



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS

Centro de Investigación en Energía

DIAMAGNETISMO DE PUNTOS
CUÁNTICOS DE GRAFENO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

DOCTORA EN CIENCIAS FISICAS

P R E S E N T A

TANIA ESPINOSA ORTEGA

DIRECTOR DE TESIS: Dr. YURIY RUBO.
COMITÉ TUTOR: Dra. Julia Tagüeña Parga, Dr. Chumin Wang Chen

MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradezco de una manera muy especial al Dr. Yuriy Rubo, que dirigió mis estudios estos últimos años y que además de ser un gran tutor, también es muy buena onda y siempre me ayudó y apoyó en todos los sentidos. Agradezco a mi comité tutor al Dr. Chumin y a la Dra. Julia Tagüeña, cuya buena vibra siempre era inspiradora y motivante.

Agradezco especialmente Prof. Igor Luk'yanchuk de la Universidad de Amiens, Francia, quien durante todo el trabajo de la tesis fue mi segundo supervisor, aunque por razones administrativas fue imposible ponerlo en la lista oficial; gracias a su inteligencia y amabilidad, pudimos desarrollar parte de este proyecto de forma exitosa en Europa y África.

También agradezco al Dr. Miguel Robles, que me enseñó algunas técnicas Jedi para programar y a todos mis amigos del posgrado y mas allá que me hicieron disfrutar estos años en Cuernavaca: Tim, Laura, Miller, Bety y Memo.

Finalmente, agradezco al Posgrado en Ciencias Físicas, al Centro de Investigación en Energía, al CONACYT, a la UNAM, a los proyectos de investigación DGAPA-UNAM IN112310, al proyecto de la unión Europea FP7 IRSES "POLAPHEN" y muy especialmente a Yanalte, por el apoyo recibido para la realización de esta tesis.

*Les dedico este esfuerzo y la tesis a mis papas, mis
hermanas y a Tim; ya que sé que este es un tema que
les apasiona ☺*

Índice

1. Introducción	1
Referencias	9
2. Estructura electrónica del grafeno	10
2.1 Método de enlace fuerte	11
2.1.1 Funciones de Wannier y orbitales atómicos	12
2.2 Grafeno (infinito y perfecto)	16
2.2.1 Aproximación de masa efectiva	22
2.2.2 Ecuación de Dirac	24
2.2.3 Densidad de estados	26
Referencias	28
3. Puntos cuánticos de grafeno	29
3.1 Puntos cuánticos de grafeno	30
3.1.1 Modelo	32
3.1.2 Estados de frontera	34
3.1.2.1 Estados de frontera y su relación con el spin	36
3.2 Hexágonos	38
3.3 Círculos	42
3.4 Triángulos	44
3.5 Formas aleatorias	48
3.5.1 Billares de neutrinos y nanocristales de grafeno	51
3.5.2 Estadística de los ensambles de puntos cuánticos	52
Referencias	55

4. Grafeno en un campo magnético	56
4.1 Campo magnético en el método de enlace fuerte	57
4.1.1 Fase de Peierls	57
4.2 Grafeno en un campo magnético	61
4.2.1 Método de masa efectiva	61
4.2.2 Niveles de Landau en el grafeno	63
4.2.3 Diamagnetismo	68
4.2.3.1 Diamagnetismo en presencia de una brecha de energía	72
4.3 Diamagnetismo en puntos cuánticos de grafeno	73
4.3.1 Hexágonos	75
4.3.2 Círculos	76
4.3.3 Puntos cuánticos aleatorios	77
4.3.4 Triángulos	79
4.3.5 Susceptibilidad magnética como función del tamaño	81
Referencias	86
5. Conclusiones	87
Referencias	92

Resumen

Calculamos la susceptibilidad magnética orbital para puntos cuánticos de grafeno con diferentes formas y en el régimen donde la longitud magnética es mucho más grande que el tamaño del punto cuántico. Demostramos que el diamagnetismo está presente para todas las formas, pero su origen es cualitativamente distinto dependiendo de la geometría.

Para hexágonos, círculos y puntos cuánticos aleatorios, el diamagnetismo orbital se origina debido a los estados de frontera. En contraste, en los triángulos, el diamagnetismo se debe a los estados de área y está relacionado con la aparición de la brecha en el espectro de energía entre la banda de valencia y conducción. En todos los casos la susceptibilidad diamagnética presenta un pico alrededor de la energía de Fermi $\varepsilon_F = 0$, cuyo ancho es inversamente proporcional al número de átomos, lo cual es consistente con el comportamiento tipo delta, de la susceptibilidad magnética para el caso del grafeno infinito. Encontramos que la susceptibilidad en $\varepsilon_F = 0$, depende del número total de átomos como la raíz cuadrada para triángulos y como una potencia de $2/5$ para las otras geometrías.

Abstract

We calculate the orbital diamagnetic susceptibility in graphene quantum dots with different shapes and in the regime where the magnetic length is much bigger than the quantum dot size. It is demonstrated that diamagnetism is present for all shapes but the origin of the magnetic behavior is qualitatively different depending on the geometry.

For hexagons, circles and random quantum dots, the orbital diamagnetism originates from the edge states. In contrast, in triangles the diamagnetism is due the bulk states and is related to a band gap-like spectrum in energy. In all cases, the susceptibility presents a diamagnetic peak around the Fermi level $\varepsilon_F = 0$, whose width is inversely proportional to the number of atoms, in agreement with the delta susceptibility behavior expected in perfect infinite graphene. It is found that the susceptibility at $\varepsilon_F = 0$ depends of the total number of atoms as the square root for triangles, and as power of $2/5$ for hexagons and other shapes.

Introducción

Resumen

En la Introducción describimos la inspiración para realizar este trabajo y damos un panorama general del estado del arte, en lo que se refiere al grafeno, los puntos cuánticos de grafeno, sus propiedades magnéticas y la perspectiva que se tiene. Indicamos también cuales fueron los objetivos de esta tesis y los resultados obtenidos.

1.1 Introducción

Ya que esta tesis está inspirada en el carbono lo correcto es empezar con su biografía. El carbono nació en el interior de las estrellas gigantes ó enanas rojas [1], hace más de 5000 millones de años. Es un material sumamente importante para la vida en la tierra ya que es el pilar básico de la química orgánica. Por esta razón, el estudio del carbono y sus formas alotrópicas han estado siempre en la mira de la comunidad científica.

Durante mucho tiempo, se pensó que el carbono solo se podía encontrar en forma de diamante o de grafito; fue hasta los años 80's con el trabajo de Harold Kroto, *et al.* [2], que se descubrió que el carbono también podía formar fulerenos. Una década, después se descubrió otra forma alotrópica, los nanotubos de carbono, que fueron fabricados por primera vez¹ en Japón, por Lijima y colaboradores [3].

En este punto pocos pensaban que el carbono pudiera dar más sorpresas, hasta que en el 2004 una forma alotrópica bidimensional del carbono (grafeno), fue fabricada por primera vez [4]. Gracias a esto, Novoselov y Geim recibieron el premio Nobel de física en el 2010, lo cual incremento el interés de la comunidad científica en éste material; hoy en día prácticamente todas las Universidades del mundo tienen grupos trabajando en grafeno e incluso tiene su propio periódico "Graphene Times", que cualquier lector puede consultar de forma gratuita por internet.

El grafeno es una capa bidimensional de grafito y de hecho cada que alguien escribe con un lápiz, se forman múltiples capas de grafeno, sin embargo aislar una capa individual es sumamente difícil y hasta el 2004 nadie pensaba que podía existir en estado estable, por ello aunque desde los 40's y 50's Wallace, Mc Clure y Slonczewski [5, 6, 7] habían realizado estudios teóricos al respecto, fue hasta su fabricación en Manchester, que se le otorgo la debida relevancia.

¹ Al respecto hay cierta controversia ya que en 1952 L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich obtuvieron imágenes de Nanotubos, véase : *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*. CARBON 44, 1621-1625 (2006).

Desde su fabricación, existen pocos materiales que hayan acaparado tanta atención como el grafeno. Lo extraordinario de este material, no es solo que esté formado por una capa bidimensional de átomos de carbono, sino que la relación entre la energía y el vector de onda de los electrones en este material es lineal alrededor de los llamados puntos de Dirac (K y K') cuya energía, $\varepsilon = 0$. Este resultado es sumamente interesante ya que hasta hace poco, se pensaba que una relación de dispersión lineal, solo era posible para partículas sin masa que siguen la física de electrodinámica cuántica.

Dada la similitud entre los electrones en el grafeno y las partículas de Dirac (partículas sin masa), se han observado muchos comportamientos inusuales en el grafeno [8, 9] como, el efecto Hall cuántico entero [10], la paradoja de Klein [11] y la similitud que existe entre los billares de neutrinos y los puntos cuánticos de grafeno [12, 13], por mencionar algunos.

Los átomos de carbono tienen 4 electrones en su capa de valencia, en el grafeno los átomos utilizan 3 de estos electrones para hacer enlaces con sus átomos vecinos, estos átomos dan la simetría de panal de abeja y la dureza al grafeno, el electrón sobrante se mueve a través de la red formando una banda π , medio llena. Son justamente los electrones en la banda π los que dan la alta conductividad al grafeno.

Debido a las características mencionadas existe un "boom" en el estudio del grafeno, ya que se pretenden desarrollar nuevas tecnologías basadas en este material, que prometen un futuro en que los aparatos electrónicos sean más rápidos, más ligeros y más flexibles.

Recientemente también se ha estudiado la posibilidad de usar nanocristales de grafeno para construir dispositivos lógicos [14], utilizando la magnetización de los puntos cuánticos cuando éstos son sometidos a campos magnéticos externos.

Por ello, el estudio de las propiedades magnéticas de puntos cuánticos, actualmente es sumamente relevante, no solo por las posibles aplicaciones tecnológicas, sino también desde el punto de vista fundamental.

Diamagnetismo en puntos cuánticos de grafeno

Es ampliamente conocido que el grafito es altamente diamagnético [6], incluso a temperatura ambiente; esto quiere decir, que cuando el material se encuentra expuesto a campos magnéticos externos, desarrolla una magnetización opuesta al campo magnético. Una aplicación de este fenómeno es la llamada levitación magnética, con la cual es posible hacer levitar barras de grafito, ó ranas diamagnéticas, como el trabajo de Geim [15], que antes de ganar el nobel de física por el grafeno, gano el Ig nobel por hacer volar ranas.

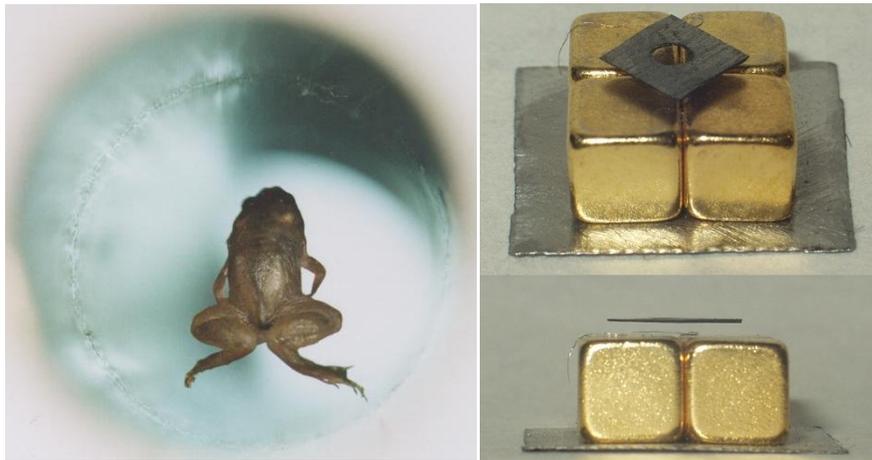


FIG.1.1 Ilustramos la levitación de objetos diamagnéticos en campos magnéticos externos. A la izquierda tenemos una rana diamagnética y a la derecha tenemos una barra de grafito, flotando a temperatura ambiente.

En los años 50's McClauri obtuvo analíticamente la susceptibilidad magnética del grafeno infinito y perfecto, calculando el cambio de la energía libre respecto al campo magnético ($\chi = -\frac{\partial^2 U}{\partial B^2}$); encontró que cuando la temperatura tiende a cero, la susceptibilidad es altamente singular alrededor de la energía de Fermi, $\chi \propto -\delta(\epsilon_F)$. Para el grafeno neutro y a temperatura cero, $\epsilon_F = 0$.

En años más recientes, el diamagnetismo del grafeno se ha estudiado en diversos escenarios, entre los trabajos que más destacan, están el de Wakabayashi que estudio el diamagnetismo en segmentos seminfinitos de grafeno [16] y el trabajo de Koshino y T. Ando [17] que obtuvieron la susceptibilidad magnética para el grafeno infinito en

presencia de una brecha entre la banda de valencia y conducción (Δ); en este caso, se encontró que la susceptibilidad presenta un pico en forma de escalón alrededor de la energía de Fermi y cuyo ancho es igual a la brecha de energía, i.e $\chi \propto -\theta(\varepsilon_F - \Delta)/\Delta$, donde $\theta(x)$ es la función escalón.

Pese a los trabajos mencionados, hasta ahora poco se sabe acerca del diamagnetismo de puntos cuánticos de grafeno y lo que ocurre en estos sistemas es sumamente interesante, ya que a diferencia del grafeno infinito, los puntos cuánticos, en particular, aquellos con terminación zig-zag, presentan estados de frontera localizados alrededor de la energía de Fermi [18].

Como su nombre lo indica, los estados de frontera en los puntos cuánticos son estados con energía cercana ó exactamente cero, cuya función de onda está fuertemente localizada en la frontera de los nanocristales. Gracias a la conjetura de una computadora en Croacia [19] el número η , de estados con energía exactamente cero EFO, puede ser determinado exactamente para puntos cuánticos con geometría triangular, hexagonal y puede ser estimado para otras geometrías.

El número de EFO es sumamente importante para determinar el espín total del nanocristal, ya que por la regla de Hund, determinan el número de orbitales que están únicamente ocupados por electrones, por lo tanto, el espín total del sistema está relacionado al número de dichos estados, ocupados por un solo electrón [20], es decir, $S \leq \eta/2$.

Otro hecho importante acerca de los EFO, es que estos estados no contribuyen al diamagnetismo orbital, ya que su energía es exactamente cero independientemente del campo magnético, por lo tanto, los únicos estados que contribuirán al diamagnetismo son los estados de frontera cuya energía no es cero (EF) y los estados de área, que son aquellos cuya función de onda está localizada arbitrariamente en el área del punto cuántico.

Este trabajo está inspirado en la siguiente pregunta:

1) ¿Cómo influyen los estados de frontera en el diamagnetismo orbital del Grafeno?

Dado que la susceptibilidad magnética en el grafeno infinito, es singular alrededor de $\varepsilon = 0$, y los puntos cuánticos se distinguen por la presencia de estados alrededor de dicha energía, es natural pensar, que los estados de frontera juegan un papel crucial en la susceptibilidad magnética.

Inspirados por lo anterior, en esta tesis desarrollamos un trabajo teórico para investigar el magnetismo orbital de los puntos cuánticos de grafeno. Usamos el método de enlace fuerte a primeros vecinos, que pese a su simplicidad, es sumamente exitoso en determinar la estructura de bandas. Introducimos la interacción del campo magnético a través de la fase de Peierls.

Estudiamos diversos puntos cuánticos de diferentes tamaños y geometrías; triangulares, hexagonales, circulares y con formas aleatorias, la razón para estudiar diferentes formas es que, como mencionamos, los EFO son sensibles a la geometría del sistema.

Los puntos cuánticos triangulares destacan porque todos los estados de frontera son EFO y el número de esos estados es $\eta \propto \sqrt{N_{atm}}$, donde N_{atm} es el número de átomos. Por lo tanto, el spin incrementa con el tamaño del punto cuántico y el paramagnetismo jugará un rol importante.

En los hexágonos $\eta = 0$, independientemente del tamaño, por lo cual el diamagnetismo será dominante. Para los puntos cuánticos circulares y aleatorios, encontramos numéricamente que η varía entre 1 y 2 para círculos y para puntos cuánticos aleatorios éste número varía entre 0 y 4.

De las geometrías mencionadas la más interesante para fines experimentales es la de formas aleatorias, ya que estos puntos cuánticos son los más fáciles de obtener y también incluyen segmentos irregulares a diferencia de las otras formas. Para

generalizar los resultados en este caso, construimos 3 ensambles de diferentes tamaños, cada uno compuesto de 50 puntos cuánticos. Para realizar la estadística de dichos nanocristales, es necesario tener un parámetro para comparar y en este caso, ese parámetro está dado por los neutrinos en billares caóticos ya que la relación de dispersión de los neutrinos, es similar a la relación de dispersión de los electrones en el grafeno, como veremos en el capítulo 3.

De acuerdo a la teoría de matrices aleatorias, los sistemas caóticos siguen la estadística del Ensamble Gaussiano Ortogonal (GOE) cuando existe simetría respecto al tiempo. Cuando ésta simetría se rompe (lo cual ocurre cuando el campo magnético está presente), la estadística cambia a la del Ensamble Gaussiano Unitario (GUE).

En los 80's Berry y Mondragon, demostraron que en billares caóticos, los neutrinos siguen la GUE, aún en ausencia de un campo magnético, ya que la forma de la función de onda, rompe la simetría respecto al tiempo [21]; posteriormente Huang [12] demostró que en billares caóticos de grafeno, la estadística de los electrones seguía la GOE en ausencia del campo magnético y la estadística GUE en presencia del campo. La discrepancia entre los neutrinos y electrones, se debe presumiblemente, a que a diferencia de los neutrinos, los electrones en el grafeno están doblemente degenerados en los puntos de Dirac (K y K').

Lo anterior, hace que nos planteemos la siguiente pregunta,

2) ¿Cuál es la estadística de los niveles de energía para los ensambles de puntos cuánticos aleatorios que construimos?

Para responder la primera pregunta calculamos numéricamente la susceptibilidad magnética como función de la energía de Fermi para una temperatura cero.

Encontramos que todos los puntos cuánticos presentan un pico de un ancho Δ , alrededor de $\varepsilon_F = 0$. Demostramos que la naturaleza de la susceptibilidad para los puntos cuánticos con forma triangular y las demás geometrías, tienen un origen cualitativamente distinto.

En hexágonos, círculos y puntos cuánticos con forma aleatoria, el pico diamagnético se localiza justamente donde se encuentran los EF. En cambio, en los triángulos la susceptibilidad se comporta de forma análoga al caso del grafeno infinito en presencia de una brecha $\chi \propto -\theta(\varepsilon_F - \Delta)/\Delta$. Estimamos la contribución paramagnética para los triángulos y encontramos que debe existir una transición del paramagnetismo al diamagnetismo que puede ser controlada a través de la temperatura ó del número de átomos en el punto cuántico.

También demostramos que nuestros resultados son consistentes con la susceptibilidad magnética en el límite de grafeno infinito, ya que el pico diamagnético que obtuvimos tiende a la delta de Dirac $\chi \propto -\delta(\varepsilon_F)$, cuando aumentamos el tamaño del punto cuántico.

Para responder la segunda pregunta, calculamos la función de distribución del espacio entre niveles de energía. Encontramos que con y sin presencia del campo magnético, los niveles de nuestros ensambles, siguen la estadística caótica del GOE, debido a que la longitud magnética es mucho mayor que el tamaño de nuestros punto cuánticos.

Finalmente, creemos que este trabajo arroja un poco de luz acerca de cuál es la naturaleza del diamagnetismo en el grafeno y puede ser relevante para las posibles aplicaciones tecnológicas que tienen en la mira, explotar las propiedades magnéticas de los puntos cuánticos. En particular, una aplicación inmediata es separar los puntos cuánticos de acuerdo a su geometría aplicando un campo magnético externo.

Esta tesis está organizada de la siguiente forma, en el capítulo 1, describimos el método de enlace fuerte y la estructura electrónica del grafeno. En el capítulo 2, describimos las características que distinguen a los puntos cuánticos de grafeno, describimos nuestro modelo y las geometrías estudiadas. En el capítulo 3, discutimos los fenómenos involucrados en la física del estado sólido y grafeno en presencia de un campo magnético y presentamos los cálculos obtenidos para la susceptibilidad de los puntos cuánticos de grafeno. En el último capítulo, presentamos las conclusiones.

Referencias

- [1] R. D. McClure, J. R. Astro. Soc. Can. **79**, 277 (1985).
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. C Smalley, Nature **318**, 162 (1985).
- [3] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- [5] P. R Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [6] J. W. McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).
- [7] J. C. Slonczewski, y P. R. Weiss, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).
- [8] V. P. Gusynin, y S. G. Sharapov, Phys. Rev. Lett. **95**, 146801 (2005).
- [9] N. M. Peres, R. F. Guinea, y A. H. Castro Neto, Phys. Rev. B **73**, 125411 (2006).
- [10] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov y A. K. Geim, Natl. Acad. Sci. USA. **102**, 10451 (2005).
- [11] A. Calogeracos, y N. Dombey, Contemp. Phys. **40**, 313 (1999).
- [12] L. Huang, Y. C. Lai y C. Grebogi. Phys. Rev. E **81**, 055203(R) (2010).
- [13] H. Suzuura y T. Ando, Phys Rev. Lett. **89**, 266603 (2002).
- [14] W. L. Wang, O. V. Yazyev. S. Meng y E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. **102**, 15201 (2009).
- [15] M. V. Berry y A. K. Geim, Eur. J. Phys. **18**, 307 (1997).
- [16] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, Phys. Rev. B **59**, 8271 (1999).
- [17] M. Koshino, T. Ando, Phys. Rev. B **81**, 195431 (2010).
- [18] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996)
- [19] S. Fajtlowicz, P.E. John y H. Sachs, Croat. Chem. Acta. **78**, 195 (2005).
- [20] J. F. Rossier, J. J. Palacios, Phys. Rev. Lett. **99**, 177204 (2007).
- [21] M.V. Berry, R.J. Mondragon, Proc. R. Soc. Lond. A, **412**, 53 (1987).

Estructura electrónica del grafeno

Resumen

Para describir la estructura electrónica del grafeno, describimos el método de enlace fuerte que es el método que usamos en este trabajo para realizar los cálculos presentados. En la última sección presentamos la estructura electrónica del grafeno y su densidad de estados, en esta parte damos una breve descripción de las partículas de Dirac, ya que es indispensable tener presente el hamiltoniano que caracteriza a dichas partículas, para apreciar lo que hace tan especial y famoso al grafeno.

2.1 Método de enlace fuerte

Hace más de dos décadas que Harrison [1] desarrolló el método de enlace fuerte, desde entonces, se ha vuelto sumamente popular para estudiar la estructura electrónica de los sólidos. Desde su aparición, se ha aplicado para estudiar la estructura de bandas de electrones en superficies, en el interior de los cristales, en metales en transición, en nanoestructuras, etc.

Su popularidad se debe a que usando la periodicidad de la red y las funciones de onda orbitales, es posible obtener la estructura de bandas de una forma relativamente sencilla, aún en presencia de potenciales externos, tales como potenciales eléctricos ó magnéticos [2].

En este trabajo aplicamos el método de enlace fuerte para obtener la estructura de bandas de los electrones confinados a un nanocristal de grafeno en presencia de un campo magnético externo. En un átomo aislado los electrones se mueven en orbitales 1s, 2p, etc. Es claro que en un cristal los átomos no están aislados, sino que se localizan en un arreglo periódico, distanciados entre sí por una distancia fija (despreciando las oscilaciones de los átomos); sin embargo, el método de enlace fuerte parte de que los electrones están confinados a los orbitales atómicos y hace las correcciones debidas a esta idealización, introduciendo la superposición de los orbitales, entre átomos vecinos.

Para desarrollar el hamiltoniano, éste método asume que en la vecindad de cada punto de la red, el hamiltoniano total del sistema se puede aproximar al hamiltoniano local de cada átomo ubicado en la red. Es decir,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + U(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

Donde

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

con $V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ el potencial atómico localizado en \mathbf{R} . El potencial $V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es diferente de cero solo en la vecindad del sitio \mathbf{R} , por lo tanto si estamos calculando el hamiltoniano alrededor de una \mathbf{R} , podemos expresar $U(\mathbf{r}) \approx V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

Aproximamos la función de onda total de los electrones como una combinación lineal de funciones de onda que cumplen la propiedad de estar fuertemente localizadas en \mathbf{R} . Entonces, la función de onda de los electrones tiene la forma,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Donde \mathbf{k} es el vector de la red recíproca.

2.1.1 Funciones de Wannier y orbitales atómicos

Las funciones de onda $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ son conocidas como las funciones de Wannier [3], estas funciones son altamente localizadas en \mathbf{R} , cuando nos movemos lejos de este punto, estas funciones decaen rápidamente.

La función $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es una onda de Bloch, ya que satisface,

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \varphi(\mathbf{r} - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'')} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Las funciones de Wannier, que satisfacen el Hamiltoniano en la vecindad de un átomo deben parecerse mucho a los orbitales atómicos, entonces proponemos

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_n C_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Donde ϕ_n son los n orbitales en una celda primitiva y C_n es un coeficiente a determinar.

Usando la Eq.(2.5), podemos expresar la función de onda Eq.(2.3), de la forma,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R},n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} C_n \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

La ecuación de Schrodinger para la función de onda anterior es,

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \hat{H} \sum_{\mathbf{R},n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} C_n \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ &= E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{R},n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} C_n \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde el Hamiltoniano es el mismo que en la Eq.(2.1).

Para resolver la ecuación anterior, podemos usar la ortonormalidad de los orbitales,

$$\int \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{mn}. \quad (2.8)$$

Multiplicamos la Eq.(2.7) por $\phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$ e integramos, entonces,

$$E_{\mathbf{k}} C_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} = \sum_{\mathbf{R},n} C_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \hat{H} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Por lo tanto,

$$E_{\mathbf{k}} C_m = \sum_{\mathbf{R},n} C_n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \hat{H} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Ya que el potencial tiene la forma Eq.(2.2), podemos suponer que la integral en la ecuación anterior, solo es diferente de cero para dos casos, cuando $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ y $m = n$, ó cuando \mathbf{R}' y \mathbf{R} están próximos.

En el primer caso $H_{R,R} = \int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \hat{H} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$,

$$\begin{aligned} H_{R,R} &\approx \int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= \alpha \int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = E_o. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Donde no es una igualdad estricta ya que estamos aproximando $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \approx V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, en la vecindad de \mathbf{R} (Eq.(2.2)); E_o es conocida como energía "on-site" y está relacionada con el potencial de ionización de un átomo individual.

En el segundo caso, los vectores \mathbf{R}' y \mathbf{R} , son cercanos y por lo tanto un electrón sentirá el potencial de ambos átomos, sin embargo, existe una ambigüedad en definir que es cercano.

Consideramos como criterio que los átomos en \mathbf{R}' y \mathbf{R} están cerca, sí en el modelo solo se consideran los vecinos más próximos, está aproximación se conoce como método de enlace fuerte a primeros vecinos. Esta aproximación se puede mejorar introduciendo también segundos y terceros vecinos, etc.

Entonces, simplemente diremos que cuando los átomos en \mathbf{R}' y \mathbf{R} son vecinos, el elemento $\{R, R'\}$ de la matriz Hamiltoniana en la base $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ se puede escribir como,

$$H_{R,R'} \approx \int \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}') + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} H_{R,R'} &\approx \frac{1}{2} \int \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}') + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') [V(\mathbf{r} - \mathbf{R}') + V(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

El primer término en la ecuación anterior es igual a cero,

$$E_o^2 \int \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.14)$$

Por lo tanto,

$$H_{R,R'} \approx \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') [V(\mathbf{r} - \mathbf{R}') + V(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = t \quad (2.15)$$

t es conocido como "hopping integral" ya que es el término que se origina cuando los orbitales ubicados en \mathbf{R} y \mathbf{R}' se superponen, por ello este coeficiente está relacionado con la probabilidad de que el electrón en un estado en \mathbf{R} se mueva a otro estado en el átomo en \mathbf{R} o viceversa.

Mientras el término de superposición t , sea diferente de cero, los electrones se pueden mover a través de la red, pasando de un átomo a otro. Éste fenómeno es resultado de la naturaleza cuántica de los electrones ya que por muy pequeño que sea el término de superposición, existe una probabilidad de que el electrón tenga un efecto de túnel y se mueva entre átomos.

Es importante señalar, que el modelo de enlace fuerte tal como lo describimos no considera la repulsión coulombiana entre electrones. Esto explica porque el modelo de enlace fuerte falla en explicar la transición abrupta de conductor a aislante al disminuir la temperatura de un sólido (la transición de Mott). En este modelo esperaríamos que la transición metal-aislante fuera gradual ya que la superposición entre orbitales decrece gradualmente mientras la distancia interatómica aumenta. Sin embargo en la realidad, la repulsión coulombiana también juega un rol importante.

En 1963 [5] Hubbard introdujo la interacción entre electrones para los orbitales; este efecto puede ser incluido en el método de enlace fuerte y permite considerar efectos relacionados con el spin o el acoplamiento spin-orbita ya que en estos casos, el estado base del sistema dependerá de la repulsión entre electrones.

2.2 Grafeno (infinito y perfecto)

El grafeno es el hermano bidimensional de grafito, debido a su abundancia, el grafito había sido estudiado extensivamente desde los años 50's. Diversos trabajos, habían abordado desde un punto de vista puramente teórico, las propiedades físicas del grafito en 2 dimensiones.

Sin embargo fue hasta el 2004 con el trabajo de Geim, Novoselov, *et. al* [6] que se logró producir grafeno por primera vez. A partir de ese momento todas aquellas predicciones que se pensaban eran puramente teóricas tomaron relevancia y el grafeno volvió a tomar un lugar importante en la física del estado sólido.

El grafeno es una capa bidimensional de átomos de carbono que forman hexágonos. El carbono tiene 4 electrones en su capa de valencia sp^2 . Usa 3 de esos electrones para hacer enlaces con los átomos vecinos y el electrón que sobra se mueve libremente a través de cristal.

Lo anterior puede ser dicho de manera más elegante y precisa de la siguiente forma. En el grafeno la hibridación entre los orbitales sp^2 , forma 3 híbridos tipo σ y uno tipo π [7]. Los híbridos σ tienen una forma triangular en el mismo plano que la red, distanciados entre sí por 120° , estos híbridos hacen enlaces covalentes con los átomos vecinos. Ésta banda es la responsable de la robustez de la estructura del carbono, la banda- σ está llena y por ello los electrones en dicha banda no participan en las propiedades de transporte de cristal.

El orbital π es perpendicular a la banda σ , éste orbital forma una banda que esta medio llena, ya que cada átomo tiene un electrón en el orbital π y caben 2 electrones en cada nivel (degeneración del spin). Son dichos electrones los que se mueven libremente en la red, por lo cual, son los responsables de las propiedades de transporte y en este caso, la magnetización del grafeno.

2. Estructura electrónica del grafeno

La estructura cristalina del grafeno se compone de dos subredes triangulares definidas por los vectores de red \mathbf{a} y \mathbf{b} :

$$\mathbf{a} = \frac{a}{2\sqrt{3}}(\sqrt{3}, 3), \quad (2.16)$$

$$\mathbf{b} = \frac{a}{2\sqrt{3}}(-\sqrt{3}, 3), \quad (2.17)$$

donde $a = d\sqrt{3}$, con d la distancia entre átomos vecinos. En cada celda primitiva existen dos tipos de átomos que se distinguen por sus posiciones de vecinos, los átomos de tipo A, que tienen dos vecinos en la parte superior (puntos azules, de acuerdo FIG.2.1) y uno en la parte inferior y los átomos de tipo B que tienen los vecinos invertidos (puntos morados).

Los vectores de la red recíproca, tienen la forma, $\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\sqrt{3}, 1)$, $\mathbf{b}^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}(0, 1)$.

Usando los vectores primitivos, podemos construir la zona de Brillouin, que en este caso tiene forma hexagonal.

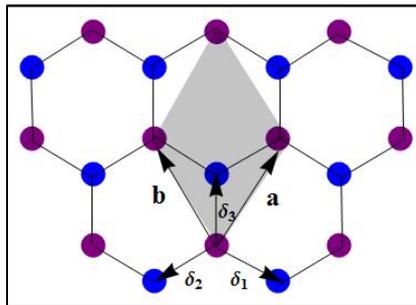


FIG.2.1 Mostramos la red del Grafeno, los vectores primitivos \mathbf{a} y \mathbf{b} , y los vectores δ_i que conectan al átomo A (morado) con los átomos B vecinos (azul).

Los vértices de zona de Brillouin son conocidos como puntos de Dirac, por razones que serán claras más adelante. De igual forma que en la red real, dos de dichos puntos \mathbf{K}' y \mathbf{K} se distinguen por su simetría (ver FIG.2.2), los valores de los vectores son

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3a} (1,0), \quad (2.18)$$

$$\mathbf{K}' = \frac{4\pi}{3a} (-1,0). \quad (2.19)$$

Para calcular la estructura de bandas etiquetamos cada celda primitiva con el vector de red $\mathbf{R} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b}$ (donde l y m son enteros), como existen dos átomos por celda primitiva, necesitamos introducir un vector \mathbf{T}_n que distingue los átomos A y B . Si tomamos el origen de la celda primitiva como la posición de un átomo A , entonces el vector \mathbf{T}_n , tendrá la forma: $\mathbf{T}_A = 0$ y $\mathbf{T}_B = \frac{a}{\sqrt{3}}(0,1)$.

Usamos el modelo de enlace fuerte para expresar la función de onda Eq.(2.6), en la notación de Dirac,

$$|\psi_k\rangle = \sum_{\mathbf{R},n} C_n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{T}_n)} |\mathbf{R},n\rangle \quad (2.20)$$

donde usamos $\langle \mathbf{R},n|\mathbf{r}\rangle = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, con $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ la función de onda del electrón en el orbital π del átomo $\mathbf{R} + \mathbf{T}_n$.

Resolvemos la ecuación de Schrodinger, usando nuestra expresión para la función de onda dada en la Eq. (2.20),

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi_k\rangle &= \hat{H} \sum_{\mathbf{R}} C_A e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{T}_A)} |\mathbf{R},A\rangle + \hat{H} \sum_{\mathbf{R}} C_B e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{T}_B)} |\mathbf{R},B\rangle \\ &= E_k \left(\sum_{\mathbf{R}} C_A e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{T}_A)} |\mathbf{R},A\rangle + \sum_{\mathbf{R}} C_B e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{T}_B)} |\mathbf{R},B\rangle \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Nótese que la ecuación anterior depende de los índices A y B , esto se debe a que en el grafeno, tenemos dos átomos por celda primitiva y debemos diferenciarlos. Por lo tanto, tenemos dos ecuaciones a resolver.

Multiplicamos la Eq.(2.21) por el bra $\langle \mathbf{R}',A|$,

$$\sum_R C_A e^{ik \cdot (R+T_A)} \langle R', A | \hat{H} | R, A \rangle + \sum_R C_B e^{ik \cdot (R+T_B)} \langle R', A | \hat{H} | R, B \rangle = E_k C_A e^{ik \cdot (R'+T_A)} \quad (2.22)$$

Los únicos términos diferentes de cero son aquellos donde $n = n'$ y $R = R'$, ó donde el átomo en $R + T_A$ es vecino del átomo en $R + T_B$.

Es decir,

$$\langle R', A | \hat{H} | R', A \rangle = E_o, \quad (2.23)$$

$$\langle R', A | \hat{H} | R, B \rangle = t. \quad (2.24)$$

Por lo tanto,

$$E_k C_A e^{ik \cdot (R'+T_A)} = E_o C_A e^{ik \cdot (R'+T_A)} + t \sum_R C_B e^{ik \cdot (R+T_B)} \quad (2.25)$$

Dividiendo la ecuación anterior entre $e^{ik \cdot (R'+T_A)}$, encontramos,

$$(E_k - E_o) C_A = t \sum_R C_B e^{ik \cdot (R+T_B - (R'+T_A))} \quad (2.26)$$

Como podemos ver la constante E_o , solo mueve el origen, por lo cual la podemos tomar como $E_o = 0$.

Los vectores que aparecen en la exponencial $\delta = (R + T_B) - (R' + T_A)$, son los que conectan al átomo A con sus átomos vecinos, los cuales son (ver FIG.2.1):

$$\delta_1 = \frac{a}{2\sqrt{3}} (\sqrt{3}, -1), \quad (2.27)$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2\sqrt{3}} (-\sqrt{3}, -1), \quad (2.28)$$

$$\delta_3 = \frac{a}{\sqrt{3}} (0, 1). \quad (2.29)$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la Eq.(2.26) tenemos,

$$E_k C_A = t C_B [e^{ik \cdot \delta_1} + e^{ik \cdot \delta_2} + e^{ik \cdot \delta_3}] \quad (2.30)$$

Para encontrar la otra ecuación que define al sistema, podemos repetir el procedimiento, multiplicando la Eq.(2.21), por el bra $\langle \mathbf{R}', B |$:

$$E_k C_B = t C_A [e^{-ik.\delta_1} + e^{-ik.\delta_2} + e^{-ik.\delta_3}]. \quad (2.31)$$

El sistema de ecuaciones Eq.(2.30) y Eq.(2.31) se puede representar de forma matricial como,

$$E_k \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & h(\mathbf{k}) \\ h^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

donde $h(\mathbf{k}) = e^{-ik.\delta_1} + e^{-ik.\delta_2} + e^{-ik.\delta_3}$. Para encontrar las soluciones a la energía tomamos el determinante del sistema,

$$E_k = \pm |h(\mathbf{k})|. \quad (2.33)$$

Desarrollando $h(k)^2$ y sacando su raíz, se llega fácilmente a la siguiente expresión para las energías,

$$E_k = \pm t \sqrt{1 + 4\cos^2 \left[\frac{\sqrt{3}}{2} ak_x \right] + 4\cos \left[\frac{\sqrt{3}}{2} ak_x \right] \cos \left[\frac{3}{2} ak_y \right]}. \quad (2.34)$$

El signo + corresponde a la banda de conducción y el signo - corresponde a la banda de valencia. Si valuamos la expresión anterior en los puntos \mathbf{K}' y \mathbf{K} (Eq.(2.18) y Eq.(2.19)), encontramos que

$$E_{\mathbf{K}} = E_{\mathbf{K}'} = 0, \quad (2.35)$$

lo cual indica que en estos puntos las bandas de conducción y valencia se tocan, además vemos claramente que los puntos \mathbf{K}' y \mathbf{K} están degenerados.

En la FIG.2.2, presentamos un dibujo de la banda de conducción y la banda de valencia en la zona de Brillouin, los puntos en los que ambas bandas se tocan, son conocidos como puntos de Dirac (\mathbf{K}' y \mathbf{K}) y los conos que las bandas cerca de dichos puntos son los llamados conos de Dirac, donde se conserva una dispersión lineal, tal como demostramos a continuación.

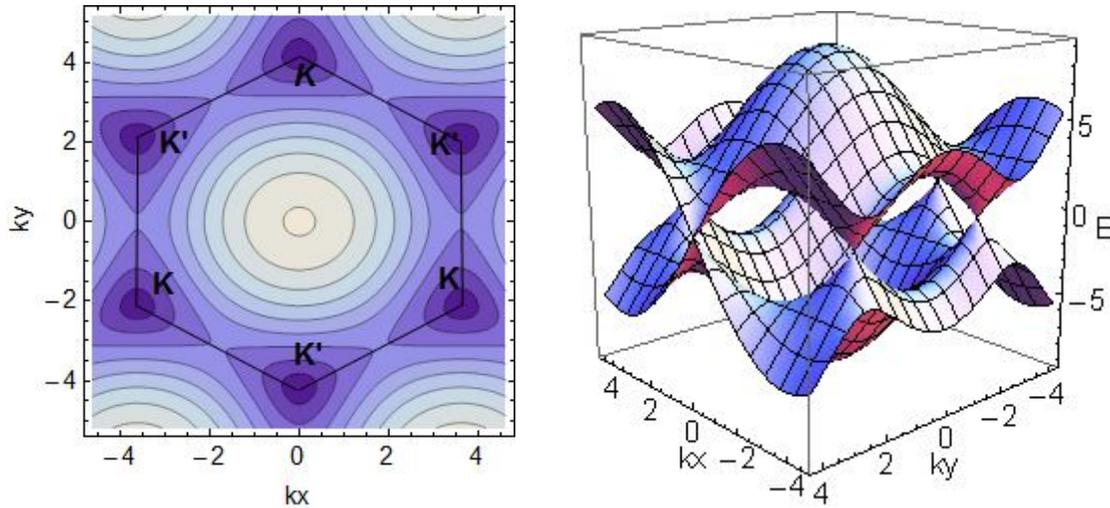


FIG.2.2 En la grafica de la izquierda mostramos la zona de Brillouin y los puntos de Dirac K y K' . Las líneas en azul son las líneas de nivel de la banda de valencia. En parte derecha mostramos la banda de valencia y la banda de conducción, podemos ver claramente como las bandas se tocan en los puntos de Dirac y alrededor de dichos puntos la dispersión es lineal.

Movemos el origen de los vectores de la red recíproca \mathbf{k} al punto K y desarrollamos la Ec.(2.34) en serie de Taylor a segundo orden. Obtenemos que la función $h(k)$ que determina la banda de valencia y la banda de conducción tiene la forma:

$$h(k) = \gamma \left[k_x - ik_y + \frac{1}{4\sqrt{3}}(k_x + ik_y)^2 \right], \quad (2.36)$$

donde $\gamma = \frac{\sqrt{3}at}{2}$.

Si reescribimos el Hamiltoniano usando los resultados anteriores, encontramos que alrededor de los puntos de Dirac, la matriz Hamiltoniana Eq.(2.32), puede escribirse como,

$$\gamma \begin{pmatrix} 0 & ik_y - k_x \\ -ik_y - k_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^K \\ C_B^K \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} C_A^K \\ C_B^K \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

La ecuación anterior fue desarrollada alrededor del punto \mathbf{K} , pero como expresamos en la Eq.(2.35) los puntos \mathbf{K}' y \mathbf{K} están degenerados, por lo cual también podemos desarrollar alrededor de \mathbf{K}' . Si hacemos lo anterior podemos obtener una expresión para el Hamiltoniano completo del sistema, donde se incluyen ambos puntos,

$$\hat{H} = \gamma \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y & 0 & 0 \\ ik_y + k_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & ik_y + k_x \\ 0 & 0 & k_x - ik_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

El Hamiltoniano anterior es sumamente sorprendente ya que en partículas con masa, la energía es proporcional al cuadrado del vector de onda y cómo podemos apreciar en la Eq.(2.38), en este caso la relación de dispersión es lineal.

2.2.1 Aproximación de masa efectiva

En este capítulo hemos introducido conceptos importantes como el vector de onda \mathbf{k} , que es un número característico de la simetría translacional. Sin embargo, cabe resaltar que a diferencia de otros casos, el vector de onda que usamos aquí no es proporcional al momento del electrón, es decir $\mathbf{k} \neq \mathbf{p}/\hbar$.

Esto se debe a que el hamiltoniano pierde su simetría translacional en presencia de un potencial que depende de \mathbf{r} , por lo tanto, los eigenestados del hamiltoniano, no pueden ser simultáneamente eigenestados del operador momento, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$. Sin embargo, podemos hacer una aproximación para encontrar la relación entre el vector de onda y el momento, para expresar el Hamiltoniano en la Eq.(2.37), en términos de \mathbf{p} .

En la Eq.(2.20) expresamos la función de onda en términos de los coeficientes C_n , que reescribimos posteriormente como C_A y C_B para reducir la notación, sin embargo, la función de onda es una combinación de los orbitales en los sitios de red indicados por el vector $\mathbf{R} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b}$, que tiene los índices (l,m) , entonces una forma más precisa es expresar la función de onda como,

$$|\psi_k\rangle = \sum_{l,m} C_{lmA} e^{-ik \cdot (R_{lm} + T_A)} |\mathbf{R}, A\rangle + \sum_{l,m} C_{lmB} e^{-ik \cdot (R_{lm} + T_B)} |\mathbf{R}, B\rangle \quad (2.39)$$

Usando la ecuación anterior, reescribimos la Eq.(2.30), sobre los puntos de Dirac, es decir tomamos $\mathbf{k} = \mathbf{K}$, donde \mathbf{K} esta dado por la Eq.(2.18), entonces tenemos

$$\begin{aligned} E_k C_{l,m,A} &= t [e^{-i\mathbf{K} \cdot \delta_1} C_{l,m-1,B} + e^{-i\mathbf{K} \cdot \delta_2} C_{l-1,m,B} + e^{-i\mathbf{K} \cdot \delta_3} C_{l,m,B}] \\ &= t [e^{i2\pi/3} C_{l,m-1,B} + e^{-i2\pi/3} C_{l-1,m,B} + C_{l,m,B}] \end{aligned} \quad (2.40)$$

Introducimos un cero en la expresión anterior, usando los coeficientes $C_{l,m,A}$,

$$E_k C_{l,m,A} = t \left[e^{i2\pi/3} (C_{l,m-1,B} - C_{l,m,A}) + e^{-\frac{i2\pi}{3}} (C_{l-1,m,B} - C_{l,m,A}) + C_{l,m,B} - C_{l,m,A} \right] \quad (2.41)$$

Aproximamos la diferencia entre los coeficientes como una derivada, es decir,

$$\begin{aligned} (C_{l,m-1,B} - C_{l,m,A}) &\approx \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \nabla C_B, \\ (C_{l-1,m,B} - C_{l,m,A}) &\approx \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \nabla C_B \\ (C_{l,m,B} - C_{l,m,A}) &\approx \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \nabla C_B \end{aligned} \quad (2.42)$$

donde y análogamente con los otros índices. Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la Eq.(2.41) y simplificando la notación, encontramos que,

$$E_k C_A = -t [e^{i2\pi/3} (\boldsymbol{\delta}_1 \cdot \nabla) + e^{-i2\pi/3} (\boldsymbol{\delta}_1 \cdot \nabla) + (\boldsymbol{\delta}_1 \cdot \nabla)] C_B \quad (2.43)$$

Usando las expresiones para $\boldsymbol{\delta}_i$ Eq.(2.27-2.29), la expresión anterior se reduce,

$$E_k C_A = -\gamma (i\partial_x + \partial_y) C_B \quad (2.44)$$

Repitiendo el mismo procedimiento en la Eq.(2.31), para la otra subred B, encontramos

$$E_k C_B = -\gamma (i\partial_x - \partial_y) C_A \quad (2.45)$$

Por lo tanto podemos aproximar el hamiltoniano en la Eq.(2.37), como

$$-i\gamma \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^K \\ C_B^K \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} C_A^K \\ C_B^K \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

Antes del grafeno, el único caso conocido donde la relación de dispersión era lineal, era el de las partículas sin masa, ó las llamadas partículas de Dirac. Para poder entender mejor lo anterior, necesitamos hacer un pequeño paréntesis.

2.2.2 Ecuación de Dirac

Clásicamente una partícula relativista y libre con masa m y momento \mathbf{p} tiene una energía,

$$E = \sqrt{(pc)^2 + m^2c^4}. \quad (2.47)$$

Si la partícula tiene espin $\frac{1}{2}$ y está confinada al plano $\{\mathbf{x}, \mathbf{y}\}$, el operador Hamiltoniano cuántico cuyo cuadrado es E^2 , tiene la forma,

$$\hat{H} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + mc^2\sigma_z, \quad (2.48)$$

donde $\mathbf{p} = \{p_x, p_y\}$, $\boldsymbol{\sigma} = \{\sigma_x, \sigma_y\}$, con σ_i las matrices de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

El Hamiltoniano anterior actúa sobre el espinor $\boldsymbol{\psi} = (\psi_1, \psi_2)^T$.

En el caso en que las partículas no tienen masa $m = 0$ y el Hamiltoniano Eq.(2.48), se reduce a

$$-i\hbar c \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

El caso de fermiones sin masa no es tan irreal como podría parecer; de acuerdo al tradicional modelo estándar, los neutrinos concebidos inicialmente por Pauli,

cumplen las características anteriores y de hecho, el hamiltoniano en la Eq.(2.50), fue usado por Berry y Mondragon [8] en 1986, para estudiar billares de neutrinos.

Cabe mencionar que el caso de los neutrinos, sigue siendo muy controversial. Su velocidad [9] y su masa actualmente están siendo cuestionadas debido a una serie de experimentos, que sugieren que los neutrinos tienen una masa finita, 6 órdenes de magnitud menor a la masa del electrón [10] Sin embargo, aun confirmándose lo anterior, la masa del neutrino es muy pequeña comparada con los otros fermiones y es una buena aproximación considerar que $m = 0$.

Debido a la similitud entre las Eq.(2.46) y Eq.(2.50), es inevitable la comparación entre los electrones en el grafeno y los neutrinos, de hecho múltiples trabajos se han enfocado en esta peculiaridad de los electrones que parecen "imitar" a las partículas de Dirac.

La relación de dispersión lineal, es lo que ha dado la popularidad al grafeno. Este comportamiento de los electrones es sumamente extraordinario, pues esto significa, que es posible observar fenómenos del tipo relativista en el grafeno!!

Comparando la velocidad c en la Eq.(2.50), con el coeficiente que multiplica a la matriz en la Eq.(2.46), podemos encontrar la velocidad con la que se mueven los electrones en el Grafeno,

$$v_f = \frac{\gamma}{\hbar} = \frac{\sqrt{3}at}{2\hbar} \sim 10^6 m/s ; \quad (2.51)$$

v_f es 300 veces menor a la velocidad de la luz, por lo cual, diversos grupos experimentales han observado exitosamente comportamientos "cuasi relativistas" a bajas velocidades. Tal es el caso de la paradoja de Klein [11], el efecto Hall integral [12], la analogía con billares de neutrinos [13,14] , entre otros.

Debido también a la analogía entre el spinor que aparece en la Eq.(2.50) y el vector de onda $\psi = (C_A^K, C_B^K)$, en la Eq.(2.50), a este último se le conoce comúnmente como el

psudospin, que nos da la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón en la subred de átomos A ó B ; por cada punto de Dirac, tenemos un pseudospin .

2.2.3 Densidad de estados

La densidad de energía para el grafeno se obtiene de la ecuación [15]

$$g_{2D} = \sum_k \delta(E_k - E), \quad (2.52)$$

En el caso en que los valores de k son casi continuos, podemos reemplazar la suma en la ecuación anterior, por una integral sobre el espacio recíproco,

$$g_{2D} = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int_{\Omega} d^2k \delta(E_k - E), \quad (2.53)$$

donde S representa la superficie del grafeno, el factor de 2 es debido al spin y Ω es la zona de Brillouin.

Resolver la Eq.(2.53) es muy sencillo si usamos la aproximación lineal Eq.(2.37) válida alrededor de los puntos de Dirac \mathbf{K}' y \mathbf{K} . Ya que los puntos de Dirac están degenerados, introducimos un factor de 2 en la integral.

$$g_G = \frac{2S|E|}{\pi(\hbar v_f)^2}. \quad (2.54)$$

Donde v_f está dada por la Eq.(2.51) y Ω' representa la zona de Brillouin donde la aproximación lineal es válida.

Una expresión analítica completa se obtiene al sustituir la Eq.(2.34) en la ecuación para la densidad de energía, Eq.(2.53). Esto fue hecho por Hobson en 1953 [16], el cual obtuvo una expresión exacta para la densidad de energía por unidad de celda primitiva,

$$g_G = \frac{4|E|}{\pi^2 t^2} \frac{1}{\sqrt{Z_0}} F\left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{\frac{Z_1}{Z_0}}\right) \quad (2.55)$$

donde,

$$Z_o = \begin{cases} \left(1 + \left|\frac{E}{t}\right|\right)^2 - \frac{[(E/t)^2 - 1]^2}{4}, & -t \leq E \leq t \\ 4 \left|\frac{E}{t}\right|, & -3t \leq E \leq -t \end{cases}$$

$$Z_1 = \begin{cases} 4 \left|\frac{E}{t_o}\right|, & -t \leq E \leq t \\ \left(1 + \left|\frac{E}{t}\right|\right)^2 - \frac{[(E/t)^2 - 1]^2}{4}, & -3t \leq E \leq -t \end{cases}$$

y $F\left(\frac{\pi}{2}, x\right)$, es la integral elíptica de primer orden.

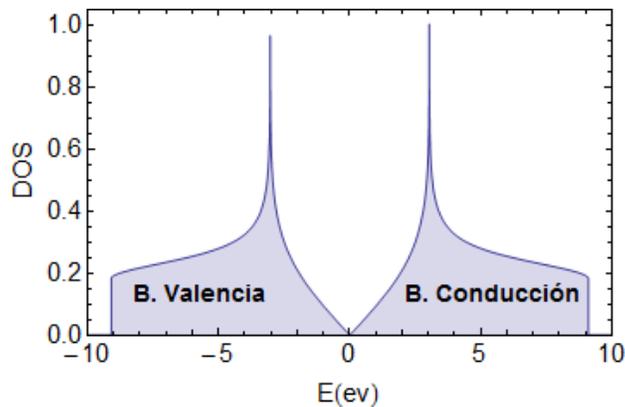


FIG.2.3 Graficamos la densidad de estados (DOS) dada por la Eq.(2.55), vemos como la banda de conducción y la banda de valencia se tocan alrededor de E=0.

Referencias

- [1] W. A. Harrison, "*Electronic Structure and the Properties of Solids*", Freeman, San Francisco, (1989).
- [2] M. Graf, P. Vogl, Phys. Rev. B **51**, 4940 (1995).
- [3] Gregory H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 153 (1937).
- [4] Gregory H. Wannier, Rev. Mod. Phys. **34**, 645 (1962).
- [5] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Science **306**, 666 (2004).
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [8] M. V. Berry and R. J. Mondragon, Proc. R. Soc. Lond. A **412**, 53 (1987).
- [9] OPERA collaboration, arXiv:1109.4897.
- [10] W. M. Yao et al, J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **33**, 1 (2006).
- [11] G. Karagiorgi et al, Phys. Rev. D **75**, 013011 (2007).
- [12] V. P. Gusynin, y S. G. Sharapov, Phys. Rev. Lett. **95**, 146801 (2005).
- [13] L. Huang, Y. C. Lai y C. Grebogi. Phys. Rev. E **81** 055203(R) (2010).
- [14] H. Suzuura and T. Ando, Phys Rev. Lett. **89**, 266603 (2002).
- [15] A. P Sutton, "*Electronic Structure of Materials*", Oxford University Press Inc., (1993).
- [16] J. P Hobson y W. A. Nierenberg, Phys. Rev. **89**, 662 (1953).

Puntos cuánticos de grafeno

Resumen

En este capítulo describimos la estructura electrónica de nanocristales (puntos cuánticos) de grafeno. Modelamos estructuras con geometrías regulares y aleatorias. Discutimos los estados de frontera que son característicos de dichas estructuras y realizamos una estadística sobre el espacio entre niveles para probar la naturaleza caótica de los puntos cuánticos aleatorios que usamos. Todos los cálculos presentados aquí son originales y fueron realizados usando el método de enlace fuerte descrito en el capítulo anterior.

3.1 Puntos cuánticos de grafeno

Los puntos cuánticos son por lo general semiconductores con dimensiones que están alrededor de 1-10 nanómetros, la razón por la cual se clasifican alrededor de cierto rango está relacionada con la energía cinética típica de los portadores, ya sean electrones o huecos que es aproximadamente:

$$E \approx \frac{\hbar^2}{2m^*l^2} \sim 10meV, \quad (3.1)$$

donde m^* es la masa efectiva del portador y l es el tamaño característico del nano cristal.

Si comparamos la energía ecuación anterior con la energía de los portadores a temperatura ambiente: $E \approx 25meV$, vemos que son del mismo orden, lo cual no ocurre en otras dimensiones; para $l \sim \mu m$ la energía cinética es 6 órdenes de magnitud menor por lo que no es comparable a la energía a temperatura ambiente.

Debido a lo anterior los efectos del confinamiento de portadores en puntos cuánticos, son sumamente relevantes, en particular encontramos que en puntos cuánticos los niveles de energía se cuantizan, razón por la cual muchas veces se refiere al punto cuántico como un átomo artificial, además se observa que entre mayor es el confinamiento aumenta la distancia entre los niveles de energía [1].

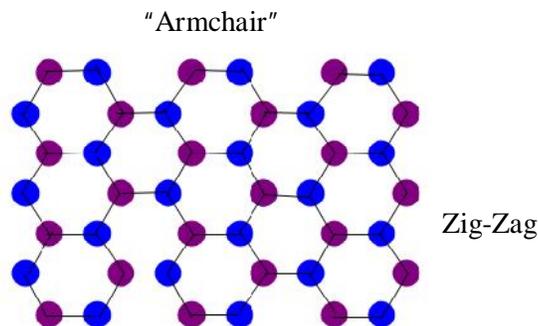


FIG.3.1 En este diagrama mostramos dos tipos de frontera.

En las nanoestructuras de grafeno pueden existir muchas terminaciones para su frontera, sin embargo hay dos tipos de terminaciones, "zig-zag" y "armchair" (FIG.3.1), que se distinguen por tener propiedades electrónicas cualitativamente distintas. Numerosos grupos [2,3,4] han investigado las características de las dos terminaciones mencionadas y se ha encontrado que en las fronteras tipo zigzag aparecen estados con energía alrededor de cero, estos estados son conocidos como estados de frontera, ya que la función de onda, está localizada en la frontera de las nanoestructuras.

Para analizar las características de los puntos cuánticos con diferente geometría, generamos un código que construye numéricamente dichos puntos cuánticos. Usando el modelo de enlace fuerte descrito en la sección 2.2, obtenemos los niveles de energía y las funciones de onda. A continuación describimos los pasos que usamos para lograr lo anterior.

Cuando se tiene un punto cuántico con geometría arbitraria, se pierde la simetría de la red, por ello no es trivial representar la matriz hamiltoniana en el espacio de momentos, tal como en la Eq.(2.37) donde el hamiltoniano está en la base C_A, C_B .

Para puntos cuánticos con geometrías arbitrarias, es necesario usar la base real en el espacio de los vectores \mathbf{R} . Es posible pasar de una base a otra usando la transformada de Fourier, la cual relaciona las energías y los eigenvectores en ambas bases.

$$\begin{aligned}\hat{a}_{R_i} &= \sum_k e^{-ik \cdot R_i} C_A \hat{a}_k \\ \hat{b}_{R_i} &= \sum_{k'} e^{-ik' \cdot R_i} C_B \hat{b}_{k'}\end{aligned}\tag{3.2}$$

El hamiltoniano en la base \mathbf{R} , es una matriz con las mismas dimensiones que el número de átomos en la red (ya que cada electrón tiene un estado). Los elementos de matriz en la base real están dados por las ecuaciones (2.23) y (2.24).

Por lo tanto, si tenemos un punto cuántico de N átomos la matriz hamiltoniana tendrá $N \times N$ dimensiones, la matriz puede ser expresada como:

$$\hat{H} = \sum_{\langle R_i R_j \rangle} t_{R_i R_j} \hat{a}_{R_i}^+ \hat{b}_{R_j} \quad (3.3)$$

donde $t_{R_i R_j} = t$, en ausencia de campo magnético y $\hat{a}_{R_i}^+, \hat{b}_{R_j}$ son los operadores de creación y destrucción para la subred A y B respectivamente, donde los átomos $\langle R_i R_j \rangle$ son primeros vecinos.

Si sustituimos las Eq.(3.2) en el hamiltoniano Eq.(3.3) podemos pasar a la base \mathbf{k} y recuperaremos las Eq.(2.31) y Eq.(2.30). Sin embargo, en el caso de los puntos cuánticos trabajaremos en la base $R_i R_j$, Eq.(3.3).

3.1.1 Modelo

Construimos la matriz para diversos puntos cuánticos con diferente número de átomos y diversas formas: hexágonos, triángulos, círculos y puntos cuánticos aleatorios.

Para obtener el hamiltoniano, el primer paso es construir la red de cada punto cuántico. Para lograr lo anterior, delimitamos la red de grafeno por el contorno deseado. Suponemos que los electrones solo se pueden mover entre los átomos, que componen el nanocrystal, para ello suponemos que el potencial fuera del nanocrystal es infinito. Usando los vectores primitivos Eq.(2.16) y Eq.(2.17) generamos la red delimitada por el contorno mencionado, con ello podemos identificar cuales átomos son vecinos y así podemos obtener el hamiltoniano usando la Eq.(3.3).

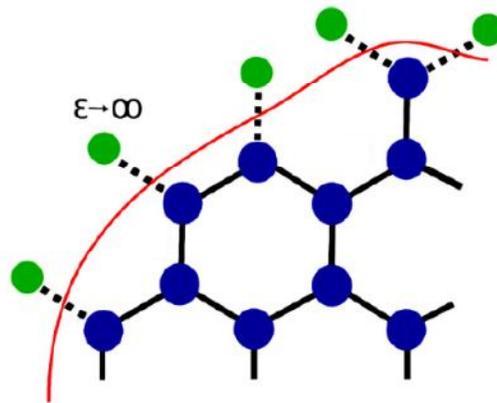


FIG.3.2 Mostramos el modelo de cómo construimos el punto cuántico, la línea roja, representa el contorno del nanocristal.

Diagonalizando el hamiltoniano podemos obtener los eigenvalores y eigenvectores que corresponden a los niveles de energía E_n y a la función de onda φ_n . Los eigenvalores negativos corresponden a la banda de valencia y los positivos a la banda de conducción.

Graficamos la densidad de estados usando una gaussiana para sustituir la delta que aparece en la Ec.(2.53), de la forma:

$$g_{2D} = \frac{1}{\delta E N \sqrt{2\pi}} \sum_k \text{Exp}[(E_n - E)^2 / \delta E^2] \quad (3.5)$$

donde $\delta E = 0.05eV$. La razón por la que usamos una gaussiana es porque en los puntos cuánticos los niveles están cuantizados y la densidad de estados es discreta, por ello aproximamos la delta de Dirac por una gaussiana para suavizar la superficie de la densidad de estados y analizar más claramente cuáles son los efectos del confinamiento de los electrones.

La forma de la densidad de energía depende de la geometría del nanocristal, sin embargo, encontramos que la densidad de estados en todos los casos presenta un pico alrededor de $E=0$, tal como se muestra en la FIG. 3.3. Estos estados se presentan

únicamente en nanoestructuras [2,3,4], lo cual se puede ver claramente cuando se comparan la densidad de estados para el grafeno infinito y el presente caso.

Como mencionamos, la anchura y altura del pico depende de la geometría del punto cuántico, en particular encontramos que para triángulos este pico es sumamente agudo mientras que para hexágonos, círculos y formas aleatorias el pico tiene una mayor anchura. Lo anterior se debe a que los estados de frontera tienen diferente naturaleza dependiendo su geometría, explicamos a que nos referimos en la siguiente sección.

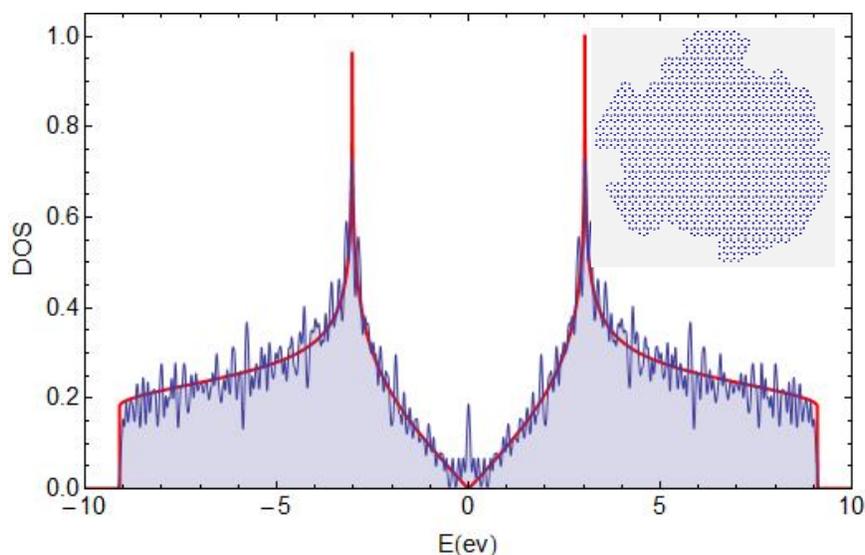


FIG.3.3 Mostramos la densidad de estados (DOS) para un punto cuántico con forma aleatoria, mostrado en la parte superior derecha ($N_{\text{atim}}=1553$). La línea en rojo es la DOS en el caso del grafeno infinito y perfecto.

3.1.2 Estados de frontera

Los estados con energías cercanas a cero, son estados cuya función de onda está fuertemente localizada en la frontera del punto cuántico. Para identificar claramente a los estados de frontera de los otros estados localizados en el interior del nanocrystal (a los que llamaremos estados de área), definimos las siguientes funciones.

Sea I_a la intensidad de la función de onda en un área encerrada por un círculo de radio R_o , es decir:

$$I_a = \sum_{i=0}^{|R_i| \leq R_o} |\varphi_{n,i}|^2 \quad (3.6)$$

donde $\varphi_{n,i}$ es la amplitud de la función de onda con energía E_n en el átomo \mathbf{R}_i , la suma se realiza sobre todos los átomos cuya posición cumple $|R_i| \leq R_o$

Llamamos a la función anterior, "intensidad de área" de la función de onda. Análogamente, tenemos la "intensidad de frontera" de la función de onda que es la suma de la amplitud de la función de onda en el exterior de dicho círculo, es decir:

$$I_e = \sum_{i=R_o}^{|R_i| > R_o} |\varphi_{n,i}|^2 \quad (3.7)$$

Donde ahora la suma se efectúa sobre la amplitud de la función de onda para los átomos donde $|R_i| > R_o$.

Ya que las funciones de onda son ortonormales, se cumple la relación

$$I_e + I_a = \sum |\varphi_{n,i}|^2 = 1 \quad (3.8)$$

Decimos que tenemos un estado de frontera, cuando $I_e > I_a$ y en el caso contrario, tendremos un estado de área.

La elección de R_o modifica los valores de las intensidades, sin embargo independientemente del valor de R_o , podemos ver una clara tendencia (que mostraremos adelante), donde es claro que a partir de cierta energía las funciones de onda tienden a estar más localizados en la frontera. En este trabajo escogemos R_o como el radio interno de los puntos cuánticos.

Los estados de frontera tienen energías cercanas o exactamente iguales a cero. Debido a que las implicaciones físicas para estados con energía exactamente cero y los que

son cercanamente cero, son muy distintas, distinguimos ambos estados; llamaremos EF0 los estados donde $E = 0$ y EF a los otros estados de frontera.

3.1.2.1 Estados de frontera y su relación con el spin

Gracias a la conjetura de una computadora en el 2005 [5], el número de EF0 (η) en un nanocrystal cualquiera, puede ser determinado exactamente, ya que es una propiedad geométrica. De acuerdo a Ref.[5,6],

$$\eta = \alpha - \beta \quad (3.9)$$

donde α es el número máximo de vértices pares no adyacentes en una grafica y β es el número máximo de segmentos pares no adyacentes.

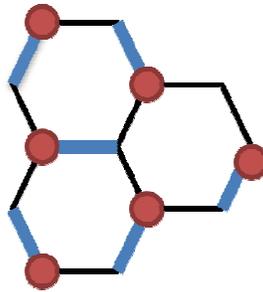


FIG.3.4 Mostramos una forma de contar vértices no adyacentes (círculos) y segmentos no adyacentes (líneas azules).

Por adyacente, entendemos los vértices que están conectados por el mismo segmento, análogamente, un segmento es adyacente de otro si está conectado por el mismo vértice. En la FIG.3.4, ejemplificamos lo anterior y mostramos una configuración aleatoria donde el número de vértices no adyacentes (círculos) es $v = 6$ y el número de segmentos no adyacentes (líneas azules) $s = 6$.

Como se puede deducir fácilmente, existen muchas configuraciones posibles para contar v y s , lo cual es un problema de computo si se manejan nanocrisales muy grandes ya que $\alpha = \max \{v\}$ y $\beta = \max \{s\}$. Sin embargo, α y β están relacionadas al

número de átomos tipo A y B (N_A y N_B respectivamente) ya que [7] $\beta \leq \min \{N_A, N_B\}$ y además $\beta + \alpha = N$, de tal forma que la expresión anterior para η , se reduce a:

$$\eta \geq |N_A - N_B| \quad (3.10)$$

En la mayoría de los casos en que los nanocristales tienen formas regulares (como triángulos, hexágonos y círculos), se da la igualdad en la expresión anterior, por lo cual contando el número de átomos en ambas subredes podemos saber el valor de η .

Los estados con energía exactamente cero son los responsables por el spin del nanocristal de grafeno.

Esto se debe a que η es el número de estados que están ocupados únicamente por un electrón, tal como se explica a continuación.

El número total de estados en la banda π es

$$N = N_A + N_B \quad (3.11)$$

N debe ser igual a la suma de los estados con energía negativa (banda de valencia), los estados con energía positiva (banda de conducción) y los estados con energía exactamente cero:

$$N = N_v + N_c + \eta \quad (3.12)$$

Ya que nuestro hamiltoniano es simétrico, por inversión del signo de energía, el número de estados en la banda de valencia es igual al número de estados en la banda de conducción, entonces,

$$N = 2N_v + \eta \quad (3.13)$$

ya que N es también el número total de electrones (uno por cada átomo), vemos que los electrones se acomodan en pares en la banda de valencia y por la regla de Hund, los electrones restantes prefieren estar "solitos" uno en cada estado EF0. Por lo tanto,

el spin total del nanocrystal será igual a la suma de los spines de los electrones en los estados EFO.

De acuerdo al *teorema de Lieb* [7], el spin total de nanocristales en redes bipartitas es igual a

$$S = |N_A - N_B|/2 \quad (3.14)$$

en el caso en que $\eta = |N_A - N_B|$, se cumple que $S = \eta/2$, es decir, todos los espines en los orbitales únicamente ocupados están alineados en la misma dirección.

En el caso en que $\eta > |N_A - N_B|$, entonces $S < \eta/2$, lo cual quiere decir que el spin de los electrones que están solos, no están alineados en la misma dirección, lo cual viola la regla de Hund y puede dar origen a antiferromagnetismo [8].

El resultado anterior, es fundamental para el entendimiento de la magnetización del spin en los nanocristales, de hecho es la base para lo que se cree que puede ser puertos lógico ("logic gates") para desarrollar "spin-electronics" [8]. En los casos en que el spin del nanocrystal es grande, éste jugará un papel importante ya que existirá una contribución paramagnética significativa. Éste es el caso para ciertas geometrías como los puntos cuánticos triangulares, sin embargo, en los casos en que η es pequeño, la magnetización orbital será dominante.

3.2 Hexágonos

Como mencionamos anteriormente, cuando los puntos cuánticos tienen simetría triangular, hexagonal y círculos, se da la igualdad en la Eq.(3.10), por lo cual podemos determinar exactamente cuál es el numero de estados con energía cero, a partir de la geometría.

Los puntos cuánticos con forma hexagonal tienen una característica muy importante; en éstos el número de EFO, $\eta = 0$ para cualquier tamaño ya que $N_A = N_B$. Esto quiere decir, la magnetización debido al espín es siempre cero. Por lo tanto, para esta clase de

puntos cuánticos, el diamagnetismo orbital dominara sobre el paramagnetismo originado por el espin.

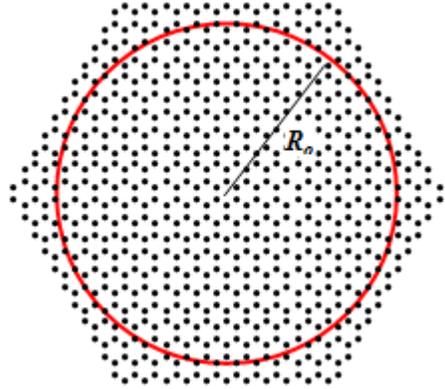


FIG.3.5 Mostramos el R_0 para un punto cuántico hexagonal con N_{h1} numero de

Calculamos el hamiltoniano en ausencia de campo magnético para 8 puntos cuánticos con tamaños diferentes. El número de átomos de cada punto era respectivamente:

$$\begin{aligned} N_{h1} &= 726, & N_{h5} &= 2400, \\ N_{h2} &= 1176, & N_{h6} &= 2904, \\ N_{h3} &= 1350, & N_{h7} &= 4374, \\ N_{h4} &= 1944, & N_{h8} &= 5400. \end{aligned}$$

En la FIG.3.5 mostramos el círculo que usamos de criterio en las Eq.(3.6) y Eq.(3.7) para distinguir entre estados de frontera y estados de área, el círculo tenía un radio $R_0 = 4R_{max}/5$, donde R_{max} es la distancia máxima de los átomos en los puntos cuánticos al origen, de esta forma conservamos la misma proporción para todos los tamaños de los puntos cuánticos.

Por razones de espacio, es imposible mostrar todas las funciones de onda, así que mostramos algunas funciones de onda para ejemplificar la diferencia entre los estados de frontera y los estados de área. Clasificamos las funciones de onda en la vecindad de $E = 0$, para todos los puntos cuánticos. Coloramos de azul la función de onda cuando está clasificada como estado de área y de verde si está clasificada como estado de frontera.

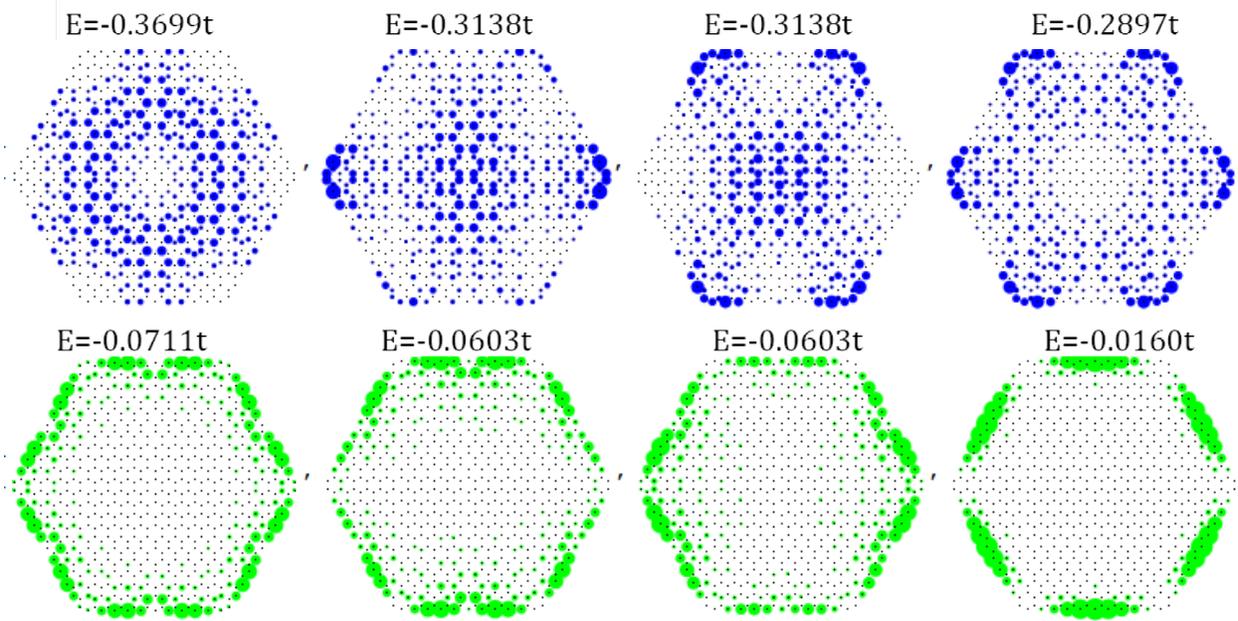


FIG.3.6 Mostramos algunos estados de área (azul) y estados de frontera (verde) para el punto cuántico N_{h1} en la banda de valencia, los títulos en cada grafica representan la energía de cada estado en unidades de $t = 3.033eV$.

En la FIG.3.6 el área de cada punto en azul o verde, es proporcional a la intensidad de la función de onda $|\varphi_{n,i}|^2$, por lo cual podemos ver claramente que la función de onda en verde (azul) está más localizada en la frontera (centro) del punto cuántico.

En la FIG.3.7, graficamos las intensidades de área y frontera para cada estado. Como cada estado tiene dos componentes Eq.(3.7) y Eq.(3.6), usamos un círculo verde para identificar la intensidad de frontera y una estrella azul para identificar la intensidad de área.

De acuerdo a la explicación dada en la sección 3.1.2.1, en las regiones en que los círculos están por encima de las estrellas, tenemos estados de frontera y en el caso contrario los estados son de área. En la FIG.3.7 podemos localizar los estados de la FIG.3.6 basta ver la energía de cada punto (o estrella en la grafica). Se puede observar una clara tendencia en la cual la función de onda se localiza cada vez más en la frontera conforme se acerca a $E = 0$. Otra cosa que vale resaltar, es que no existen

3. Puntos cuánticos de grafeno

puntos en la FIG.3.7 que estén exactamente en cero, esto confirma lo que esperábamos de la Eq.(3.10), que predice que en los hexágonos no existen EF0. Graficamos también la densidad de estados normalizada a 1, ya que dividimos entre el número total de átomos. Coloreamos en azul la región en la cual los estados son de área y en verde de la zona en la cual los estados son de frontera

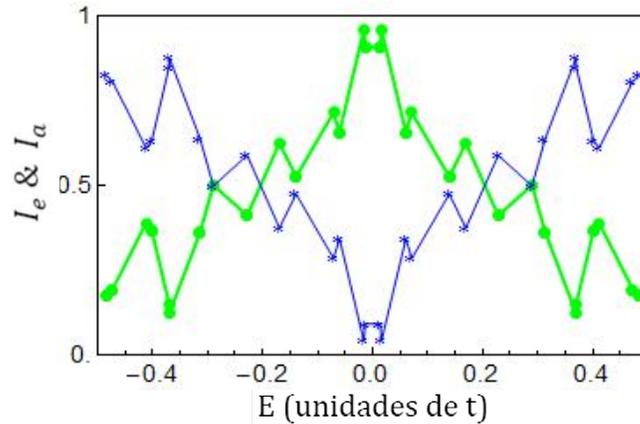


FIG.3.7 Para el punto cuántico N_{h1} , graficamos la Intensidad de área (estrellas azules) y la Intensidad de frontera (puntos verdes), de las funciones de onda cuyas energías se muestran en el eje horizontal.

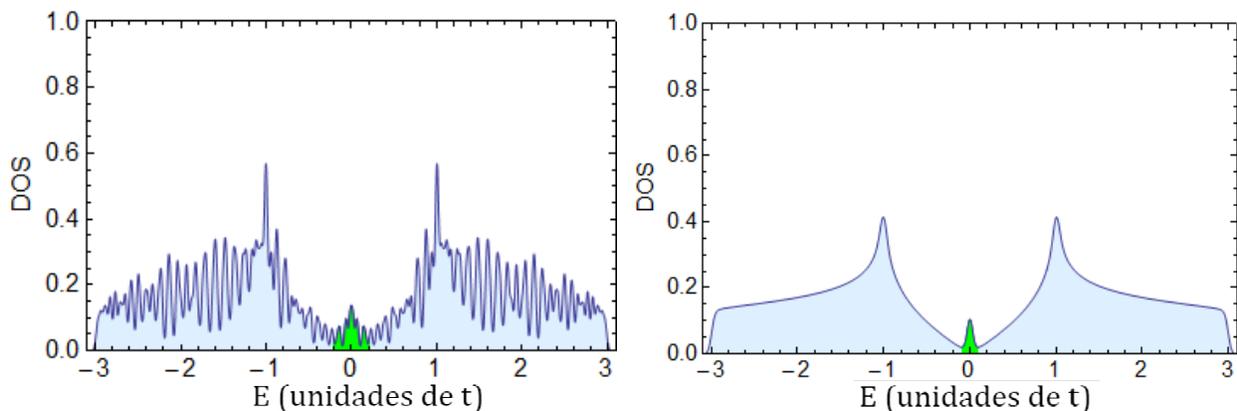


FIG.3.8 Densidad de estados (DOS) para N_{h1} (izquierda) y N_{h8} (derecha). La zona verde (azul) representa la zona dominada por estados de frontera (área). Podemos apreciar como la DOS se vuelve más suave conforme aumenta el tamaño del punto cuántico, esto se debe a que para puntos cuánticos grandes la separación entre niveles disminuye, lo cual suaviza la grafica.

3.3 Círculos

En esta sección repetimos los cálculos para puntos cuánticos circulares, con los siguientes tamaños (N_{ci} = núm. de átomos del punto cuántico i).

$$\begin{aligned}
 N_{c1} &= 334, & N_{c7} &= 2317 \\
 N_{c2} &= 709, & N_{c8} &= 2569, \\
 N_{c3} &= 1021, & N_{c9} &= 3481, \\
 N_{c4} &= 1189, & N_{c10} &= 4501, \\
 N_{c5} &= 1600, & N_{c11} &= 5248, \\
 N_{c6} &= 1837, & &
 \end{aligned}$$

Análogamente al caso de los hexágonos usamos como $R_0 = 4R_{max}/5$, para todos los tamaños. En el caso de los círculos existen estados de frontera EF0. Para $N_{c1}, \eta=1$.

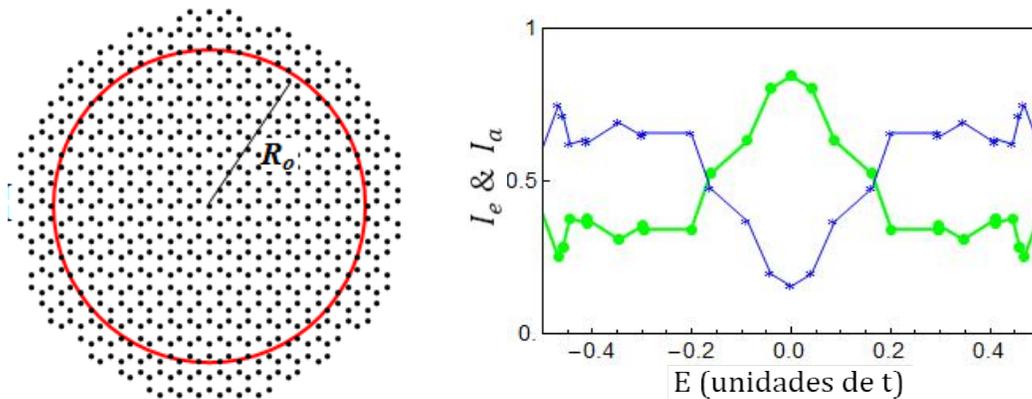


FIG.3.9 Mostramos el R_0 (izquierda) y la intensidad de área y frontera (derecha) para N_{h1} .

El estado de frontera EF0 se puede ver claramente en la FIG.3.9 donde se observa como existe un estado exactamente en $E = 0$.

En la FIG.3.10 apreciamos un aparente rompimiento de simetría para los estados de frontera con energías $E=0.0408t$, ya que en un caso la función de onda está localizada del lado izquierdo y en el otro se localiza en el lado derecho, esto podría parecer contra intuitivo, sin embargo, esto es resultado de la elección que tomamos para graficar la función de onda, como vemos ambos estados tienen la misma energía, por lo cual la función de onda es una combinación lineal de ambas funciones por lo cual

3. Puntos cuánticos de grafeno

podríamos graficar también la suma o la resta de las dos funciones de onda y en ese caso no veríamos este aparente rompimiento de simetría.

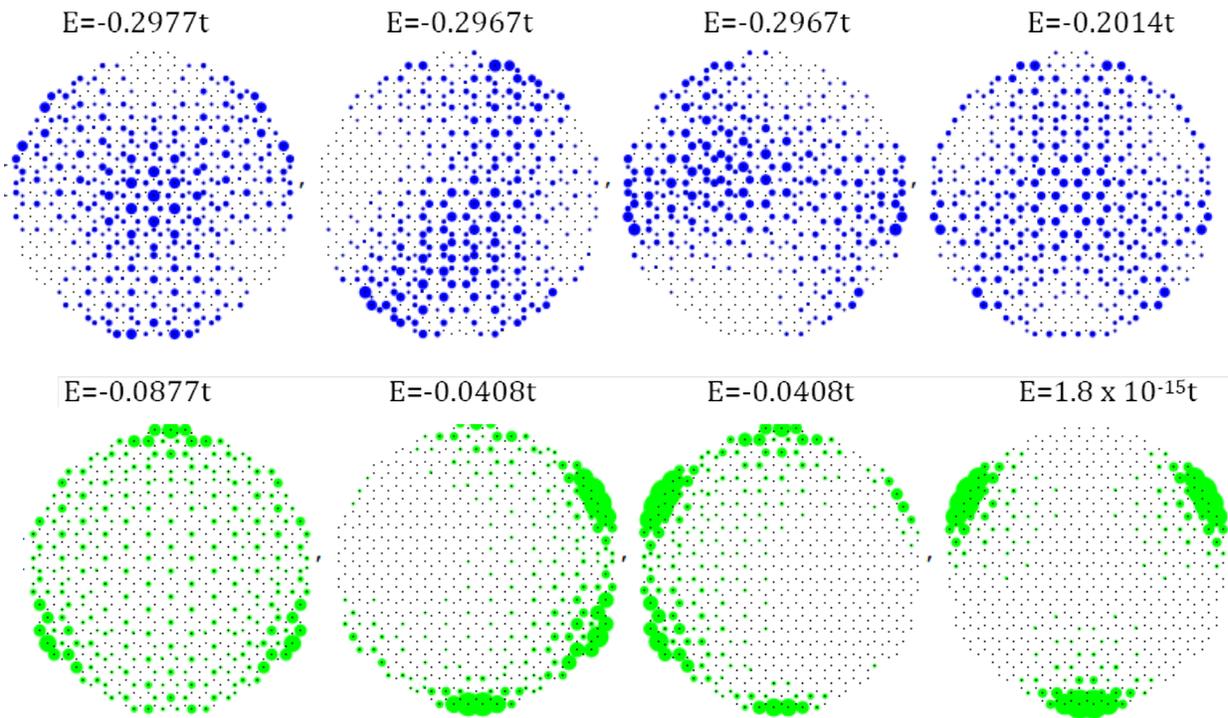


FIG.3.10 Mostramos algunos estados de área (azul) y de frontera (verde) para la banda de valencia de N_{c1} . Presentamos el caso donde existe degeneración para las energías $E = -0.0408 t$ y donde hay un EFO con energía cero.

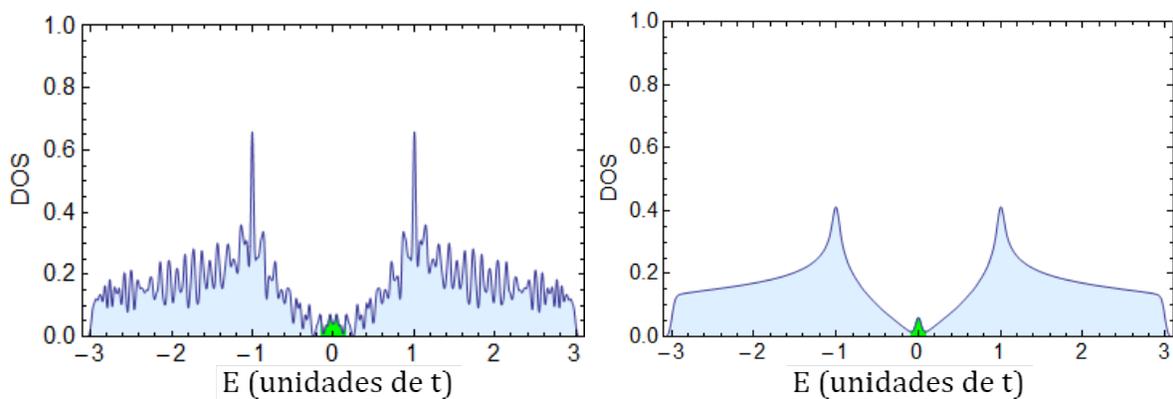


FIG.3.11 Densidad de estados (DOS) para N_{c1} (izquierda) y N_{c11} (derecha). La zona verde (azul) representa la zona dominada por estados de frontera (área).

También en la FIG.3.10 podemos apreciar el estado EFO que tiene energía cero (1.8×10^{-15} es un cero numérico) y que está fuertemente localizado en la frontera del punto cuántico con terminación zig-zag. También graficamos un caso importante donde existe degeneración; en estos sistemas existe una alta degeneración aun en ausencia de campo magnético, cuando existe un campo magnético externo, la degeneración aumenta.

3.4 Triángulos

Repetimos los cálculos anteriores para 9 puntos cuánticos con forma triangular, con el siguiente número de átomos cada uno,

$$\begin{aligned} N_{t1} &= 781, & N_{t6} &= 3022, \\ N_{t2} &= 958, & N_{t7} &= 3718, \\ N_{t3} &= 1597, & N_{t8} &= 4486, \\ N_{t4} &= 2113, & N_{t9} &= 5326, \\ N_{t5} &= 2701, \end{aligned}$$

El caso de los puntos cuánticos triangulares es muy particular ya que todos los estados de frontera en los PQ triangulares son EFO, lo cual quiere decir que todos tienen energía exactamente cero. Usando la Eq.(3.10), podemos obtener el número de dichos estados dependiendo del número total de átomos en el nanocrystal (N_{ti}),

$$\eta = N_A - N_B = \sqrt{N_{ti} + 3} - 3, \quad (3.15)$$

La ecuación anterior indica que el spin total en el caso de los puntos cuánticos triangulares aumenta como la raíz cuadrada del número total de átomos de acuerdo a la Eq.(3.15) y Eq.(3.14), al mismo tiempo sabemos que estos niveles de frontera no van a contribuir al diamagnetismo orbital pues no cambian su valor en presencia de campos magnéticos externos.

$$S = (\sqrt{N_{ti} + 3} - 3)/2, \quad (3.16)$$

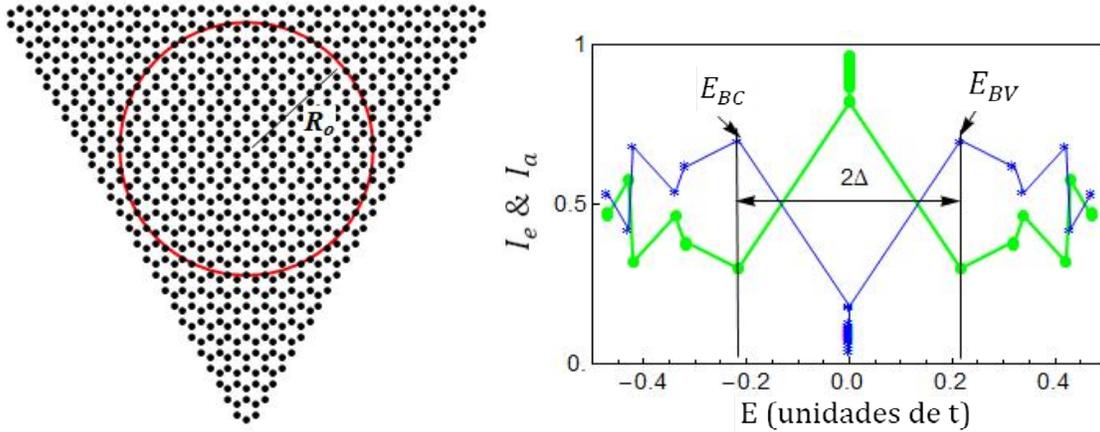


FIG.3.12 Mostramos el R_0 (izquierda) y la intensidad de área y frontera (derecha), en esta grafica señalamos el nivel más alto de valencia diferente de cero (E_{BV}) y el nivel más bajo de conducción diferente de cero (E_{BC}) para N_{t1} .

El radio que usamos para distinguir los estados de frontera y los estados de área es, $R_0 = R_{max}/2$. Mostramos algunos estados de frontera y de área para N_{t1} , en la FIG.3.13 y FIG. 3.14 podemos apreciar como todos los estados de frontera están degenerados en $E = 0$, también observamos cómo estos estados están fuertemente localizados en los bordes de los puntos cuánticos. El ancho del pico que corresponde a los EF0 (pico verde), se debe a que usamos la Eq.(3.5) para graficar la DOS.

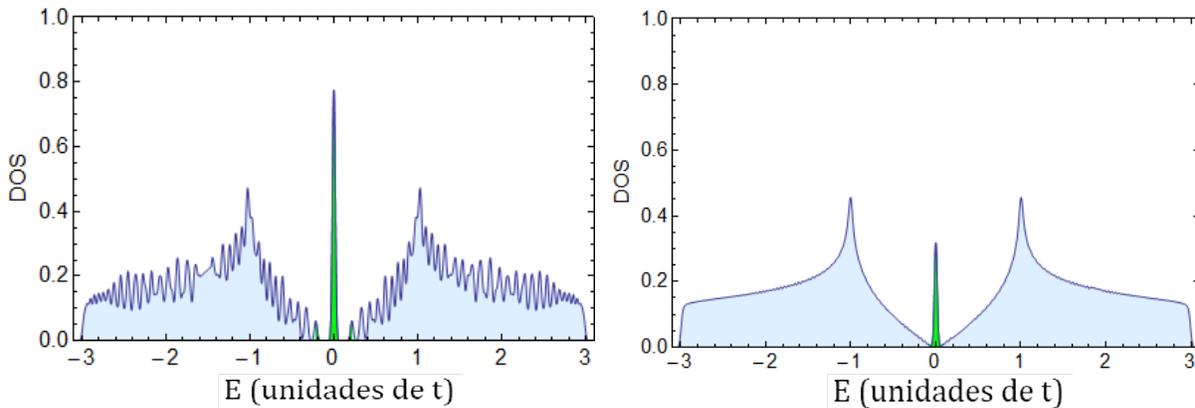


FIG.3.13 Para N_{t1} , mostramos la densidad de estados (izquierda) y la densidad de estados para N_{t9} .

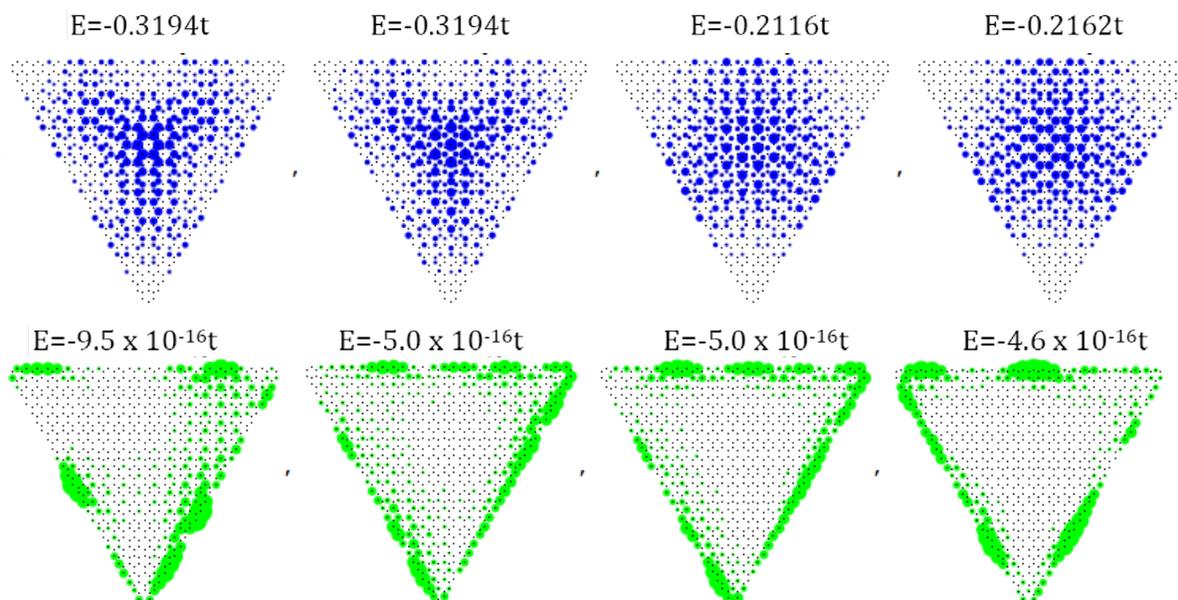


FIG.3.14 Para N_{t1} , mostramos los estados de área en azul y los estados de frontera en verde, los títulos de las graficas son los valores de la energía para dichos niveles, podemos ver claramente como todos los niveles de frontera son EFO con $E = 0$.

En la densidad de estados FIG.3.13, se hace evidente la alta degeneración que existe en $E = 0$, ya que vemos como el pico en este punto es mucho más angosto y alto en comparación con la densidad de estados para otras geometrías.

Otro hecho relevante es la brecha que observamos entre el nivel de valencia más alto diferente de cero (E_{BV}) y el nivel de conducción más bajo diferente de cero (E_{BC}). Caracterizamos esta separación como,

$$2\Delta = E_{BC} - E_{BV} \quad (3.17)$$

En la FIG.3.12 indicamos dicha brecha.

El valor de 2Δ , depende del número de átomos del nanocrystal, tal como podemos observar en la FIG.3.15 donde graficamos los niveles para 3 tamaños diferentes. Ya que en el caso del grafeno infinito no existe brecha, esperamos que 2Δ , disminuya

3. Puntos cuánticos de grafeno

mientras aumenta el tamaño del nanocrystal, entonces, es natural que la brecha sea inversamente proporcional a η , Eq. (3.15),

$$2\Delta = \zeta/\eta \quad (3.18)$$

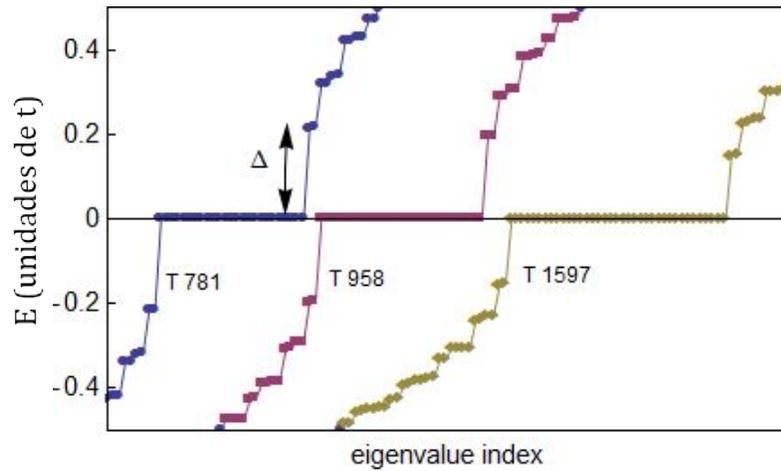


FIG.3.15 Mostramos la brecha Δ , para 3 tamaños diferentes, $N_{t1} = 781$, $N_{t2} = 958$ y $N_{t3} = 1597$.

Comprobamos lo anterior calculando la brecha para todos los tamaños N_{ti} en función del número de EF0, FIG.3.16. Ajustando la curva obtuvimos el valor $\zeta = 1.835eV$.

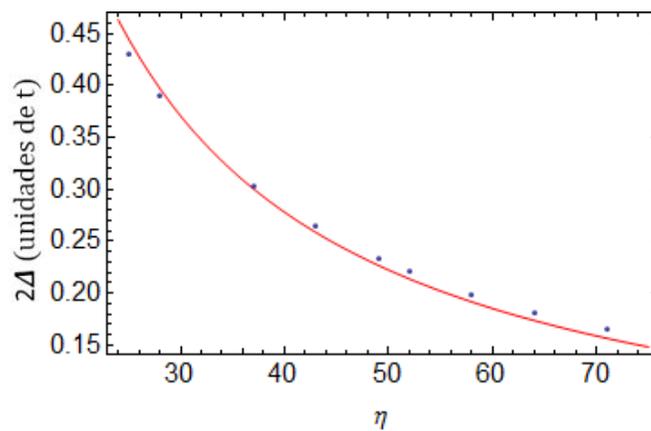


FIG.3.16 Mostramos la dependencia de 2Δ con η , para los 9 tamaños de puntos cuánticos N_{ti} (puntos). La línea roja es la Eq.(3.18).

En resumen, encontramos que en el caso de los puntos cuánticos triangulares:

- Todos los estados de frontera están degenerados en $E = 0$, i.e, todos los estados de frontera son EF0.
- El número de EF0 y el spin del nanocrystal, aumentan como la raíz cuadrada del número de átomos en el punto cuántico, Eq.(3.15) y Eq.(3.16).
- Existe una brecha entre el nivel de energía en la banda de valencia más alto diferente de cero (E_{BV}) y el nivel más bajo de la banda de conducción (E_{BC}), dicha brecha es inversamente proporcional a η , Eq.(3.18).

3.5 Formas aleatorias

Los puntos cuánticos con formas aleatorias son sumamente interesantes ya que son los nanocristales con formas más realistas; estudiando los puntos cuánticos de este tipo, podemos considerar los defectos en la fabricación de los nanocristales y distinguir sus características al compararlos con los casos de las figuras más regulares estudiados en las secciones anteriores.

El primer paso para estudiar los puntos cuánticos aleatorios (PQA) es generar la red. Para ello construimos primero una circunferencia donde parametrizamos el radio en función de el ángulo θ ,

$$r(\theta) = r_o + \sum_{n=1}^{n_{max}} [A_n \sin(n \theta) + B_n \cos(n \theta)] \quad (3.19)$$

Donde r_o es una constante y A_n, B_n son números aleatorios que oscilan en el intervalo $[0, \frac{r_o}{3}]$, en nuestros cálculos usamos $n_{max} = 25$.

Usando la Eq.(3.19) generamos 3 ensambles de 50 PQA cada uno, caracterizados respectivamente por diferentes r_o , en promedio el número de átomos en cada ensamble resulto:

$$\begin{aligned} \{N_1\} &= 817.4, \\ \{N_2\} &= 1588.6, \\ \{N_3\} &= 2642.8, \end{aligned} \tag{3.20}$$

En la FIG.3.17 mostramos como ejemplo, la red de 3 puntos cuánticos arbitrarios que pertenecen a los diferentes ensambles.

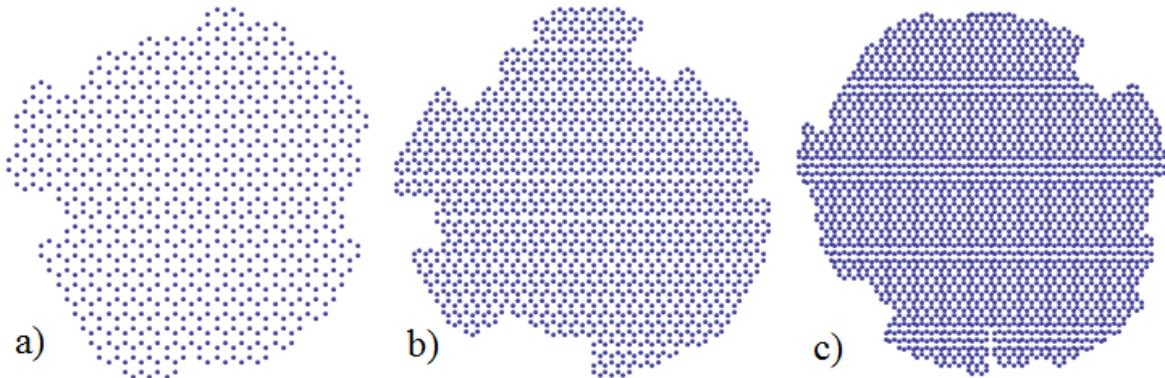


FIG.3.17 a) Mostramos la red de átomos de un punto cuántico (de los 50 que componen cada ensamble) del ensamble $\{N_1\}$, b) mostramos un punto cuántico arbitrario del ensamble $\{N_2\}$, c) un punto cuántico arbitrario para el ensamble $\{N_3\}$.

Debido a la geometría irregular de estos puntos cuánticos, no es posible garantizar que se conserve la igualdad en la Eq.(3.10); encontramos que el número de EFO varía entre 0 y 5, para los puntos cuánticos calculados.

Análogamente a los casos anteriores, calculamos [9] como se distribuye la función de onda en estos puntos, usamos como parámetro para definir R_0 , el radio interno (ó dicho de otro modo, la distancia mínima entre los átomos en la frontera y el centro). Mostramos los resultados para un punto cuántico del ensamble $\{N_1\}$, podemos observar que de forma similar a los casos anteriores, la función de onda para los EF está localizada fuertemente en la frontera tipo zigzag.

Además observamos en la densidad de estados de este punto particular como los niveles están distribuidos de forma más uniformemente y por ello la función de DOS, parece más suave comparado a las geometrías anteriores.

Diamagnetismo en puntos cuánticos de grafeno

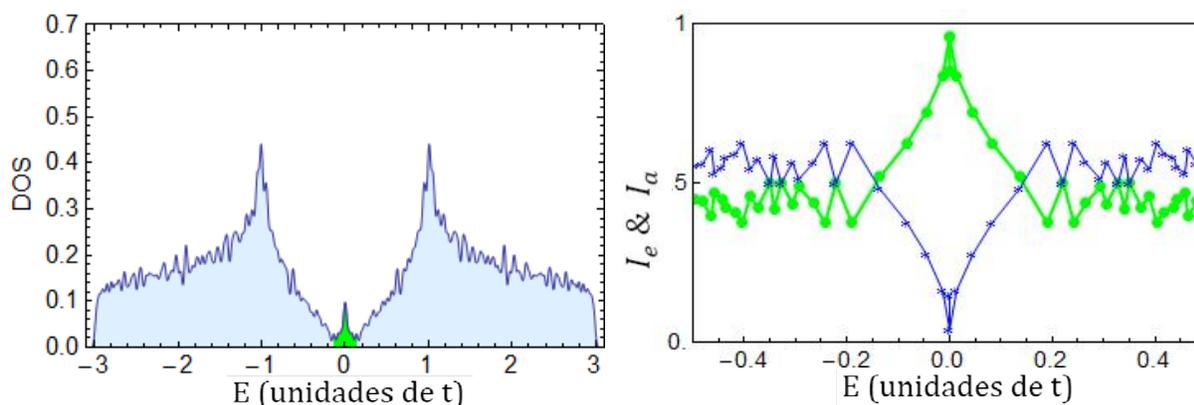


FIG.3.18 Para un punto arbitrario del ensemble $\{N_1\}$, mostramos la densidad de estados (izquierda) y la intensidad de área y frontera (derecha).

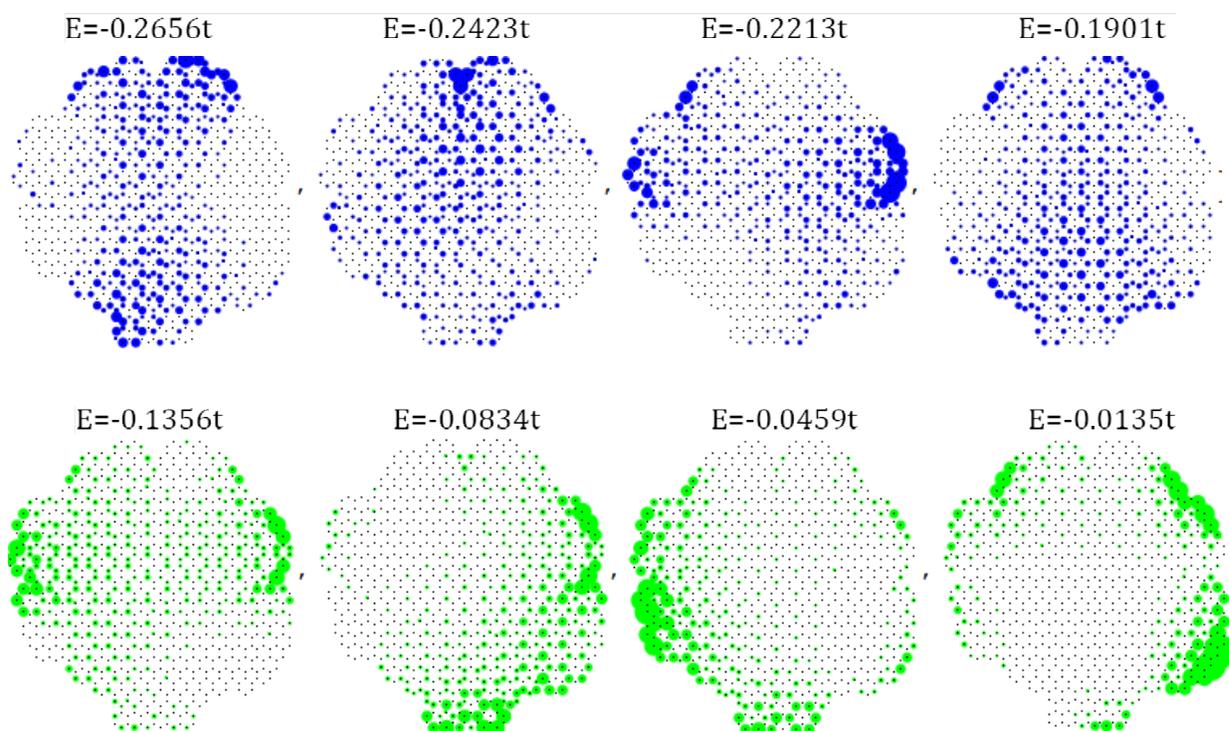


FIG.3.19 Para un punto cuántico arbitrario del ensemble $\{N_1\}$, mostramos los estados de área en azul y los estados de frontera en verde, los títulos de las graficas son los valores de la energía para dichos niveles.

El caso mostrado en las FIG.3.19, es un caso particular del ensemble $\{N_1\}$ y no podemos generalizar los resultados, ya que el contorno del punto cuántico no tiene

todas las posibles combinaciones de frontera zig-zag y "armchair", por lo tanto es necesario usar ensambles de puntos cuánticos para generalizar los resultados.

Hasta ahora hemos calculado la DOS para cada ensamble, pero aún podemos decir mucho más sobre la estadística de los niveles. Como ya vimos anteriormente, el grafeno tiene un parecido muy particular con los neutrinos, por lo tanto los puntos cuánticos de grafeno deben tener una similitud con los billares de neutrinos ya que en ambos casos las partículas tienen dispersión lineal y están confinadas a un área específica. Por lo tanto, para explicar la estadística que usamos en los puntos cuánticos de grafeno es necesario describir brevemente la estadística de los neutrinos en billares aleatorios.

3.5.1 Billares de neutrinos y nanocristales de grafeno

En esta sección introducimos el trabajo desarrollado por Berry y Mondragon en 1986 [10], que estudiaron la estadística de los niveles de los neutrinos en billares caóticos. Tal como describimos en la sección 2.3.1, los neutrinos tienen un Hamiltoniano con una dispersión lineal Eq.(2.42). Berry y Mondragon estudiaron este sistema cuando los neutrinos están confinados a un "billar" caracterizado porque en su interior el potencial es $V=0$ y en las paredes el potencial es $V \rightarrow \infty$.

Encontraron que si el billar tiene una forma circular el sistema es integrable y los eigenvalores tienen una distribución tipo Poisson,

$$P(S) = e^{-S}, \quad (3.21)$$

Donde S está relacionado con el espacio entre niveles de energía (ver Eq.(3.25)). Para sistemas caóticos, la teoría de matrices aleatorias desarrollada por Wishart y Wigner [11,12], predice una estadística tipo Gaussiano para el espacio entre niveles de energía;

- si el sistema tiene simetría con respecto al tiempo el ensamble es gaussiano ortogonal (GOE),

$$P(S) = \frac{\pi}{2} S e^{-\pi S^2/4} \quad (3.22)$$

- Sí el sistema no tiene simetría respecto a la inversión del tiempo, lo cual sucede cuando el campo magnético está presente, el ensamble es gaussiano unitario (GUE).

$$P(S) = \frac{32}{\pi} S^2 e^{-4S^2/\pi}. \quad (3.23)$$

Sin embargo se encontró que para neutrinos confinados al “billar de África” (billar caótico), la estadística de los niveles era descrita por GUE, aún sin campo magnético, esto se debe a la naturaleza quiral de los neutrinos que sometidos a un potencial escalar rompen la simetría respecto a l tiempo [10].

En años recientes Huang y Grebogi [13], estudiaron la estadística de los niveles de energía para 2 billares de grafeno del tipo caótico, encontraron que en el caso de los electrones, el comportamiento en ausencia de campo magnético era consistente con la estadística de GOE y en presencia de un campo magnético la estadística seguía al GUE. La diferencia entre las estadísticas seguidas por los neutrinos y los electrones en ausencia de campo magnético, se debe (presumiblemente), a que los electrones en el grafeno tienen una doble degeneración en los puntos de Dirac (\mathbf{K} y \mathbf{K}'), por lo cual, para imponer las condiciones de frontera se debe usar la función de onda con 4 componentes Eq.(2.38) y no la función de onda de dos componentes Eq.(2.37) que se parece al espinor de los neutrinos.

3.5.2 Estadística de los ensambles de puntos cuánticos

Estudiamos que tipo de estadística siguen los puntos cuánticos que calculamos, para poder hacer una comparación valida con los billares de neutrinos, tenemos que limitarnos a la zona donde la relación de dispersión en la energía es lineal, es decir, solo podemos hacer estadística para los niveles cercanos a los puntos de Dirac.

Otro punto a considerar son los EF, ya que como hemos visto en las secciones anteriores, estos estados generan un pico en la densidad de estados alrededor de

3. Puntos cuánticos de grafeno

$E = 0$, estos estados no existen en el caso de los neutrinos, por lo tanto debemos omitir dichos estados para hacer la estadística. Por lo tanto solo tomamos los estados de área, donde la dispersión es lineal, lo cual se cumple para el intervalo,

$$Ef_i < \frac{E_n}{t} \leq 0.5 \quad (3.24)$$

Donde Ef_i $i = 1,2,3$ es el ancho de la zona donde están los estados de frontera (en promedio), éste valor varia para cada ensamble $Ef_1 = 0.135, Ef_2 = 0.118, Ef_3 = 0.1$. Como podemos ver, el valor de Ef_i disminuye mientras aumentamos el tamaño del los puntos cuánticos, esto es congruente con lo que esperamos, ya que en el caso del grafeno infinito, no existen estados de frontera.

Para obtener la distribución de probabilidad para las energías [13], calculamos el espaciamento entre los niveles más próximos usando la variable S_n .

$$S_n = \frac{A}{2\pi\hbar^2v_f^2} (E_{n+1}^2 - E_n^2). \quad (3.25)$$

Donde A es el área del punto cuántico. Calculamos la función de distribución $P(S)$ de S_n .

En la FIG.3.20 mostramos la función de distribución promedio de cada ensamble que calculamos, sumando la distribución de los 50 puntos cuánticos de cada ensamble,

$$P_{\{N\}}(S) = \sum_{i=1}^{50} P_i(S) \quad (3.26)$$

Como podemos ver, la distribución para los tres ensambles se aproxima a la del GOE. Sin embargo, existe una pequeña ambigüedad en la definición de la función de distribución ya que el ancho de los bloques para hacer el histograma es arbitrario. Por ello es útil calcular además la función cumulativa [10],

$$I(S) = \int_0^S dS' P(S') = N^{-1} \sum_{n=1}^{\{N\}} \theta(S - S_n) \quad (3.27)$$

Diamagnetismo en puntos cuánticos de grafeno

Las expectativas teóricas se obtienen al integrar los ensambles dados por las Eq.(3.22) y Eq.(3.23). Por lo tanto, encontramos que la distribución de los niveles en nuestros ensambles sigue una distribución caótica. Cabe destacar que a diferencia de los trabajos anteriores que fueron hechos sobre otros billares caóticos [13,14,15], aquí hicimos la estadística sobre un ensemble de puntos cuánticos.

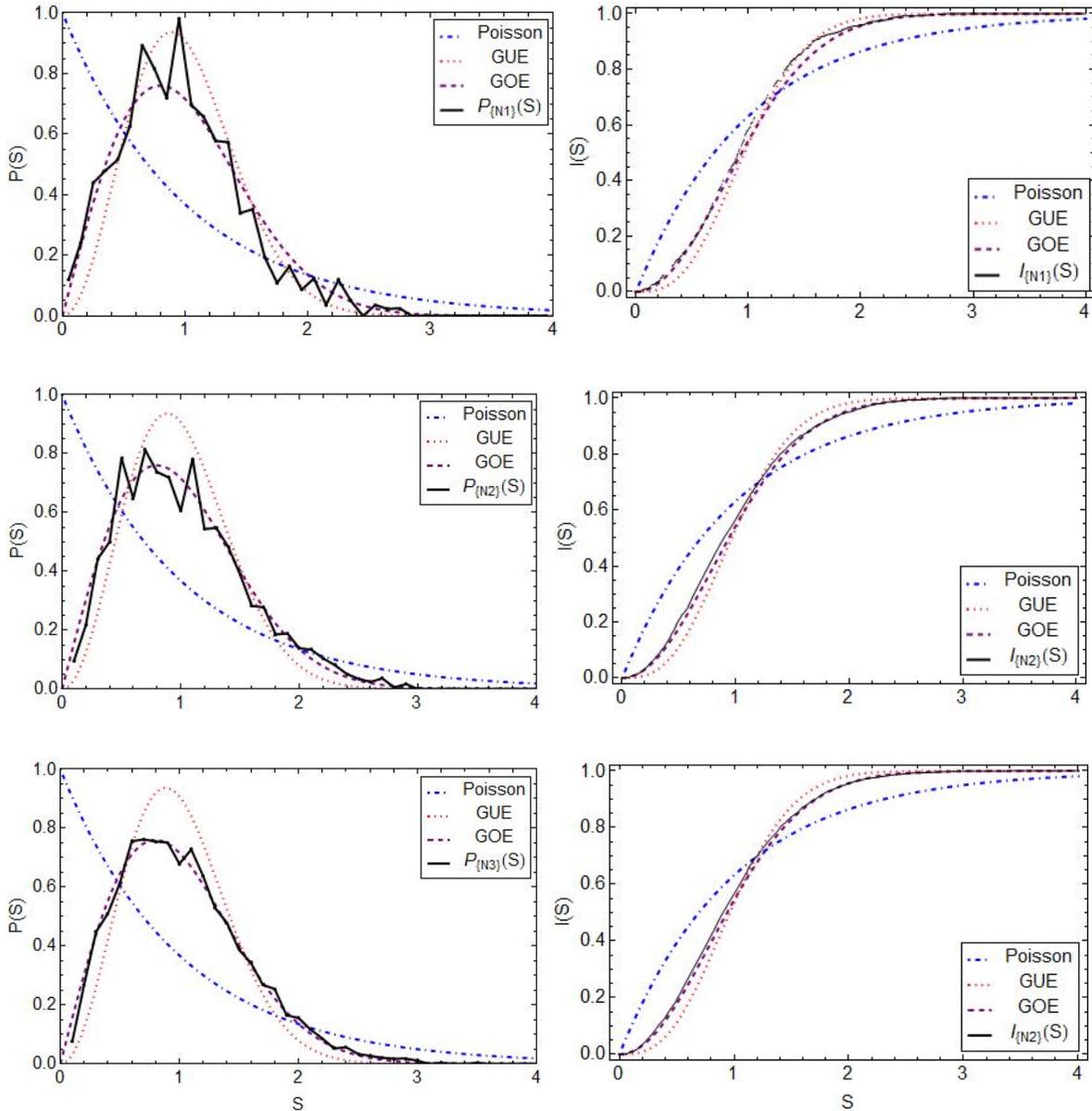


FIG.3.20 En la columna derecha mostramos la función de densidad y en la columna izquierda la función acumulativa. La primera fila corresponde al ensemble $\{N_1\}$, la segunda al ensemble $\{N_2\}$ y la tercera a $\{N_3\}$

Referencias

- [1] E.L. Ivchenko, "*Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*", Springer (2004).
- [2] K. Nakada y M. Fujita, Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- [3] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, y K. Kusakabe, J. Phys. Sco. Jpn. **65**, 1920 (1996).
- [4] J. Wurm y K. Richter, Phys. Rev. B **84**, 075468 (2011).
- [5] S. Fajtlowicz, P. E. John y H. Sachs, Croat. Chem. Acta, **78**, 195 (2005).
- [6] B. Ozyilmaz et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 166804 (2007).
- [7] E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **62**, 1201 (1989).
- [8] W.L. Wang, O. V. Yazyev, S. Meng y E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. **102**, 157201 (2009).
- [9] T. Espinosa-Ortega, I. A. Lukyanchuk y Y. G. Rubo, Super and Micros. **49**(3), 283 (2011).
- [10] M. V. Berry y R. J. Mondragon, Proc. R. Soc. Lond. A **412**, 53 (1987).
- [11] J. Wishart, Biometrika **20A** 32, (1928).
- [12] E. Wigner, Ann. Of Math. **62** (3): 548 (1955).
- [13] L. Huang y C. Grebogi, Chaos **21**, 013102 (2011).
- [14] F. Libisch, C. Stampfer y J. Burgörfer, Phys. Rev. B **79**, 115424 (2009).
- [15] I. Amanatidis y S. N. Evangelou, Phys. Rev. B **79**, 205420 (2009).

Grafeno en un campo magnético

Resumen

Iniciamos este capítulo con una explicación de cómo se modifica el método de enlace fuerte en la presencia de campo magnético y aplicamos este método al grafeno. Discutimos los niveles de Landau y en la última parte presentamos los resultados de nuestros cálculos numéricos, donde obtenemos la susceptibilidad magnética como función de la energía de fermi para puntos cuánticos con diversas geometrías.

4.1 Campo magnético en el método de enlace fuerte

En esta sección desarrollaremos el método que aplicamos para estudiar el diamagnetismo orbital en el grafeno. Para ello explicamos a detalle cómo cambia el método de enlace fuerte en presencia de un campo magnético externo. Partimos de los conceptos desarrollados en el capítulo 2, donde explicamos los fundamentos del método de enlace fuerte.

Debido a la periodicidad del cristal, el potencial generado por los átomos $U(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la red, entonces siempre se cumple que,

$$\frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.1)$$

En ausencia de campo magnético, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ y la ecuación anterior equivale a

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.2)$$

En presencia de un campo magnético $\mathbf{p}' = -i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})$.

Como el potencial vectorial depende del origen, la Eq.(4.2) ya no es válida puesto que:

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)^2 \neq \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})\right)^2 \quad (4.3)$$

Como podemos apreciar, existe un problema al elegir el origen del sistema, lo que nos gustaría encontrar es una forma para expresar la ecuación de Schrodinger de tal forma que el origen no importe y que nuestro hamiltoniano en la vecindad \mathbf{R} , pueda ser expresado como $\hat{H}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

4.1.1 Fase de Peierls

La solución al problema anterior, fue encontrada por Peierls en 1933 [1], que introdujo una fase en las funciones de onda, de la siguiente manera.

Resolvemos la ecuación de Schrodinger para un orbital $\phi'_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, en presencia del campo magnético, la prima en la función de onda es para denotar que el orbital es eigenfunción del hamiltoniano en presencia del campo magnético, Eq.(4.4) y n es el índice de los orbitales en una celda primitiva (ver sección 2.1.1); para simplificar la notación omitimos el índice n, $\phi'_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. La ecuación de Schrodinger tiene la forma,

$$\left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E\phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.4)$$

La ecuación anterior tiene como argumento $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ en el potencial y en el orbital, porque estos están altamente localizados alrededor de \mathbf{R} , sin embargo el potencial vectorial depende de la elección del origen, por lo cual necesitamos encontrar una forma de expresar el potencial en términos de $\mathbf{r} - \mathbf{R}$, para que la Eq.(4.2) sea válida.

Peierls resolvió el problema para campos magnéticos uniformes, introduciendo una fase en las funciones de onda, de la forma:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = e^{-i\frac{e}{c\hbar}\int_{\mathbf{r}-\mathbf{R}}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(s)\cdot d\mathbf{s}} \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.5)$$

A continuación demostramos que con esta fase se cumple,

$$\left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right)^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \tilde{\phi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E\tilde{\phi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.6)$$

De esta forma el hamiltoniano actuando sobre $\tilde{\phi}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, no depende de la elección del origen y tiene la forma $\hat{H}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

Para campos magnéticos uniformes, se cumple que $\nabla \times [\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] = 0$. Entonces podemos definir una función $\vartheta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, tal que $\nabla\vartheta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

Aplicamos el operador $[-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})]$, sobre la función $e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}\phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

4. Grafeno en un campo magnético

$$-i\hbar\nabla e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} \left[\frac{e}{c} (\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})) \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - i\hbar\nabla \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right], \quad (4.7)$$

Entonces,

$$\begin{aligned} & [-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \\ & = e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} \left[\left(\frac{e}{c} (\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})) - i\hbar\nabla \right) \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \\ & = e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} [-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})] \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Podemos repetir el procedimiento aplicando $[-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R})]$ de nuevo.

Encontramos así que,

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right)^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \\ & \left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E e^{i\frac{e}{c\hbar}\vartheta_R(\mathbf{r})} \phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Usando el teorema del gradiente podemos expresar $\vartheta_R(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}$, por lo tanto, la Eq.(4.10) equivale a,

$$\left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right)^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \tilde{\phi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E \tilde{\phi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.10)$$

Con lo cual demostramos la ecuación (4.6), esta demostración fue tomada de la ref.[5]. En la fase de Peierls el camino de integración es irrelevante para campos uniformes, por lo cual podemos escoger la línea recta que conecta a los átomos.

Hasta ahora logramos demostrar que con la introducción de la fase en la ecuación de onda Eq.(4.5), podemos mover el origen del campo vectorial alrededor del punto \mathbf{R} , sin embargo aun falta por determinar la función de onda $\phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

Si la longitud $l = \sqrt{\frac{c\hbar}{eB}}$, del campo magnético $l \gg a$, donde a es la distancia interatómica, entonces los efectos del campo magnético pueden ser despreciados [2] y podemos suponer que la función se parece mucho a la función de onda en ausencia del campo magnético, es decir,

$$\phi'(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

De la misma forma que en la Eq.(2.31), resolvemos la ecuación de Schrodinger, para

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} C_n \tilde{\phi}_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.11)$$

Por lo tanto,

$$E_{\mathbf{k}} C_m = \sum_{\mathbf{R}, n} C_n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int \tilde{\phi}_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \hat{H} \tilde{\phi}_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (4.12)$$

donde esta vez el hamiltoniano incluye el potencial magnético y los orbitales la fase de Peierls.

Repitiendo el mismo procedimiento que en las Eq.(2.11) y Eq.(2.15), encontramos que el término de superposición en presencia de un campo magnético tiene la forma:

$$H_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \tilde{\phi}_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') [V(\mathbf{r} - \mathbf{R}') + V(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \tilde{\phi}_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.13)$$

Sustituyendo la Eq.(4.5), en la expresión anterior,

$$H_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') e^{i\frac{e}{c\hbar} \int_r^{\mathbf{r}-\mathbf{R}'} \mathbf{A}(s) \cdot d\mathbf{s}} [V(\mathbf{r} - \mathbf{R}') + V(\mathbf{r} - \mathbf{R})] e^{-i\frac{e}{c\hbar} \int_r^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \mathbf{A}(s) \cdot d\mathbf{s}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.14)$$

En la integral, el producto de las exponenciales es igual a,

$$e^{i\frac{e}{c\hbar}\left[\int_{\mathbf{r}-\mathbf{R}'}^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s} - \int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}\right]} = e^{-i\frac{e}{c\hbar} \int_{\mathbf{r}-\mathbf{R}'}^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}} = e^{-i\frac{e}{c\hbar} \int_{\mathbf{r}-\mathbf{R}'}^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}} = e^{-i\frac{e}{c\hbar} \int_{\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}} \quad (4.15)$$

La última parte de la igualdad se cumple ya que el potencial vectorial es lineal, para campos magnéticos uniformes. Por lo tanto, las exponenciales no dependen explícitamente de \mathbf{r} , por lo cual podemos sacar ese término de la integral y la integral de la Eq.(4.14) se reduce a la Eq.(2.15), entonces

$$H_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} = t e^{-i\frac{e}{c\hbar} \int_{\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}} \quad (4.16)$$

El caso en que $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$, la Eq.(4.14), se reduce a la Eq.(2.11), ya que $\int_{\mathbf{R}}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s} = 0$.

Por lo tanto, hemos llegado a la conclusión que en presencia de un campo magnético, el elemento de matriz $\{\mathbf{R},\mathbf{R}'\}$ para el hamiltoniano expresado en la base $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ y donde \mathbf{R} es vecino de \mathbf{R}' , debe incluir una función que depende, del potencial vectorial y las posiciones, tal como la Eq.(4.16).

4.2 Grafeno en un campo magnético

En esta sección estudiamos el grafeno en la presencia de un campo magnético, iniciamos desarrollando los niveles de Landau para un cristal de grafeno perfecto e infinito. Posteriormente explicamos el diamagnetismo en el grafeno debido al momento orbital de los electrones que se mueven en la banda de valencia y en la banda de conducción.

4.2.1 Método de masa efectiva

En esta sección repetimos el procedimiento que describimos en la sección 2.2.1, donde aproximamos el vector de onda \mathbf{k} en términos del operador de momento, pero en presencia de un campo magnético. De acuerdo a las secciones anteriores, cuando tenemos un campo magnético externo, la función de onda debe incluir la fase de

Peierls; en el caso en que el potencial vectorial cambia lentamente en el intervalo de integración podemos aproximar la fase de Peierls como,

$$e^{-i\frac{e}{c\hbar}\int_0^{R'} \mathbf{A}(s)\cdot d\mathbf{s}} \approx e^{-i\frac{e}{c\hbar}\mathbf{A}\cdot\mathbf{R}'} \quad (4.17)$$

Entonces, podemos reescribir la ecuación de Schrodinger, Eq.(4.12) en el punto de Dirac \mathbf{K} Eq.(2.18), para la función de onda de la subred A como

$$E_k C_{l,m,A} = t \left[e^{-i(\frac{e}{c\hbar}\mathbf{A}+\mathbf{K})\cdot\delta_1} C_{l,m-1,B} + e^{-i(\frac{e}{c\hbar}\mathbf{A}+\mathbf{K})\cdot\delta_2} C_{l-1,m,B} + e^{-i(\frac{e}{c\hbar}\mathbf{A}+\mathbf{K})\cdot\delta_3} C_{l,m,B} \right] \quad (4.18)$$

Donde los vectores δ_i , son los que conectan a los átomos vecinos y están dados por las ecuaciones (2.27)-(2.29). Ya que el grafeno es bidimensional, usamos $C_{l,m,A}$ y $C_{l,m,B}$, ya que como vimos en el capítulo 2, necesitamos dos índices (l,m) que indican el sitio de red y un índice A ó B para indicar qué tipo de átomo es (recordamos que tenemos dos átomos por celda primitiva).

Cuando la longitud magnética es mucho mayor que la constante de red, es decir, cuando $a/l \ll 1$, podemos aproximar la fase de Peierls desarrollando la exponencial a primer orden,

$$e^{-i\frac{e}{c\hbar}\mathbf{A}\cdot\delta_i} \approx 1 - i\frac{e}{c\hbar}\mathbf{A}\cdot\delta_i \quad (4.19)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la Eq.(4.18), tenemos

$$E_k C_{l,m,A} = t \left[(e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_1} C_{l,m-1,B} + e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_2} C_{l-1,m,B} + e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_3} C_{l,m,B}) - i\frac{e}{c\hbar} (\mathbf{A}\cdot\delta_1 e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_1} C_{l,m-1,B} + \mathbf{A}\cdot\delta_2 e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_2} C_{l-1,m,B} + \mathbf{A}\cdot\delta_3 e^{-i\mathbf{K}\cdot\delta_3} C_{l,m,B}) \right] \quad (4.20)$$

El primer término de la suma es idéntico a la Eq.(2.40) y se reduce a la Eq.(2.44); el segundo término en la suma, puede ser reescrito tomando $C_{l,m,A} = C_A$ y análogamente con C_B , entonces la Eq.(4.20) se reduce a la expresión,

$$E_k C_A = -\gamma(i\partial_x + \partial_y)C_B - i\frac{e\hbar}{c\hbar}(\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\delta}_1 e^{i2\pi/3} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\delta}_2 e^{-i2\pi/3} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\delta}_3)C_B] \quad (4.21)$$

Sustituyendo los vectores $\boldsymbol{\delta}_i$, encontramos,

$$E_k C_A = -\gamma(i\partial_x + \partial_y)C_B + \frac{e\gamma}{c\hbar}(A_x - iA_y)C_B] \quad (4.22)$$

Análogamente, podemos repetir el procedimiento para la función de onda para la subred B y encontramos,

$$E_k C_B = -\gamma(i\partial_x - \partial_y)C_B + \frac{e\gamma}{c\hbar}(A_x + iA_y)C_B] \quad (4.23)$$

Por lo tanto, hemos encontrado que introduciendo la fase de Peierls, el hamiltoniano para la función de onda de las subredes A y B, en el punto de Dirac \mathbf{K} , puede ser aproximado por la expresión,

$$\frac{\gamma}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & p'_x - ip'_y \\ p'_x + ip'_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^K \\ C_B^K \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} C_A^K \\ C_B^K \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

Donde $p'_i = p_i + eA_i/c$, análogamente, podemos resolver las ecuaciones para el punto de Dirac \mathbf{K}' y obtener el hamiltoniano en ambos puntos.

4.2.2 Niveles de Landau en el grafeno

Para un cristal infinito es posible resolver analíticamente la ecuación de Schrodinger cuando el grafeno está sometido a un campo magnético perpendicular [3,4].

Partimos del hamiltoniano de grafeno desarrollado en el capítulo 2, Eq.(2.38),

$$\hat{H}\psi = v_f \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y & 0 & 0 \\ p_x + ip_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_x + ip_y \\ 0 & 0 & p_x - ip_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^K \\ C_B^K \\ C_A^{K'} \\ C_B^{K'} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

de acuerdo al cual tenemos que resolver 4 ecuaciones, 2 por cada punto de Dirac, como las ecuaciones están desacopladas, podemos resolver primero la ecuación para el punto K .

Si suponemos que tenemos un campo magnético uniforme y ortogonal a la superficie del grafeno, entonces podemos escoger el campo vectorial en la norma de Landau como $\mathbf{A} = (By, 0, 0)$, entonces la componente del momento en dirección x cambiara como $p'_x = p_x + eBy/c$.

El sistema de ecuaciones alrededor del punto K tiene la forma,

$$\begin{aligned} EC_A^K &= v_f(p'_x - ip_y)C_B^K \\ EC_B^K &= v_f(p'_x + ip_y)C_A^K. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Podemos desacoplar las ecuaciones anteriores de la forma,

$$E^2 C_A^K = v_f^2 (p'_x - ip_y)(p'_x + ip_y) C_A^K \quad (4.27)$$

$$E^2 C_B^K = v_f^2 (p'_x + ip_y)(p'_x - ip_y) C_B^K \quad (4.28)$$

Resolvemos primero la Eq.(4.28)

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{v_f}\right)^2 C_B^K &= \left(p_x + \frac{e}{c}By + ip_y\right) \left(p_x + \frac{e}{c}By - ip_y\right) C_B^K \\ &= \left(\left(p_x + \frac{e}{c}By\right)^2 - i\left[p_x + \frac{e}{c}By, p_y\right] + p_y^2\right) C_B^K \\ \left(\frac{E}{v_f}\right)^2 C_B^K &= \left(\left(p_x + \frac{e}{c}By\right)^2 + \frac{\hbar eB}{c} + p_y^2\right) C_B^K \end{aligned}$$

4. Grafeno en un campo magnético

$$\frac{1}{2m} \left(\left(\frac{E}{v_f} \right)^2 + \frac{\hbar e B}{c} \right) C_B^K = \left(\frac{k'}{2} (y - y_0)^2 + \frac{p_y^2}{2m} \right) C_B^K \quad (4.29)$$

donde $k' = \frac{eB}{c\sqrt{m}}$, $y_0 = \frac{cp_x}{eB}$. La parte derecha de la ecuación anterior tiene la forma de un oscilador armónico. Entonces si C_B^K es una eigenfunción del oscilador tendrá eigenvalores $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, donde $\omega = \sqrt{\frac{k'}{m}} = \frac{eB}{cm}$.

Por lo tanto los niveles de Landau deben satisfacer,

$$\left(\frac{E}{v_f} \right)^2 + \frac{\hbar e B}{c} = \frac{2eB\hbar}{c} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.30)$$

donde el índice $n = 0, 1, 2, \dots$, ya que viene de la energía del oscilador armónico. Si despejamos la energía de la ecuación anterior llegamos a una expresión para los niveles de Landau en el grafeno,

$$E_n = \pm v_f \sqrt{\frac{2\hbar e B n}{c}} = \pm \hbar \omega^D \sqrt{n} \quad (4.31)$$

donde, $\omega^D = v_f \sqrt{\frac{2eB}{c\hbar}}$, los valores positivos corresponden a la banda de conducción y los negativos corresponden a la banda de valencia.

La Eq.(4.31) puede ser contrastada con el caso clásico donde $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ y la relación entre la energía y el campo magnético es lineal. Por lo tanto, vemos que **los niveles de Landau en el grafeno se comportan de una forma única pues dependen como la raíz del campo magnético.**

Otro hecho relevante en el caso del grafeno, es que los niveles de Landau no son equidistantes como en el caso clásico, ya que en el grafeno cambian como la raíz cuadrada de los niveles.

Si repetimos el mismo procedimiento para resolver la Eq.(4.27), encontramos,

$$E_n = \pm \hbar \omega^D \sqrt{n+1}, \quad (4.32)$$

con $n = 0, 1, 2, \dots$, por lo cual, los niveles para la subred A, no tienen el nivel $E_n = 0$. Esta asimetría entre los niveles de energía en las dos subredes es muy interesante, ya que implica que cuando $E_n = 0$, la función de onda del sistema tendrá amplitud igual a cero en la subred A mientras que en la otra subred será diferente de cero, ó dicho de otra forma, cuando $E_n = 0$, la función de onda estará concentrada en una de las subredes. En cualquier otro caso, la función de onda estará distribuida en las dos subredes.

Podemos obtener las eigenfunciones del sistema resolviendo las ecuaciones (4.27) y (4.28). Esperamos que las soluciones sean proporcionales a una gaussiana multiplicada por los polinomios de Hermite $H_n(x)$, ya que estos son las eigenfunciones del oscilador cuántico simple.

En el caso de grafeno con superficie L^2 , las eigenfunciones son [5],

$$\psi_{n,k}^K = \frac{c_n}{\sqrt{L}} e^{-ikx} \begin{pmatrix} \phi_{|n|-1} \\ \phi_{|n|} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

$$\psi_{n,k}^{K'} = \frac{c_n}{\sqrt{L}} e^{-ikx} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \phi_{|n|} \\ \phi_{|n|-1} \end{pmatrix}, \quad (4.34)$$

con

$$\phi_{|n|} = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} l} \text{Exp}\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y - kl^2}{l^2}\right)^2\right] H_n \left[\frac{y - kl^2}{l} \right] \quad (4.35)$$

y

$$c_n = \begin{cases} 1, & n = 0 \\ 1/\sqrt{2}, & n \neq 0 \end{cases}$$

donde l es la longitud magnética,

$$l = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}} \quad (4.36)$$

Una consecuencia importante de que las energías para las dos subredes difieran por un número en el índice, es que para que las funciones de onda tengan las mismas energías, entonces el índice n debe ser distinto para ambas como se muestra en las ecuaciones (4.33) y (4.34).

En el desarrollo anterior despreciamos el espín del electrón que hace que los niveles estén doblemente degenerados, en presencia del campo magnético, los niveles de desdoblaron debido al efecto Zeeman. Podemos comparar la magnitud del efecto Zeeman con la distancia entre los niveles de Landau para $n = 0,1$, dividiendo ambas energías,

$$\frac{\hbar\omega/2}{v_F\sqrt{e\hbar B/c}} \approx 0.01 \quad (4.37)$$

donde, $\omega = \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{m}} = \frac{eB}{cm}$, para un campo magnético de $B = 10T$, por lo tanto, el desdoblamiento debido al efecto Zeeman es mucho menor que la distancia entre los niveles de Landau y podemos considerar que cada nivel está degenerado.

Cabe resaltar que los niveles de Landau, fueron derivados a partir de la aproximación Eq.(4.25), que es válida cerca de los puntos de Dirac \mathbf{K} y \mathbf{K}' , sin embargo, la relación exacta entre la energía y el vector de onda tiene una forma más compleja y está dada por la Eq.(2.35), por lo tanto, los niveles de Landau deducidos en la Eq.(4.31), no son exactos pero son una buena aproximación para campos magnéticos pequeños.

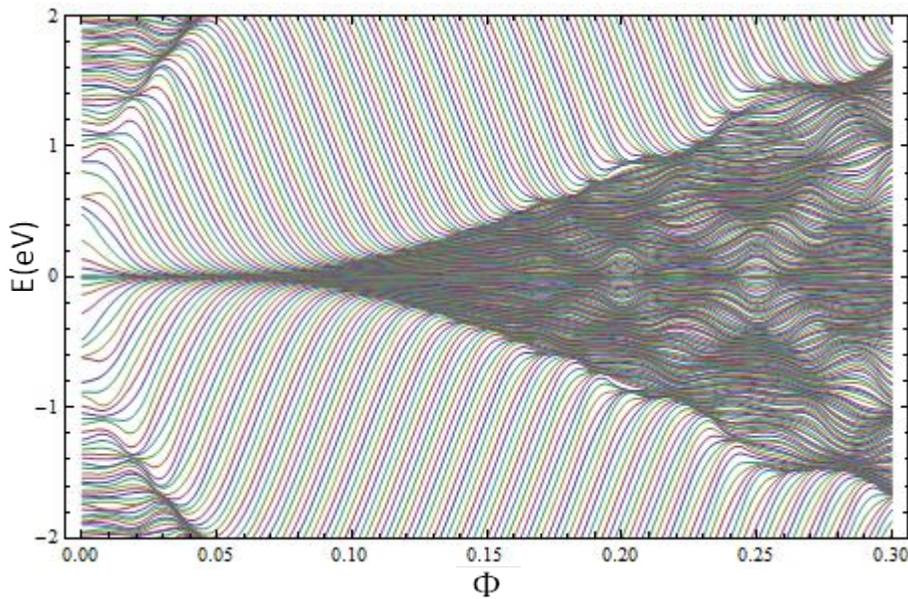


FIG. 4.1 Niveles de energía (líneas) como función de $\Phi = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{a}{l}\right)^2$, para un punto cuántico aleatorio. Vemos que los estados se bifurcan conforme aumenta el campo magnético, esto corresponde al espectro de Hofstadter.

La dependencia exacta de los niveles de energía con el campo magnético, es mucho más compleja y de hecho presenta un patrón fractal conocido como "Hofstadter butterfly" [6], esto se observa claramente en la FIG 4.1 para los niveles de energía donde se ve una bifurcación de los niveles alrededor de $E = 0$.

4.2.3 Diamagnetismo

Los primeros trabajos que abordan el diamagnetismo en grafeno fueron desarrollados por McClure en los 50's [3], de hecho, para ser más precisos, sus trabajos se enfocaron en el diamagnetismo del grafito que es una especie de grafeno en 3 dimensiones, sin embargo los resultados obtenidos en sus artículos se pueden aplicar perfectamente al caso bidimensional.

El magnetismo en los sólidos tiene diversos orígenes y entender la dinámica de los procesos involucrados es complicado. Cuando se mide la magnetización o la susceptibilidad magnética de un material, se obtiene la suma de los efectos debidos a

4. Grafeno en un campo magnético

1. Paramagnetismo de Van Vleck y diamagnetismo de Larmor,
2. Paramagnetismo de Curie,
3. Paramagnetismo de Pauli y
4. Diamagnetismo de Landau.

El magnetismo debido al inciso 1, se origina debido al spin y momento angular de los electrones de las capas más profundas, para el caso en que el momento angular total $\mathbf{J} = 0$. Cuando $\mathbf{J} \neq 0$, el cambio en la energía debido al campo magnético externo \mathcal{H} , está dominado por el término lineal $\mathbf{J} \cdot \mathcal{H}$, en este caso la energía disminuye dando origen al paramagnetismo de Curie. Por otro lado, a diferencia de los incisos 1 y 2, donde el magnetismo es originado por los electrones en las bandas atómicas, el paramagnetismo de Pauli es originado por el espín de los electrones en la capa de conducción.

El diamagnetismo de Landau se puede entender de la siguiente manera; en ausencia de campo magnético los grupos de estados están distribuidos y los niveles más bajos son ocupados preferentemente, cuando existe un campo magnético, los grupos de estado se concentran en la energía promedio del grupo y esto es lo que provoca que aumente la energía total del sistema.

En la siguiente derivación despreciamos la susceptibilidad debido al spin y al momento orbital, ya que no incluiremos las interacciones entre electrones, también podemos despreciar la susceptibilidad diamagnética de los electrones en los niveles más profundos ya que esta es pequeña comparada con la susceptibilidad de los electrones en la banda π , por lo tanto solo consideramos el diamagnetismo orbital de los electrones en la banda π .

Se puede obtener la susceptibilidad magnética, usando el potencial termodinámico [10],

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{M}{B} = - \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial B^2} \right)_{\mu}, \quad (4.38)$$

donde $M = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial B}\right)_\mu$, es la magnetización y el potencial termodinámico tiene la forma,

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \frac{g_v g_s}{2\pi l^2} \sum_n \varphi(E_n) \quad (4.39)$$

donde $\varphi(E_n) = \log[1 + \text{Exp}[-\beta(E_n - \mu)]]$, $\beta = \frac{1}{kT}$, g_v y g_s , son ambos igual a dos y representan la degeneración del spin y del valle (\mathbf{K} y \mathbf{K}'), respectivamente, $l = \sqrt{\frac{c\hbar}{eB}}$ es la longitud magnética y E_n son los niveles de Landau que están dados por la Eq.(4.22).

La suma en la ecuación anterior se efectúa sobre todos los niveles de Landau, para calcularla, podemos usar la formula de Euler-Maclaurin [7],

$$\sum_{n=0}^N \varphi(n) = \int_0^N \varphi(x) dx + \frac{1}{2} \varphi(0) + \frac{1}{2} \varphi(N) + \frac{B_2}{2!} [\varphi'(N) + \varphi'(0)] + O(\delta^3). \quad (4.40)$$

Donde $B_2 = -\frac{1}{6}$, es un número de Bernoulli.

Sustituyendo la ecuación anterior en la Eq.(4.39), y haciendo el cambio de variable $x = (\omega\hbar)^2 n$, encontramos,

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{1}{\beta} \frac{g_v g_s}{2\pi l^2} \left[\frac{l^2}{2\hbar^2 v_f^2} \int_0^N \varphi(E(x)) dx + \frac{1}{2} (\varphi(x=0) + \varphi(x=N)) - \frac{(\hbar\omega_D)^2}{12} \varphi'(x)|_{x=0} \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{g_v g_s}{2\pi l^2} \left[\frac{l^2}{2\hbar^2 v_f^2} \int_0^N \varphi(E(x)) dx - \frac{(\hbar\omega_D)^2}{12} \varphi'(x)|_{x=0} \right] + O(\delta^3). \end{aligned} \quad (4.41)$$

De la expresión anterior el segundo término es el único que depende del campo magnético. En el denominador de la ecuación anterior tenemos l^2 donde la longitud magnética también depende del campo magnético, entonces el cambio en el potencial debido al campo magnético es,

4. Grafeno en un campo magnético

$$\Delta\Omega = -\frac{g_v g_s (e\gamma B)^2}{12(c\hbar\pi)^2} \beta e^{\frac{\beta\mu}{2}} \text{Sec}^2\left(\beta\frac{\mu}{2}\right) \quad (4.42)$$

Derivando dos veces la ecuación anterior obtenemos la susceptibilidad magnética dada por la Eq.(4.38) es,

$$\chi = -\frac{g_v g_s (e\gamma)^2}{6(c\hbar\pi)^2} \beta e^{\frac{\beta\mu}{2}} \text{Sec}^2\left(\beta\frac{\mu}{2}\right) \quad (4.43)$$

$$\chi = -\frac{g_v g_s (e\gamma)^2}{6(c\hbar\pi)^2} \frac{e^{-\frac{\mu}{2kT}} \text{Sec}^2\left(-\frac{\mu}{2kT}\right)}{kT}.$$

En el límite en que $T \rightarrow 0$, tenemos que $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{\mu}{2kT}} \text{Sec}^2\left(-\frac{\mu}{2kT}\right)}{kT} = \delta(\mu)$, donde a bajas temperaturas el potencial químico es igual a la energía de fermi. Por lo tanto, usando lo anterior tenemos que:

$$\chi = -\frac{g_v g_s (e\gamma)^2}{6(c\hbar\pi)^2} \delta(\epsilon_f). \quad (4.44)$$

El resultado anterior fue calculado por primera vez por McClure en 1956 [3]. Pese a que su trabajo original estaba enfocado en el grafito, sus resultados son aplicables también al caso de grafeno.

Como se puede apreciar, la susceptibilidad magnética del grafeno es sumamente singular alrededor de la energía de Fermi, pues es proporcional a la delta de Dirac que se hace infinito cuando la energía es igual a la energía de fermi. Este inusual comportamiento ha llamado mucho la atención en recientes años.

Después del boom del grafeno, muchos otros trabajos se enfocaron en el diamagnetismo del grafeno en diferentes circunstancias, entre ellos destacan el trabajo de los japoneses Koshino, Ando y Wakabayashi [8,9,10] que consideraron los casos cuando se incluye un potencial que introduce cierto desorden en la estructura

electrónica, o el caso en que existe una brecha entre la banda de valencia y conducción.

4.2.3.1 Diamagnetismo en presencia de una brecha de energía

Un caso que nos interesa particularmente es el del trabajo desarrollado por Koshino y Ando [10] en el 2010, su trabajo se enfocó en el diamagnetismo del grafeno cuando una brecha entre la energía de la banda de valencia y la banda de conducción está presente.

La brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción puede surgir cuando el grafeno es crecido en ciertos sustratos [11], Koshino y Ando resolvieron analíticamente el sistema partiendo de que los niveles de Landau tienen la forma,

$$E_n = \pm \sqrt{(\hbar\omega^D)^2 n + \Delta^2} \quad (4.45)$$

Donde $\Delta = E_{BC} - E_{BV}$, es la brecha entre la banda de conducción E_c y la banda de valencia E_v .

De forma análoga a la sección 3.3.2, encuentran que la susceptibilidad en el caso de una brecha, tiene la forma,

$$\chi = -\frac{g_v g_s (e\gamma)^2 \theta(|\Delta| - |\varepsilon|)}{6 (c\hbar\pi)^2 2|\Delta|}. \quad (4.46)$$

Donde $\theta(x)$ es la función escalón, que cumple,

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (4.47)$$

Por lo tanto, vemos que en el límite cuando $\Delta \rightarrow 0$, la susceptibilidad magnética Eq.(4.46) tiende a Eq.(4.44), que es justo lo que esperaríamos.

También encuentran un tipo de pseudo-spin paramagnetismo debido a que existe degeneración en los puntos de Landau (\mathbf{K} y \mathbf{K}') que actúa de una forma parecida al paramagnetismo de Pauli que es debida a la degeneración en el spin [10].

4.3 Diamagnetismo en puntos cuánticos de grafeno

Como vimos en las secciones anteriores la susceptibilidad magnética del grafeno es altamente singular alrededor de $E = 0$, Eq.(4.44) y Eq.(4.46). Al mismo tiempo, tal como vimos en el capítulo 3, los puntos cuánticos de grafeno presentan estados de frontera, que generan un poco en la densidad de estados justamente alrededor de $E = 0$. Por lo tanto, es sumamente interesante preguntarnos cómo influyen estos estados de frontera en el diamagnetismo del grafeno. En esta sección presentamos los resultados originales de nuestro proyecto. Calculamos el diamagnetismo orbital de puntos cuánticos con diferentes geometrías con temperatura cero.

Los EFO no contribuyen a la magnetización orbital, esto se puede entender fácilmente cuando se piensa en el diamagnetismo como en el aumento de la energía de los niveles respecto al campo magnético; en el caso en que la energía es exactamente cero, su energía no cambia y por ello no contribuye a la magnetización.

Los estados que definen la magnetización orbital, son los estados EF, la suma de la derivada de la energía con respecto al campo magnético, es lo que conforma la magnetización total del nanocristal como explicaremos a continuación.

En nuestro trabajo consideramos la magnetización originada por las orbitas de los electrones que se mueven en la banda π , dentro de los puntos cuánticos.

Para ello resolvemos el hamiltoniano construido con el modelo de enlace fuerte Eq.(3.3) pero con los elementos de matriz Eq.(4.16), que son los correctos cuando el campo magnético está presente, es decir,

$$\hat{H} = \sum_{\langle R_i R_j \rangle} t_{R_i R_j} \hat{a}_{R_i}^+ \hat{b}_{R_j} + \text{h.c} \quad (4.48)$$

donde h.c significa conjugado hermitiano, $t_{R_i R_j} = t e^{-i \frac{e}{\hbar c} \int_{R_i}^{R_j} A(s) \cdot ds}$ y $\hat{a}_{R_i}^+, \hat{b}_{R_j}$ son los operadores de creación y destrucción para la subred A y B respectivamente, con los átomos $\langle R_i R_j \rangle$ son primeros vecinos.

Calculamos el hamiltoniano, Eq.(4.48) para cada nanoestructura sometida a un campo magnético con valores correspondientes de: {0,1,2,3,4,5} Teslas. Diagonalizando el hamiltoniano, obtenemos el conjunto de eigenenergías para cada campo magnético $\{E_n(B)\}$ y sumando las eigenenergías, se obtiene la energía total del sistema como función de la energía de Fermi:

$$U(B, \mu) = \sum_{n=E_{BV}}^{\mu} E_n(B) \quad (4.49)$$

Donde E_{BV} quiere decir el nivel más bajo de la banda de valencia y μ es el potencial químico que en $T=0$ es igual a la energía de Fermi.

Interpolamos la energía total del sistema como función del campo magnético y derivando, podemos obtener la magnetización y la susceptibilidad magnética en $T=0$,

$$\chi(B, \mu) = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 U(\mu)}{\partial B^2}, \quad (4.50)$$

Donde α es el área del punto cuántico. Para un punto cuántico neutro la banda de valencia está completamente llena, por lo cual $\mu = 0$, sin embargo, es posible modificar en cierto rango el potencial químico colocando el grafeno en ciertos sustratos. En el rango en que variamos el campo magnético, no observamos cambios en la susceptibilidad magnética, por lo cual consideramos la susceptibilidad, únicamente como función del potencial químico y graficamos los resultados para un campo magnético de $B = 5T$.

4.3.1 Hexágonos

Como vimos en el capítulo 3, los hexágonos se caracterizan porque el número de EFO es $\eta = 0$ y por lo tanto, todos los estados de frontera contribuyen a la susceptibilidad magnética. A continuación presentamos la susceptibilidad magnética como función del potencial químico para puntos cuánticos con forma hexagonal. Como podemos ver en la FIG.4.2, la susceptibilidad magnética presenta un pico alrededor de $E = 0$, que a diferencia del caso infinito, tiene un ancho finito. Podemos comparar la zona en que se presenta este pico con la zona donde están presentes los estados de frontera, clasificados usando los criterios explicados en la sección 3.1.2.

En la FIG.4.2 observamos claramente como el pico del diamagnetismo se presenta justamente en el área donde se encuentran los EF, al salir de esta zona, la susceptibilidad oscila entre paramagnetismo y diamagnetismo de forma arbitraria.

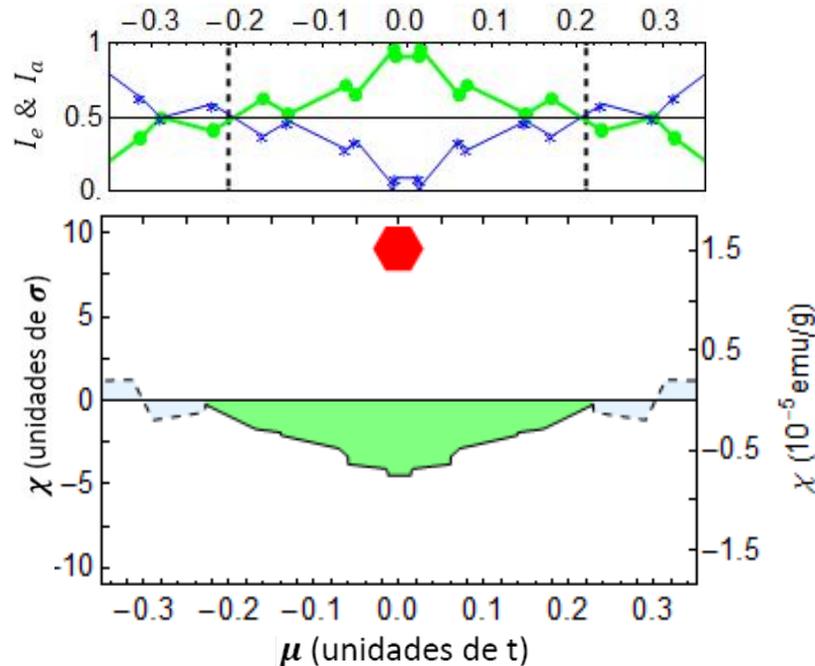


FIG.4.2 En la grafica superior presentamos la intensidad de la función de onda para un PQ hexagonal con $N_{h1} = 781$, las líneas verticales negras indican el inicio y final del pico diamagnético. La grafica inferior es la susceptibilidad magnética como función del potencial químico, la zona verde representa la zona dominada por estados de frontera.

4.3.2 Círculos

En esta sección presentamos los resultados de los cálculos para los puntos cuánticos con forma circular, en este caso encontramos numéricamente que los EFO varían entre 1 y 0 para cada punto cuántico, por lo cual existen algunos estados que no contribuyen a la susceptibilidad magnética. Al igual que en el caso de los hexágonos, encontramos un pico diamagnético en la susceptibilidad magnética que está compuesto de EF. FIG.4.3.

Podemos observar una tendencia, ya que tanto en el caso de los hexágonos como en el de los puntos cuánticos circulares encontramos que el pico diamagnético de la susceptibilidad se localiza alrededor de los estados de frontera, que como vimos en el Capítulo 3, se encuentran en la zona, donde la Intensidad de frontera de la función de onda (marcada por la línea verde en las grafica superior de las FIG4.2 y FIG.4.3) es mayor a la intensidad de área de la función de onda.

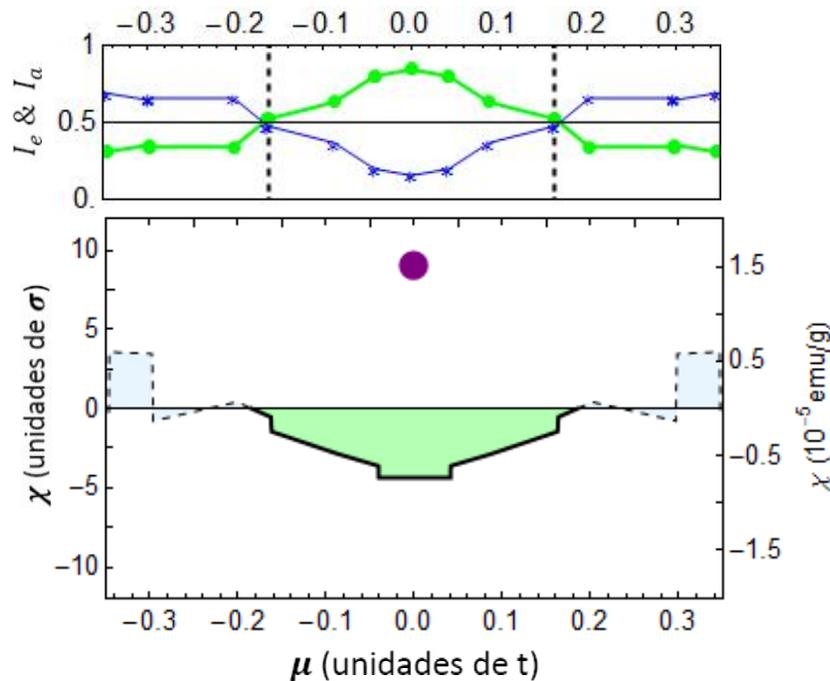


FIG.4.3 Análogamente a la FIG.4.2 En la grafica superior presentamos la intensidad de la función de onda para un PQ hexagonal con $N_{c2} = 709$. La grafica inferior es la susceptibilidad magnética como función del potencial químico.

4.3.3 Puntos cuánticos aleatorios.

El caso de los puntos cuánticos aleatorios, es un poco más complejo ya que necesitamos hacer estadística sobre un ensamble. En este caso, el número de EFO no puede ser predicho, debido a que la geometría varía. Sin embargo encontramos numéricamente que η varía entre 0 y 5 independientemente del tamaño.

Por lo tanto, para generalizar la susceptibilidad magnética necesitamos hacer un promedio sobre todo el ensamble. Sin embargo, podemos presentar un caso particular de un punto cuántico aleatorio para comparar con las geometrías anteriores.

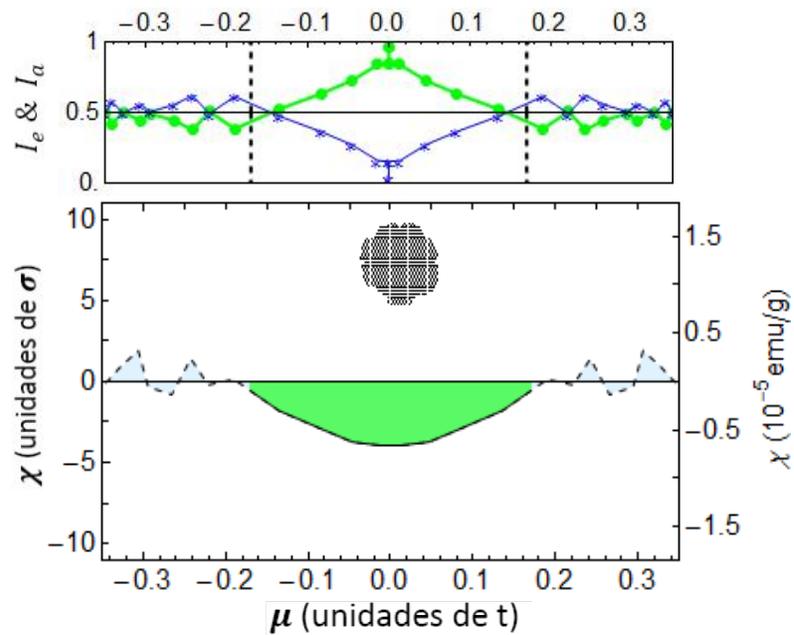


FIG.4.4 Análogamente a la FIG.4.2 En la grafica superior presentamos la intensidad de la función de onda para un PQ aleatorio con $N_{atm} = 823$. La grafica inferior es la susceptibilidad magnética como función del potencial químico y la figura que introducida en el centro es el contorno del punto cuántico.

Calculamos la susceptibilidad magnética para los tres ensambles, realizando un promedio de la susceptibilidad magnética para todos los puntos cuánticos, en esta sección presentamos la susceptibilidad calculada para el ensamble $\{N_1\}$ en la FIG.4.5

Realizamos la estadística del espacio entre niveles tal como describimos en la sección 3.5.1, FIG.4.6, encontramos que aun en presencia del campo magnético los niveles siguen la estadística de GOE. Lo cual confirma que la estadística de nuestros niveles es caótica.

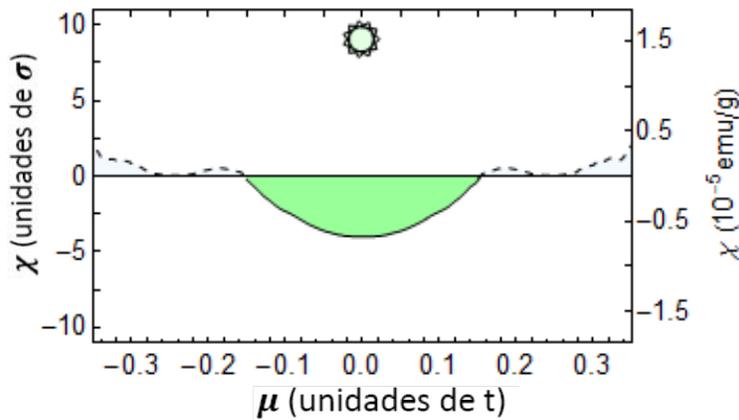


FIG.4.5 Graficamos las susceptibilidad magnética promedio para el ensamble $\{N_1\}$.

En el capítulo 3, explicamos como en presencia de un campo magnético se ha observado que los puntos cuánticos siguen la estadística GUE [12], en este caso aún con 5T, la estadística es la de GOE. Esto se puede deber a que la longitud magnética es mucho mayor que el tamaño promedio de los puntos cuánticos, ya que en el caso en que el campo magnético es de 5T, $l_B = \sqrt{\frac{c\hbar}{eB}} \sim 28.7nm$, mientras que el radio máximo de los puntos calculados es de $R \sim 7nm$, por lo tanto vemos que $l_B \gg R$ y los electrones dentro del grafeno no tienen espacio suficiente para describir las "orbitas" generadas por el campo magnético.

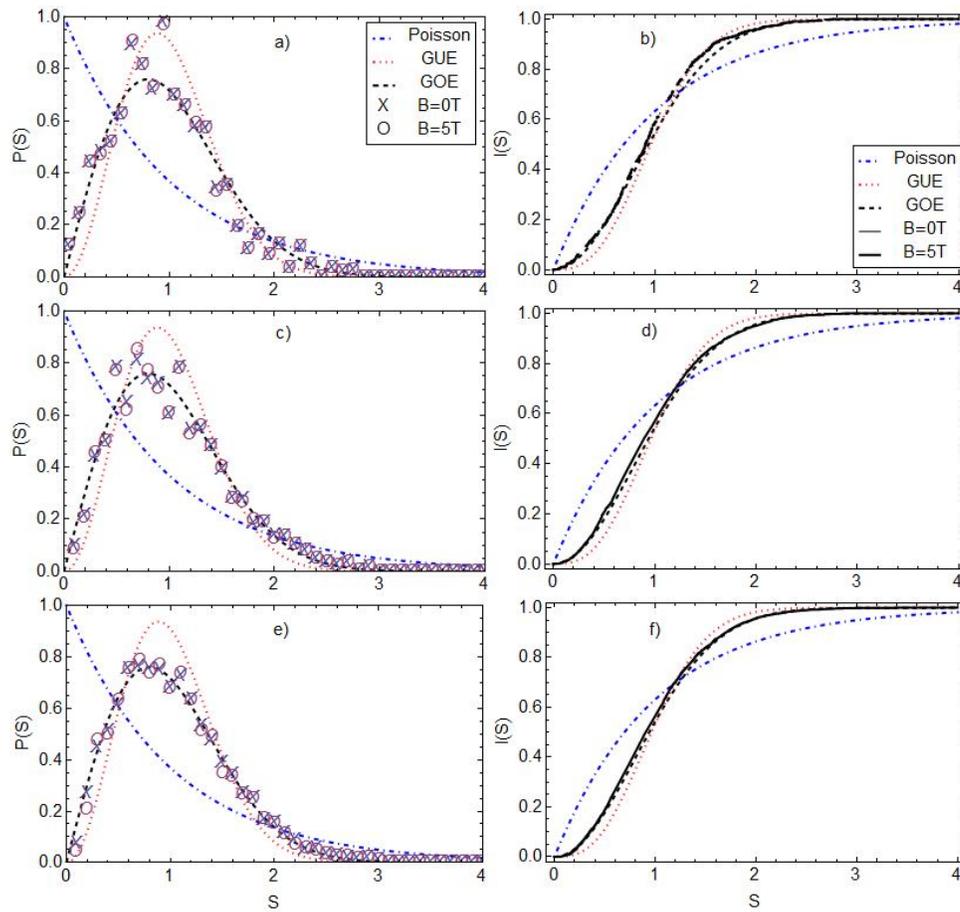


FIG.4.6 Graficamos la función de probabilidad (columna izquierda) y la función acumulativa (columna derecha). a) y b) pertenecen al ensamble $\{N_1\}$, c) y d) a $\{N_2\}$ y e), f) a $\{N_3\}$.

4.3.4 Triángulos

Como vimos en el capítulo 3. Los puntos cuánticos con forma triangular son muy particulares ya que todos los estados de frontera son del tipo EFO, esto quiere decir que los estados de frontera no contribuyen a la susceptibilidad magnética orbital ya que sus niveles no cambian con el campo magnético.

En la FIG.4.7 mostramos la susceptibilidad para un punto triangular con 781 átomos; podemos observar como en este caso no existe un pico diamagnético alrededor de $E=0$, sino una meseta, esta meseta se localiza en una zona donde solo existen niveles

del tipo EFO, sin embargo, como mencionamos estos niveles no aumentan la energía del sistema y por lo tanto no contribuyen al diamagnetismo orbital.

Entonces ya que dichos estados no intervienen en la susceptibilidad, podemos pensar que no existen, en tal caso lo que tendríamos sería una brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. Como vimos en el capítulo anterior, esta brecha está relacionada con el número de EFO Eq.(3.18), de la forma,

$$\Delta = \frac{\zeta}{2(\sqrt{N_{atm}+3}-3)}. \quad (4.51)$$

Donde $\zeta = 1.835eV$.

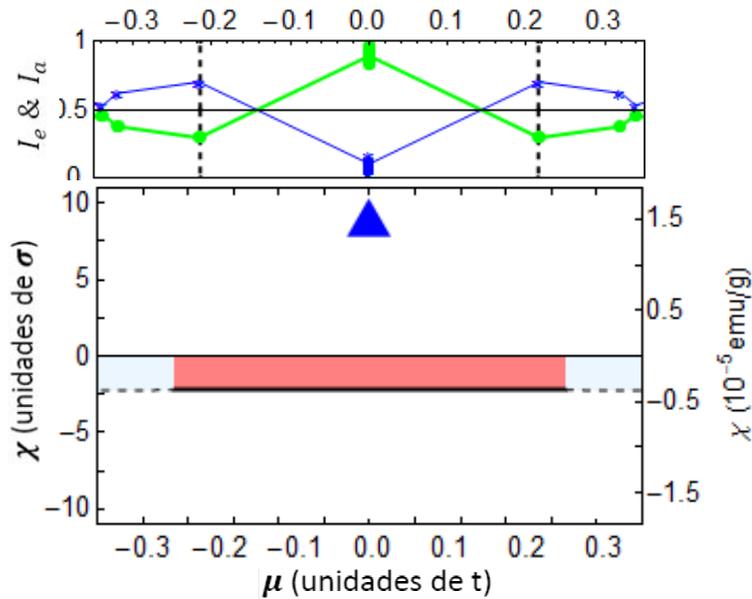


FIG.4.7 Graficamos las susceptibilidad magnética para un punto cuántico triangular con $N_{t1} = 781$.

Si lo anterior se cumple, entonces la susceptibilidad magnética se deberá comportar de forma análoga al caso descrito en la sección 4.2.3.1. Pero para estudiar este caso, es necesario cambiar la brecha Δ , esto se puede lograr cambiando el tamaño de los puntos cuánticos, por lo tanto a continuación estudiamos el diamagnetismo orbital al variar el tamaño.

4.3.5 Susceptibilidad magnética como función del tamaño

En el grafeno infinito, la susceptibilidad magnética tiene se aproxima a una delta de Dirac, Eq.(4.36) cuando $E=0$. Por lo tanto, esperamos que conforme aumenta el tamaño de los puntos cuánticos el pico en el diamagnetismo se aproxime a una delta.

En la FIG.4.8 graficamos la susceptibilidad para todos los puntos cuánticos, pero variando el tamaño. Podemos observar efectivamente como disminuye el ancho del pico y aumenta su altura conforme aumentamos el tamaño de los puntos cuánticos.

De nuevo, hacemos hincapié, en que a diferencia de las otras geometrías, en el caso de los puntos cuánticos con forma aleatoria, la susceptibilidad que graficamos es el promedio sobre cada ensamble.

En la FIG.4.8 mostramos la susceptibilidad para cada geometría del punto cuántico, indicamos la geometría correspondiente con una figura centrada en la parte superior, en el caso de los puntos cuánticos con forma aleatoria usamos una estrella.

El color verde en la Indica la zona donde se encuentran los estados de frontera y en el caso de los triángulos el color rojo indica donde se encuentra la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción.

En el caso de los triángulos, podemos sustituir la Eq.(4.51) en la Eq.(4.46) y con ello obtenemos,

$$\chi = -\frac{g_v g_s (e\gamma)^2 (\sqrt{N_{atm} + 3} - 3) \theta(|\Delta| - |\varepsilon|)}{6 (c\hbar\pi)^2 \zeta} \quad (4.52)$$

Como podemos ver en la FIG.4.9 la Eq.(4.52), se adapta muy bien a los resultados numéricos en el caso del triangulo, por lo cual podemos afirmar que el diamagnetismo en dichos puntos cuánticos es originado por una brecha entre la banda de valencia y la banda de energía.

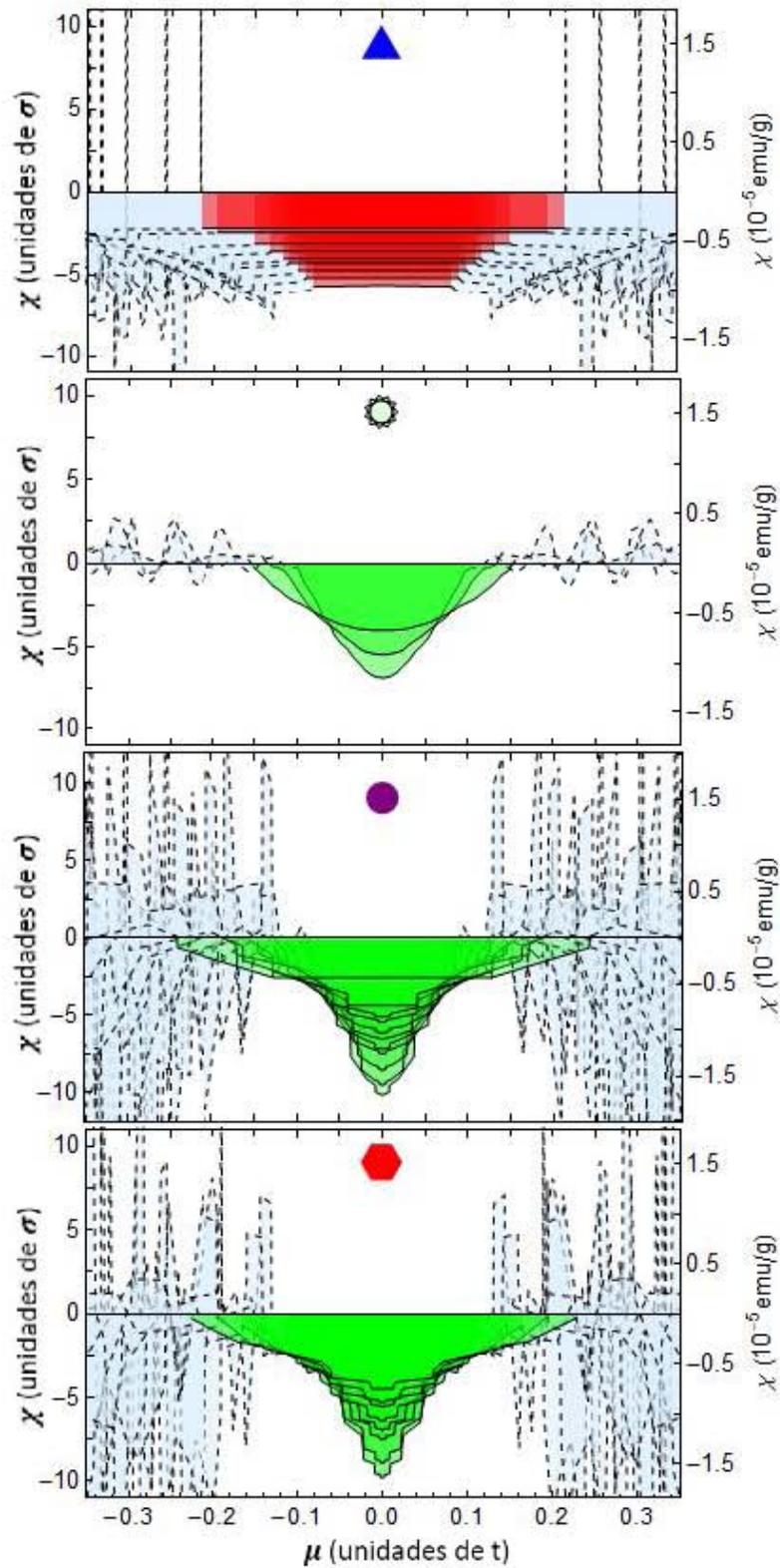


FIG.4.8. χ para todas las geometrías de nanocristales variando su tamaño.

4. Grafeno en un campo magnético

En el caso de los puntos cuánticos con las otras figuras, encontramos que $\chi(0)$ depende del número de átomos como,

$$\chi(0) = \zeta N_{\text{atm}}^{2/5} \quad (4.53)$$

Donde ζ es una constante.

La dependencia que encontramos en la Eq.(4.53) puede parecer un poco extraña, sin embargo como hemos observado el diamagnetismo se origina en la zona de los estados de frontera, por lo cual podríamos pensar que la dependencia de la susceptibilidad debería ir como el perímetro del punto cuántico, es decir, $\chi(0) \sim N_{\text{atm}}^{1/2}$, sin embargo, como vimos en el capítulo 3, los estados de frontera solo se presentan donde hay terminaciones tipo zig-zag y aún en el caso de hexágonos, tenemos terminaciones tipo escalera ("armchair"), donde la función de onda se hace cero, lo cual puede ser una explicación de por qué el coeficiente en la Eq.(4.53) es menor a $1/2$.

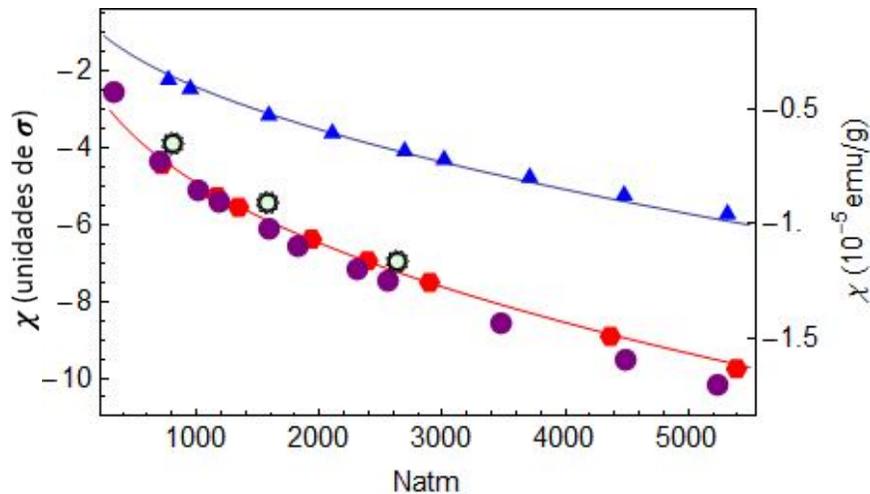


FIG.4.9 Mostramos como varía $\chi(0)$ como función del número de átomos. Usamos como unidades $\sigma = \frac{g_v g_s (e\gamma)^2}{6 (c\hbar\pi)^2}$. La línea azul es la Eq.(4.52) y la línea roja es la Eq.(4.53)

Caracterizamos cada pico por su ancho igual a 2Δ y graficamos la variación de la anchura en función del radio interno de cada punto cuántico; para los puntos cuánticos aleatorios tomamos el radio interno promedio del ensamble.

En la FIG.4.10 podemos ver como el ancho del pico disminuye conforme aumenta el tamaño del punto cuántico, lo cual es consistente con lo que esperamos de la Eq.(4.43). Extrapolando la curva que se ajusta a los resultados numéricos encontramos que $\Delta \rightarrow 0$ cuando $R \sim 67nm$, si lo comparamos con la longitud magnética a 5Teslas vemos que $R \sim 2l_B$, por lo tanto, el nanocrystal se comportará como el grafeno infinito justamente cuando el radio $R > l_B$. Que es justo lo que esperábamos.

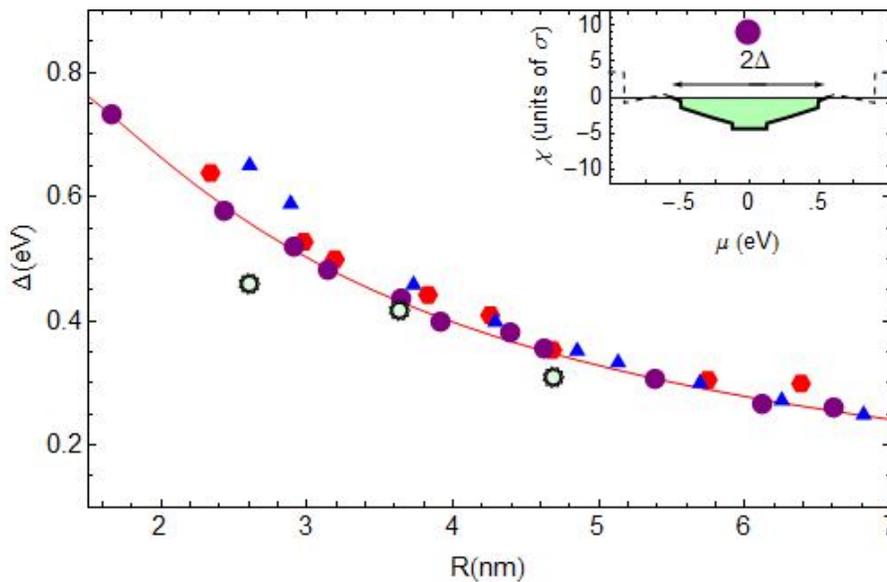


FIG.4.10 Mostramos como varia el ancho del pico diamagnético como función del radio interno de los puntos cuánticos R.

Como mencionamos al inicio de esta sección, estamos calculando la susceptibilidad magnética debida al momento orbital de las partículas, sin embargo podemos hacer una estimación de cuál es el paramagnetismo de Curie, que es particularmente importante para los puntos cuánticos con geometría triangular, ya que el numero de EFO aumenta como la Eq.(3.15) (y como vimos en la sección 3.1.2.1. Este número es proporcional al spin del nanocrystal).

4. Grafeno en un campo magnético

Entonces, la susceptibilidad de Curie para los triángulos, cuando $\varepsilon = 0$, tiene la forma,

$$\chi_c = \frac{\eta (g\mu_B)^2 S(S+1)}{3AkT}, \quad (4.54)$$

Donde $A = \frac{\sqrt{3} a^2}{4} N_t$ es el área del punto cuántico, $g \sim 2$ y $a = 1.42 \text{ \AA}$ es la distancia interatómica, para triángulos. Para comparar con la susceptibilidad diamagnética, reescribimos la Eq.(4.52), de la siguiente forma

$$\chi = \left(\frac{t}{R_y}\right)^2 \left(\frac{a}{a_B^2}\right)^2 \frac{\mu_B^2}{\pi\Delta} \quad (4.55)$$

Donde $R_y = \frac{\hbar^2}{2ma_B^2}$, es la constante de Rydberg, $\left(\frac{t}{R_y}\right)^2 \sim 0.049$ y Δ está dado por la Eq.(4.43). Obtenemos el radio entre las dos susceptibilidades,

$$\frac{\chi_c}{\chi} = \frac{2.5 eV}{N_t kT}, \quad (4.56)$$

Entonces, cuando $N_t kT > 2.5 eV$, tendremos una transición paramagnetismo-diamagnetismo, para los puntos cuánticos con formas triangulares, esto es consistente con lo que esperamos ya que conforme aumenta el tamaño, los puntos cuánticos deberán ser diamagnéticos consistencia con el comportamiento del grafeno infinito.

Referencias

- [1] R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solids", Oxford, Cap 7, (1955).
- [2] A. Hiroshi, T. Ando, J. Phys. Soc. Jap. **65**, 505, (1996).
- [3] McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).
- [4] Z. Lenarcic, mafija.fmf.uni-lj.si/seminar/files/2010_2011/zala_lenarcic.pdf. "Landau levels in graphene", Univerza v Ljubljani, (2010).
- [5] Y. Zheng and T. Ando. Hall conductivity of a two-dimensional graphite system. Phys. Rev. B **65**, 245420, (2002).
- [6] D. R. Hofstadter, Phys. Rev. B **14**, 2239 (1976).
- [7] G. Arfken, "Mathematical Methods for physicist", Harcourt Science and Technology Company, San Diego, Ch. 5.9, (2004).
- [8] Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, Phys. Rev. B **59**, 8271 (1999).
- [9] T. Ando, J. Physica E **40**, 213 (2007)
- [10] M. Koshino, T. Ando, Phys. Rev. B. **81**, 195431 (2010).
- [11] S. Y. Zhou, G. HH. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto and A. Lanzara, Nature Mater. **6**, 770 (2007).
- [12] L. Huang, C. Grebogi, Chaos **21**, 013102 (2011).

5

Conclusiones

Resumen

En esta sección recopilamos lo descrito en esta tesis y presentamos las conclusiones.

En esta tesis usamos el modelo de enlace fuerte a primeros vecinos para calcular el diamagnetismo orbital de puntos cuánticos de grafeno con diversas geometrías. Los cálculos numéricos se realizaron en el régimen en que la longitud magnética l_B (para 5 Teslas) es mucho mayor al tamaño promedio de los puntos cuánticos (con un radio máximo de 7nm).

Introduciendo la fase de Peierls en el modelo de enlace fuerte, calculamos la susceptibilidad magnética en $T=0$, para aproximadamente 180 puntos cuánticos; 8 con forma hexagonal, 11 con forma circular, 9 con forma triangular y 3 ensambles de 50 puntos cuánticos con forma aleatoria. Variamos los tamaños de los nanocristales en un rango de 1.5nm a 7nm para estudiar la dependencia magnética en función del tamaño del cristal.

Usando el criterio descrito en la sección 3.1.2, clasificamos la función de onda de los puntos cuánticos en,

- 1) estados de área,
- 2) estados de frontera (EF),
- 3) EF con energía exactamente cero (EFO).

El número de EFO puede ser determinado exactamente en el caso de los hexágonos y triángulos. Para las otras geometrías, puede ser estimado. Estos estados no contribuyen al diamagnetismo orbital, sin embargo definen el spin total del sistema y por lo tanto juegan un rol importante en el paramagnetismo.

Encontramos que la susceptibilidad magnética como función de la energía de Fermi presenta un pico diamagnético alrededor de $E=0$, la forma de dicho pico depende sensiblemente de la geometría del nanocristal.

Para puntos cuánticos con forma hexagonal, circular y aleatoria, que se caracterizan por tener EF y un bajo número de EF0. Encontramos que

- **El pico diamagnético se presenta justamente en la zona donde se localizan los EF.**

Este es un resultado importante, ya que arroja luz acerca de la naturaleza del diamagnetismo los puntos cuánticos de grafeno. Es interesante reflexionar acerca de porque son justamente los estados cuya función de onda está localizada en los bordes del nanocrystal los que tienen un comportamiento diamagnético.

El caso de los puntos cuánticos con geometría triangular es particular ya que en estos nanocristales solo existen estados de área y EF0. Ya que los EF0 no contribuyen al diamagnetismo orbital, el origen del diamagnetismo para estos sistemas es cualitativamente distinto a los estados anteriores,

- **Para los triángulos, el diamagnetismo se origina debido a los estados de área y a la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción.**

Comprobamos lo anterior al variar el tamaño de la brecha en energía y comprobar que los resultados numéricos se ajustan a la ecuación predicha por Koshino y Ando en el 2010 [2].

$$\chi = -\frac{g_v g_s (e\gamma)^2}{6 (c\hbar\pi)^2} \frac{\theta(|\Delta| - |\epsilon|)}{2|\Delta|} \quad (5.1)$$

Cabe destacar que la ecuación anterior fue desarrollada para grafeno infinito con una brecha de energía "artificial". En esta tesis probamos que la ecuación anterior se ajusta al caso de los puntos cuánticos triangulares debido a que los EF0 no participan

en el diamagnetismo orbital.

Al comparar el paramagnetismo de Curie y el diamagnetismo para los puntos cuánticos triangulares, encontramos:

- **Existe una transición paramagnética-diamagnética para los puntos cuánticos triangulares, que se da cuando $N_t kT = 2.5 eV$.**

Debido a la diferencia que existe entre la susceptibilidad magnética para los triángulos y los puntos cuánticos de otras geometrías, una posible aplicación de este resultado, podría ser, aplicar campos magnéticos externos como un método para clasificar los puntos cuánticos en función de su respuesta magnética (paramagnética o diamagnética).

Estudiamos también la dependencia de la susceptibilidad con el tamaño de los nanocristales.

- **Encontramos que los círculos, hexágonos y puntos cuánticos aleatorios siguen la ecuación.**

$$\chi(0) \sim N_{\text{atm}}^{2/5} \tag{5.2}$$

También observamos que el comportamiento de la susceptibilidad es consistente con el pico diamagnético para el grafeno infinito [3], $\chi = -\frac{g_v g_s (e\gamma)^2}{6 (c\hbar\pi)^2} \delta(\epsilon_f)$. Ya que el ancho del pico caracterizado por Δ , disminuye al aumentar el radio interno del punto cuántico y $\Delta \rightarrow 0$, cuando $R > l_B$; que es justo lo que esperamos ya que en este punto el tamaño del nanocristal es mayor que la longitud de onda y los electrones pueden completar sus "orbitas", esto no ocurre cuando $R < l_B$, ya que las fronteras del cristal interrumpen dichas orbitas.

Finalmente al hacer estadística sobre los ensambles que construimos de puntos cuánticos, encontramos que,

- **Los niveles de energía en el rango donde la dispersión es lineal, siguen una estadística caótica parecida a los billares de neutrinos, cuya estadística corresponde al Ensemble Gaussiano Ortogonal (GOE), en ausencia de campo magnético y en presencia de un campo magnético débil.**

Nuestro resultado contrasta con previos trabajos [4] donde para puntos cuánticos caóticos 10 veces más grandes, la estadística de los niveles sigue al GOE en ausencia de campo magnético y sigue el Ensemble Gaussiano Unitario (GUE) en presencia de campo magnético. Teóricamente, la estadística de los niveles cambia en presencia del campo magnético, debido al rompimiento de la simetría respecto al tiempo que se genera cuando éste está presente. La discrepancia con nuestros resultados se debe probablemente, a que a diferencia de los trabajos mencionados, estudiamos un régimen donde la longitud magnética es mucho mayor que el radio interno de los nanocristales y los electrones son perturbados débilmente por el campo magnético exterior. Cabe resaltar que a diferencia de los trabajos mencionados, en esta tesis realizamos la estadística sobre un ensamble de puntos cuánticos y no sobre un billar en particular. Como resultado del trabajo realizado se publicó un artículo [5] y otro está en el proceso de revisión para registrarlo [6].

Referencias

- [1] C.G. Darwin, M. Proc. Cam. Philos. Soc. **27**, 86 (1931).
- [2] M. Koshino, T. Ando, Phys. Rev. B **81**, 195431 (2010).
- [3] McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).
- [4] L. Huang, C. Grebogi, Chaos, **21**, 013102 (2011).
- [5] T. Espinosa-Ortega, I. A. Lukyanchuk and Y. G. Rubo, Super and Micros **49**, (3), 283 (2011).
- [6] T. Espinosa-Ortega, I. A. Lukyanchuk and Y. G. Rubo, "Diamagnetism of Graphene Quantum Dots".