigma^0$ . **b**, LDOS de S-zGNR de  $N_{\parallel a} = 70$  y  $N_{\parallel z} = 41$ , por el modelo  $\Sigma^1$ . **c**, LDOS de S-zGNR de  $N_{\parallel a} = 70$  y  $N_{\parallel z} = 41$ , por el modelo  $\Sigma^0$ . **d**, Corriente de S-zGNR de  $N_{\parallel a} = 70$  y  $N_{\parallel z} = 41$ , por el modelo  $\Sigma^0$ .

Además, tenemos el efecto Zeeman que modifica la energía de sitio  $\varepsilon_z^\pm = \pm \frac{eB\hbar}{2m_e}$ . Debido a que esta modificación depende del estado de espín, es necesario hacer el cálculo por separado para cada estado de espín, considerando sus diferentes energías de sitio.

El campo magnético considerado es pequeño, siendo los resultados similares a los de la sección anterior. Para el arreglo de electrodos en los bordes, sólo se nota un aumento ligero de la LDOS ( $\rho V t_\pi$ ) máxima de 0.002 (comparando los valores asociados a las figuras 3.5a y 3.8a). Sin embargo, este arreglo no indica una diferencia apreciable en la conductancia ( $\frac{gh}{2e^2}$ ) entre los estado de espín, siendo la diferencia del orden de  $10^{-3}$  (véase figura 3.7).

El arreglo de un electrodo superficial tampoco muestra diferencias entre los estados de espín, pero la diferencia entre su LDOS máxima es de 0.008 (comparando los valores asociados a las figuras 3.6a y 3.8b).

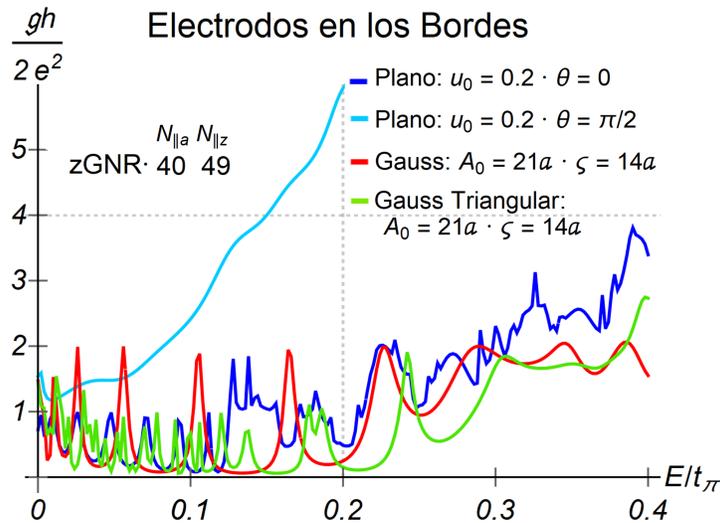


Figura 3.9: Conductancia de nanocintas de grafeno respecto a la energía del sistema, considerando deformaciones axiales y fuera del plano. El sistema corresponde a un arreglo con electrodos en los bordes.

### 3.2.4. Efectos de deformaciones

En un arreglo experimental puede haber deformaciones que modifiquen las dinámicas de transporte. Bajo este planteamiento, se analizaron arreglos con deformaciones axiales al plano, y deformaciones gaussianas fuera del plano. Para ingresar estas deformaciones al modelo, se modificaron los parámetros de transición  $t_{\pi j} = t_{\pi} e^{-\beta(|\delta_j|/a-1)}$  respecto a la deformación, de la misma manera que se describió para las deformaciones de nanocintas en el espacio de posiciones en la sección 2.3. Las deformaciones son incorporadas mediante las funciones de desplazamiento (véase ecuación 2.19 para deformaciones axiales al plano, y ecuaciones 2.22 y 2.24 para deformaciones fuera del plano). Las funciones de desplazamiento permiten conocer la nueva posición de cada sitio debido a la deformación, y entonces podemos obtener

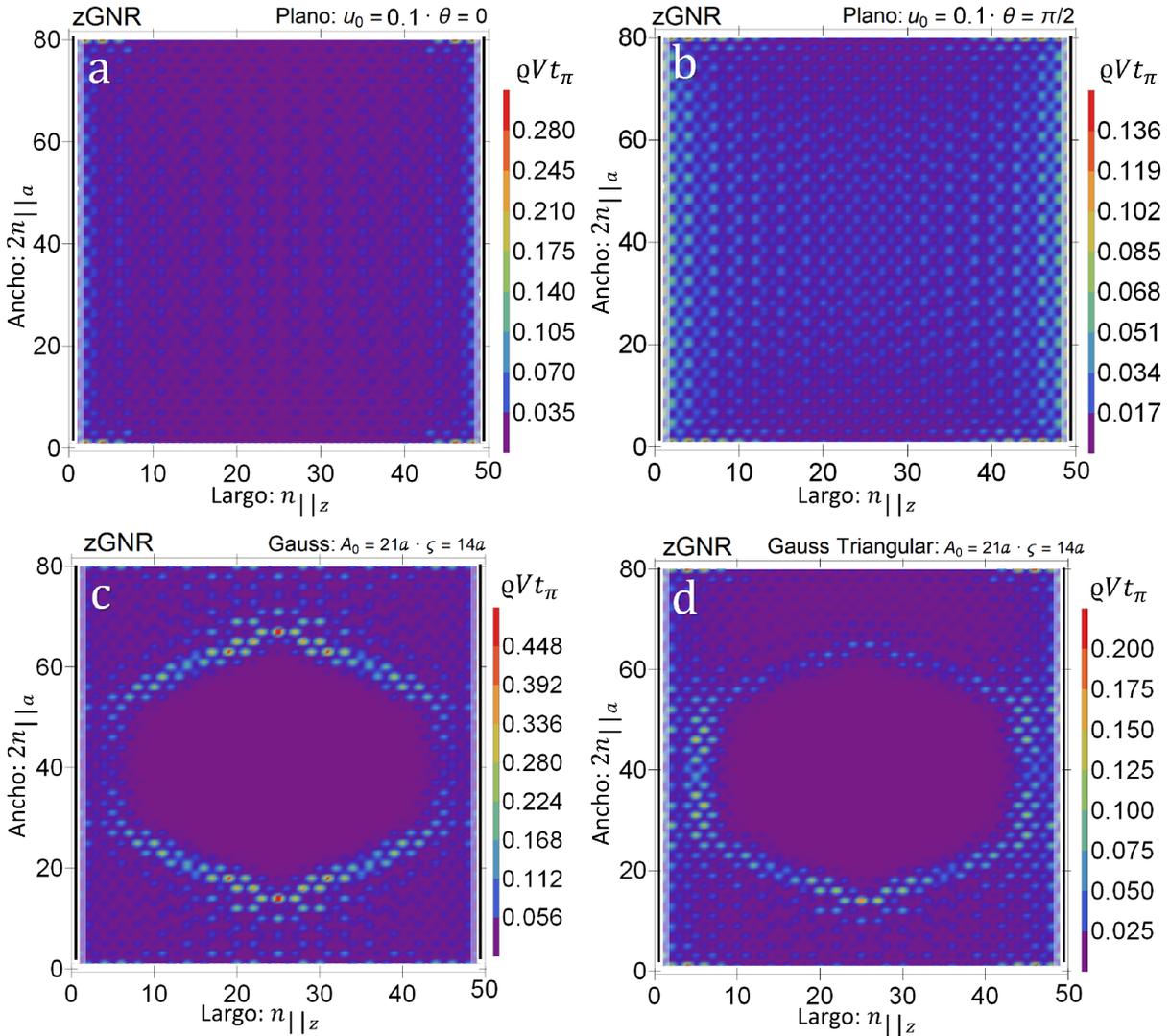


Figura 3.10: Graficas de LDOS de zGNR de  $N_{||a} = 40 \sim 8.38$  nm y  $N_{||z} = 49 \sim 11.81$  nm, a una energía de  $0.1t_{\pi}$  y considerando deformaciones axiales y fuera del plano. **a**, LDOS con deformación en el plano de  $u_0 = 0.1$  y  $\theta = 0$ . **b**, LDOS con deformación en el plano de  $u_0 = 0.1$  y  $\theta = \pi/2$ . **c**, LDOS con deformación gaussiana radial fuera del plano, con  $A_0 = 21a \sim 2.98$  nm y  $\zeta = 14a \sim 1.99$  nm. **d**, LDOS con deformación gaussiana triangular fuera del plano, con  $A_0 = 21a \sim 2.98$  nm y  $\zeta = 14a \sim 1.99$  nm. Producida por 3 deformaciones radiales de menor magnitud, centradas en los puntos de un triángulo equilátero de  $4a \sim 0.57$  nm de lado.

la distancia  $\delta_j$  entre un sitio y un sitio vecino  $j$ .

La conductancia en estos arreglos se ve reducida debido a las deformaciones (véase figura 3.9). Aun así, esta reducción dependerá de las dimensiones de la deformación respecto a los electrodos. Este detalle queda claro si pensamos en una red deformada en una zona y colocamos los electrodos en la zona con ausencia de deformación, donde la conductancia no se verá fuertemente afectada. Ocupamos deformaciones gaussianas más pequeñas que las usadas en el capítulo anterior, con el fin de que quede dentro de las dimensiones de las nanocintas modeladas.

Una zGNR ve su transporte reducido con una deformación axial al plano a lo largo de cadenas zigzag (figura 3.10a). En cambio, el transporte aumenta si la deformación en el plano es a lo largo de cadenas tipo silla (figura 3.10b), pues en este caso, los valores de la LDOS son más homogéneos en toda la red. En la deformación gaussiana, los electrones tienden a rodear la deformación para transportarse, siendo que la zona más deformada muestra una LDOS casi nula (figura 3.10c). La deformación gaussiana triangular reduce a un más el transporte al originar una asimetría en la LDOS

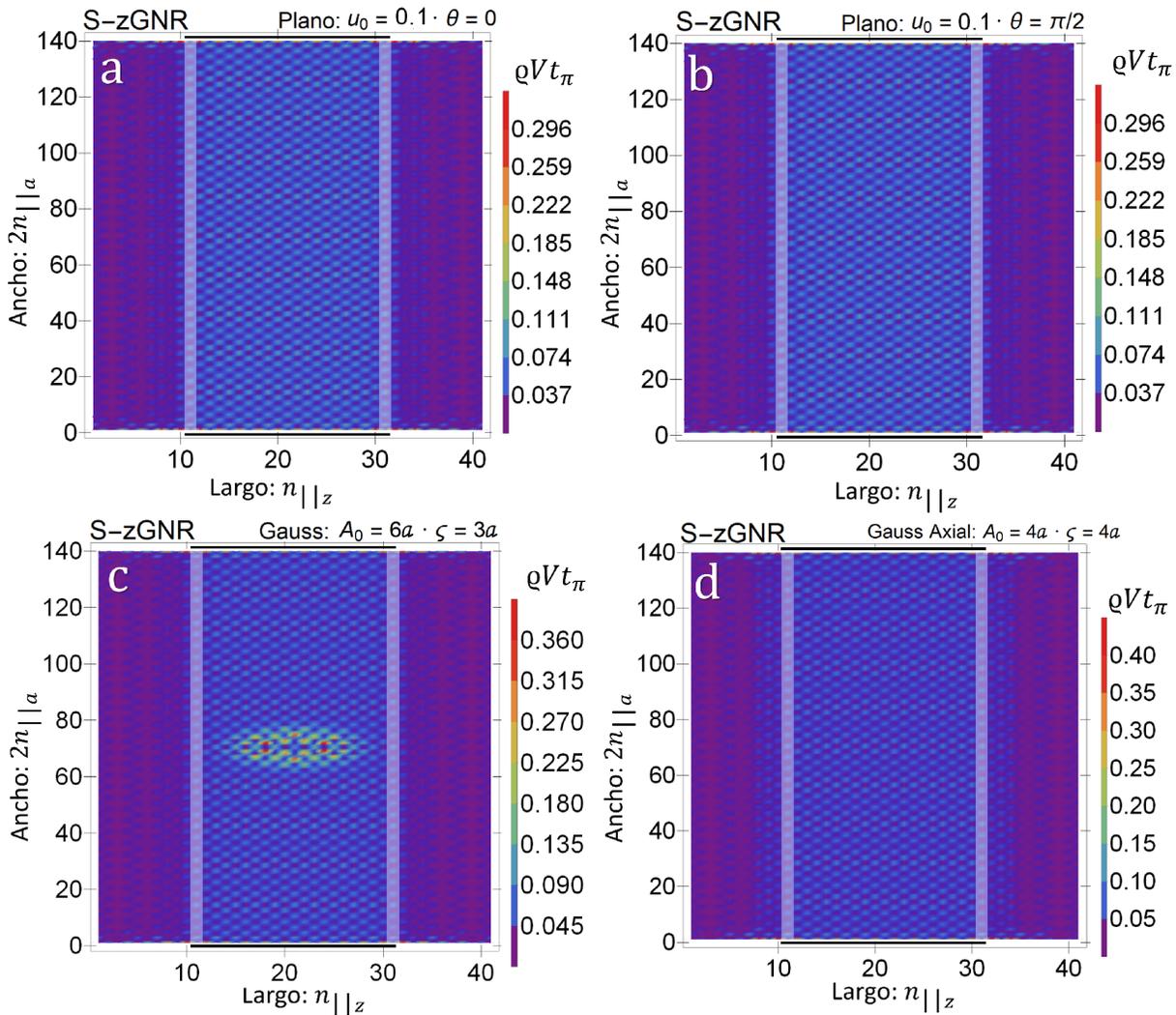


Figura 3.11: Graficas de LDOS de S-zGNR de  $N_{||a} = 70 \sim 14.77$  nm y  $N_{||z} = 41 \sim 9.84$  nm a una energía de  $0.1t_{\pi}$  y considerando deformaciones axiales y fuera del plano. **a**, LDOS con deformación en el plano de  $u_0 = 0.1$  y  $\theta = 0$ . **b**, LDOS con deformación en el plano de  $u_0 = 0.1$  y  $\theta = \pi/2$ . **c**, LDOS con deformación gaussiana radial fuera del plano, con  $A_0 = 6a \sim 0.85$  nm y  $\zeta = 3a \sim 0.43$  nm. **d**, LDOS con deformación gaussiana axial a lo largo del electrodo, tal que el grafeno comienza a deformarse cuando termina el electrodo, con  $A_0 = 4a \sim 0.57$  nm y  $\zeta = 4a \sim 0.57$  nm.

respecto a los electrodos (figura 3.10d). En la figura 3.9, los picos observados en la curva roja de la conductancia asociada a la deformación gaussiana fuera del plano, podrían estar asociados a pseudoniveles de Landau, estados de transporte en un circuito circular asociados a deformaciones en lugar de a un campo magnético.

En el caso de las deformaciones gaussianas para el arreglo de un electrodo superficial, se ocuparon unas de dimensiones menores ( $A_0 = 6a \sim 0.85$  nm y  $\zeta = 3a \sim 0.43$  nm) para que estas sólo queden en la superficie de los electrodos, como podría ocurrir en corrugaciones cuando el grafeno es depositado. Debido a que la deformación está directamente en contacto con el electrodo, se nota que habrá una mayor LDOS en la zona de la deformación (figura 3.11c). En base a esto, podemos notar que los electrones que alcancen esos estados, en general no se transportaran a otras partes de la red. Pero esos estados pueden llenarse porque están en contacto directo con el electrodo. Esto sería consistente con lo reportado por N. Levy *et al.* [88] en corrugaciones tipo burbuja, que reportan estados disponibles, pero confinados, en la cima de burbuja.

Los arreglos con electrodos superficiales incluyen una deformación gaussiana axial en la figura 3.11d, siendo la cima constante en la zona donde está el electrodo superficial. Entonces, la deformación gaussiana se extiende a partir de los bordes del electrodo. Esto para emular el arreglo experimental, donde el grafeno se coloca sobre el electrodo con cierto grosor sobre el sustrato. En este caso, se nota que hay

### 3.2.5. Transporte dependiente del espín

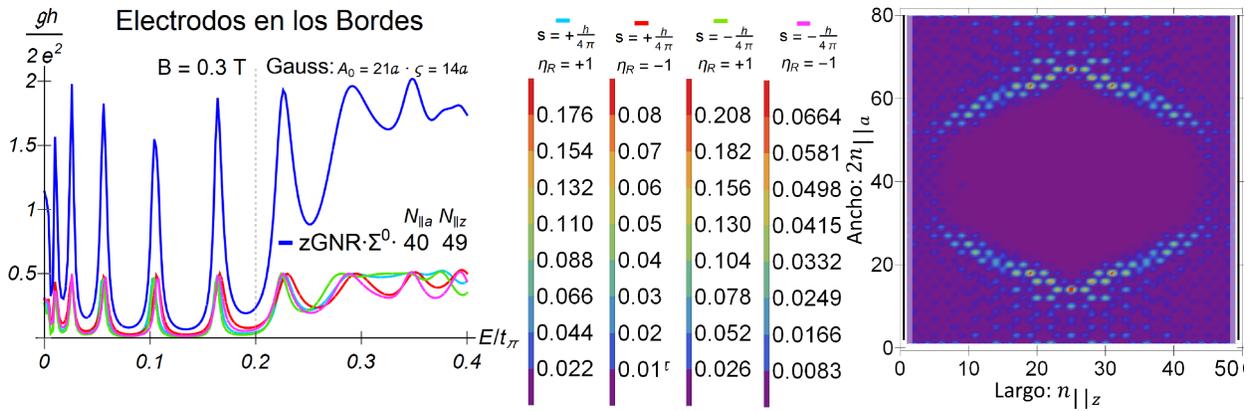


Figura 3.12: Graficas de conductancia y LDOS de zGNR de  $N_{||a} = 40$  y  $N_{||z} = 49$  considerando la dependencia del espín por la inyección de una corriente polarizada por espín y el RSOC. El LDOS corresponde a una energía de  $0.1t_\pi$ . La red tiene una deformación gaussiana fuera del plano con  $A_0 = 6a$  y  $\zeta = 3a$ . En la conductancia, la curva azul corresponde a la suma de las curvas inferiores que corresponden a los distintos estados de espín y del parámetro de los casos de desdoblamiento  $\eta_R$  del RSOC.

Finalmente, se incorporaron dos efectos para notar un transporte dependiente del espín. El primer efecto incorporado es el RSOC, este efecto se incluyó en el hamiltoniano de la misma manera que propuse incorporar el RSOC al analizar la estructura electrónica de nanocintas (véase sección 2.4). Se propuso sustituir el término  $\varepsilon_{ij}^{\eta_R} = t_{\pi ij} + \eta_R \frac{\lambda_{ij}^R \hbar}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  (véase ecuación 2.35) en el hamiltoniano del sistema. El término  $\varepsilon_{ij}^{\eta_R}$  incluye la modificación asociada al RSOC en las interacciones entre sitios atómicos. Cabe resaltar que el efecto del RSOC depende directamente de la magnitud del momento. A diferencia de las nanocintas que tienen cierta periodicidad, y el momento podría variar respecto a la periodicidad, en este caso que tenemos un espacio de posiciones finito, por lo que se necesitó ingresar la magnitud de un momento. Esto requiere una aproximación respecto a esa magnitud (al no contemplar todos los valores posibles). La magnitud usada fue la de un punto de Dirac  $\mathbf{K}_+$ .

El segundo efecto incorporado fue el de una corriente polarizada por el estado de espín. Esto se planteó respecto a un modelo de Hubbard, el cual describe un material magnético cuya densidad de estados y energía muestran dependencia del estado de espín [96]. El incorporar esta dependencia del espín en los electrodos se realizó considerando autoenergías

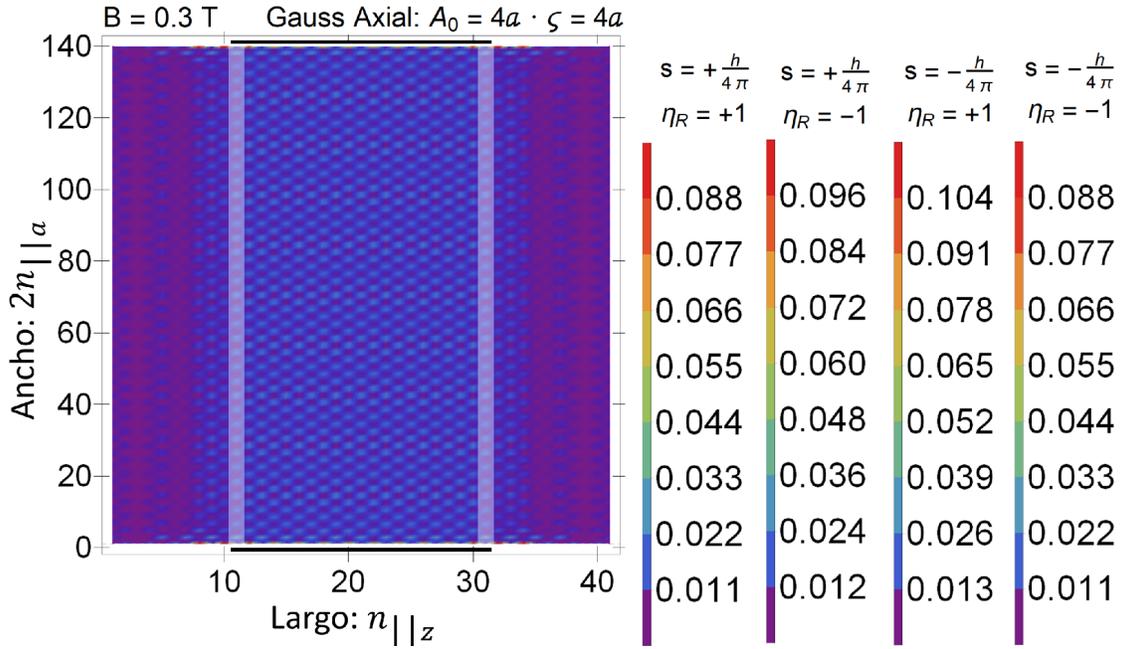


Figura 3.13: Graficas de conductancia y LDOS de S-zGNR de  $N_{||a} = 70$  y  $N_{||z} = 41$  considerando la dependencia del espín por la inyección de una corriente polarizada por espín y el RSOC. El LDOS corresponde a una energía de  $0.1t_\pi$ . La red tiene una deformación gaussiana axial que surge a partir de los bordes del electrodo, con  $A_0 = 4a$  y  $\zeta = 4a$ . En la conductancia, la curva azul corresponde a la suma de las curvas inferiores que corresponden a los distintos estados de espín y del parámetro de los casos de desdoblamiento  $\eta_R$  del RSOC.

que dependen del estado de espín. Esto planteado en que un hamiltoniano podía separarse en dos componentes respecto al estado de espín [96].

Las autoenergías fueron modificadas como sigue:  $\Sigma_{e\uparrow} = 1.2\Sigma_{S/D}$  y  $\Sigma_{e\downarrow} = 0.8\Sigma_{S/D}$ . Esto considerando que el electrodo estaba magnetizado por tener una mayor DOS para estados de espín  $s = +\frac{\hbar}{4\pi}$  que los electrones con estado  $s = -\frac{\hbar}{4\pi}$ .

En las gráficas de conductancia de la figura 3.12 se muestran 4 curvas correspondientes a los distintos estados de espín y el desdoblamiento producido por el RSOC. La curva azul corresponde a la conductancia total que es la observable, y se obtiene de la suma de las otras 4 curvas. En las figuras 3.12 3.13 se presentan sólo una gráfica de LDOS, debido a que las 4 eran indistinguibles, salvo por las magnitudes que se indica.

En el arreglo de los electrodos en los bordes de la figura 3.12, se incorpora una deformación gaussiana radial. En el capítulo anterior, se notó que en este tipo de deformación en el que el efecto del RSOC era mayor. En este caso ocurre lo mismo al notar las conductancias de los distintos estados de la figura 3.12, donde inclusive, en valores de  $0.3t_\pi$  se nota que la dependencia del RSOC es aún mayor que la dependencia del estado de espín.

El electrodo superficial mostrado en la figura 3.13, indica una dependencia de espín. El efecto del RSOC en la conductancia es pequeño respecto al estado de espín, aun considerando que el RSOC es incrementado por la deformación gaussiana.

### 3.3. Conclusiones

Se usó la teoría de funciones de Green en conjunto con un hamiltoniano obtenido por modelo de amarre fuerte para describir el transporte electrónico del grafeno. En general, se obtuvieron resultados que indican que una zGNR tienen mayor conductancia, que un aGNR de dimensiones similares. Así mismo, se observaba en un arreglo S-aGNR (electrodo superficial) que los valores de LDOS disminuían más rápidamente respecto a la distancia al electrodo, que el observado en un arreglo S-zGNR similar.

El efecto de un campo magnético de 0.3 T es totalmente despreciable en el sistema si no se contempla la presencia de electrodos magnetizados. En el caso de las deformaciones axiales al plano, las deformaciones que ocurren a lo largo de las cadenas zigzag del grafeno muestran reducir el transporte electrónico, a diferencia de las deformaciones que ocurren a lo largo de cadenas tipo silla, que inclusive muestran incrementar la conductancia. Es importante recalcar que el efecto de las deformaciones en una conductancia observable dependerá del arreglo considerado, haciendo énfasis en las dimensiones de las deformaciones y su posición respecto a los electrodos.

En el caso de las deformaciones gaussianas fuera del plano, los electrones tenderán a transportarse rodeando la deformación, pero una asimetría en la deformación, tendería reducir ese transporte. Debido a las dimensiones de los sistemas que analizamos, no obtuvimos figuras claras en forma de flor de la LDOS como las reportadas por R. Carrillo Bastos [75, 64]. No obstante, si se nota una mayor LDOS en zonas circundantes de la deformación radial. Sin embargo, no se notó una variación de las zonas respecto a que la deformación este centrado en un átomo de diferentes subredes del grafeno. Pero consideramos que esto sólo surge porque en su investigación se incluye un desdoblamiento de las energías de sitios (análogo al efecto Zeeman) que son distintos respecto a qué subred pertenezca cada átomo, ese desdoblamiento lo asocian a las deformaciones. Empero, en un experimento los átomos de carbono de subredes distintas serían indistinguibles respecto a una deformación. Para un desdoblamiento por subred se necesitaría que los átomos fuesen de diferente especie, o bien, que el enlace fuese iónico. Por lo que no consideramos ese efecto.

Un transporte de corriente de carga polarizada por el espín será susceptible a todos los efectos mencionados, y por eso era pertinente su análisis. Finalmente, se incorporó al sistema el efecto del RSOC, así como la inyección de una corriente polarizada por el espín. Propuse incorporar el RSOC al hamiltoniano modificando los términos de interacción entre sitios:  $\epsilon_{ij}^{\eta R} = t_{\pi l j} + \eta_R \frac{\lambda_{ij}^R \hbar}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  (véase ecuación 2.35).

La inyección de corriente polarizada por el espín se planteó a partir de un modelo de Hubbard de un material magnético, tal que se hacia esa consideración en las autoenergías que provienen de electrodos magnéticos. Esto nos permite concluir que la conductancia de corriente a través del espín es posible. Aun con deformaciones que incrementen el efecto del RSOC, su efecto parece ser ínfimo respecto a una conductancia observable. Estos resultados serían consistentes con que el grafeno tenga una longitud de difusión de espín grande, y sus potenciales aplicaciones en espintrónica se centren como un componente electrónico pasivo [2].

## 4. Desarrollo de Dispositivos Espintrónicos

Anteriormente se abordaron aspectos teóricos en el campo de la espintrónica. En el presente capítulo se profundiza en el aspecto experimental para el desarrollo de dispositivos espintrónicos. Las secciones 4.1 y 4.2 se centran en la fabricación de los dispositivos, mediante técnicas de pulverización catódica. La sección 4.3 se centra en la caracterización de las muestras obtenidas, mediante el uso de técnicas de espectroscopia Raman, mediciones de resistencia y de resonancia ferromagnética. Cabe resaltar que una dificultad experimental importante en la espintrónica es la creación de electrodos eficientes, lo que será notado en la sección de caracterización.

Finalmente en la sección 4.4 se aborda un estudio preliminar para caracterizar el número de capas del disulfuro de molibdeno, otro material 2D, respecto al cual también hay un interés creciente en sus aplicaciones electrónicas [49, 100].

### 4.1. Bicapa depositada por pulverización

El depositar materiales por pulverización consiste en fabricar sobre un sustrato, películas delgadas de un material sólido que es pulverizado y depositado [101]. El proceso de pulverización de un material se lleva a cabo mediante un bombardeo de partículas energéticas. En general, una partícula entrante colisionará con los átomos del material sólido, transfiriendo energía a los átomos. Si se transfiere más energía de la energía de enlace, el átomo es expulsado del sólido. Las partículas para el proceso de bombardeo se pueden suministrar de diferentes formas: una fuente de iones, un acelerador de partículas o mediante un material radiactivo, etc [101]. En general, el material pulverizado puede depositarse en cualquier superficie de la cámara que contiene al proceso. De esta manera se obtiene un depósito de pequeñas cantidades muy uniformes de ese material sólido en un sustrato.

Se realizaron algunas pruebas en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) y en el Instituto de Física

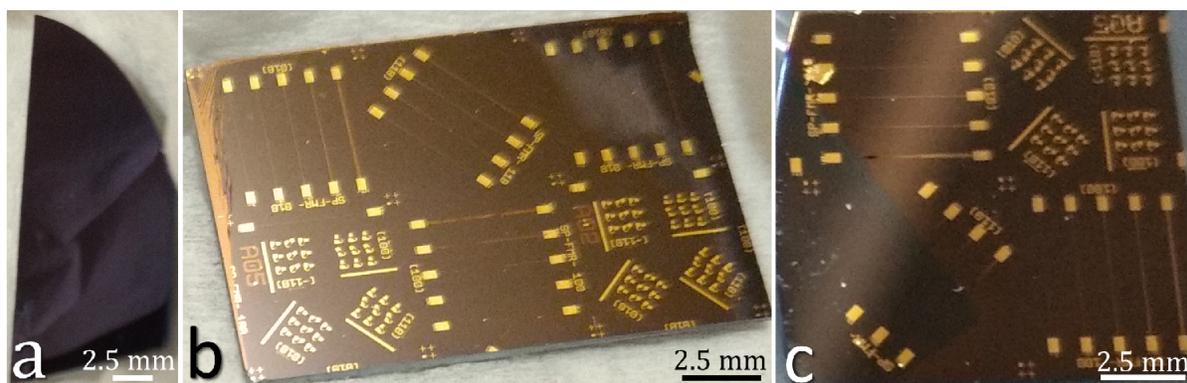


Figura 4.1: **a**, Sustrato Si-SiO<sub>2</sub> sin litografía. **b**, Muestra con litografía Py(6)/Au(5) sobre un sustrato de Si-SiO<sub>2</sub>. Donde Py(6)/Au(5) indica que sobre el sustrato se depositó 6 nm de Py, y sobre este 5 nm de Au. En **c** se exhibe una muestra con litografía Py(6)/Pt(5) sobre un sustrato de Si-SiO<sub>2</sub>.

de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Desafortunadamente las muestras no tuvieron la pureza necesaria para presentar el efecto de bombeo de espín. Por esta razón el resto de las muestras fueron realizadas por el grupo de trabajo de Juan Carlos Rojas Sánchez del *Institute Jean Lamour, Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique*, con el cual nos encontramos en colaboración. Ellos fabricaron muestras con litografía de permalloy de 6nm sobre platino de 5nm (Py(6)/Pt(5)) o sobre oro de 5nm (Py(6)/Au(5)), sobre sustratos de Si-SiO<sub>2</sub>. En la figura 4.1 se exhiben algunas de las muestras fabricadas por el equipo de trabajo mencionado. Sobre esas muestras se realizó la transferencia de grafeno, y la espectroscopia Raman, lo cual se describe en las siguientes secciones.

## 4.2. Síntesis y transferencia de Grafeno

La síntesis de grafeno se realiza mediante la técnica de depósito químico en vapor (CVD proveniente del anglicismo *Chemical Vapor Deposition*). Esta técnica fue realizada en colaboración con Laura Natalia Serkovic Loli, del Instituto de Física, UNAM. Una vez producido el grafeno, es posible transferirlo a las muestras de Si-SiO<sub>2</sub> con y sin litografía.

La técnica de CVD para la síntesis de grafeno usada fue desarrollada por Li Xuesong *et al.* en el 2009 [102]. Consiste en la producción del grafeno a partir de reacciones químicas de compuestos gaseosos: metano (CH<sub>4</sub>) e hidrogeno (H<sub>2</sub>). Bajo esas condiciones, se cataliza una reacción de reducción entre el metano y una lámina de cobre (Cu), tal que el grafeno crece en su superficie [102].

El proceso de síntesis se realiza como sigue: primero se coloca una lámina de Cu limpia dentro de un horno con un tubo de cuarzo (split tube furnace OTF 1200X). Se produce un vacío del orden de 10 mTorr con una bomba mecánica. Se calienta el horno hasta los 1020 °C. En estas condiciones, se inyecta un flujo de H<sub>2</sub> gaseoso. Una vez estabilizado, se inyecta un flujo de CH<sub>4</sub> gaseoso. Después de cierto tiempo de exposición al CH<sub>4</sub>, se realiza un enfriamiento rápido hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Mediante el proceso anterior, se obtiene grafeno sintetizado sobre el Cobre (Gr/Cu). Realice la transferencia del grafeno a las muestras, disolviendo primero el cobre mediante un ataque químico. Para el ataque químico se ocupó cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>), que al mezclarse lentamente con agua genera una reacción exotérmica ( $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3$ ), cuya solución resultante es ácida.

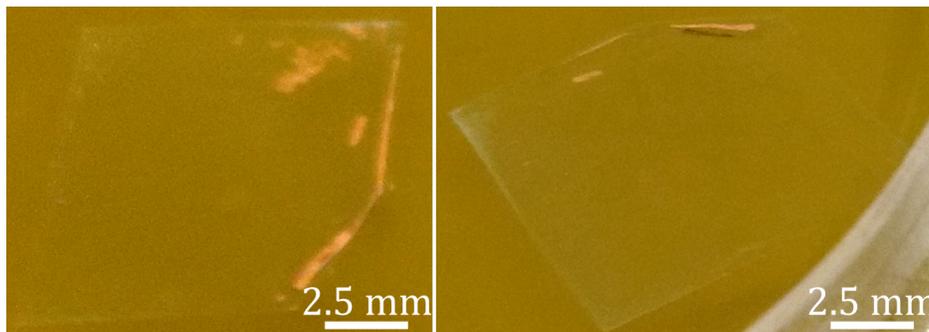


Figura 4.2: Muestras de grafeno con el cobre siendo disuelto por la solución ácida del FeCl<sub>3</sub>.

No obstante, al disolver el cobre, el grafeno suele quedar quebradizo y puede desgarrarse fácilmente [102]. Para evitar la ruptura del grafeno, se le hace un tratamiento previo al ataque químico. El tratamiento consiste en colocar en la muestra de Gr/Cu una gota de polimetilmetacrilato (PMMA) en solución con cloroformo.

La gota se deja caer sobre la muestra que gira en un *spin coater* (WS-650Mz-23NPPB). Esto con el fin de que la gota se espansa uniformemente sobre el grafeno. Se coloca el Gr/Cu en una parrilla y se calienta a 100 °C por 1 minuto, con el fin de que se evapore la solución. Posteriormente ya se puede realizar el ataque químico, como el mostrado en la figura 4.2. Una vez disuelto el cobre, se diluye la solución ácida con agua para finalmente realizar la transferencia a las muestras (véase figura 4.3). El PMMA funge como una capa que le da mayor rigidez al grafeno durante la transferencia.

Para realizar mediciones que incluyan medir corrientes eléctricas, es necesario retirar el PMMA. Esto se realiza colocando la muestra en acetona a una temperatura de 50 °C durante 3 horas. Al terminar, se limpia la muestra.

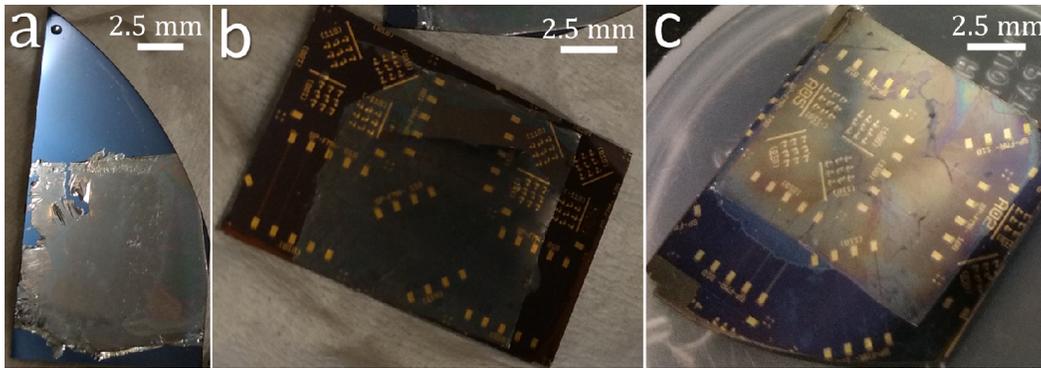


Figura 4.3: **a**, Sustrato Si-SiO<sub>2</sub> con grafeno con PMMA transferido sobre el sustrato. Se exhibe un par de muestras de Si-SiO<sub>2</sub> con litografía de **b** Py(6)/Au(5) y **c** Py(6)/Pt(5) sobre las cuales se ha transferido secciones de aproximadamente 1cm × 1cm de grafeno con PMMA.

### 4.3. Caracterización

Para caracterizar las muestras se realizaron 3 tipos de mediciones distintas. Realicé la espectroscopia Raman, que también efectué en muestras de Gr/Cu previas a la transferencia (con el fin de verificar el grafeno producido). Además, realice mediciones de la resistencia del grafeno en sustratos de Si-SiO<sub>2</sub>. Las mediciones que usan la resonancia ferromagnética fueron realizadas por la colaboración con el grupo de Juan Carlos Rojas Sánchez, con el fin de determinar el ángulo espín-Hall.

#### 4.3.1. Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman consiste en bombardear con un haz de fotones una estructura molecular, los fotones incidentes generarán una polarización oscilante en las moléculas, entonces los electrones alcanzan un primer estado de excitación. La polarización oscilante ocasiona vibraciones moleculares (fonones) con las que los electrones pueden interactuar. Esto promueve a los electrones a un segundo estado excitado por el cambio de su momento. El electrón al decaer, emitirá un fotón de energía distinta al fotón incidente, debido al cambio de energía producida por el fonón [103, 104].

Para que una vibración molecular tenga un efecto sobre la estadística de fotones dispersados, primero se necesitaría que fuese una vibración asociada a un modo de vibración resonante, que serían movimientos homogéneos en la estructura [103]. La segunda condición es que la energía de la vibración (o bien, del fonón) pueda ser absorbida por los electrones. Es decir, que exista un estado accesible del electrón al absorber el fotón incidente y el fonón asociado a la vibración [105]. La tercera condición, es que las vibraciones esten relacionadas con oscilaciones de la polarización molecular. Si se cumplen las tres condiciones anteriores (denominadas reglas de selección), entonces se tiene un modo activo en Raman [103]. De manera sencilla, la espectroscopia Raman consiste en una dispersión inelástica de fotones por fonones que conllevan oscilaciones de la polarización molecular [104]. Por lo tanto, un modo Raman activo se podrá asociar a un pico de un espectro detectable [103].

En el caso de una monocapa grafeno, se suelen detectar 3 modos principales que permiten caracterizarlo: Los picos D, G, y G'. El pico G' también es nombrado como 2D debido a que se ubica aproximadamente al doble del número de onda asociado al pico D [105]. Sin embargo, la naturaleza del pico de 2D no depende de los defectos de la red como ocurre con el pico D. El espectro Raman usual del grafeno se puede visualizar en la figura 4.4a.

Es común la clasificación de los modos en ópticos y acústicos. Estos modos se pueden diferenciar al analizar una celda unitaria, tal que si los átomos de la celda oscilan en la misma dirección entonces es un modo acústico, y cuando oscilan en direcciones distintas es un modo óptico [103]. En la literatura es común encontrar la nomenclatura iLO, que indica un modo óptico (O), contenido en el plano (i) y que ocurre en una dirección transversal (T) definida [105]. Esta nomenclatura no asocia a un unico modo de vibración, el modo descrito depende del momento asociado (como se nota en los modos que se muestra en la figura 4.5b).

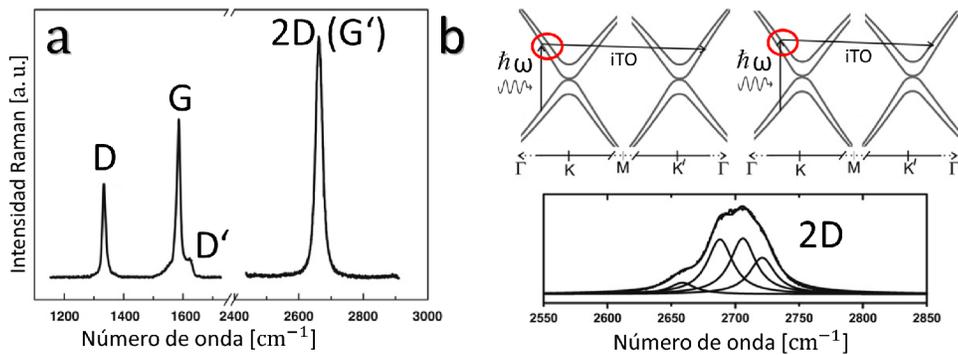


Figura 4.4: **a**, Espectrograma Raman típico de una monocapa grafeno, el cuál presenta 3 picos principales: el D, G y el 2D. **b**, Esquematzación del pico 2D de una bicapa de grafeno. Al duplicarse el número de estados accesibles (como se comprende en el esquema de sub-bandas electrónicas), las transiciones posibles asociadas a los modos de vibración se multiplican, originando picos secundarios que conforman al pico 2D del grafeno bicapa. (Figura modificada de L. M. Malard *et al.* [105].)

El pico G se origina por dos modos de vibración de la red. Estos modos ocurren en direcciones perpendiculares, siendo ambos contenidos en el plano de la red (véase figura 4.5b) [105]. El pico D y 2D se originan de un mismo modo de vibración, que describe la contracción y expansión hacia el centro de los hexágonos del grafeno. Sin embargo, la intensidad del pico D se encuentra en función de los defectos de la red, como pueden ser las fronteras de grano [105, 106, 107, 108].

Las estados accesibles de los electrones se encuentran descritos por la estructura de bandas. Esto permite describir las transiciones Raman, del electrón al absorber un fotón y un fonón, respecto a la estructura de bandas (véase figura 4.5a). El fotón promueve a un electrón a un estado excitado, este electrón tiene una transición intermedia en la cual modifica su momento, para finalmente decaer a su estado original. El pico G es causado por transiciones de momento pequeñas, que ocurren entorno a un mismo cono de Dirac. En cambio, las transiciones de asociadas a los picos 2D y D conllevan una transición entre conos de subredes distintas como se ve en la figura 4.5a.

Cuando el número de capas de grafeno aumenta, se producen sub-bandas similares a un desdoblamiento [58]. Al duplicarse el número de estados accesibles, el número de transiciones posibles se va multiplicando, lo que genera picos

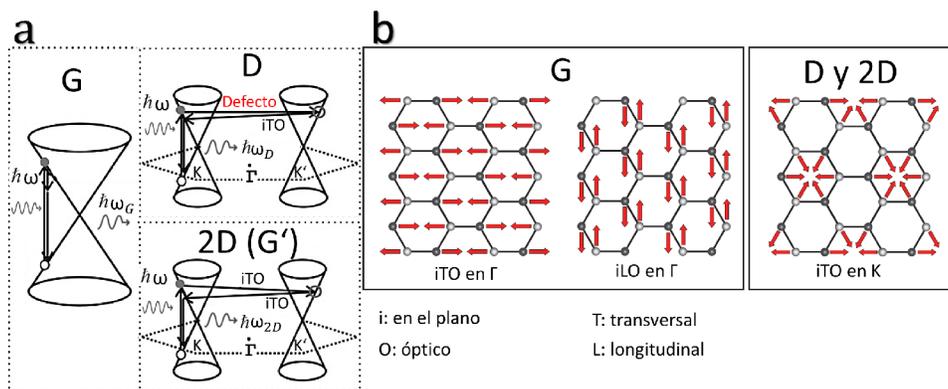


Figura 4.5: **a**, Esquematzación de transiciones asociadas a los picos Raman del Grafeno. La onda incidente con energía  $\hbar\omega$  incide y excita un electrón. El electrón cambia de estado otra vez a un estado permitido, debido a la interacción con un fonón de los modos de vibración. El electrón decae a su estado original, emitiendo fotones con energía distinta al foton incidente. **b**, Modos de vibración Raman activos del Grafeno. (Figura modificada de **a** L. M. Malard *et al.* [105], y **b** R. Beams *et al.* [106].)

secundarios para un mismo modo de vibración [105, 108]. Esto queda esquematizado en la figura 4.4b, donde se indica la diferencia de un pico 2D asociado al grafeno bicapa, respecto al grafeno monocapa.

Así, mediante el pico D del espectro Raman, es posible analizar la calidad del grafeno producido. También se ha reportado variaciones del espectro Raman del grafeno respecto al sustrato depositado [109]. Sin embargo, esas variaciones en general no indican ser lo suficientemente grandes para impedir diferenciar de una monocapa de grafeno a una bicapa, a menos que el sustrato produzca fluorescencia que oculte por completo el espectro Raman. El cobre presenta fluorescencia, pero no oculta por completo el espectro Raman del grafeno, por lo que es posible identificar una monocapa de grafeno sobre un sustrato de cobre (como en el espectro GCu3-1L de la figura 4.7).

Existen diversos criterios para determinar la calidad del grafeno obtenido [104]. La cantidad de defectos se puede tasar por el cociente de las intensidades de los picos D y G:  $I_D/I_G$ . En base a la idea anterior, también es posible establecer el cociente  $I_{2D}/I_G$ . La intensidad  $I_{2D}$  crece conforme el numero de capas disminuye, tal que basándonos en

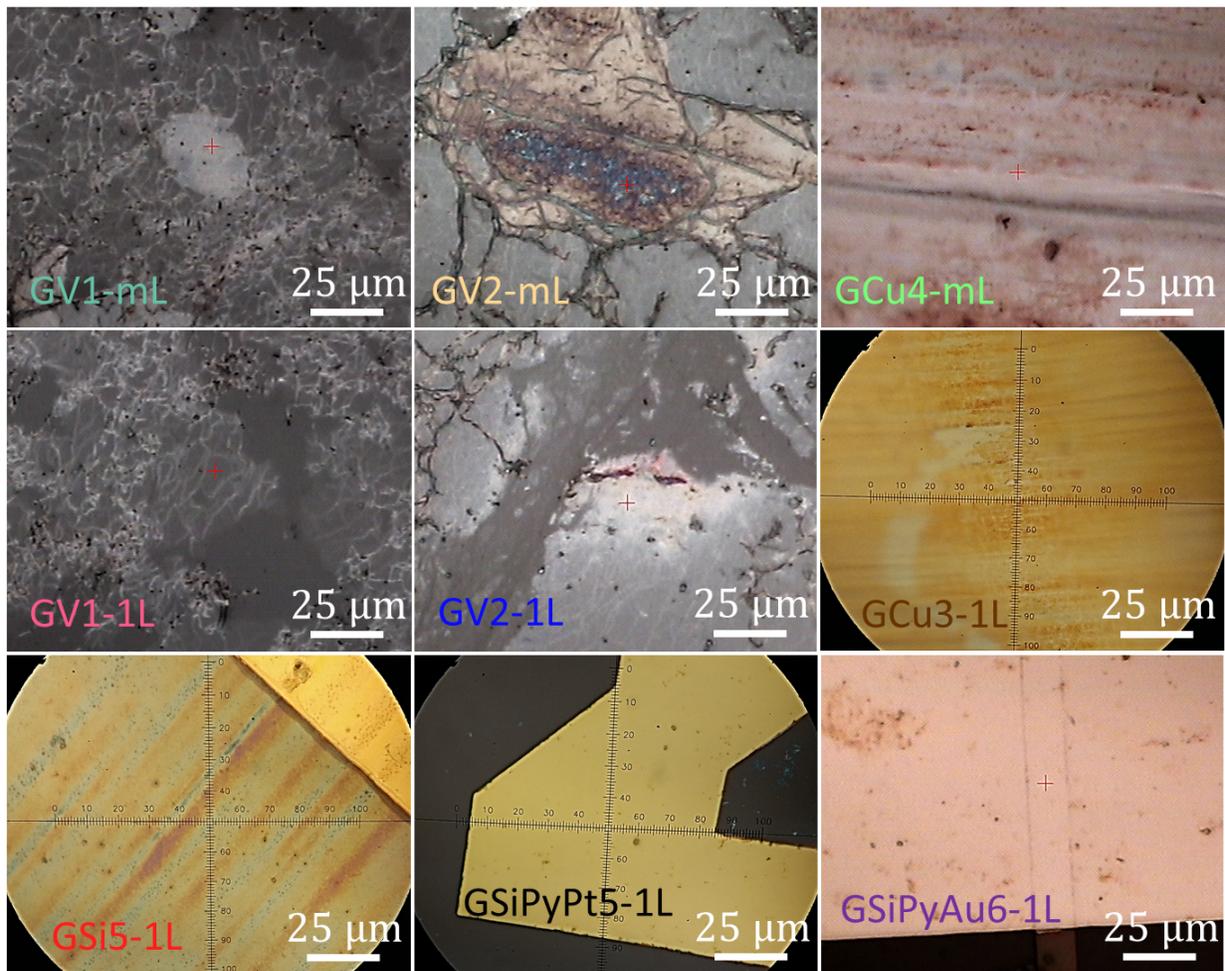


Figura 4.6: Imágenes asociadas a los espectrogramas Raman de la figura 4.7, que corresponden a estudios de grafeno sobre distintos sustratos. Si se determina a partir del espectrograma Raman que la zona tiene grafeno monocapa, se etiqueta con 1L. En caso de que sea grafeno multicapa, se etiqueta con mL. Las muestras se etiquetan con un número, de tal manera que GV1-mL hace referencia a la muestra 1, que es de grafeno sobre vidrio tal que en la zona determino la presencia de grafeno multicapa. La etiqueta GV son espectros de grafeno sobre vidrio, GCu de grafeno sobre cobre, GSi de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub>, GSiPyPt de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub>/Py(6)/Pt(5), y GSiPyAu de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub>/Py(6)/Au(5).

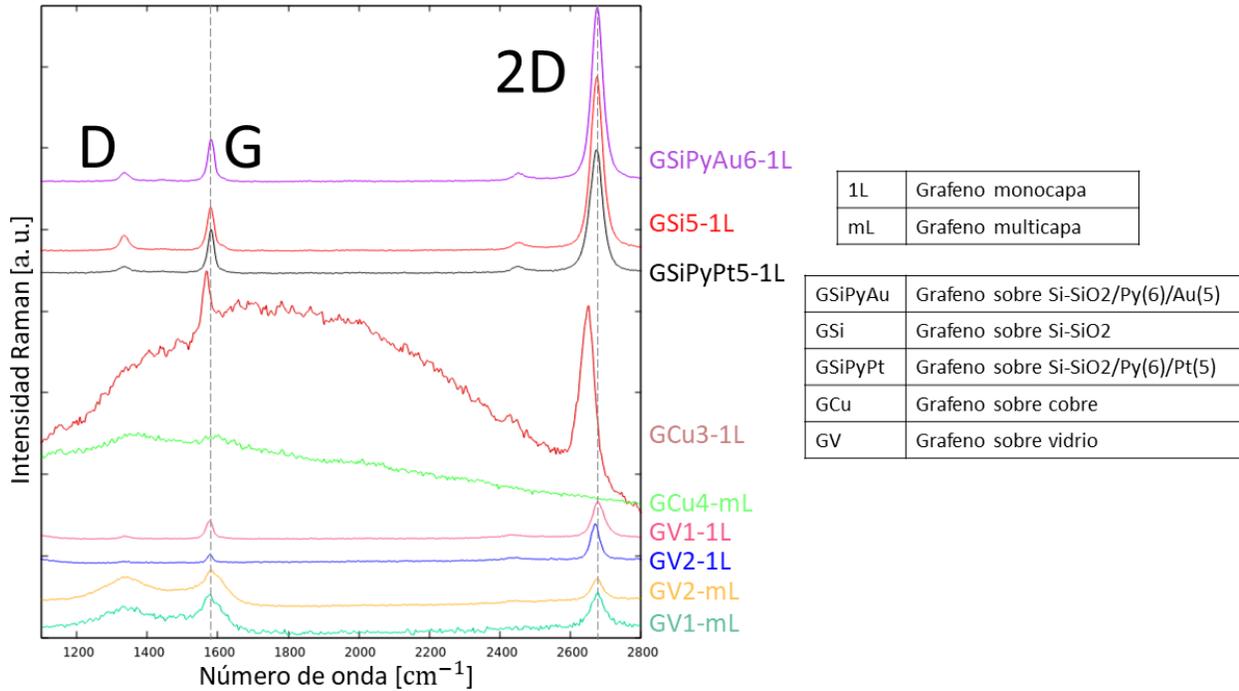


Figura 4.7: Espectrogramas Raman de  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a estudios de grafeno sobre diferentes sustratos. En los espectros mostrados se puede llegar a apreciar los 3 picos característicos del grafeno: D, G y 2D.

lo reportado experimentalmente, un cociente  $I_{2D}/I_G \geq 1$ , corresponde a lo más una tricapa de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub> [105, 110]. La forma del pico 2D se diferencia entre la bicapa y la monocapa (véase figura 4.4b). Además, el pico 2D también presenta un corrimiento a un número de onda mayor conforme van aumentando el número de capas [105].

Los estudios de espectroscopia Raman los realice en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE), del ICAT, UNAM. Se usaba el equipo Nicolet Almega XR- Dispersivo, que operaba con un objetivo de  $100\times$  a una longitud de onda de  $532\text{ nm}$ , correspondiente a una energía de  $2.32\text{ eV}$ . El rango del espectro es de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Cada espectrograma fue recopilado por 5 exposiciones de 15 segundos.

Para los siguientes estudios mencionados, se exhiben algunos espectrogramas característicos de cada estudio. Primero se realizó un estudio preliminar en el que se transfirió grafeno (no de buena calidad) sin PMMA sobre vidrio (GV). Se exhiben resultados de dos muestras, y para cada una con dos distintos espectros: GV1-1L, GV1-mL, GV2-1L y GV2-mL. Este estudio permitió observar lo dañado que puede resultar el grafeno sin el uso de PMMA (véase ima-

Tabla 4.1: Datos de espectros Raman de grafeno sobre distintos sustratos

| Espectrograma | $I_{2D}/I_G$ | $I_D/I_G$ | $\tilde{\nu}_G[\text{cm}^{-1}]$ | $\text{FWHM}_G[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{2D}[\text{cm}^{-1}]$ | $\text{FWHM}_{2D}[\text{cm}^{-1}]$ |
|---------------|--------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| GV1-1L        | 1.97         | 0.14      | $1576.4 \pm 2.1$                | $24.7 \pm 2.4$                  | $2678.9 \pm 2.1$                   | $41.7 \pm 2.4$                     |
| GV2-1L        | 4.27         | 0.19      | $1578.0 \pm 2.4$                | $18.7 \pm 2.4$                  | $2669.9 \pm 2.1$                   | $31.3 \pm 2.4$                     |
| GV1-mL        | 0.89         | 0.80      | $1578.2 \pm 2.7$                | $57.6 \pm 5.0$                  | $2676.5 \pm 2.3$                   | $46.2 \pm 3.1$                     |
| GV2-mL        | 0.54         | 0.63      | $1582.9 \pm 2.7$                | $55.1 \pm 4.6$                  | $2675.6 \pm 2.1$                   | $46.2 \pm 2.6$                     |
| GCu3-1L       | 0.93         | -         | $1569.3 \pm 3.1$                | $24.0 \pm 5.0$                  | $2645.2 \pm 2.5$                   | $56.3 \pm 3.8$                     |
| GCu4-mL       | -            | -         | $1590.1 \pm 2.5$                | $51.7 \pm 7.1$                  | -                                  | -                                  |
| GSi5-1L       | 3.7          | 0.4       | $1579.9 \pm 2.1$                | $24.9 \pm 2.4$                  | $2674.3 \pm 2.1$                   | $40.7 \pm 2.4$                     |
| GSiPyPt5-1L   | 2.69         | 0.21      | $1580.8 \pm 2.1$                | $22.6 \pm 2.3$                  | $2672.8 \pm 2.1$                   | $43.1 \pm 2.4$                     |
| GSiPyAu6-1L   | 3.90         | 0.26      | $1581.1 \pm 2.1$                | $23.0 \pm 2.2$                  | $2675.7 \pm 2.1$                   | $39.1 \pm 2.4$                     |

genes GV de la figura 4.6). También permitió notar que se necesitaba aumentar el tiempo del ataque químico, debido a que había una gran cantidad de zonas con la presencia de cobre, como en la zona del espectro GV2-mL.

Los cuatro espectros inferiores de las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 corresponden a las muestras de grafeno sobre vidrio. Se identificó los espectros que correspondían a zonas monocapa a partir de un cociente  $I_{2D}/I_G$  considerablemente mayor que 1. Los cocientes se pueden consultar en la tabla 4.1. Sin embargo, también se identificaron múltiples zonas con grafeno multicapa como GV1-mL y GV2-mL.

En la tabla 4.1 también se indica el número de onda  $\tilde{\nu}$  asociado a los picos G y 2D, además de la anchura a la intensidad media de los picos (FWHM, proveniente del anglicismo *Full Width at Half Maximum*). Los términos  $\tilde{\nu}$  y FWHM se obtuvieron de un ajuste gaussiano respecto a cada pico, usando la ecuación [111]:

$$I_{pk} = I_{pk}^0 + A_{pk} e^{-(\nu_{pk} - \tilde{\nu}_{pk})^2 / 2\zeta_{pk}^2},$$

donde  $I_{pk}^0$  sería la intensidad base de un pico ( $pk$ ), siendo  $A_{pk} + I_{pk}^0$  la intensidad máxima del pico, y  $\tilde{\nu}_{pk}$  es el número de onda al cual el pico está centrado. A partir de la varianza del pico ( $\zeta^2$ ), se puede estimar el FWHM como:  $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\zeta_{pk} \simeq 2,35482\zeta_{pk}$  [111]. Las incertidumbres mostradas en la tabla 4.1 se obtuvieron propagando la resolución mínima del equipo por las operaciones del ajuste gaussiano.

El grafeno depositado en el vidrio no era de buena calidad, por ello resulto no ser óptimo para la investigación. De estudios realizados de grafeno sobre cobre (GCu), también se exhiben dos espectros de dos muestras distintas: GCu3-1L y GCu4-mL, que corresponden a los dos espectros en medio de las figuras 4.7, 4.8 y 4.9. Esos espectros Raman tienen un ruido de fondo debido a la fluorescencia del cobre [112], esto modifica el cociente de las intensidades y el número de onda de los picos. Con el análisis posterior a la transferencia, podemos determinar que GCu3-1L corresponde a grafeno monocapa y GCu4-mL a grafeno multicapa. En el espectro GCu3-1L se pueden observar de manera clara los picos G y 2D, aunque el cociente  $I_{2D}/I_G$  se encuentre inferior a 1 (véase tabla 4.1). Esto se diferencia del grafeno GCu4-mL, siendo el pico G apenas es perceptible.

Del grafeno depositado sobre las muestras con litografía, se exhiben 3 espectros: 2 de la misma muestra, donde un espectro es sólo de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub> (GSi5-1L), y otro espectro de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub>/Py(6)/Pt(5) (GSiPyPt5-

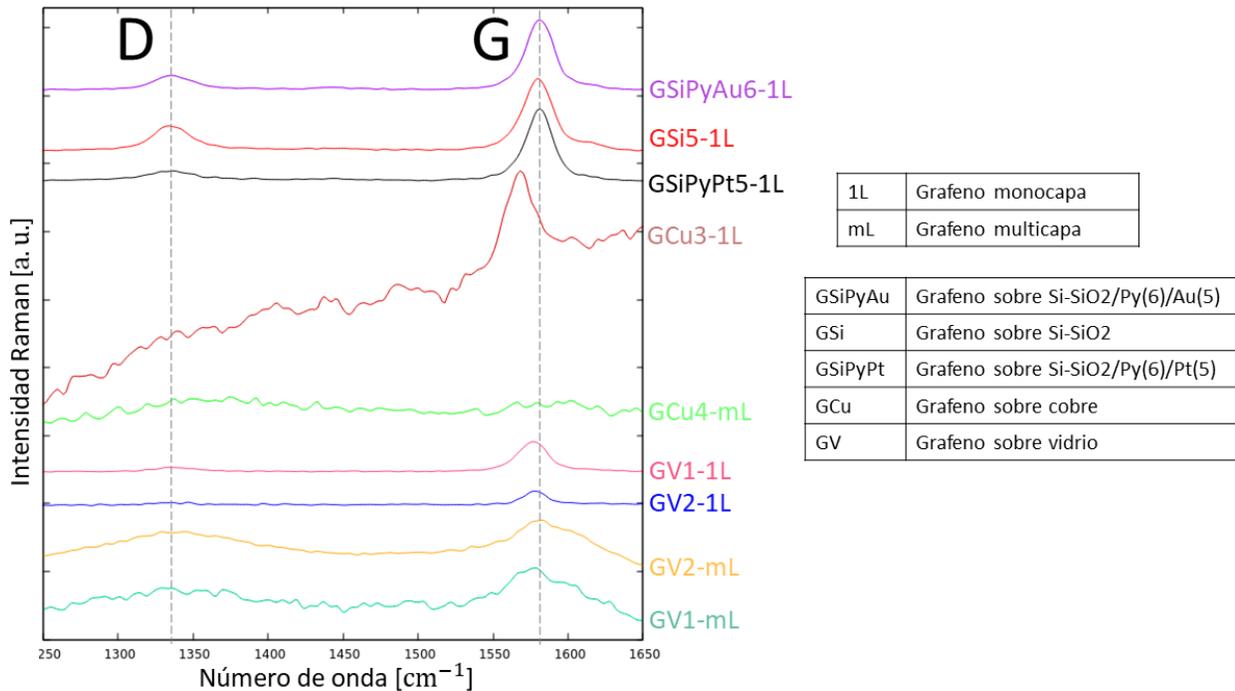


Figura 4.8: Espectrogramas Raman de  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a estudios de grafeno sobre diferentes sustratos. En los espectros mostrados se puede llegar a apreciar 2 picos característicos del grafeno: D y G.

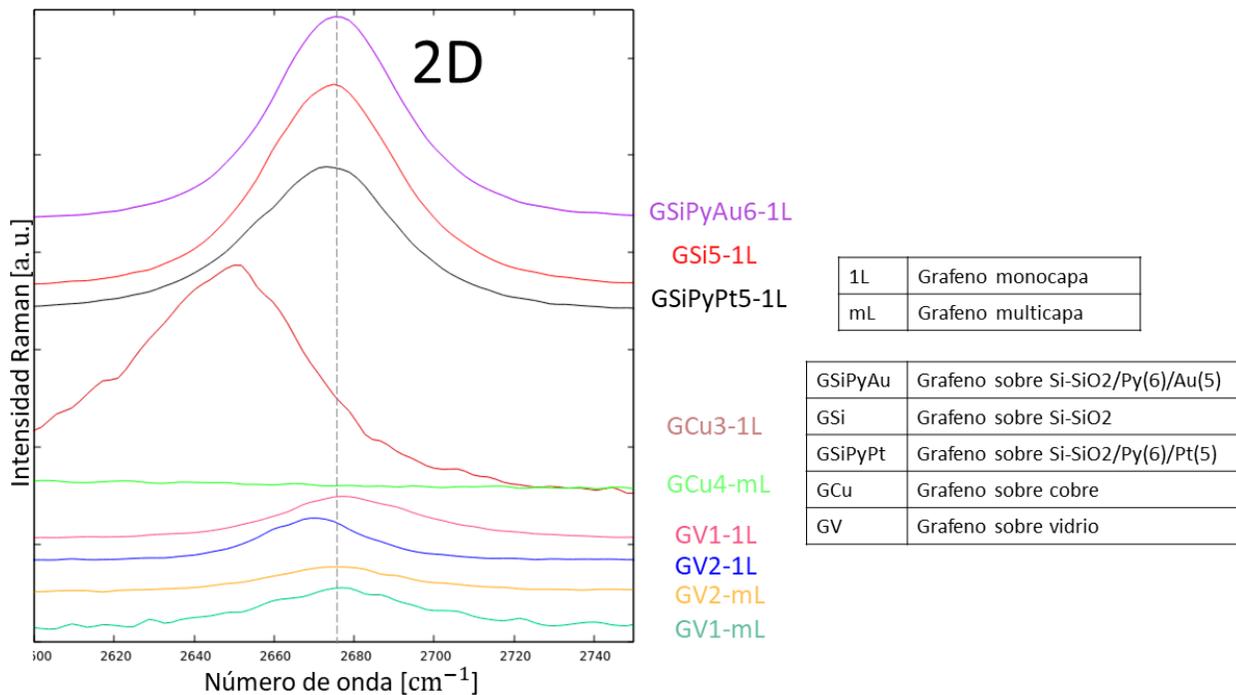


Figura 4.9: Espectrogramas Raman de  $2600\text{ cm}^{-1}$  a  $2750\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a estudios de grafeno sobre diferentes sustratos. En los espectros mostrados se puede llegar a apreciar el pico 2D del grafeno.

1L). De otra muestra con litografía, se enseña un espectro de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub>/Py(6)/Au(5) (GSiPyAu). De los 3 espectros superiores de la figura 4.7, corroboramos que en las muestras se depositó grafeno monocapa, notando además que estos sustratos no parecen modificar de manera apreciable el espectro Raman del grafeno.

Cabe mencionar que en nuestros resultados, al fijarnos en  $\tilde{\nu}_{2D}$  de la tabla 4.1, no notamos un corrimiento de  $\tilde{\nu}_{2D}$  como un claro diferenciador de grafeno monocapa a multicapa. Respecto a las distancias entre  $\tilde{\nu}_{2D}$  y  $\tilde{\nu}_G$ , estas quedan equivalentes dentro del rango de las incertidumbres, tal que tampoco se nota el corrimiento de  $\tilde{\nu}_{2D}$ . De hecho,  $FWHM_{2D}$  parece ser un diferenciador más claro, debido al ensanchamiento del pico 2D debido a los sub-picos que se observan en la figura 4.4b. El corrimiento de  $\tilde{\nu}_{2D}$  puede depender de detalles mecánicos en la calibración del equipo, lo que no lo hace un buen indicador para diferenciar del grafeno monocapa al multicapa.

### 4.3.2. Resistencia

Con el fin de seguir caracterizando las propiedades del grafeno, realice mediciones de voltaje, corriente y resistencia del grafeno depositado en SiO-SiO<sub>2</sub>. Para estos análisis se usó el equipo *Keithley Source Meter, Model 2401*.

Al colocar unas puntas directamente sobre el grafeno, no se pudo medir ninguna corriente. Se infirió que el contacto entre las puntas y el grafeno podría no ser adecuado para la conducción, así como el contacto de las puntas podría dañar el grafeno, por lo que se propuso colocar electrodos entre las puntas y el grafeno. Con este fin, se caracterizó primero una tinta conductora de grafito<sup>1</sup> no comercial, en función de su grosor promedio con una distancia de  $1.30 \pm 0.05\text{ cm}$  entre las puntas (véase figura 4.10). A pesar de tener dos valores de resistencia bastante similares a grosores de  $0.11 \pm 0.01\text{ cm}$  y  $0.09 \pm 0.03\text{ cm}$ , con los demás grosores difieren demasiado. Es decir, el grosor promedio no permite caracterizar bien la conducción si la muestra es poco uniforme.

También se realizaron mediciones de la tinta para una misma muestra con un grosor promedio de  $0.01 \pm 0.02\text{ cm}$  (véase figura 4.11). En general, se puede observar un aumento de la resistencia con la distancia. Pero, al contemplar

<sup>1</sup>El estudio de resistencia del grafeno usando electrodos de oro y cromo lo va a realizar Francisco Javier de la Rosa Acevedo como parte de su tesis con la Dra. Laura Natalia Serkovic Loli.

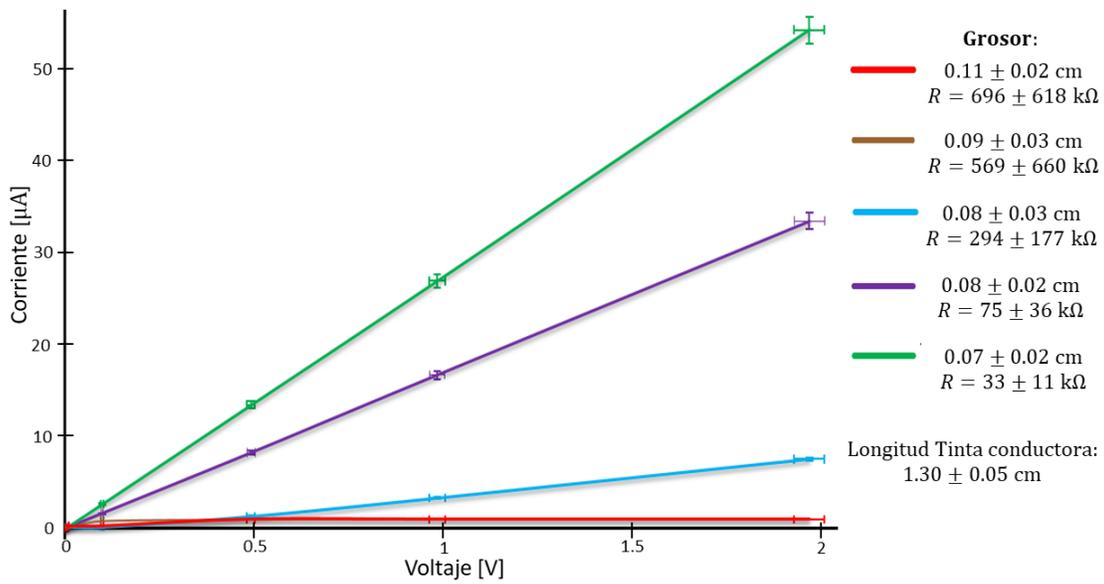


Figura 4.10: Corriente en función del voltaje para distintos depósitos de tinta conductora.

zonas con mayor distancia, se contemplan zonas con diferente estadística de grosores que merma el identificar de manera adecuada la resistencia de la tinta. En general podemos notar que su resistencia está en el orden de magnitud de decenas y centenas de kΩ.

Al intentar medir la resistencia del grafeno entre dos electrodos compuestos por la tinta, se encontró la dificultad de que la resistencia medida era del mismo orden de magnitud que la medida en un mismo electrodo. Es decir, la resistencia de la tinta es superior a la del grafeno, por lo que el resultado que obtenemos al usar la tinta como electrodo, fue esencialmente una resistencia de contacto.

Utilizando un método de medición de 4 puntas, es posible reducir la relevancia de las puntas. Se usó un arreglo de 4 puntas alineadas y equidistantes como el que se puede notar en la figura 4.12. Aplicando una corriente I entre las

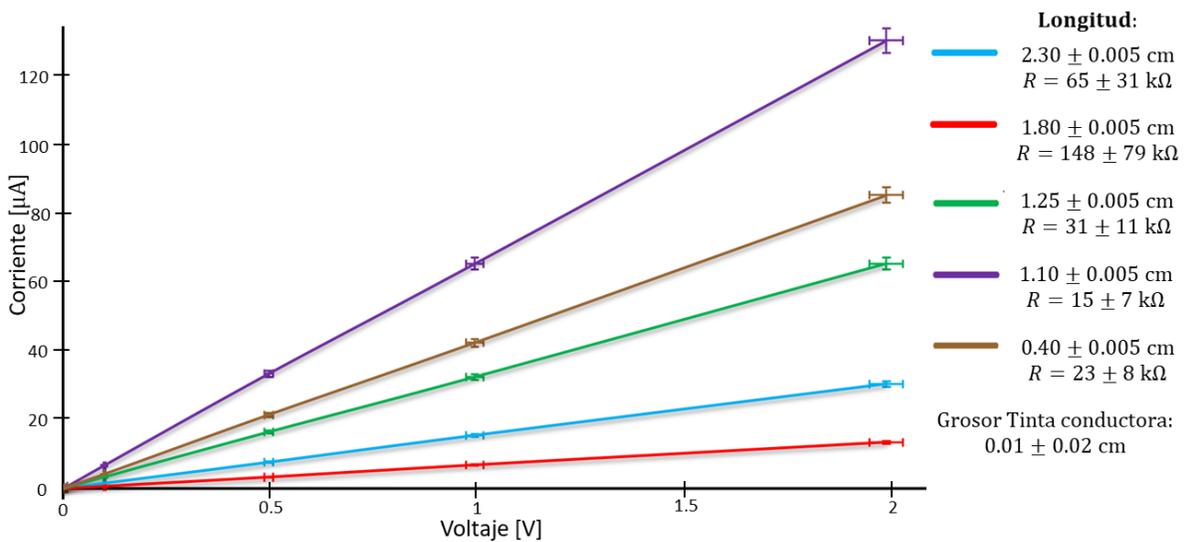


Figura 4.11: Corriente en función del voltaje para un depósito de tinta conductora, a diferentes distancias.

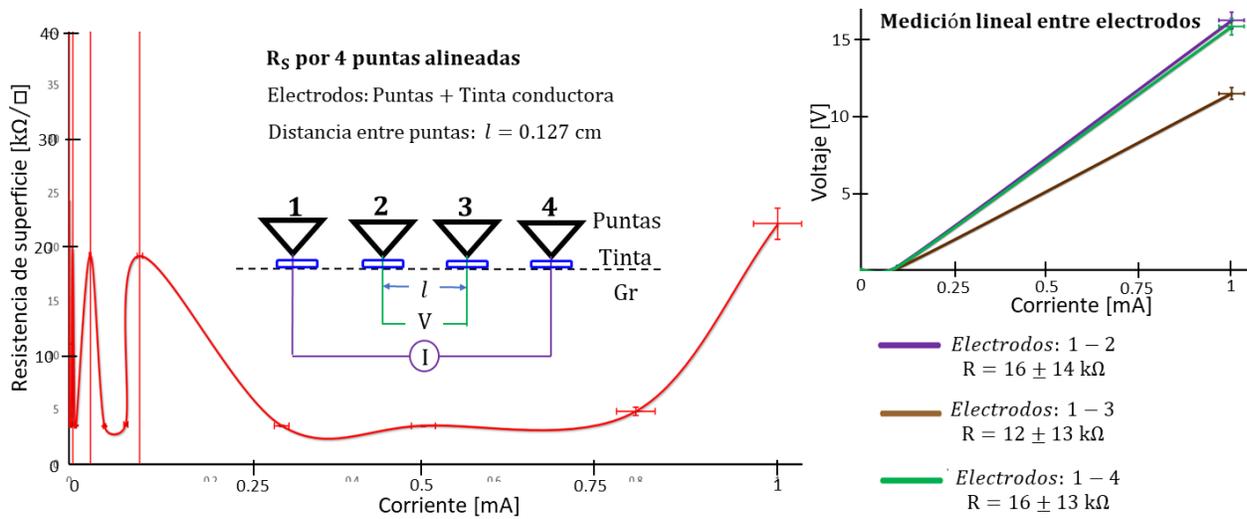


Figura 4.12: Gráfica de resistencia de superficie por un arreglo de 4 puntas colineales, considerando la contribución de la resistencia de la tinta conductora. En las dos puntas externas (1 y 4) se induce una corriente, y se mide el voltaje entre las dos puntas internas (2 y 3). Se agregó tinta conductora entre el grafeno y las puntas, provocando que los electrodos no sean equivalentes, como se nota en la gráfica a la derecha. La resistencia de la tinta del orden de  $10^4 \Omega$  opaca la resistencia superficial del grafeno, estimada del orden de  $10^2 \Omega$  para corrientes de 0.3 mA, 0.5 mA, 0.8 mA y 1 mA.

puntas 1 y 4, se puede medir un voltaje  $V$  que se relaciona directamente con la resistencia de superficie ( $R_S$ ) del grafeno [113]:

$$R_S = 2\pi \ln^{-1} \left( \frac{l_{13}l_{24}}{l_{12}l_{34}} \right) \frac{V}{I}, \quad (4.1)$$

donde  $l_{ij}$  es la distancia entre las puntas  $i$  y  $j$ .

Los electrodos usados se componen del dispositivo que incorpora las 4 puntas (sp4-5085TCF- Lucas/Signature Corporation) más los depósitos de tinta conductora. El depósito de la tinta para cada punta no es equivalente, esto se puede notar en la gráfica derecha de la figura 4.12. Notamos que el voltaje lineal en las puntas 2 y 3 no es equivalente, además el voltaje medido por 4 puntas es mayor al esperado debido a la resistencia de la tinta. Si restamos el voltaje asociado a las puntas 2 y 3, estimamos mejor el voltaje asociado al grafeno, pero esto sólo se pudo realizar para las corrientes de magnitud mayor a 0.1 mA, que es cuando la escala de los valores medidos permite separar la contribución del grafeno al voltaje medido.

Considerando además que las distancias entre puntas son equivalentes. Entonces la ecuación 4.1 se reduce a

$$R_S = \frac{2\pi}{\ln 4} \frac{V}{I}.$$

lo que nos permite estimar una resistencia de superficie superior al orden de  $100 \Omega/\square$  de magnitud. Este valor estimado se encuentra en la cota superior de los valores reportados en la literatura [114, 115, 116].

### 4.3.3. Resonancia ferromagnética

El desarrollo experimental y análisis de datos de esta sección fue llevada a cabo por el grupo de trabajo de Juan Carlos Rojas Sánchez, con los equipos *Keithley Source Meter, Model 2611A*, y *Stanford Research Systems Lock-In Amplifier, Model SR865A*. A continuación, se esquematiza el análisis teórico usado para el análisis de datos, así como analizaremos los resultados que se nos ha proporcionado. Para medir el ángulo Hall de espín, se parte del formalismo Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) en presencia de un bombeo de espín, bajo efectos de resonancia ferromagnética (FMR). Esos temas fueron abordados en la sección 1.4. Se mencionó que el FMR era un efecto medible a través de la dependencia de la resistencia a la variación de la magnetización (magnetoresistencia), siendo que en la FMR, la magnetización

entra en una dinámica de precesión [17, 25]. Sin embargo, el análisis para determinar  $\theta_{SH}$  requiere de consideraciones adicionales en el arreglo.

En la figura 4.13 se muestra el arreglo experimental. El cual consiste en la capa de un material ferromagnético (Py) depositado sobre el sustrato. Sobre el material ferromagnético se encuentra el material no magnético (Au o Pt). Sobre el material no magnético se deposita el grafeno. Sobre un par de extremidades opuestas del material ferromagnético, se colocan los electrodos que inducirán la corriente. El objetivo es analizar primero el arreglo sin grafeno, y después incorporarlo para analizar los efectos que provoque.

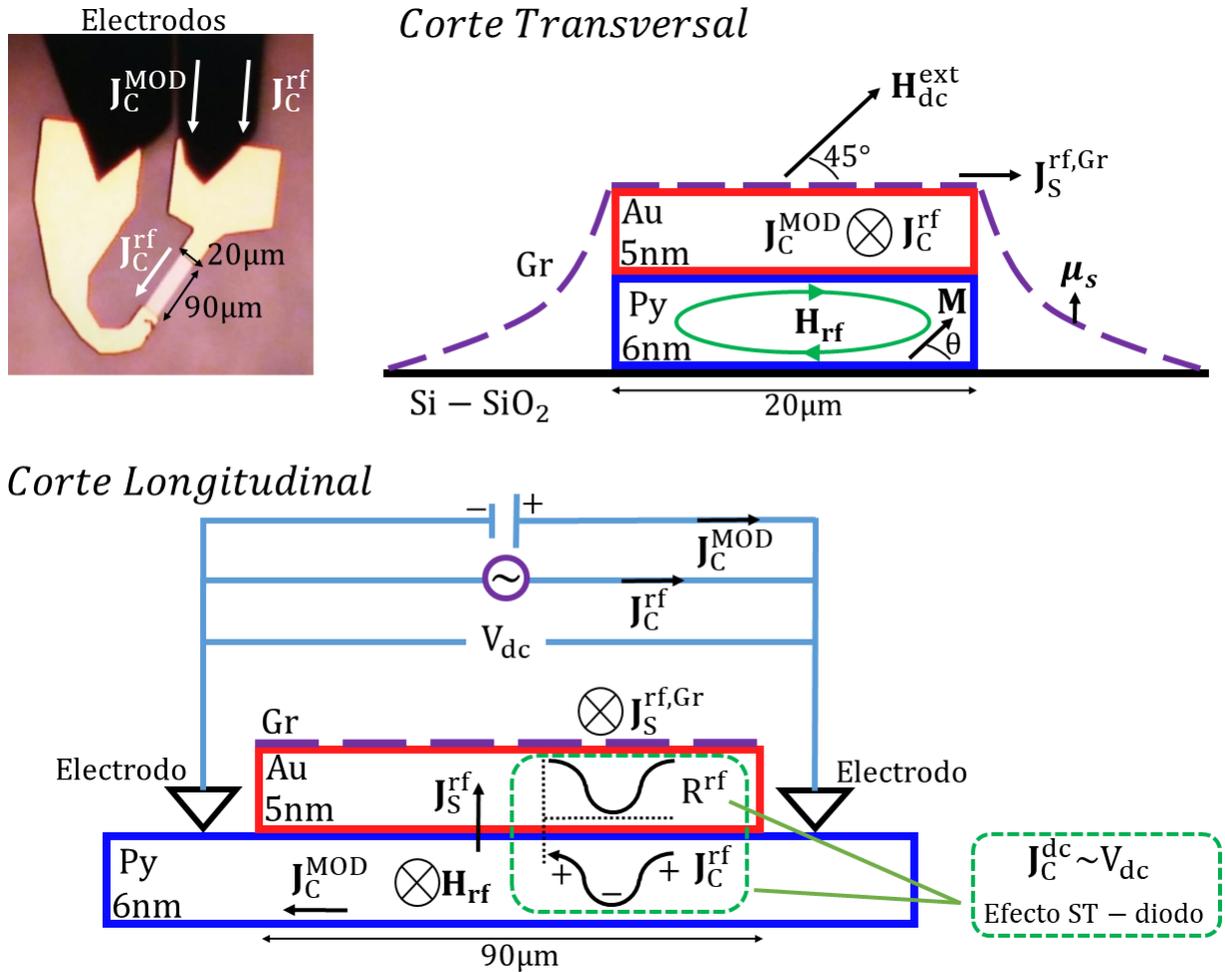


Figura 4.13: Esquema experimental del arreglo para el uso del método modular de transferencia de espín por resonancia ferromagnética (MOD-ST-FMR). En la parte superior izquierda se exhibe una imagen del arreglo sin grafeno. La bicapa de Py(6)/Au(5) mide  $20 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ . Sobre el sistema se induce una densidad de corriente de carga alterna  $J_C^{rf}$ . En el caso del método modular, se induce simultáneamente una corriente de carga directa  $J_C^{MOD}$  que permitirá modular el amortiguamiento de la precesión ( $\alpha_G$ ) y el ángulo Hall de espín ( $\theta_{SHE}$ ). Adicionalmente, el sistema es expuesto a un campo magnético externo  $H_{dc}^{ext}$  constante para cada medición.  $M$  la magnetización del Py. En la imagen inferior, se esquematiza el voltaje  $V_{dc}$  medible, el cual tiene una primera contribución debido al efecto diodo de transferencia de espín (ST-diodo) en la interfaz. Además, la corriente alterna  $J_C^{rf}$  producirá un campo magnético por ley de Ampere  $H_{rf}$ . A su vez,  $H_{rf}$  producirá un bombeo de espín en el Au ( $J_S^{rf}$ ), parte de la corriente de espín podrá llegar al grafeno ( $J_S^{rf,Gr}$ ), lo cual depende del grosor y la longitud de difusión de espín ( $\lambda_{sd}$ ) del Au. Finalmente, se produce el ISHE en el Au, lo que genera una corriente de carga  $J_C^{ISHE}$  que brinda una contribución medible en el voltaje  $V_{dc}$ .

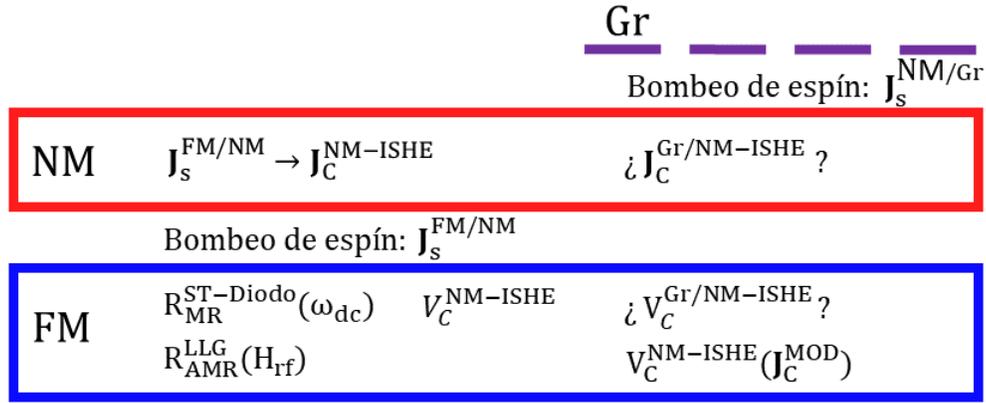


Figura 4.14: Esquema de los efectos principales involucrados en cada material bajo un arreglo experimental del método MOD-ST-FMR. En el material FM se dan las contribuciones primarias por el efecto ST-Diodo, y la AMR, que en nuestro sistema son mínimos. Del material FM al NM se da el bombeo de corriente de espín. En el material NM se da el ISHE que retorna al material FM una corriente de carga medible en el voltaje. Al agregar el grafeno, corriente de espín llega a transportarse en este, pudiendo modificar el efecto ISHE, o bien, modificar las observables en el FM. Al incorporar la corriente directa, esta modulara el bombeo de espín, y así mismo, el ISHE.

Existen algunas diferencias entre arreglos en investigaciones [117, 40, 118]. O. Mosendz *et al.* realizó una investigación en la que usaba directamente un campo magnético externo oscilante [118]. Un arreglo experimental más versátil es el usado en el presente trabajo, que separa la contribución de la magnitud del campo externo y la oscilación [40, 119, 120, 121]. En el arreglo usado se usa un campo magnético  $H_{dc}^{ext}$  con dirección constante. Además, al sistema se incorpora una corriente de carga alterna ( $J_C^{rf}$ ) cuya magnitud es pequeña y oscila a una frecuencia  $\omega_{rf}$ . La observable del sistema es un voltaje (de corriente directa)  $V_{dc}$ , este voltaje que depende de la magnitud  $H_{dc}^{ext}$  y  $\omega_{rf}$ .

Visualizando una función de  $V_{dc}$  respecto a  $H_{dc}^{ext}$  de la figura 4.17 (por ejemplo, la curva inferior de color negro), la zona de inflexión de la función es debido a la dinámica de precesión de la magnetización  $\mathbf{M}$  del FM. De hecho, el valor de  $H_{dc}^{ext}$  intermedio entre esos dos picos es un valor asociado a la resonancia de la magnetización [40]. De la condición de resonancia se obtiene la ecuación de Kittel [122, 40]:

$$\omega_{rf} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H_{res}(H_{res} + 4\pi M_{eff})}, \quad (4.2)$$

donde  $H_{res}$  es la magnitud del campo externo al cual ocurre la resonancia asociada a una frecuencia  $\omega_{rf}$ . El término  $M_{eff}$  es la magnetización efectiva del FM, que debido a la dinámica de precesión de la magnetización, no necesariamente es su magnetización inicial  $\mathbf{M}$ .

La dependencia puede ser separada en dos contribuciones de un pico lorentziano centrado en  $H_{res}$ , una contribución simétrica y una antisimétrica [123, 124]. De la curva  $V_{dc} - H_{dc}^{ext}$  de datos experimentales, es posible obtener su parte simétrica y antisimétrica de las ecuaciones [40]:

$$F_{Sim} = \Delta^2 / [\Delta^2 + (H_{dc}^{ext} - H_{res})^2], \quad y \quad F_{Asim} = \frac{H_{dc}^{ext} - H_{res}}{\Delta} F_{Sim}, \quad (4.3)$$

donde  $\Delta$  es la anchura del pico asociada al ajuste lorentziano.

La ventaja real de este análisis, es cuando un efecto presenta contribución sólo para una parte: la simétrica o la antisimétrica. Esto permite separar la contribución de ese efecto respecto a otros. Desde un marco teórico, se ha deducido que el ISHE (efecto Hall de espín inverso) sólo tendrá una contribución simétrica [123, 124]. Sin embargo, siempre hay que tomar en cuenta el arreglo experimental, pues la contribución de los efectos si puede variar respecto al arreglo. Esto sucede con el arreglo que usa un campo externo oscilante, de tal manera que el efecto de precesión de la magnetización que modifica la resistencia, y por ende el voltaje de salida, puede presentar contribución tanto simétrica como antisimétrica [117]. A ese efecto en la resistencia se le denomina magnetoresistencia anisotrópica (AMR, proveniente del anglicismo *Anisotropic Magnetoresistance*). En el arreglo que usamos incluye un campo  $H_{dc}^{ext}$

y una corriente  $\mathbf{J}_C^{\text{rf}}$ , lo que permite que la contribución neta de la AMR sea prácticamente nula, facilitando el análisis [40, 117, 125].

Todo lo anterior descrito, es válido para el método ST-FMR. El arreglo de la figura 4.13 también muestra una corriente de carga directa  $\mathbf{J}_C^{\text{MOD}}$  que se introduce al sistema, correspondiente a el método MOD-ST-FMR [119]. Esencialmente, esta corriente no crea efectos adicionales, si no que modificara la magnitud de los efectos ya presentes, de tal manera que esta corriente actuara como un modulador [119].

Proseguiremos a profundizar en los efectos presentes en la dinámica del sistema. En la figura 4.14 se muestran un esquema de los efectos involucrados. La corriente alterna  $\mathbf{J}_C^{\text{rf}}$  genera el efecto diodo de transferencia de espín (ST-diodo) en la interfaz del FM y el NM [126], esto también se esquematiza en los cuadros verdes punteados de la figura 4.13. El efecto diodo normal se manifiesta como la dependencia de la resistencia respecto a la dirección de la corriente. Entonces, para una corriente alterna, la resistencia varía a su misma frecuencia, generando así una corriente prácticamente continua que contribuirá al voltaje medible [126]. Pero en el efecto ST-diodo, esta corriente también irá variando respecto a la frecuencia  $\omega_{\text{rf}}$ , debido a la dinámica de la magnetización. Usando una amplitud  $\mathbf{J}_C^{\text{rf}}$  pequeña, este efecto se reduce [126].

El siguiente efecto contemplado (como se puede ver en el esquema de la figura 4.14) es el de la dinámica de la magnetización. Este efecto involucrará dos campos magnéticos, el campo  $\mathbf{H}_{\text{dc}}^{\text{ext}}$  que puede variar en magnitud, y el campo oscilante  $\mathbf{H}_{\text{rf}}$  que puede variar respecto a la frecuencia.  $\mathbf{H}_{\text{rf}}$  es el campo magnético oscilante producido por la corriente alterna  $\mathbf{J}_C^{\text{rf}}$  [40]. Contemplando estos dos campos, se puede analizar el sistema a partir de la ecuación ST-LLG [40, 119]:

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} = -\gamma \hat{\mathbf{m}} \times (\mathbf{H}_{\text{dc}}^{\text{ext}} + \mathbf{H}_{\text{rf}} + 4\pi \mathbf{M}_{\text{eff}}) + \alpha_G \left( \hat{\mathbf{m}} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{m}}}{\partial t} \right) + \frac{\gamma}{2e\mu_0 l_z^{\text{FM}} M_{\text{Sat}}} (\hat{\mathbf{m}} \times \mathbf{J}_S^{\text{rf}} \times \hat{\mathbf{m}}) \quad (4.4)$$

donde  $\mathbf{M}_{\text{eff}}$  es la magnetización efectiva en el FM. El parámetro  $\alpha_G$  es el de amortiguamiento de Gilbert. El tercer término de la ecuación está relacionado con el bombeo de espín, siendo  $\mathbf{J}_S^{\text{rf}}$  la corriente de espín bombeada el término  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío,  $e$  la carga del electrón,  $l_z^{\text{FM}}$  el grosor del FM y  $M_{\text{Sat}}$  la magnetización de saturación del FM.

A su vez, dentro del mismo FM, la variación de su magnetización provoca modificaciones en el flujo de corriente a través del FM, es decir, la AMR que genera una contribución asimétrica en el voltaje  $V_{\text{dc}}$  [125, 40, 117]. Sin embargo, de acuerdo al corte transversal de la figura 4.13, se puede notar la dirección del campo  $\mathbf{H}_{\text{rf}}$  en el FM (Py). Por la simetría del arreglo, se puede considerar que  $\mathbf{H}_{\text{rf}}$  no tiene una contribución neta en la AMR [40, 117].

El bombeo de espín se manifestará como una corriente de espín  $\mathbf{J}_S^{\text{rf}}$  que incide en el material NM. En el material NM se manifiesta el efecto ISHE, de tal manera que convierte parte de la corriente de espín incidente en corriente de carga  $\mathbf{J}_C^{\text{SHE}}$ , la cual genera una contribución simétrica medible en el voltaje  $V_{\text{dc}}$  [125, 40, 119]. Entonces, la corriente de

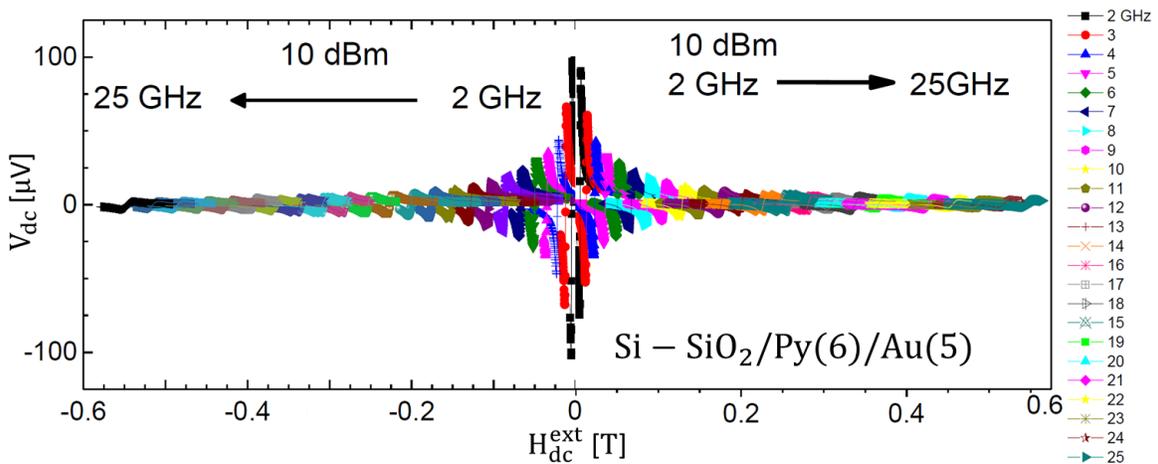


Figura 4.15: Gráficas por el método ST-FMR de  $V_{\text{dc}}$  en función de  $H_{\text{dc}}^{\text{ext}}$ , a múltiples frecuencias  $\omega_{\text{rf}}$  de la corriente alterna. Para cada frecuencia se nota una zona de inflexión correspondiente a la resonancia ferromagnética.

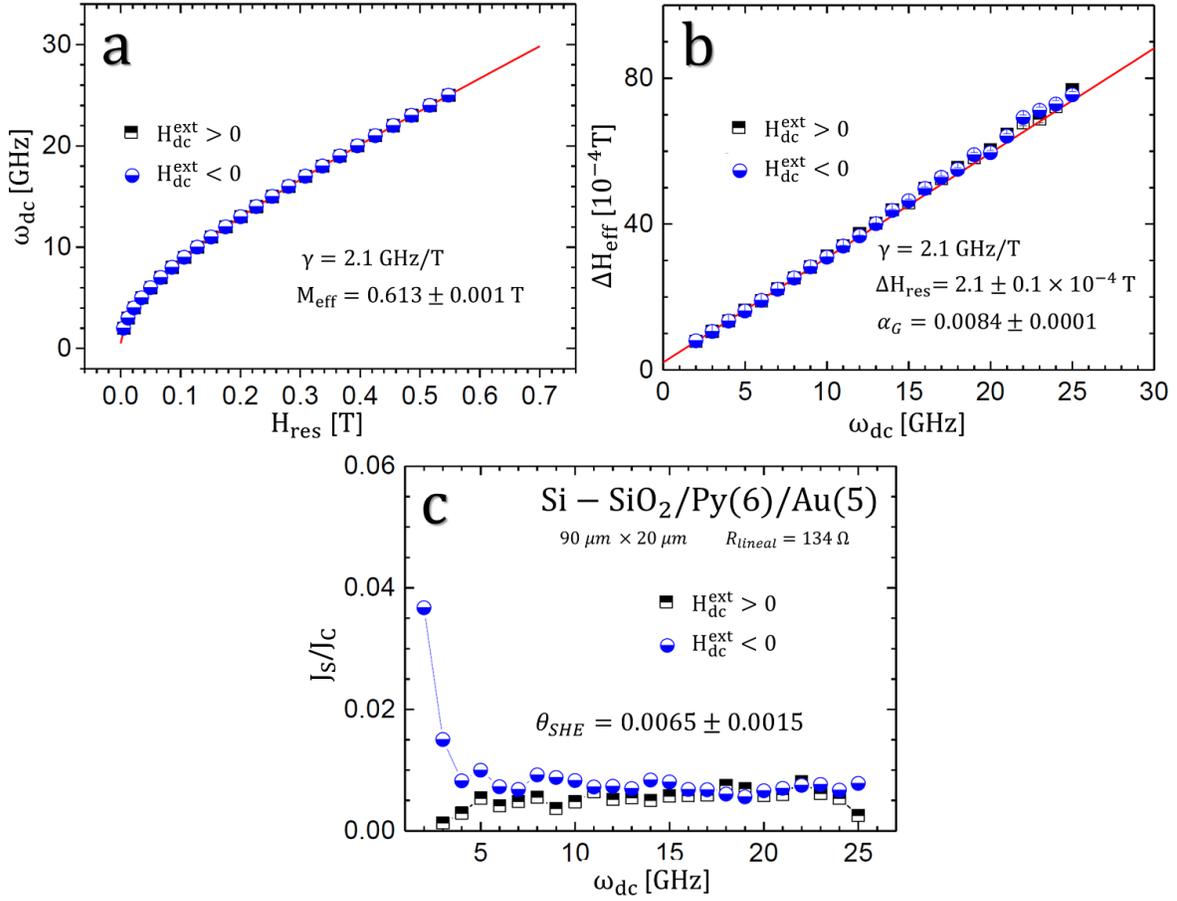


Figura 4.16: Método ST-FMR. **a**, Gráfica de los datos de la frecuencia de resonancia en función de la magnitud del campo magnético  $H_{dc}^{ext}$  a la que se da la resonancia. **b**, Gráfica para la estimación del parámetro de amortiguamiento de Gilbert. **c**, Gráfica del ángulo Hall de espín tomado a múltiples frecuencias, resultando en  $\theta_{SHE} = 0.65 \pm 0.15 \%$ .

carga es directamente proporcional a la componente simétrica  $V_{dc}^{Sim}$ . En cambio, la componente antisimétrica  $V_{dc}^{Asim}$  es proporcional a la corriente de bombeo de espín  $J_S^{rf}$ . Lo anterior queda claro al considerar que  $H_{rf}$  puede ser determinado por Ley de Ampère, tal que  $H_{rf} = J_C^{rf} l_z^{NM} / 2$ , donde  $l_z^{NM}$  es el grosor del NM. Así, los voltajes observables se pueden expresar como [40]:

$$V_{dc}^{Sim} = \frac{\hbar J_S^{rf}}{2e\mu_0 l_z^{FM} M_{Sat}}, \quad y \quad V_{dc}^{Asim} = H_{rf} \sqrt{1 + \frac{4\pi M_{eff}}{H_{dc}^{ext}}}. \quad (4.5)$$

Entonces, es posible determinar el ángulo Hall de espín por [40]:

$$\theta_{SHE} = \frac{J_S^{rf}}{J_C^{rf}} = \frac{V_{Sim}}{V_{Asim}} \frac{e\mu_0 l_z^{FM} l_z^{NM} M_{Sat}}{\hbar} \sqrt{1 + \frac{4\pi M_{eff}}{H_{dc}^{ext}}}, \quad (4.6)$$

Cabe recalcar que las ecuaciones anteriores dependen del arreglo mostrado en la figura 4.13.

Al introducir la corriente directa  $J_C^{MOD}$  ya se mencionó que esencialmente modifica los efectos anteriores, siendo un nuevo parámetro que permite modular los efectos descritos. Esta modulación se puede describir por la siguiente ecuación:

$$\Delta\theta_{SHE} = \frac{\partial(\mu_0 \Delta H_{eff})}{\partial J_C^{MOD}} \frac{\gamma}{\omega_{rf}} \frac{2e\mu_0 l_z^{FM} M_{Sat}}{\hbar} \frac{(H_{res} + M_{eff}/2)}{\sin\theta} \quad (4.7)$$

que tasa el cambio del ángulo Hall de espín respecto a la corriente modulada [120, 119].

Antes de proseguir, cabe aclarar que hasta el momento las mediciones que incorporan al grafeno han sido infructuosas. Las transferencias del grafeno parece dañar la litografía de las muestras, un detalle que probablemente se pueda deber a residuos del ácido que se usó para disolver el cobre del grafeno. Pero, se pueden describir brevemente las dinámicas que esperaríamos ver al incorporar el grafeno al sistema.

Al colocar el grafeno sobre el material NM, de acuerdo a lo concluido en el capítulo anterior, parte de la corriente de espín podrá ser inyectada en el grafeno ( $\mathbf{J}_S^{\text{rf,GR}}$ ). Claramente,  $\mathbf{J}_S^{\text{rf,GR}}$  dependerá del grosor del material NM, tal que su grosor no debe exceder su longitud de difusión de espín  $\lambda_{sd}^{\text{NM}}$  para que haya un flujo de corriente de espín al grafeno. Entonces, el grafeno actuaría como un conductor por el cual parte de la corriente de espín puede salir del subsistema NM/FM. Recordando lo que vimos en la sección 1.4, la corriente de bombeo de espín neta ( $J_S^{\text{rf}}$ ) depende de dos contribuciones: la corriente de bombeo directa por la dinámica de precesión  $J_S^{\text{rf,pump}}$ , y la corriente de espín de retroceso  $J_S^{\text{rf,back}}$  que va del NM al FM. El grafeno podría provocar que  $J_S^{\text{rf,back}}$  disminuya, debido a que recordamos que esas cantidades son concebidas en estados estacionarios. Entonces, habría un aparente aumento de  $J_S^{\text{rf}} = J_S^{\text{rf,pump}} - J_S^{\text{rf,back}}$ , que a su vez parecería aumentar el amortiguamiento de la precesión en el voltaje observable. El planteamiento de esta dinámica se hace también considerando lo reportado por S. Singh *et al.* [42], que es que en un sistema de grafeno sobre Py, observó un aumento en el amortiguamiento  $\alpha_G$ , adjudicable al transporte de corriente de espín a través del grafeno.

Adicionalmente, la corriente de carga generada por ISHE en el material NM, podría transportarse también hacia el grafeno. Lo cual podría provocar que el efecto medible asociado al ISHE sea menor. Sin embargo, el transporte de corriente de espín a través del grafeno da nuevas posibilidades para la creación de circuitos lógicos. Motivados también por estudios experimentales que han indicado que la longitud de difusión de espín del grafeno es del orden de decenas de micrómetros [127, 128]. Aunque deformaciones en el arreglo como la esquematizada en la figura 4.13, podría provocar variaciones en el transporte de carga y de espín (de acuerdo al capítulo anterior). Ese es un detalle que tiene que ser considerado experimentalmente, pero el arreglo podría ser mejorado conforme se mejoren los procesos de síntesis y transferencia. La ventaja real que obtendríamos al incorporar grafeno en un arreglo como el nuestro, es que se podría ingresar una corriente de carga adicional a través del grafeno. Esta corriente se transportaría al NM, tal que la conductancia del FM al NM se reduciría, disminuyendo así la corriente de bombeo de espín que llega al grafeno. Es decir, este sistema actuaría como una válvula de espín, tal que si al grafeno se le ingresa una corriente de carga externa, no habría corriente de espín a través de este, y si no se le ingresa una corriente externa, habría una corriente de espín a través de este.

Se prosigue a realizar el análisis de resultados. Las figuras 4.15 y 4.16 son de un arreglo Py(6)/Au(5) sin grafeno con el método ST-FMR. La figura 4.15 muestra las mediciones de voltaje  $V_{\text{dc}}$  respecto a la magnitud del campo  $H_{\text{dc}}^{\text{ext}}$

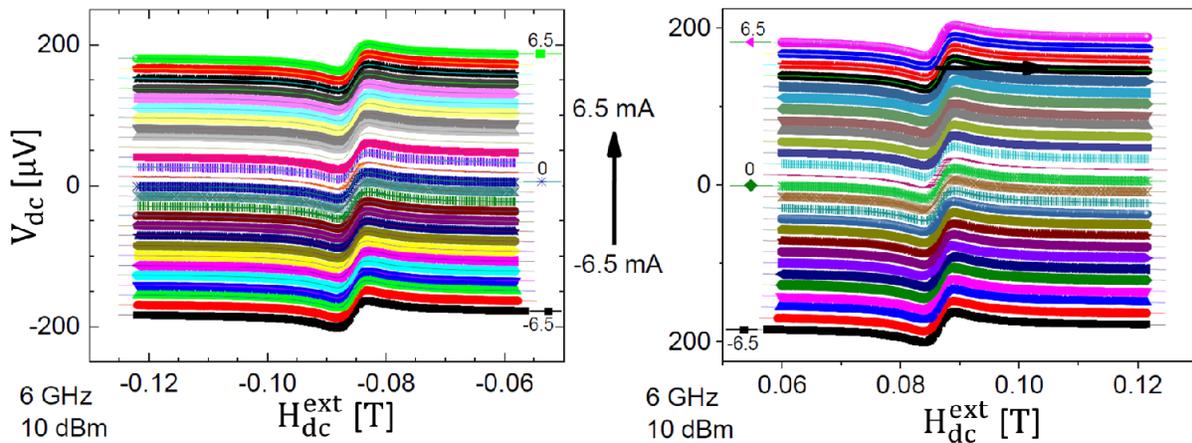


Figura 4.17: Graficas por el método MOD-ST-FMR de  $V_{\text{dc}}$  en función de  $H_{\text{dc}}^{\text{ext}}$ , a frecuencias  $\omega_{\text{rf}}$  constantes, pero variando la corriente directa modular  $I_C^{\text{MOD}}$ .

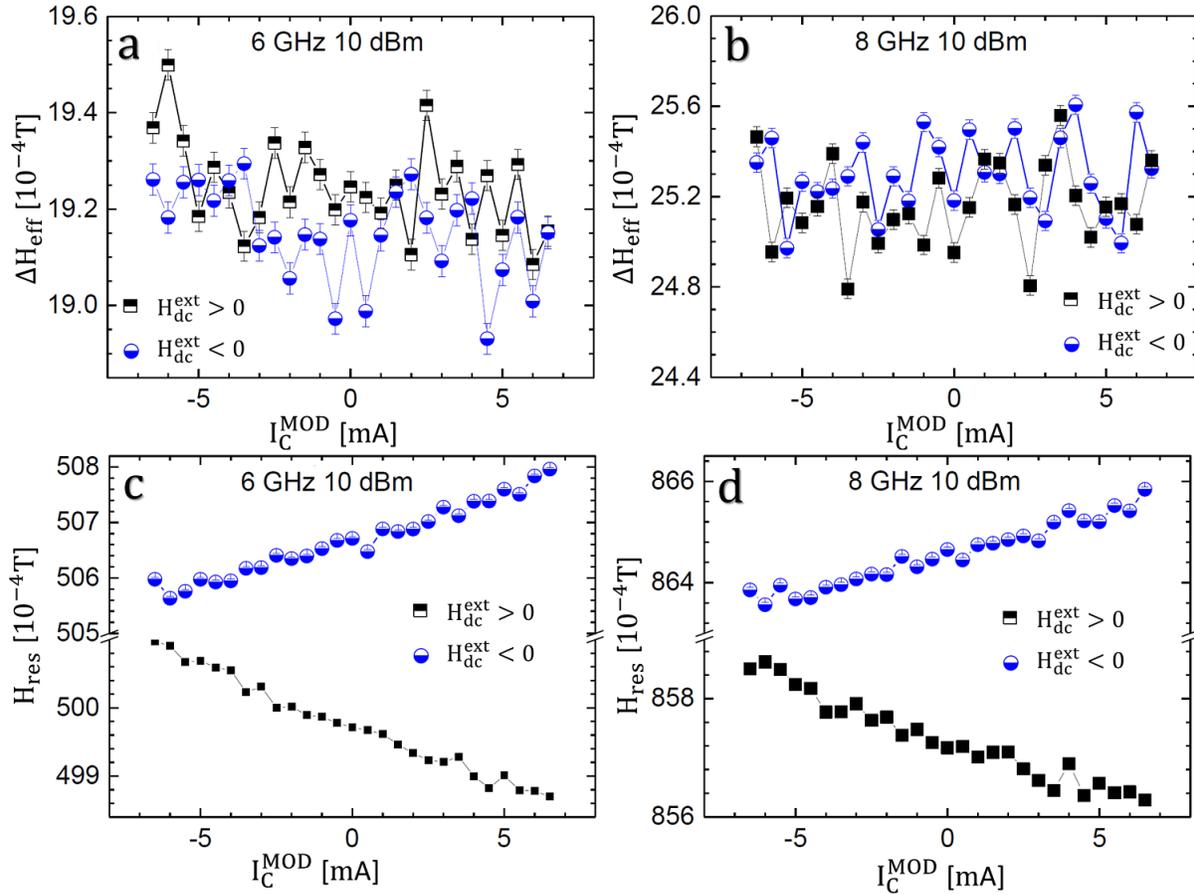


Figura 4.18: Método MOD-ST-FMR. **a** y **b** corresponden a gráficas para la estimación de amortiguamiento de Gilbert modulado, que varía respecto a  $I_C^{\text{MOD}}$  a frecuencias  $\omega_f$  constantes. De estas se concluye que  $\alpha_G^{\text{MOD}}$  permanece constante respecto a  $I_C^{\text{MOD}}$ , esto es corroborado por la dependencia lineal de  $H_{\text{res}}$  mostrada en las gráficas **c** y **d**.

y para múltiples frecuencias  $\omega_f$  de la corriente alterna. El cambio de la zona de inflexión entre curvas de distinta frecuencia es respecto al cambio de la magnitud del campo magnético al que se da la resonancia (como se denota en la ecuación 4.2).

El análisis de esos datos da las gráficas de la figura 4.16. Usando las ecuaciones 4.5 y una constante giromagnética  $\gamma = 2.1 \text{ GHz/T}$ , se obtiene  $M_{\text{eff}} = 0.613 \pm 0.001 \text{ T}$  a partir del ajuste por la ecuación 4.2. Definiendo el campo magnético efectivo  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_{\text{dc}}^{\text{ext}} + \mathbf{H}_{\text{rf}} + 4\pi\mathbf{M}_{\text{eff}}$ , su cambio respecto a la frecuencia queda relacionado con la constante de amortiguamiento de Gilbert [120]:

$$\alpha_G = \gamma\mu_0 \frac{\partial(\mu_0\Delta H_{\text{eff}})}{\partial\omega_f}. \quad (4.8)$$

Por lo que se obtiene  $\alpha_G = 0,0084 \pm 0,0001$ . Finalmente, con el uso de la ecuación 4.6, se puede estimar el ángulo Hall de espín de Au como  $\theta_{\text{SHE}} = 0,0065 \pm 0,0015$ , valor dentro del rango reportado experimentalmente [129, 130].

Las figuras 4.17 y 4.18 son del sistema Py(6)/Au(5) sin grafeno con el método MOD-ST-FMR. La figura 4.17 muestra los datos recopilados a frecuencias  $\omega_f$  constantes, tal que se va variando la corriente de carga directa  $I_C^{\text{MOD}}$  de -6.5 mA a 6.5 mA.

En este caso, los resultados dan algo distinto a lo esperado, como se nota en las figuras 4.18a y 4.18b, pues esas gráficas no tienen una derivada bien definida. Inclusive, tampoco es posible obtener la modulación del amortiguamiento, debido a que también es proporcional a la derivada ( $\Delta\alpha_G^{\text{MOD}} \propto \frac{\partial(\mu_0\Delta H_{\text{eff}})}{\partial I_C^{\text{MOD}}}$ ) [119, 120]. Pero, V. Tshitoyan *et al.* han

reportado la dependencia lineal de  $\Delta H_{\text{eff}}$  respecto a  $I_C^{\text{MOD}}$  [120]. Lo que indicaría una dependencia cuadrática respecto a  $H_{\text{res}}$ , contrario a lo obtenido (véase figura 4.18c y 4.18d). Es decir, estamos obteniendo que el amortiguamiento y por ende, el ISHE permanecen constantes aun incorporando la corriente  $I_C^{\text{MOD}}$  al sistema. Por lo tanto, se obtuvo que los efectos en nuestro arreglo no pueden ser modulados por una corriente directa.

Cabe notar que el arreglo reportado por V. Tshitoyan *et al.* incorporan un material magnético adicional sobre el material NM, al igual que otras investigaciones [120, 119]. Es decir, los arreglos son sustancialmente distintos, por lo que sería pertinente en un futuro realizar una revisión de la ecuación 4.7 y comparar los efectos considerados en nuestros arreglos, para deducir a que se debe la modulación reportada.

Como trabajo futuro, queda mejorar la transferencia del grafeno y repetir el experimento, pero eso queda fuera del presente trabajo. Sin embargo, nos enfocamos en determinar la viabilidad de trabajar con disulfuro de molibdeno en vez de grafeno, para poder comparar los efectos entre estos dos materiales.

## 4.4. El disulfuro de molibdeno

El disulfuro de molibdeno  $\text{MoS}_2$  es un dicalcogenuro de un metal de transición que en capas delgadas ofrece propiedades electrónicas y ópticas potenciales que lo vislumbran como una alternativa al grafeno, o bien, también lo hacen un buen candidato para el desarrollo de dispositivos espintrónicos [49, 100]. El  $\text{MoS}_2$  es un material semiconductor que exhibe una estructura estratificada o de capas, con unión entre dos capas adyacentes de átomos de azufre (véase figura 4.19a). Cada capa que tiene simetría hexagonal analoga a la del grafeno, pero a diferencia de este, el  $\text{MoS}_2$  se compone de dos átomos distintos: molibdeno (Mo) y azufre (S) [49]. Entre las capas se presentan fuerzas de Van der Waals, las cuales son bastante débiles, lo que implica que las capas se separan fácilmente [131].

Se realizó una investigación preliminar con  $\text{MoS}_2$  natural, usando los métodos de espectroscopia Raman y perfilometría, con el objetivo de ver su viabilidad para la síntesis de muestras 2D. Se depositó  $\text{MoS}_2$  en sustratos de Si usando un cinta *Scotch*, mediante el método de exfoliación mecánica. Se usó muestras naturales CAS1317-33-5-LOT1211005, distribuido por la compañía *SPI Supplies Division of Structure Probe, Inc.*

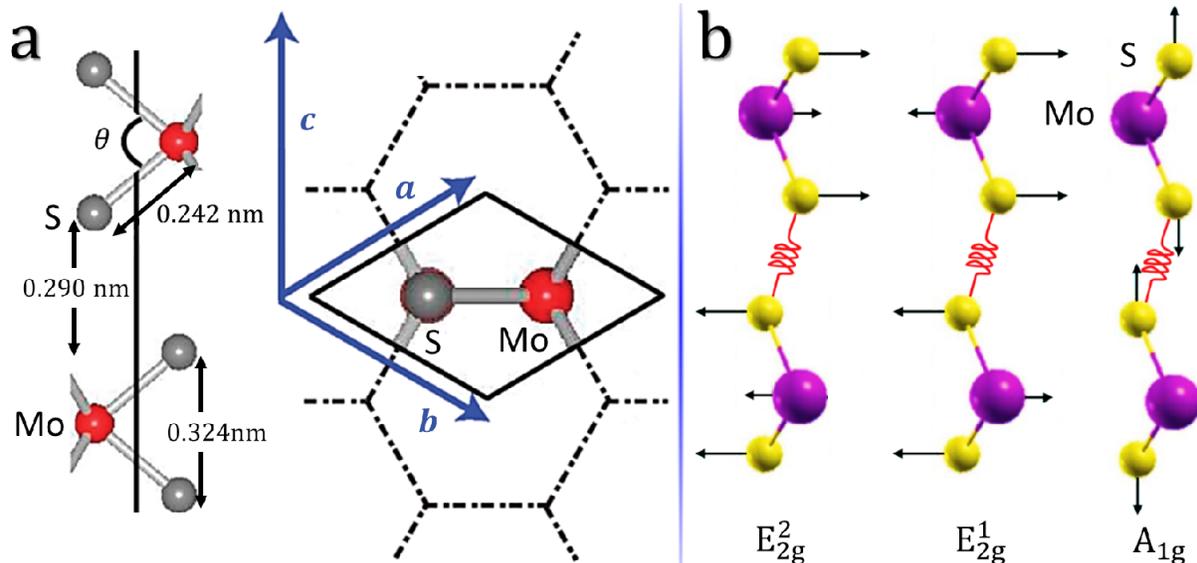


Figura 4.19: Esquema de la estructura molecular del  $\text{MoS}_2$ . **a**, Arreglo fuera del plano entre los átomos de Mo y S. Tal que desde una perspectiva superior se nota una geometría hexagonal ejemplificada en la imagen de en medio. **b**, Modos de vibración activos Raman. El modo  $E_{2g}^2$  corresponde a un número de onda de  $35.2 \text{ cm}^{-1}$ , el modo  $E_{2g}^1$  a  $391.7 \text{ cm}^{-1}$ , y el modo  $A_{1g}$  a  $410.3 \text{ cm}^{-1}$ . (Figuras modificadas de **a** C. Ataca *et al.* [131], y **b** A. Molina Sánchez *et al.* [132].)

#### 4.4.1. Espectroscopia Raman y perfilometría

La espectroscopia Raman del MoS<sub>2</sub> también fue realizado en las instalaciones del LUCE, ICAT, UNAM, con el equipo Nicolet Almega XR- Dispersivo. Este equipo opero con un objetivo de 100× a una longitud de onda de 532 nm, recopilando datos en 5 exposiciones de 15 segundos. El rango del espectro es de 100 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

El MoS<sub>2</sub> presenta 3 modos Raman principales. Las configuraciones del movimiento molecular de esos modos son mostradas en la figura 4.19b. El numero de onda del pico E<sub>2g</sub><sup>2</sup> es menor a 100 cm<sup>-1</sup> [132, 135], quedando fuera del rango que puede analizar el equipo.

El modo de Raman A<sub>1g</sub> está relacionado con modos de vibración fuera del plano. Se ha reportado una dependencia de este modo con respecto al número de capas, de tal manera que al incrementarse el número de capas, este modo aumenta ligeramente su número de onda [133, 132, 134, 136]. Esto se ha adjudicado esto a la variación de la fuerza restauradora entre las moléculas que vibran entre las capas [49].

También se ha reportado una dependencia del número de capas respecto al modo E<sub>2g</sub><sup>1</sup>. A medida que el número de capas aumenta, el modo E<sub>2g</sub><sup>1</sup> ha mostrado reducir su número de onda [133, 132, 134, 136]. Esto podría ser adjudicado a las interacciones van de Waals entre los átomos de S [49]. En cambio, el modo E<sub>2g</sub><sup>2</sup> ha mostrado aumentar el número de onda al aumentar el número de capas [135].

Entonces, existe una tendencia opuesta en el desplazamiento de los modos A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup>. Esto da un aumento de la diferencia del número de onda entre los picos, lo que puede utilizarse para determinar el número de capas del sistema MoS<sub>2</sub>. En la figura 4.21 se muestra la comparación experimental de los modos Raman reportada por B. Chakraborty *et al.* [134], mientras en la figura 4.20 se muestra la comparación teórica entre los modos Raman reportada por A. Molina Sánchez y L. Wirtz [132]. Cabe notar que la dependencia de los modos Raman parece considerable, sólo a partir de 4 o menos capas de MoS<sub>2</sub>.

En el estudio se compararon zonas distintas de MoS<sub>2</sub> depositado por el método de *Scotch* en sustratos de Si – SiO<sub>2</sub>. Se realizó espectroscopia Raman sobre algunas zonas con MoS<sub>2</sub>, así como perfilometría de contacto. La técnica de perfilometría fue realizada en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para Diagnóstico y Terapia (LaNSBioDyT), UNAM. El equipo usado fue un Alpha-Step D-600 KLA Tencor, que fue operado por un técnico certificado en presencia nuestra.

Al tener las muestras de Si – SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> se realizaron múltiples espectroscopias Raman sobre distintas zonas. La zona mostrada en la figura 4.22 fue de interés debido a que mostraba distintas zonas con colores distintos que podía depender de variaciones del número de capas. Los espectros Raman de esas zonas se encuentran en la figura 4.23a y

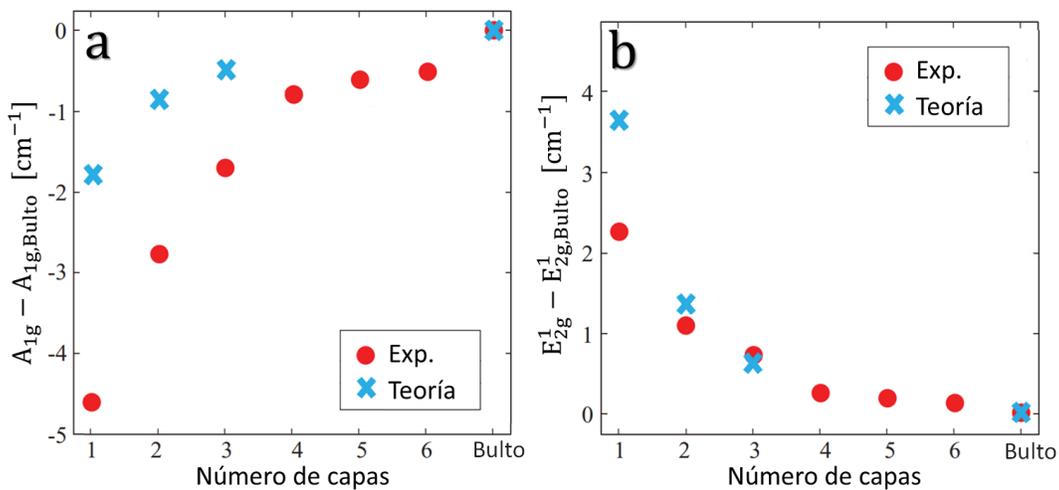


Figura 4.20: Variación teórica y experimental del número de onda de los modos Raman A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup> respecto al número de capas del MoS<sub>2</sub>. Los datos experimentales reportados por C. Lee *et al.* [133], son comparados por lo obtenidos teóricamente por DFT. (Figura modificada de A. Molina Sánchez y L. Wirtz [132].)

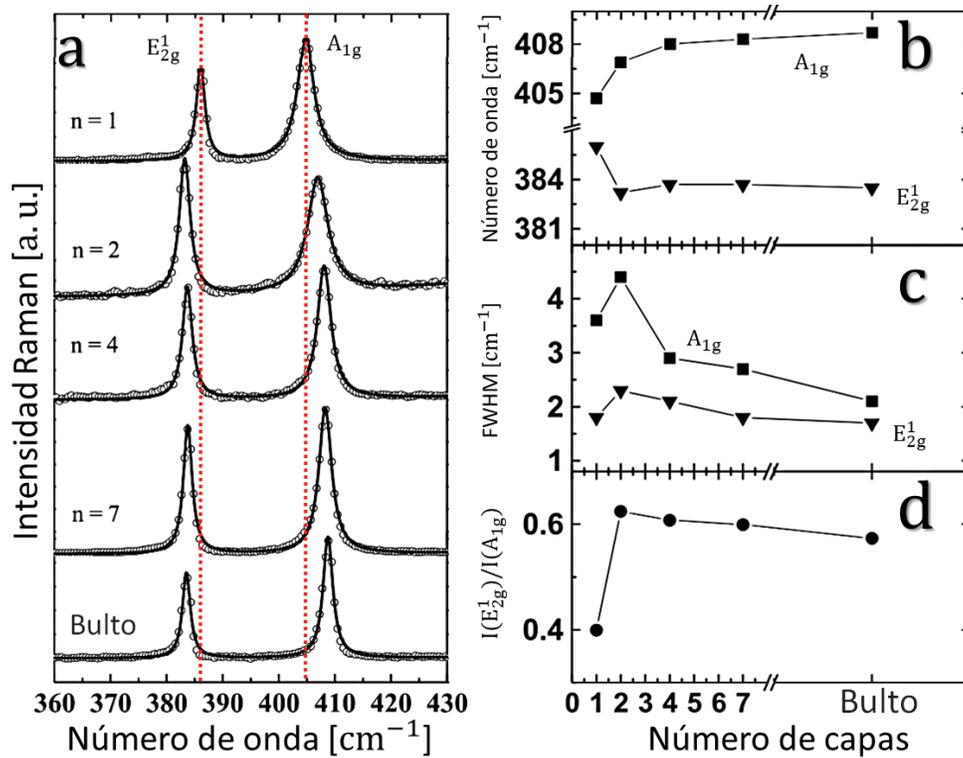


Figura 4.21: Variación experimental de los modos Raman A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup> respecto al número de capas del MoS<sub>2</sub>. **a**, Espectros Raman a diferentes números de capas que muestra el desplazamiento de los picos. Los datos reportados por Chakraborty *et al.* son a una longitud de onda incidente de 514.5 nm, tal que se determinó el número de capas por microscopio de fuerza atómica. **b**, Gráfica de la variación del número de onda del pico asociado a cada modo. **c**, Gráfica de la variación del ancho del pico a su intensidad media en función del número de capas. **d**, Gráfica del cociente entre las intensidades de los picos A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup>, tal que la única variación que parece ser considerable es la de una monocapa. (Figura modificada de B. Chakraborty *et al.* [134])

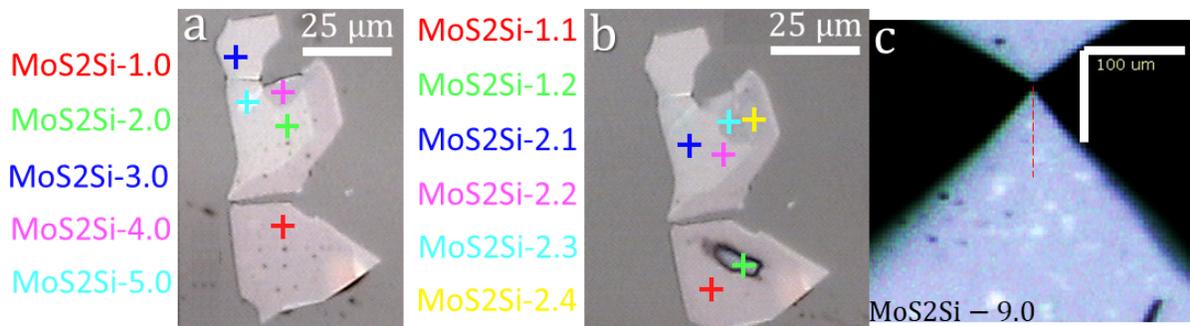


Figura 4.22: **a** y **b** muestran una zona de Si – SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> sobre la que se realizó la espectroscopia Raman. Ópticamente se pueden notar áreas con números de capas distintas que permitirían realizar el análisis. La nomenclatura usada es MoS<sub>2</sub>Si-1.1 indicando que es un espectro de GCu de grafeno sobre cobre, GSi de grafeno sobre Si-SiO<sub>2</sub>, este se tomó en una zona 1 que abarca su zona aledaña ópticamente similar, tal que el 1.1 indica que fue un espectro tomado en la zona similar aledaña a 1.0. **c**, Imagen del análisis por perfilometría de contacto de una zona lineal (MoS<sub>2</sub>Si-9.0) de 100 μm.

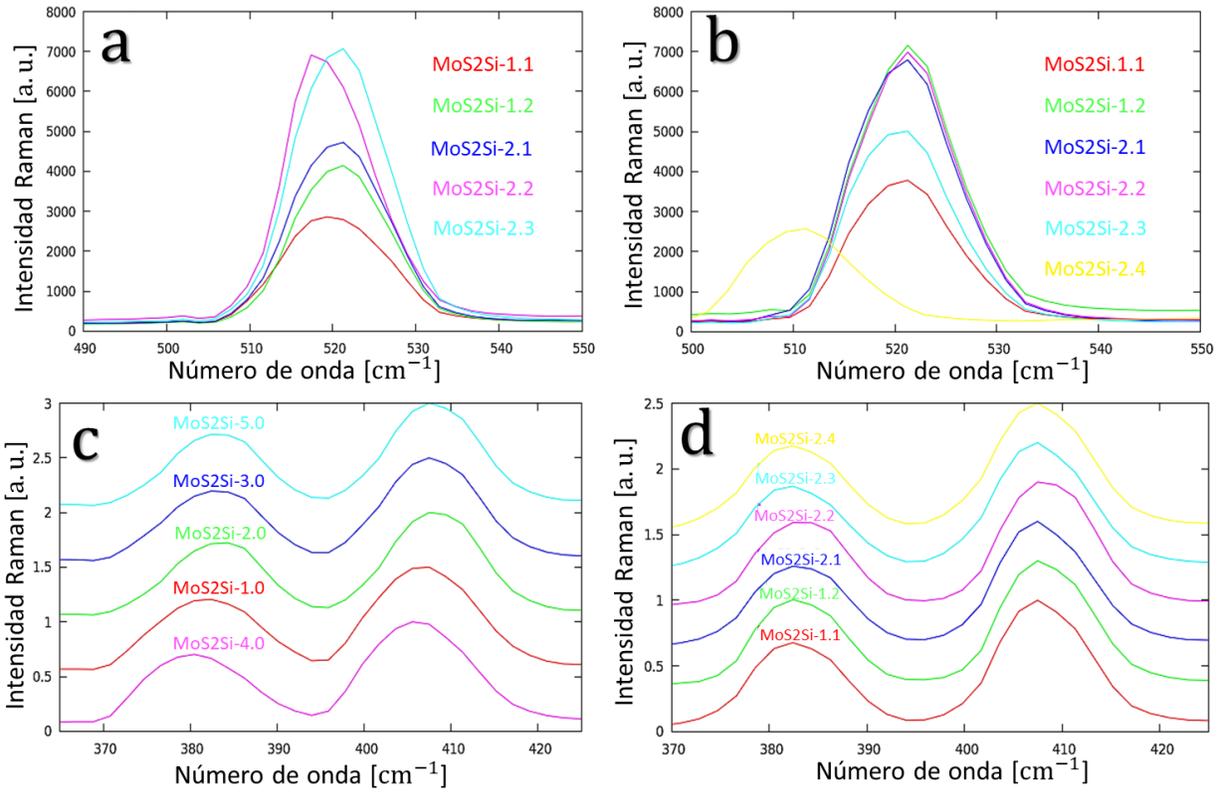


Figura 4.23: Espectrogramas Raman correspondientes a Si – SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>. **a** y **b** muestran los espectros del pico característico del Si – SiO<sub>2</sub> (521 cm<sup>-1</sup>). **c** y **d** muestran los espectros de los picos A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup> del MoS<sub>2</sub>. **a** y **c** fueron las primeras muestras depositadas por exfoliación mecánica sobre el Si – SiO<sub>2</sub>. Posterior a la primer toma de espectro, se realizó exfoliaciones adicionales por cinta *Scotch*, y se tomaron los espectros mostrados en **b** y **c**.

4.23c, y sus respectivos datos capturados son mostrados en la tabla 4.2.

Adicionalmente, se realizaron procesos de exfoliación mecánica con cinta *Scotch* a la muestra. Esto con el fin de seguir retirando capas de MoS<sub>2</sub>, tal que se tomaría el espectro Raman posterior a la re-exfoliación, permitiendo comparar el espectro antes y posterior a la re-exfoliación. Los espectros posteriores a la re-exfoliación se encuentran en la figura 4.23b y 4.23d. Sin embargo, este proceso comenzó a depositar el adhesivo de la cinta a la muestra.

Tabla 4.2: Datos de espectros Raman de MoS<sub>2</sub> sobre Si – SiO<sub>2</sub>

| Espectrograma | $I_{E_{2g}^1}/I_{A_{2g}}$ | $\tilde{\nu}_{A_{2g}} - \tilde{\nu}_{E_{2g}^1} [cm^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{A_{2g}} [cm^{-1}]$ | $FWHM_{A_{2g}} [cm^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{E_{2g}^1} [cm^{-1}]$ | $FWHM_{E_{2g}^1} [cm^{-1}]$ |
|---------------|---------------------------|---|----------------------------------|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| MoS2Si-1.0    | 0.706                     | 25.1 ± 4.4  | 407.5 ± 2.2                      | 15.0 ± 2.5                | 382.1 ± 2.2                        | 16.2 ± 2.5                  |
| MoS2Si-2.0    | 0.723                     | 23.2 ± 4.4  | 407.5 ± 2.2                      | 13.6 ± 2.5                | 384.3 ± 2.2                        | 14.0 ± 2.5                  |
| MoS2Si-3.0    | 0.696                     | 24.1 ± 4.5  | 407.5 ± 2.3                      | 14.4 ± 2.6                | 383.4 ± 2.2                        | 15.3 ± 2.5                  |
| MoS2Si-4.0    | 0.702                     | 24.5 ± 4.5  | 407.0 ± 2.3                      | 15.4 ± 2.6                | 380.5 ± 2.2                        | 15.5 ± 2.5                  |
| MoS2Si-5.0    | 0.715                     | 24.1 ± 4.4  | 407.5 ± 2.2                      | 13.6 ± 2.5                | 383.4 ± 2.2                        | 13.5 ± 2.5                  |
| MoS2Si-1.1    | 0.676                     | 25.1 ± 4.4  | 407.5 ± 2.2                      | 11.0 ± 2.5                | 382.4 ± 2.2                        | 12.0 ± 2.5                  |
| MoS2Si-1.2    | 0.704                     | 25.1 ± 4.6  | 407.5 ± 2.3                      | 11.6 ± 2.6                | 382.4 ± 2.3                        | 11.9 ± 2.5                  |
| MoS2Si-2.1    | 0.659                     | 24.7 ± 4.4  | 407.5 ± 2.2                      | 10.9 ± 2.5                | 382.8 ± 2.2                        | 12.6 ± 2.5                  |
| MoS2Si-2.2    | 0.690                     | 24.1 ± 4.4  | 407.5 ± 2.2                      | 12.3 ± 2.5                | 383.4 ± 2.2                        | 12.9 ± 2.5                  |
| MoS2Si-2.3    | 0.668                     | 25.1 ± 4.5  | 407.5 ± 2.3                      | 11.1 ± 2.6                | 382.4 ± 2.2                        | 12.6 ± 2.5                  |
| MoS2Si-2.4    | 0.675                     | 25.1 ± 4.5  | 407.5 ± 2.3                      | 12.3 ± 2.6                | 382.4 ± 2.2                        | 12.4 ± 2.5                  |

Los resultados obtenidos no muestran una clara dependencia que nos permita distinguir el número de capas respecto a lo reportado. De esto podemos concluir que no hemos podido obtener muestras de MoS<sub>2</sub> monocapa, pero además, existe una dificultad adicional en nuestro análisis por Raman. Un primer detalle es que las variaciones de los picos reportadas (véase figura 4.20) respecto al número de capas son del mismo orden de la resolución del equipo (2 cm<sup>-1</sup>). Lo que podría dificultar el análisis al punto de sólo permitirnos distinguir entre la monocapa y una multicapa. Otro detalle a recalcar es que los picos del Si – SiO<sub>2</sub> mostraron inclusive mayores variaciones (véase figuras 4.23a y 4.23b). Esto podría ser debido a detalles mecánicos en la calibración del equipo, pero también muestra que la variación de la posición de los picos es fuertemente susceptible a otras variables experimentales.

Con respecto al ancho de los picos a la intensidad media (FWHM), obtuvimos variaciones mayores a las reportadas por B. Chakraborty *et al.* [134]. Estos datos también pueden depender de la resolución del equipo, pero al comparar MoS<sub>2</sub>Si-1.0 y MoS<sub>2</sub>Si-1.1 (véase tabla 4.2), notamos una variación de FWHM mayor a la resolución. Pero la diferencia de FWHM no refleja variación alguna en el número de onda de los picos.

Realizando el análisis del espesor por perfilometría de contacto. Se muestra en la figura 4.20 algunos perfiles característicos. El experimento consiste en una punta mecánica que se desplaza con cierta fuerza haciendo contacto

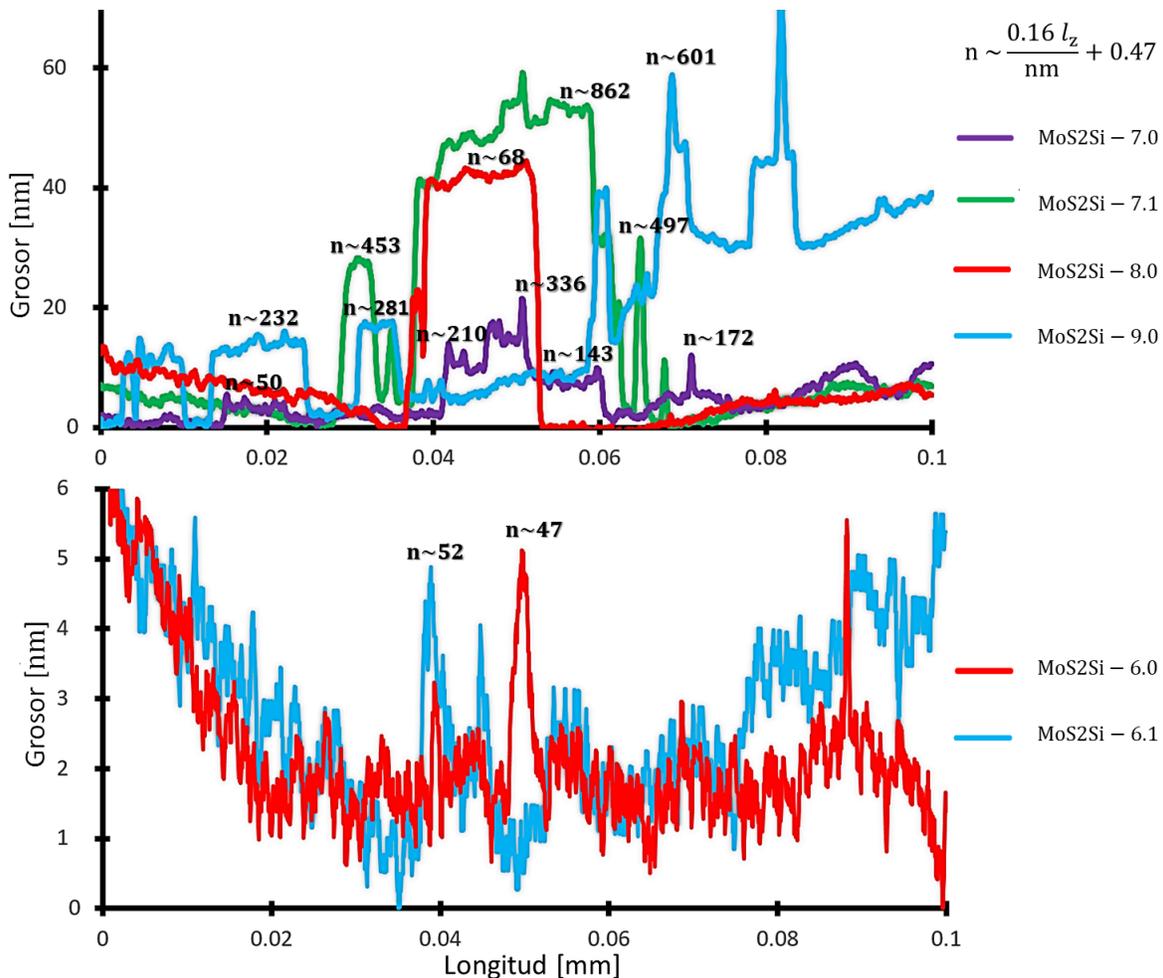


Figura 4.24: Perfil de longitud y grosor de depósitos de MoS<sub>2</sub> sobre Si – SiO<sub>2</sub>. Se estima el número de capas de los depósitos analizados por  $n \sim 0.16l_z/nm + 0.47$ . Las variaciones de los depósitos son de cientos de capas, tal que el menor número de capas medido es  $n \sim 47$ . La mínima resolución del equipo es de 0.5 nm de grosor y 40 nm de longitud.

con el material, tal que crea un perfil espacial de una longitud por la altura. Al pasar sobre depósitos de MoS<sub>2</sub> estaríamos obteniendo el espesor  $l_z$  del depósito. Relacionando el grosor de  $n$  capas de MoS<sub>2</sub> con sus distancias interatómicas, podemos estimar el número de capas por  $n \sim 0.16l_z/\text{nm} + 0.47$ .

El perfilometro D-600 KLA Tencor aplica fuerzas en un rango de 0.3 a 15 mg, con saltos de grosor detectables de 0.5 nm a 1  $\mu\text{m}$ . En múltiples ocasiones, la punta dañaba los depósitos de MoS<sub>2</sub>, como ocurrió con la muestra de los datos Raman mostrados. Esto complica el análisis por este método para estudios no centrados en la determinación de número de capas, siendo que puede ser destructivo. Adicionalmente, primero se tiene que realizar un perfil del sustrato aledaño a la zona que tiene que ser analizada, con el fin de calibrar las variaciones del sustrato. El Si – SiO<sub>2</sub> es un sustrato considerablemente uniforme, lo que también permitió este análisis por perfilometría de contacto.

Podemos notar que además de la gran cantidad de depósitos de MoS<sub>2</sub> dispersos, de los cuales el número de capas suele variar considerablemente. En la figura 4.20 se muestran en general grosores de un orden pequeño, pero también se encontraban zonas que superaban los 1000 nm. Las zonas con menor número de capas estimadas fueron de  $n \sim 47$ . Lo cual es consistente con que no se haya obtenido ninguna dependencia en el estudio Raman.

Es relevante mejorar el método de exfoliación para separar las capas del MoS<sub>2</sub>. Existen múltiples métodos por exfoliación mecánica líquida o con solventes que puede mejorar el proceso [137, 138]. Sin embargo, la dificultad para un posterior estudio de propiedades electrónicas seguiría siendo de considerable dificultad por las dimensiones de las muestras.

## 4.5. Conclusiones

El grafeno presenta una gran versatilidad, en particular en su espectro Raman, que permite caracterizarlo fácilmente por las intensidades de sus modos D, G y 2D. A diferencia del MoS<sub>2</sub>, que por lo reportado, sólo dependen de los números de onda asociados a sus modos A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup>, lo cual resulta en un análisis de mayor dificultad al depender de más parámetros experimentales como la resolución del equipo.

Se pudo verificar por caracterización Raman que se depositó grafeno sobre las muestras con litografía (Py(6)/Au(5)). Sin embargo, la litografía parece dañarse durante la transferencia, impidiendo el análisis experimental por el método ST-FMR de las muestras con el grafeno incorporado.

Aun así, se pudo corroborar por el método de ST-FMR el ISHE en una bicapa de Py(6)/Au(5), donde se obtuvo el ángulo Hall de espín de  $0.65 \pm 0.15$  %. El análisis de resultados experimental por ST-FMR y MOD-ST-FMR denota una considerable dificultad que varía de un arreglo respecto a otro. Algo de gran relevancia a considerar, no sólo al proponer experimentos posteriores, si no al revisar y comparar con otros estudios. Esto fue notorio debido a que en nuestro arreglo (Py(6)/Au(5)) no obtuvimos un cambio del ángulo Hall de espín modulable por el método MOD-ST-FMR. Lo que contrasta a lo reportado por V. Tshitoyan *et al.* [120] y A. Ganguly *et al.* [119] en arreglos tipo FM/NM/FM, donde sí pudieron modular el ISHE. Lo cual exhibe que se requiere un análisis más profundo respecto a los efectos involucrados en el método MOD-ST-FMR para distintos arreglos.

# Conclusiones

En el presente trabajo, al analizar deformaciones en grafeno, hemos notado modificaciones en la estructura electrónica de bandas, como el que el cono de Dirac se desplace en el espacio de momentos. Entonces, es plausible concebir que estos desplazamientos promueven el cambio de estado de los electrones en una deformación oscilante, tal que esto muestra otra perspectiva en el que se promueve las transiciones asociadas a las vibraciones como las que causan la dispersión Raman.

En el estudio experimental se empleó la técnica de transferencia de espín en resonancia ferromagnética (ST-FMR). Esta requería de una muestra compuesta de una capa de 6 nm de permalloy (Py) como material magnético, y sobre esta una capa de 5 nm de oro (Au) como material no magnético. La muestra de Py(6)/Au(5) se expuso a un campo magnético constante y una corriente de carga alterna para producir dinámicas de la magnetización que generen corrientes de espín. El método de ST-FMR permitió establecer la existencia de un efecto Hall de espín inverso (ISHE) en el Au, tal que se estimó un ángulo Hall de espín de  $0.65 \pm 0.15$  % del Au.

En nuestro arreglo, el ángulo Hall de espín no fue modulable por la incorporación de una corriente de carga directa al sistema. La ausencia de modulación discrepa con otras investigaciones reportadas en arreglos tricapa de un material no magnético en medio de dos materiales magnéticos. Por lo que es pertinente la realización de un análisis futuro de los efectos en los distintos arreglos, tal que podría aportar información relevante de las dinámicas adicionales que involucra el ingresar una corriente de carga directa al sistema.

Se notó que la intensificación del desdoblamiento, entre las sub-bandas asociadas al RSOC, apenas supera en 20% al desdoblamiento original en el caso de una deformación axial que expande la red a lo largo de cadenas tipo silla. Mientras, las deformaciones gaussianas fuera del plano mostraron incrementar en un orden de magnitud el desdoblamiento original. Sin embargo, ese desdoblamiento no es uniforme en toda la red, por lo que, al analizar la conductancia desde el formalismo de funciones de Green, no se nota que la conductancia dependa fuertemente del RSOC. Bajo este esquema, cabría esperar que la longitud de difusión de espín no se vería fuertemente afectada por el débil incremento del RSOC en sistemas deformados [2]. En base a esto, podemos concluir que el incremento del RSOC asociado a deformaciones, no consigue que el grafeno sea un material prometedor para controlar y generar corrientes de espín. Es decir, el grafeno sigue sin ser buen candidato como un componente espintrónico activo.

A pesar de esto, el grafeno sigue siendo un buen candidato como un componente espintrónico pasivo, debido a su gran longitud de difusión de espín, que permite transportar eficientemente una corriente polarizada por espín a distancias mayores que en otros materiales [1, 2]. Sin embargo, no se consiguió la incorporación exitosa de grafeno a las muestras de Py(6)/Au(5) para el análisis del ISHE, en el que posiblemente el grafeno tomara el rol de componente pasivo. Pero, existe la viabilidad del grafeno para crear un circuito lógico que disminuya el efecto de bombeo de espín al Au al hacer pasar una corriente de carga a través del grafeno, tal que, al apagar esa corriente de carga, el bombeo de espín se incrementaría y propagaría una corriente polarizada por el espín en el grafeno. Como trabajo futuro, queda mejorar la transferencia del grafeno de forma que se mejore la limpieza del contacto entre el grafeno y los metales, con el fin de que no se destruya la bicapa en el proceso. Así mismo, queda abierta la posibilidad de desarrollar heteroestructuras de grafeno con MoS<sub>2</sub> como componentes espintrónicos activos, debido a que recientemente se ha reportado de un incremento de los efectos de acoplamiento espín-orbita en esos sistemas [2].



# Bibliografía

- [1] Jiří Tuček, Piotr Błoński, Juri Ugolotti, Akshaya Kumar Swain, Toshiaki Enoki, and Radek Zbořil. Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 2018. DOI: 10.1039/C7CS00288B.
- [2] Jose H. Garcia, Marc Vila, Aron W. Cummings, and Stephan Roche. Spin transport in graphene/transition metal dichalcogenide heterostructures. *Chemical Society Reviews*, 47(9):3359–3379, 2018.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [4] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [5] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, and U. Hofmann. Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 316(3):119–127, 1962.
- [6] Bertrand Berche, Francisco Mireles, and E. Medina. Rashba spin-orbit interaction enhanced by graphene in-plane deformations. *Condensed Matter Physics*, 20(1), 2017.
- [7] Nouredine Zettili. *Quantum mechanics: concepts and applications*. John Wiley & Sons Inc, 2th edition, 2009.
- [8] Walther Gerlach and Otto Stern. Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. *Zeitschrift für Physik*, 9(1):349–352, 1922.
- [9] David Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 2th edition, 2004.
- [10] Yu. A. Bychkov and Emmanuel I. Rashba. Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP Letters*, 39(2):78–83, 1984.
- [11] Emmanuel I. Rashba. Spin–orbit coupling and spin transport. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 34(1):31–35, 2006.
- [12] L. Petersen and P. Hedegård. A simple tight-binding model of spin–orbit splitting of sp-derived surface states. *Surface Science*, 459(1):49–56, 2000.
- [13] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine. New perspectives for Rashba spin–orbit coupling. *Nature Materials*, 14(9):871, 2015.
- [14] Qing-feng Sun and X. C. Xie. Definition of the spin current: The angular spin current and its physical consequences. *Physical Review B*, 72(24):245–305, 2005.
- [15] Michel Dyakonov and V I. Perel. Possibility of orienting electron spins with current. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 13:467, 1971.
- [16] Yasuo Ando. Spintronics technology and device development. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(7):070101, 2015.

- [17] Matthias Benjamin Jungfleisch. *Spin pumping and inverse spin Hall effect in yttrium iron garnet/platinum heterostructures*. PhD thesis, University of Kaiserslautern, 2013.
- [18] Edouard Lesne. *Non-Equilibrium Spin Accumulation Phenomena at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  Quasi-Two-Dimensional Electron System*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- [19] Yuriy Aleksandrov. *Electrical detection study of inverse spin Hall effect induced by spin pumping*. Master's thesis, Universitat Duisburg-Essen, 2012.
- [20] T. An, V. I. Vasyuchka, K. Uchida, A. V. Chumak, K. Yamaguchi, K. Harii, J. Ohe, M. B. Jungfleisch, Y. Kajiwara, H. Adachi, B. Hillebrands, S. Maekawa, and E. Saitoh. Unidirectional spin-wave heat conveyer. *Nature Materials*, 12(6):549–553, 2013.
- [21] L. Landau and E. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. In *Perspectives in Theoretical Physics*, pages 51–65. Elsevier, 1992.
- [22] T.L. Gilbert. A lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field. *Phys. Rev.*, 100:1243, 1955.
- [23] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, Gerrit E. W. Bauer, and Bertrand I. Halperin. Nonlocal magnetization dynamics in ferromagnetic heterostructures. *Reviews of Modern Physics*, 77(4):1375–1421, 2005.
- [24] Amikam Aharoni. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Clarendon Press, 2th edition, 2001.
- [25] Jairo Sinova, Sergio O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth. Spin Hall effect. *arXiv*, 2014.
- [26] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, and Gerrit E. W. Bauer. Enhanced Gilbert damping in thin ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, 88(11), 2002.
- [27] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159(1):L1–L7, 1996.
- [28] L. Berger. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Physical Review B*, 54(13):9353–9358, 1996.
- [29] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Buhrman, and D. C. Ralph. Spin-polarized current switching of a Co thin film nanomagnet. *Applied Physics Letters*, 77(23):3809–3811.
- [30] Arne Brataas, Andrew D. Kent, and Hideo Ohno. Current-induced torques in magnetic materials. *Nature Materials*, 11(5):372–381, 2012.
- [31] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, and Gerrit E. W. Bauer. Spin pumping and magnetization dynamics in metallic multilayers. *Physical Review B*, 66(22):224403, 2002.
- [32] M. V. Costache, S. M. Watts, C. H. van der Wal, and B. J. van Wees. Electrical detection of spin pumping: dc voltage generated by ferromagnetic resonance at ferromagnet/nonmagnet contact. *Physical Review B*, 78(6), 2008.
- [33] E. H. Hall. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3):287–292, 1879.
- [34] Tsuneya Ando, Yukio Matsumoto, and Yasutada Uemura. Theory of Hall effect in a two-dimensional electron system. *Journal of the Physical Society of Japan*, 39(2):279–288, 1975.
- [35] K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New method for high accuracy determination of the fine structure constant based on quantized Hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45:494–497, 1980.
- [36] J. E. Hirsch. Spin Hall effect. *Physical Review Letters*, 83(9):1834–1837, 1999.

- [37] Kouta Kondou, Hiroaki Sukegawa, Shinya Kasai, Seiji Mitani, Yasuhiro Niimi, and YoshiChika Otani. Influence of inverse spin hall effect in spin-torque ferromagnetic resonance measurements. *Applied Physics Express*, 9(2):023002, 2016.
- [38] A Manchon and Abderrezak Belabbes. Spin-orbitronics at transition metal interfaces. *Solid State Physics*. DOI: 10.1016/bs.ssp.2017.07.001.
- [39] L. Berger. Side-jump mechanism for the Hall effect of ferromagnets. *Physical Review B*, 2(11):4559–4566, 1970.
- [40] Luqiao Liu, Takahiro Moriyama, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman. Spin-torque ferromagnetic resonance induced by the spin Hall effect. *Physical Review Letters*, 106(3):036601, 2011.
- [41] Kai Chen and Shufeng Zhang. Roles of nonlocal conductivity on spin Hall angle measurement. *Physical Review B*, 96(13):134401, 2017.
- [42] S. Singh, A. Ahmadi, C. T. Cherian, E. R. Mucciolo, E. del Barco, and B. Özyilmaz. Dynamical spin injection at a quasi-one-dimensional ferromagnet-graphene interface. *Applied Physics Letters*, 106(3):032411, 2015.
- [43] Ryo Ohshima, Atsushi Sakai, Yuichiro Ando, Teruya Shinjo, Kenji Kawahara, Hiroki Ago, and Masashi Shiraiishi. Observation of spin-charge conversion in chemical-vapor-deposition-grown single-layer graphene. *Applied Physics Letters*, 105(16):162410, 2014.
- [44] Anjan Soumyanarayanan, Nicolas Reyren, Albert Fert, and Christos Panagopoulos. Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces. *Nature*, 539:509, 2016.
- [45] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, 120(1):91–98, 1960.
- [46] Albert Fert, Vincent Cros, and João Sampaio. Skyrmions on the track. *Nature Nanotechnology*, 8(3):152–156, 2013.
- [47] Albert Fert, Nicolas Reyren, and Vincent Cros. Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications. *Nature Reviews Materials*, 2(7):17031, 2017.
- [48] Stephan Roche, Johan Åkerman, Bernd Beschoten, Jean-Christophe Charlier, Mairbek Chshiev, and Albert Fert. Graphene spintronics: The European Flagship perspective. *2D Materials*, IOP Publishing, 2(3), 2015.
- [49] Zhiming M. Wang. *MoS<sub>2</sub> - Materials, Physics, and Devices*. Springer, 2014.
- [50] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas. Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps. *Physical Review B*, 74(15), 2006.
- [51] Ludmiła Szulakowska. *Studies of electronic properties of atomically thin nanostructures with tight-binding model and DFT methods*. Master’s thesis, Wrocław University of Science and Technology, 2015.
- [52] Juan Carlos Cuevas and Elke Scheer. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. World Scientific Publishing Company, 1th edition, 2010.
- [53] Ralph H. Petrucci, F. Geoffrey Herring, Jeffrey D. Madura, and Carey Bissonnette. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Pearson Prentice Hall, 10th edition, 2010.
- [54] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498–1524, 1954.
- [55] Adrian P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Pr, 1th edition, 1993.
- [56] Nanotube superfiber materials: Changing engineering design. William Andrew, 1th edition, 2013.

- [57] Zhiping Xu, editor. *Graphene: Properties, Synthesis and Applications*. Nova Science Pub Inc, UK 1th edition, 2012.
- [58] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009.
- [59] Aaron Bostwick, Taisuke Ohta, Thomas Seyller, Karsten Horn, and Eli Rotenberg. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics*, 3(1):36–40, 2007.
- [60] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions, and magnetism from first-principles calculations. *Physical Review B*, 77(3), 2008.
- [61] E. Ridolfi, D. Le, T. S. Rahman, E. R. Mucciolo, and C. H. Lewenkopf. A tight-binding model for MoS<sub>2</sub> monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(36):365501, 2015.
- [62] Divya S. Vajpey. *Energy Dispersion Model using Tight Binding Theory*. Master’s thesis, Rochester Institute of Technology, 2016.
- [63] Rupali Kundu. Tight-binding parameters for graphene. *Modern Physics Letters B*, 25(3):163–173, 2011.
- [64] Ramón Carrillo Bastos. *Transporte electrónico dentro y fuera de equilibrio en nanocintas de grafeno*. PhD thesis, CICESE, 2014.
- [65] Maurice Oliva Leyva. *Hamiltoniano efectivo de Dirac para el grafeno deformado: propiedades electronicas y opticas*. PhD thesis, UNAM, 2016.
- [66] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923, 1996.
- [67] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54(24):17954–17961, 1996.
- [68] Katsunori Wakabayashi, Mitsutaka Fujita, Hiroshi Ajiki, and Manfred Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, 59(12):8271–8282, 1999.
- [69] Alessandro Cresti, Norbert Nemec, Blanca Biel, Gabriel Niebler, François Triozon, Gianarelio Cuniberti, and Stephan Roche. Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. *Physical Review B*, 1(5):361–394, 2008.
- [70] L. D. Landau, L. P. Pitaevskii, A. M. Kosevich, and E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Butterworth-Heinemann, 3th edition, 1986.
- [71] A. I. Lurie. *Theory of Elasticity*. Foundations of Engineering Mechanics. Springer-Verlag, 2005.
- [72] P. H. Mott and C. M. Roland. Limits to Poisson’s ratio in isotropic materials—general result for arbitrary deformation. *Physica Scripta*, 87(5):055404, 2013.
- [73] Vitor M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. A tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B*, 80(4), 2009.
- [74] David Nelson, Steven Weinberg, and T. Piran. *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*. World Scientific Pub Co Inc, 2th edition, 2004.
- [75] Ramón Carrillo Bastos, D. Faria, A. Latge, F. Mireles, and N. Sandler. Gaussian deformations in graphene ribbons: Flowers and confinement. *Phys. Rev. B*, 90(4), 2014.
- [76] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 25(6):2558–2561, 2007.

- [77] Cristina Gómez-Navarro, Marko Burghard, and Klaus Kern. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano Letters*, 8(7):2045–2049, 2008.
- [78] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [79] Emiliano Cadelano, Pier Luca Palla, Stefano Giordano, and Luciano Colombo. Nonlinear elasticity of monolayer graphene. *Physical Review Letters*, 102(23), 2009.
- [80] A. F. Morpurgo and F. Guinea. Intervalley scattering, long-range disorder, and effective time reversal symmetry breaking in graphene. *Physical Review Letters*, 97(19), 2006.
- [81] Fang Liu, Pingbing Ming, and Ju Li. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Physical Review B*, 76(6):064120, 2007.
- [82] Zhonghua Ni, Hao Bu, Min Zou, Hong Yi, Kedong Bi, and Yunfei Chen. Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics. *Physica B: Condensed Matter*, 405(5):1301–1306, 2010.
- [83] Antonio Politano and Gennaro Chiarello. Probing the Young’s modulus and Poisson’s ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study. *Nano Research*, 8(6):1847–1856, 2015.
- [84] E. J. Seldin and C. W. Nezbeda. Elastic constants and electron-microscope observations of neutron-irradiated compression-annealed pyrolytic and single-crystal graphite. *Journal of Applied Physics*, 41(8):3389–3400, 1970.
- [85] Gui Gui, Jin Li, and Jianxin Zhong. Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations. *Physical Review B*, 78(7):075435, 2008.
- [86] S. Arghavan and A. V. Singh. Free vibration of single layer graphene sheets: Lattice structure versus continuum plate theories. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, 2(3):031005–031005–6, 2012.
- [87] Vasili Perebeinos and J. Tersoff. Valence force model for phonons in graphene and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 79(24), 2009.
- [88] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and M. F. Crommie. Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 Tesla in graphene nanobubbles. *Science*, 329(5991):544–547, 2010.
- [89] Sergej Konschuh, Martin Gmitra, and Jaroslav Fabian. Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene. *Physical Review B*, 82(24):245412, 2010.
- [90] C. L. Kane and E. J. Mele. Z<sub>2</sub> topological order and the quantum spin Hall effect. *Physical Review Letters*, 95(14):146802, 2005.
- [91] Hongki Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, Leonard Kleinman, and A. H. MacDonald. Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets. *Physical Review B*, 74(16):165310, 2006.
- [92] Aron W. Cummings and Stephan Roche. Effects of dephasing on spin lifetime in ballistic spin-orbit materials. *Physical Review Letters*, 116(8):086602, 2016.
- [93] Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1th edition, 1997.
- [94] Massimiliano Di Ventra. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. Cambridge University Press, 1th edition, 2008.
- [95] Thomas Stegmann. *Quantum transport in nanostructures: From the effects of decoherence on localization to magnetotransport in two-dimensional electron systems*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2014.
- [96] Eleftherios N. Economou. *Green’s Functions in Quantum Physics*. Springer, 3th edition, 2006.

- [97] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Physical Review Letters*, 60(9):848–850, 1988.
- [98] Daniel S. Fisher and Patrick A. Lee. Relation between conductivity and transmission matrix. *Physical Review B*, 23(12):6851–6854, 1981.
- [99] Thomas Stegmann and Nikodem Szpak. Current flow paths in deformed graphene: from quantum transport to classical trajectories in curved space. *New Journal of Physics*, 18(5):053016, 2016.
- [100] Jin-Wu Jiang. Graphene versus MoS<sub>2</sub>: A short review. *Front. Phys.*, 10(3):287–302, 2015.
- [101] Sputtering by particle bombardment I: Physical sputtering of single-element solids. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, 1981.
- [102] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, and Rodney S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009.
- [103] Derek A. Long. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons Ltd, 1th edition, 2002.
- [104] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.
- [105] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5):51–87, 2009.
- [106] Ryan Beams, Luiz Gustavo Cançado, and Lukas Novotny. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(8):083002, 2015.
- [107] Axel Eckmann, Alexandre Felten, Artem Mishchenko, Liam Britnell, Ralph Krupke, Kostya S. Novoselov, and Cinzia Casiraghi. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12(8):3925–3930, 2012.
- [108] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18):187401, 2006.
- [109] Ying ying Wang, Zhen hua Ni, Ting Yu, Ze Xiang Shen, Hao min Wang, Yi hong Wu, Wei Chen, and Andrew Thye Shen Wee. Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29):10637–10640, 2008.
- [110] Junto Tsurumi, Yuika Saito, and Prabhat Verma. Evaluation of the interlayer interactions of few layers of graphene. *Chemical Physics Letters*, 557:114–117, 2013.
- [111] Eric W. Weisstein. Gaussian function. <http://mathworld.wolfram.com/GaussianFunction.html>. Online; accessed April 20, 2018.
- [112] Sara D. Costa, Ariete Righi, Cristiano Fantini, Yufeng Hao, Carl Magnuson, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, and Marcos A. Pimenta. Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates. *Solid State Communications*, 152(15):1317–1320, 2012.
- [113] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp. The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(22):223201, 2015.

- [114] Shuping Pang, Yenny Hernandez, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Graphene as transparent electrode material for organic electronics. *Advanced Materials*, 23(25):2779–2795, 2011.
- [115] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4(9):611–622, 2010.
- [116] Gunho Jo, Minhyeok Choe, Sangchul Lee, Woojin Park, Yung Ho Kahng, and Takhee Lee. The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. *Nanotechnology*, 23(11):112001, 2012.
- [117] Luqiao Liu, R. A. Buhrman, and D. C. Ralph. Review and analysis of measurements of the spin Hall effect in platinum. *arXiv*, 2011.
- [118] O. Mosendz, J. E. Pearson, F. Y. Fradin, G. E. W. Bauer, S. D. Bader, and A. Hoffmann. Quantifying spin Hall angles from spin pumping: Experiments and theory. *Physical Review Letters*, 104(4):046601, 2010.
- [119] A. Ganguly, K. Kondou, H. Sukegawa, S. Mitani, S. Kasai, Y. Niimi, Y. Otani, and A. Barman. Thickness dependence of spin torque ferromagnetic resonance in  $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{Pt}$  bilayer films. *Applied Physics Letters*, 104(7):072405, 2014.
- [120] V. Tshitoyan, C. Ciccarelli, A. P. Mihai, M. Ali, A. C. Irvine, T. A. Moore, T. Jungwirth, and A. J. Ferguson. Electrical manipulation of ferromagnetic NiFe by antiferromagnetic IrMn. *Physical Review B*, 92(21):214406, 2015.
- [121] Kai-Uwe Demasius, Timothy Phung, Weifeng Zhang, Brian P. Hughes, See-Hun Yang, Andrew Kellock, Wei Han, Aakash Pushp, and Stuart S. P. Parkin. Enhanced spin-orbit torques by oxygen incorporation in tungsten films. *Nature Communications*, 7:10644, 2016.
- [122] Charles Kittel. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Physical Review*, 73(2):155–161, 1948.
- [123] K. Ando, Y. Kajiwara, S. Takahashi, S. Maekawa, K. Takemoto, M. Takatsu, and E. Saitoh. Angular dependence of inverse spin Hall effect induced by spin pumping investigated in a  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Pt}$  thin film. *Physical Review B*, 78(1):014413, 2008.
- [124] A. Azevedo, L. H. Vilela Leão, R. L. Rodriguez-Suarez, A. B. Oliveira, and S. M. Rezende. dc effect in ferromagnetic resonance: Evidence of the spin-pumping effect? *Journal of Applied Physics*, 97(10):10C715, 2005.
- [125] A. Azevedo, O. Alves Santos, R. O. Cunha, R. Rodríguez-Suárez, and S. M. Rezende. Addition and subtraction of spin pumping voltages in magnetic hybrid structures. *Applied Physics Letters*, 104(15):152408, 2014.
- [126] A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, A. Fukushima, H. Kubota, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe, and S. Yuasa. Spin-torque diode effect in magnetic tunnel junctions. *Nature*, 438(7066):339–342, 2005.
- [127] Wei Han and R. K. Kawakami. Spin relaxation in single-layer and bilayer graphene. *Physical Review Letters*, 107(4):047207, 2011.
- [128] W. Yan, L.C. Phillips, M. Barbone, S.J. Hämäläinen, A. Lombardo, M. Ghidini, X. Moya, F. Maccherozzi, S. van Dijken, S.S. Dhesi, A.C. Ferrari, and N.D. Mathur. Long spin diffusion length in few-layer graphene flakes. *Physical Review Letters*, 117(14):147201, 2016.
- [129] H. Y. Hung, G. Y. Luo, Y. C. Chiu, P. Chang, W. C. Lee, J. G. Lin, S. F. Lee, M. Hong, and J. Kwo. Detection of inverse spin Hall effect in epitaxial ferromagnetic  $\text{Fe}_3\text{Si}$  films with normal metals Au and Pt. *Journal of Applied Physics*, 113(17):17C507, 2013.
- [130] M. Obstbaum, M. Härtinger, H. G. Bauer, T. Meier, F. Swientek, C. H. Back, and G. Woltersdorf. Inverse spin Hall effect in  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{normal-metal}$  bilayers. *Physical Review B*, 89(6):060407, 2014.
- [131] C. Ataca, M. Topsakal, E. Aktürk, and S. Ciraci. A comparative study of lattice dynamics of three- and two-dimensional  $\text{MoS}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(33):16354–16361, 2011.

- [132] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz. Phonons in single-layer and few-layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 84(15), 2011.
- [133] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 4(5):2695–2700, 2010.
- [134] Biswanath Chakraborty, H. S. S. Ramakrishna Matte, A. K. Sood, and C. N. R. Rao. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS<sub>2</sub>: Raman scattering of a few layer MoS<sub>2</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(1):92–96, 2013.
- [135] Hualing Zeng, Bairen Zhu, Kai Liu, Jiahe Fan, Xiaodong Cui, and Q. M. Zhang. Low-frequency Raman modes and electronic excitations in atomically thin MoS<sub>2</sub> films. *Physical Review B*, 86(24):241301, 2012.
- [136] Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, and Dominique Baillargeat. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7):1385–1390, 2012.
- [137] Graeme Cunningham, Mustafa Lotya, Clotilde S. Cucinotta, Stefano Sanvito, Shane D. Bergin, Robert Menzel, Milo S. P. Shaffer, and Jonathan N. Coleman. Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: Dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds. *ACS Nano*, 6(4):3468–3480, 2012.
- [138] Yagang Yao, Ziyin Lin, Zhuo Li, Xiaojuan Song, Kyoung-Sik Moon, and Ching-ping Wong. Large-scale production of two-dimensional nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27):13494–13499, 2012.