



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS
MATERIA CONDENSADA Y NANOCIENCIAS

GRAFENO CON DISTORSIONES KEKULÉ: HAMILTONIANO GENERALIZADO Y
TRANSPORTE ELECTRÓNICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
SANTIAGO GALVÁN Y GARCÍA

THOMAS WERNER STEGMANN
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

THOMAS HENRY SELIGMAN SCHURCH
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

JOSÉ ALBERTO MARTÍN RUIZ
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CUERNAVACA, MORELOS. JUNIO 2023



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

MATERIA CONDENSADA Y NANOCIENCIAS

GRAFENO CON DISTORSIONES KEKULÉ:
HAMILTONIANO EFECTIVO Y TRANSPORTE
ELECTRÓNICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

P R E S E N T A :

SANTIAGO GALVÁN Y GARCÍA



INSTITUTO DE
CIENCIAS
FÍSICAS

TUTOR

DR. THOMAS WERNER STEGMANN
UNAM, CUERNAVACA, MORELOS JUNIO DE 2023

A Dios, mis padres, hermano, mis abuelos, mi novia preciosa, mi asesor, mis profesores y a mis amigos.

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mi asesor Dr. Thomas Stegmann por su apoyo, enseñanzas y orientación que me han aportado mucho y mejorado durante mi formación en esta maestría. Gracias a él, conocí el impresionante método de las funciones de Green fuera del equilibrio, el cual ha sido una herramienta crucial en el análisis de los resultados obtenidos en este estudio. Gracias a su experiencia y conocimientos, he adquirido una comprensión profunda de este enfoque y su aplicación en el contexto de mi investigación. También quiero expresar mi gratitud por su apoyo en la obtención de participaciones en congresos científicos. Gracias a su respaldo y orientación, he tenido la oportunidad de presentar los resultados de este trabajo en diversos congresos nacionales e internacionales, incluyendo México, Alemania y Chile. Estas experiencias han enriquecido mi formación académica y profesional, y han ampliado mi visión científica.

Una vez más, quiero agradecerle por su constante apoyo, dedicación y mentoría a lo largo de todo este proceso de investigación. Su compromiso con mi formación académica ha sido inigualable, y estoy enormemente agradecido por la oportunidad de haber trabajado bajo su supervisión.

También deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Yonatan Betancur Ocampo por su invaluable contribución como co-asesor en esta investigación. Los logros alcanzados en esta tesis son en gran parte el resultado de sus valiosas ideas, apoyo y consejos, los cuales han sido fundamentales para el desarrollo de este estudio. Su constante apoyo y orientación han sido clave en momentos críticos. Quiero destacar su generosidad y disponibilidad para discutir y analizar los resultados obtenidos, así como su habilidad para brindar retroalimentación constructiva, la cual ha mejorado significativamente la calidad de este trabajo.

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a los proyectos CONACyT Ciencia Básica A1-S-13469 y UNAM-PAPIIT IN103922, así como al programa de Becas Nacionales

del CONACyT, por su valioso aporte financiero que ha hecho posible la realización de mis estudios de Maestría. El respaldo brindado por estos proyectos y becas ha sido fundamental para llevar a cabo esta investigación y alcanzar los resultados obtenidos.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por brindarme la invaluable oportunidad de cursar y completar mi maestría en Ciencias Físicas. La UNAM, como reconocida y prestigiosa institución académica, ha sido el entorno propicio para el desarrollo de mi formación profesional y el logro de mis metas académicas. Agradezco profundamente a mis estimados profesores y a todo el personal administrativo de la UNAM por su dedicación, apoyo y compromiso en mi proceso de formación. Es un verdadero honor formar parte de esta distinguida comunidad universitaria, que me ha brindado las herramientas y oportunidades necesarias para mi crecimiento académico. Mi gratitud hacia la UNAM es infinita y llevaré siempre con orgullo el ser egresado de esta ilustre institución.

Agradezco también a mis padres y mi hermano, Margarita García, Bosco Galván y Jerónimo Galván, por su apoyo incondicional, amor y comprensión. Mucho de lo que soy, si no es que todo, se debe al esfuerzo de mis padres por darnos a mi hermano y a mi una sólida educación y valores. Siempre agradeceré el privilegio de tener una familia tan amorosa y que nos apoya en todos nuestros proyectos.

Finalmente, le agradezco a mi novia, Andrea Minutti, por su infinita paciencia, amor y cariño que me ha tenido y dado durante mis estudios de Maestría. Gracias por escuchar mis largos soliloquios sobre grafeno Kekulé y apoyarme en cada etapa de esta Maestría. Muchas de las ideas y cálculos obtenidos salieron de platicarte mis dudas e hipótesis. Te dedico cada uno de estos resultados, con todo mi amor.

Resumen

En esta tesis, se investigaron las propiedades de transporte electrónico del grafeno con distorsiones Kekulé. Se derivó un Hamiltoniano generalizado para esta súperred, que describe tanto las estructuras electrónicas previamente observadas como las nuevas predicciones. Se utilizó este modelo para analizar el flujo de corriente en uniones *pn* de grafeno con distorsiones Kekulé, revelando un fenómeno de transporte cooperativo en el que el tunelamiento de Klein y el intercambio de valle ocurren simultáneamente. Estas uniones presentan propiedades de filtrado y polarización perfectas para fermiones masivos de Dirac, los cuales son cruciales para dispositivos de valletrónica.

Además, estudiamos una heterounión compuesta por dos tipos de grafeno Kekulé-O con fases topológicas distintas. Demostramos que el orden y la magnitud de los enlaces modificados introducen una fase en el término de masa efectiva del Hamiltoniano, lo que resulta en masas reales, negativas o complejas que afectan la fase de Berry del sistema. Esto puede inducir la formación de estados de borde balísticos en la interfaz de la heterounión. Analizamos las propiedades de transporte utilizando el método de Funciones de Green Fuera del equilibrio, revelando una conductancia de e^2/h para los estados de borde, independiente de la orientación de la subred del grafeno. Este hallazgo sugiere que se pueden crear trayectorias de corriente con diferentes formas y utilizarlas en dispositivos topológicos.

Abstract

In this thesis, we studied the electronic transport properties of Kekulé distorted graphene. We obtained a generalized Hamiltonian for Kekulé graphene that describes already observed electronic structures and predicts new ones. We employed this model to study the current flow in Kekulé distorted graphene in *pn* junctions, evidencing a cooperative transport phenomenon, where Klein tunneling goes along with a valley flip. These junctions act as perfect filters and polarizers of massive Dirac fermions, which are essential for valleytronics devices.

Furthermore, we studied a heterojunction consisting of two types of Kekulé-O graphene with distinct topological phases. We demonstrated that the order and magnitude of the modified bonds introduce a phase in the Hamiltonian effective mass term, resulting in real, negative, and complex masses that affect the Berry phase of the system. This can induce the formation of ballistic border states at the interface of the heterojunction. We analyzed the transport properties using the Non-equilibrium Green Functions method, revealing a conductance of e^2/h for the border states, which is independent of the graphene sublattice orientation. This finding suggests that current paths with different shapes can be created and utilized in topological devices.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	IV
Abstract	V
1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
3. Marco Teórico	7
3.1. Propiedades electrónicas del grafeno	7
3.1.1. Teoría de Amarre Fuerte	7
3.2. Ecuación de Dirac	12
3.2.1. Tunelamiento de Klein	13
3.3. Modelo de Jackiw-Rebbi	19
3.4. Distorsión de Kekulé en grafeno	23
3.5. Método de las Funciones de Green Fuera del Equilibrio	27
3.6. Topología	32
3.6.1. Teorema de Bloch y Teoría de Bandas	32
4. Hipótesis y Objetivo	35
4.1. Hipótesis	35
4.2. Objetivo	35
5. Resultados	37
5.1. Hamiltoniano Generalizado para el Grafeno Kekulé	37
5.1.1. Análisis de transmisión de corriente.	40
5.2. Electrones balísticos en heterouniones de grafeno Kekulé-O	44

5.2.1. Modelo de Jackiw-Rebbi modificado	48
5.2.2. Transmisión y Corriente local en Heterouniones de Grafeno Kekulé-O	51
5.2.3. Análisis Topológico de la Heterounión de grafeno Kekulé-O . .	53
6. Conclusiones	54

Índice de figuras

1.1. Zona de Brillouin del grafeno Kekulé. La zona de Brillouin de esta súpercelda es $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ menor a la del grafeno prístino y los puntos K y K' se doblan en el punto Γ del grafeno Kekulé. [6]	2
1.2. Grafeno Kekulé en sustratos de a) Cu(111), b) In_2Te_2 y c) Li intercalado en capas de grafeno sobre un sustrato de SiC. [4, 11, 14]	2
1.3. Imágenes de Espectroscopía de Efecto Túnel de: a) grafeno Kekulé-O sobre un sustrato de Li intercalado y SiC, b) grafeno Kekulé-Y Cu(111). [4, 14] Estructura cristalina del grafeno: c) Kekulé-O, se puede observar que los enlaces modificados crean una estructura dimerizada periódica. d)Kekulé-Y, los enlaces modificados forman una estructura periódica con forma de Y.	3
1.4. Dispersión energética: Izquierda: Grafeno Kekulé-O, se observa la presencia de una brecha prohibida, proporcional al nivel de la deformación de los enlaces. Derecha: Grafeno Kekulé-Y, se observan cuatro conos de Dirac con diferentes velocidades y sin brecha.	4
3.1. Red cristalina del grafeno prístino. Los vectores \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 definen la celda unitaria hexagonal del grafeno, que cuenta con dos átomos de carbono, A y B, como base.	7
3.2. Dispersión energética del grafeno prístino.	10
3.3. Dispersión a bajas energías de los electrones en el punto K/K' . Los electrones se comportan como fermiones de Dirac relativistas sin masa debido a la dispersión lineal.	11
3.4. Electrón incidiendo sobre una barrera de potencial de magnitud V	13
3.5. Coeficiente de transmisión para electrones en uniones pn de grafeno. $V = 3E$	19

3.6. Densidad de la probabilidad del eigenestado del solitón con energía $E = 0$. Se observa que la densidad de probabilidad es asimétrica en $x > 0$ debido a que $m_2 > m_1$	21
3.7. Estructura cristalina para el grafeno Kekulé. Se observa un patrón periódico de dobles enlaces, lo que aumenta el tamaño de la celda unitaria. [5]	24
3.8. Estructuras cristalinas para el grafeno: a) Kekulé-o y b) Kekulé-Y. Los enlaces rojos y azules son enlaces con mayor magnitud de energía de enlace.	24
3.9. Dispersión energética del grafeno: a) Kek-Y, los conos rojos son los del valle K y los conos azules del valle K' . b) Kek-O, la brecha de banda es proporcional a $3\Delta t_0$	26
5.1. a) Dispersión ARPES de los conos de Dirac doblados en grafeno Kekulé medidos en la dirección $M - \Gamma - M$. b) Dispersión ARPES de los conos de Dirac medidos en el punto K . c) Gráfica esquemática de los conos de Dirac con brecha observados en el experimento. [4]	37
5.2. Estructura electrónica del grafeno Kekulé con diferentes parámetros. Las bandas rojas corresponden al valle K^+ y las bandas azules al valle K^- . Se observa el rompimiento de la simetría quirral debido a la presencia de potenciales de sitio y los enlaces modificados.	38
5.3. Unión pn del grafeno Kekulé. a) Perfil del potencial que muestra el desplazamiento de los conos en las dos regiones. b) Construcción cinemática que muestra la conservación de la energía E , momento k_y y la densidad de corriente. Las flechas representan a los vectores de onda \mathbf{k}^ν para los estados involucrados en el proceso de dispersión.	39
5.4. Coeficientes de probabilidad de transmisión y reflexión como función del ángulo de incidencia para el grafeno Kekulé-Y con diferentes grados de deformación y polarización de inyección de los valles. a) Transmisión perfecta para electrones en el valle K^- al inyectar 100 % de electrones en el valle K^- . b) y c) Tunelamiento de Klein valle-cooperativo. Hay un intercambio de valle al incidir en la barrera, provocando un aumento de electrones en el valle K^+ , proporcional al grado de deformación del enlace modificado.	41

5.5.	Coeficientes de probabilidad de transmisión y reflexión con incidencia normal en función de la energía para diferentes configuraciones del grafeno Kekulé. a) Kekulé-Y. b) Rompimiento de la simetría quirál. c) cruce de bandas cuadráticas. d) Acoplamiento valle-órbita. e) Cruce de bandas de conducción. f) Efecto similar al Zeeman. Los rectángulos rojos y azules muestran las regiones de energía de filtro de valle perfecto. El rectángulo verde indica reflexión total de los valles.	42
5.6.	a) Polarización como función de la energía de Fermi para el caso de fermiones sin masa, rompimiento de la simetría quirál, cruce de bandas cuadráticas y acoplamiento valle-órbita. b) y c) Efecto de suavización de la barrera de potencial para el caso b) de rompimiento de la simetría quirál y c) cruce de bandas cuadráticas.	43
5.7.	Diagrama de la heterounión de grafeno Kekulé-O. a) Heterounión Kekulé-O/Kekulé-O', donde se puede observar que hay una dislocación entre ambas regiones. La región izquierda presenta una masa efectiva real, mientras que la región derecha presenta una masa efectiva compleja. b) Heterounión Kekulé-O/Kekulé-O', donde los enlaces rojos son más intensos y los enlaces azules son más débiles. La región izquierda presenta una masa efectiva positiva, mientras que la región derecha presenta una masa efectiva negativa.	45
5.8.	Estructura de bandas de heterouniones de grafeno Kekulé-O, donde los electrones de la región II tienen (izquierda) masa efectiva compleja o masa efectiva negativa (derecha). Las bandas del bulto están señaladas de color azul, las bandas verdes indican la estructura de bandas del Hamiltoniano efectivo de bajas energías y las bandas rojas son los estados de borde calculados mediante el modelo de Jackiw-Rebbi modificado.	48
5.9.	Densidad de probabilidad de los eigenestados del solitón con $\Delta = 0.15$. La función azul es la densidad de probabilidad para $\gamma = 2\pi/3$ y la función roja para $\gamma = \pi$	50
5.10.	Conductancia de los electrones en la heterounión de grafeno Kekulé-O-Kekulé-O'. La gráfica de color azul representa la conductancia del grafeno Kekulé-O, la de color rojo la heterounión con masa compleja y la de color verde la heterounión con masa negativa. Se observa una conductancia de e^2/h para los estados de borde, la presencia de una brecha menor a la del bulto en el caso de masa compleja y la ausencia de brecha en el caso de masa negativa.	51

5.11. Densidad local de los estados y corriente local para heterouniones de grafeno KekO-KekO' en diferentes direcciones de subred.	52
5.12. Corriente local de una heterounión de grafeno KekO-KekO' con las letras de nuestro instituto. La corriente es inyectada desde la izquierda y sigue las letras de nuestro instituto, ICF-UNAM.	53

Capítulo 1

Introducción

Desde su descubrimiento, el grafeno ha atraído la atención de la comunidad científica debido a sus interesantes propiedades electrónicas y mecánicas. [22, 23] Este material es un semimetal y presenta una dispersión energética lineal a bajas energías, semejantes a la dispersión de partículas relativistas sin masa descritos por la ecuación de Dirac. Además de esto, el grafeno presenta dos libertades de movimiento: el de subred y el de valle. Ambos grados de libertad pueden ser manipulados para nuevos tipos de dispositivos electrónicos como la pseudoespintrónica y la valletrónica. El pseudoespín de red es producto de la presencia de dos subredes triangulares de la estructura cristalina del grafeno y el pseudoespín de valle se debe a la formación de conos de Dirac en los puntos de alta simetría K y K' .¹

Una forma de manipular el pseudoespín de valle es juntando los puntos inequivalentes K y K' en el punto Γ de la primera zona de Brillouin. [17] Esto puede lograrse mediante la formación de una supercelda $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ mayor a la celda unitaria del grafeno asistida por una distorsión periódica de los enlaces, conocida como distorsión de Kekulé. [5, 10, 13, 14]

¹El pseudoespín de red proviene de las dos subredes triangulares que conforman la estructura cristalina del grafeno. La zona de Brillouin producto de esta estructura genera dos puntos de alta simetría inequivalentes, los puntos K y K' .

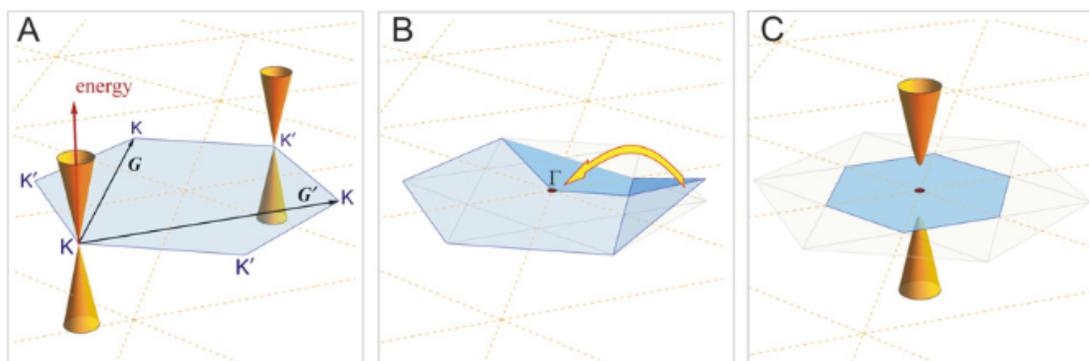


Figura 1.1: Zona de Brillouin del grafeno Kekulé. La zona de Brillouin de esta súpercelda es $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ menor a la del grafeno prístino y los puntos K y K' se doblan en el punto Γ del grafeno Kekulé. [6]

Esta distorsión en los enlaces debe su nombre al químico August Kekulé, el descubridor de la estructura molecular de la molécula de benceno, debido a la semejanza que guarda el arreglo de modificación de enlaces con la estructura de benceno. Esta distorsión puede generarse al depositar epitaxialmente grafeno sobre un sustrato hexagonal con parámetro de red mayor al del grafeno, como Cu(111), In_2Te_2 y Li intercalado en capas de grafeno sobre un sustrato de SiC. [4, 11, 14]

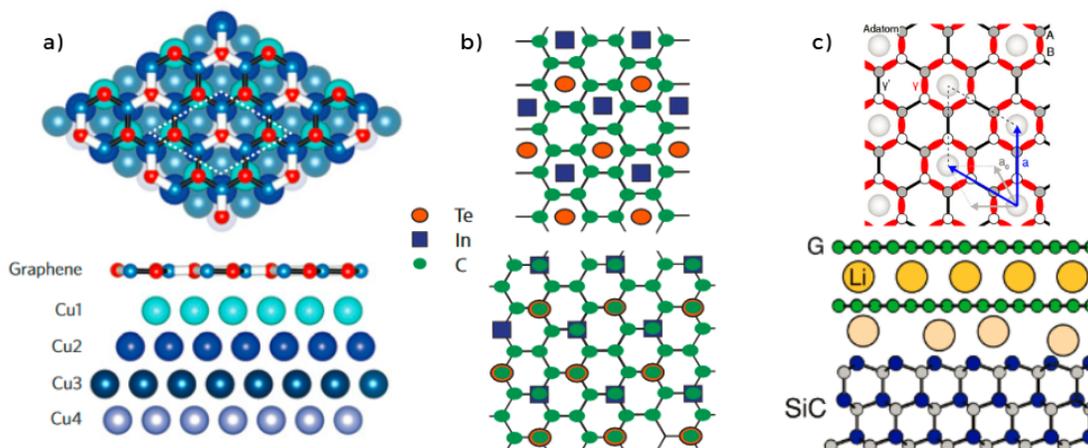


Figura 1.2: Grafeno Kekulé en sustratos de a) Cu(111), b) In_2Te_2 y c) Li intercalado en capas de grafeno sobre un sustrato de SiC. [4, 11, 14]

Gutierrez en su tesis doctoral propuso la existencia de dos tipos de distorsión de Kekulé, llamados Kekulé-O y Kekulé-Y. [13]

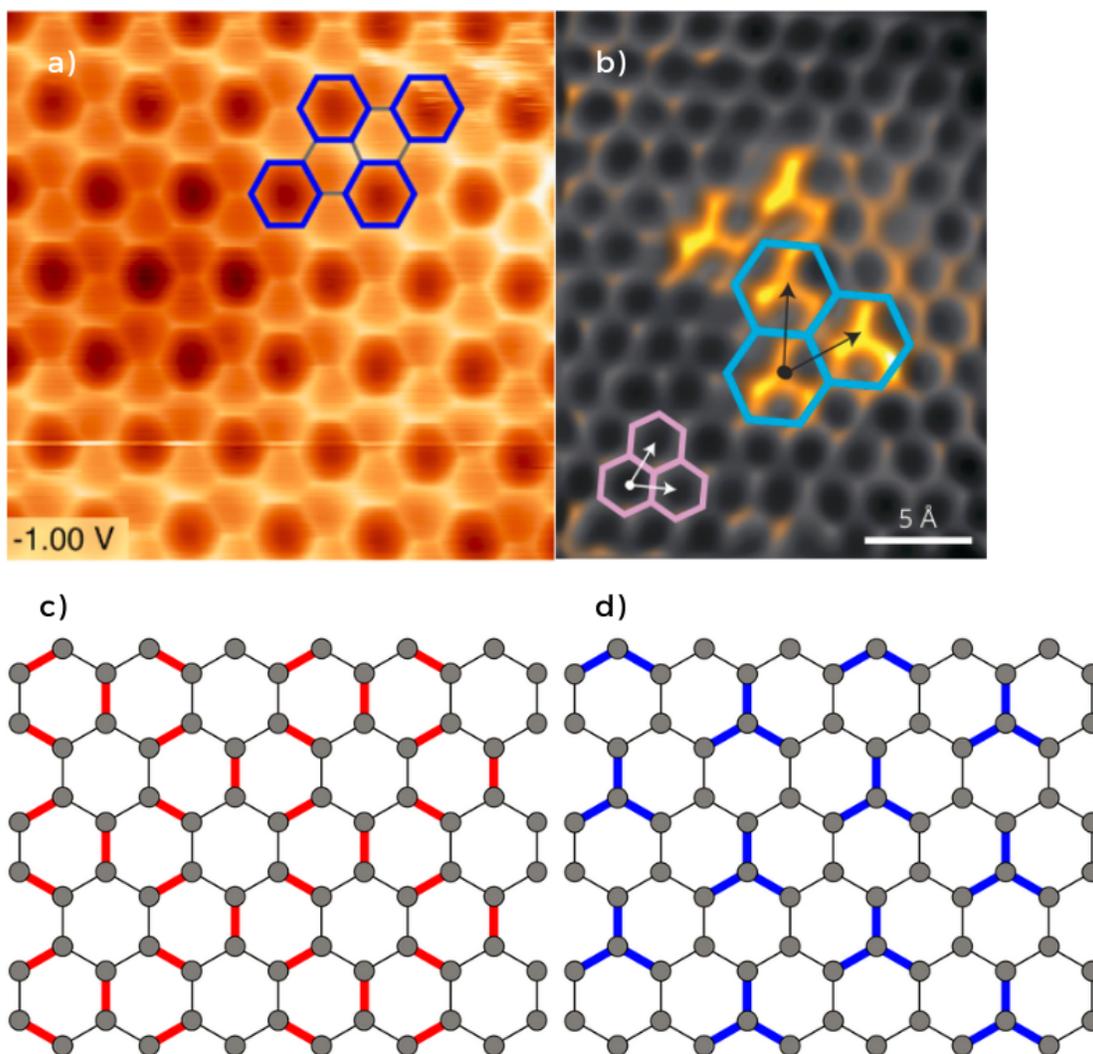


Figura 1.3: Imágenes de Espectroscopía de Efecto Túnel de: a) grafeno Kekulé-O sobre un sustrato de Li intercalado y SiC, b) grafeno Kekulé-Y Cu(111). [4, 14] Estructura cristalina del grafeno: c) Kekulé-O, se puede observar que los enlaces modificados crean una estructura dimerizada periódica. d) Kekulé-Y, los enlaces modificados forman una estructura periódica con forma de Y.

La estructura electrónica del Kekulé-O presenta una brecha de energía prohibida proporcional al grado de deformación del enlace pero con una degeneración en los valles, mientras que el Kekulé-Y presenta un acoplamiento del pseudoespín con el valle y genera cuatro bandas con electrones rápidos y electrones lentos sin brecha de energía prohibida.

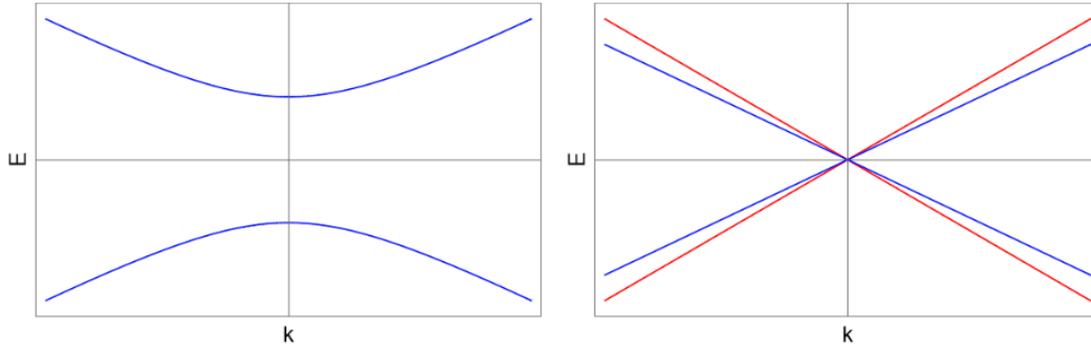


Figura 1.4: Dispersión energética: Izquierda: Grafeno Kekulé-O, se observa la presencia de una brecha prohibida, proporcional al nivel de la deformación de los enlaces. Derecha: Grafeno Kekulé-Y, se observan cuatro conos de Dirac con diferentes velocidades y sin brecha.

La estructura electrónica del grafeno con distorsión de Kekulé podría servir para generar dispositivos valletrónicos debido a que es posible . El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades de transporte del grafeno Kekulé-O y Kekulé-Y en uniones pn y en heteroestructuras con dos regiones topológicamente distintas. Encontramos que los electrones en uniones pn de grafeno Kekulé experimentan un intercambio de valle proporcional al grado de deformación de los enlaces y que puede generarse una polarización de valle perfecta dependiendo la energía de incidencia del electrón. En las heterouniones de grafeno Kekulé-O, mostramos la presencia de estados de borde balísticos independientes de la orientación de inyección de los electrones. Estos estados de borde dependen de la fase de la masa efectiva, donde podemos encontrar un estado de borde lineal si la fase es $\gamma = \pi$ o con una brecha menor a la brecha del bulto si $\gamma = \pm 2\pi/3$.

Capítulo 2

Antecedentes

La distorsión de Kekulé fue propuesta inicialmente para explicar la estructura de los fullerenos [24] y posteriormente fue empleada para determinar si las distorsiones de la red de grafeno podían explicar la presencia de solitones con carga fraccionada en nanotubos de carbono. [5] En este trabajo se propuso un modelo que conectaba los puntos de alta simetría K y K' , lo que generaba la mezcla de dos tipos de fermiones de Dirac y se forma una masa efectiva que acopla el pseudoespín con el valle de los electrones. [17] A partir del descubrimiento experimental del grafeno [23], múltiples propuestas para su síntesis y caracterización fueron efectuadas, entre ellas depositar grafeno sobre un sustrato con adátomos para poder generar la distorsión de Kekulé. [6] La estructura electrónica de esta distorsión fue estudiada, evidenciando la existencia de una brecha de energía prohibida proporcional al tamaño de la deformación de los enlaces. [7, 8, 17] Posteriores trabajos mostraron que existen diferentes estructuras electrónicas para una red hexagonal con distorsión de Kekulé [11] que no correspondían con las descritas por trabajos anteriores. Gutierrez mostró la presencia de un nuevo tipo de distorsión de Kekulé al depositar grafeno epitaxial sobre un sustrato de Cu(111), el cual llamó Kekulé-Y debido a la forma de “Y” dado que hay una mayor densidad electrónica en los enlaces de grafeno. [14] Gamayun y Beenakker calcularon la estructura electrónica para el grafeno Kekulé-Y, el cual se diferencia del Kekulé original (que Gutierrez bautizó como Kekulé-O debido a la forma tipo “O” que hacen

los enlaces) por la presencia de cuatro conos de Dirac sin masa, con velocidades de Fermi modificadas. [10] La distorsión de Kekulé-Y muestra dos tipos de fermiones de Dirac, uno rápido y otro lento, además de la posibilidad de romper la simetría (también llamada helicidad) del grafeno si se coloca un adátomo en uno solo de los sitios A de la supercelda de Kekulé. El equipo de Bao sintetizó grafeno con distorsión de Kekulé-O al intercalar átomos de Li entre hojas de grafeno depositadas sobre un sustrato de SiC, mostrando una dispersión electrónica con cruces de bandas cuadráticas que no se describen por el trabajo de Beenakker. [4]

Las propiedades de transporte de la distorsión de Kekulé-Y presentan precesión de valle, transporte resonante en nanocintas, polarización dinámica y dispersión de plasmones, conducción óptica, birrefringencia, *Zitterbewegung* mediado por valle, filtro de valle perfecto y tunelamiento de Klein valle-cooperativo. [1, 2, 15, 16, 25, 28, 32] El grafeno Kekulé-O presenta supercorriente, efecto Josephson, estados de borde dependientes de la terminación y estados de borde al generar heterouniones con dos regiones topológicamente distintas. [9, 18–20, 29–31, 33, 34] El propósito de esta tesis es explorar las propiedades de transporte en grafeno Kekulé-Y y Kekulé-O, empleando modelos analíticos y el método de las funciones de Green fuera del equilibrio.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Propiedades electrónicas del grafeno

3.1.1. Teoría de Amarre Fuerte

El grafeno es un alótropo de carbono que forma estructuras hexagonales como un panal de abejas. No obstante, esta estructura cristalina tiene que ser descrita como dos subredes triangulares A y B , conectados por enlaces σ , como se observa en la figura

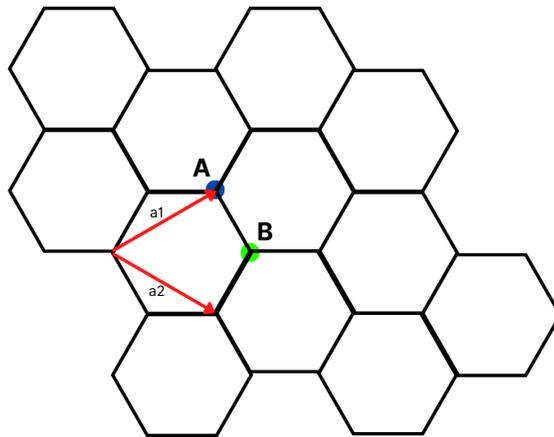


Figura 3.1: Red cristalina del grafeno prístino. Los vectores \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 definen la celda unitaria hexagonal del grafeno, que cuenta con dos átomos de carbono, A y B, como base.

Podemos calcular la estructura electrónica del grafeno mediante sus vectores a primeros vecinos

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\delta}_1 &= \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1), \\ \boldsymbol{\delta}_2 &= -\frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \\ \boldsymbol{\delta}_3 &= a(0, 1),\end{aligned}\tag{3.1}$$

donde $a = 0.142$ nm es la constante de red del grafeno. Los vectores directos de la red son

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \boldsymbol{\delta}_3 - \boldsymbol{\delta}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}(-1, \sqrt{3}), \\ \mathbf{a}_2 &= \boldsymbol{\delta}_3 - \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}(1, \sqrt{3}),\end{aligned}\tag{3.2}$$

y sus vectores recíprocos

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left(-1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right),\end{aligned}\tag{3.3}$$

Empleando el formalismo de segunda cuantización, con a_i como el operador de aniquilación en la subred A en el sitio i y b_j como el operador de aniquilación en la subred B en el sitio j , el Hamiltoniano es

$$H = - \sum_{\mathbf{r}} \sum_l^3 t_{r,l} a_{\mathbf{r}}^\dagger b_{\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}_l} + h.c.\tag{3.4}$$

Empleando la transformada de Fourier

$$\begin{aligned}
a_r &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{k}}, \\
b_{r+\delta_l} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\delta_l)} b_{\mathbf{k}},
\end{aligned} \tag{3.5}$$

el Hamiltoniano queda como

$$H = - \left(t_{r,l} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \sum_l^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l} + t_{r,l}^* b_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \sum_l^3 e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_l} \right), \tag{3.6}$$

el cual podemos reescribir con la base $c_{\mathbf{k}} = (a_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}})^T$,

$$H = -c_{\mathbf{k}}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & \sum_l^3 t_{r,l} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l} \\ \sum_l^3 t_{r,l}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_l} & 0 \end{pmatrix} c_{\mathbf{k}}, \tag{3.7}$$

donde podemos identificar

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = - \begin{pmatrix} 0 & \sum_l^3 t_{r,l} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l} \\ \sum_l^3 t_{r,l}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_l} & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.8}$$

con eigenenergías

$$E(\mathbf{k}) = \pm \left| \sum_l^3 t_{r,l} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_l} \right| = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}ak_x) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) \cos\left(\frac{3}{2}ak_y\right)} \tag{3.9}$$

cuya dispersión se ve en la figura 3.2

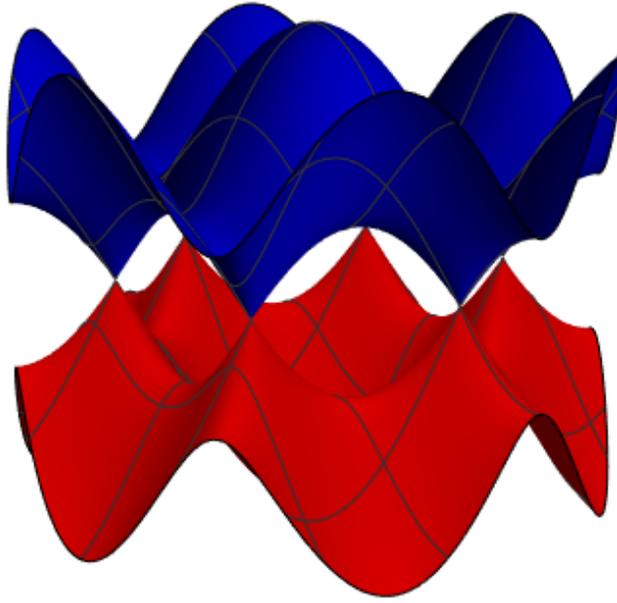


Figura 3.2: Dispersión energética del grafeno prístino.

Podemos observar que la dispersión energética del grafeno presenta unas intersecciones con forma cónica en los puntos $\mathbf{K}^\pm = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}}(\pm 1, \sqrt{3})$ en la energía de Fermi $E_F = 0$. Estos son los llamados "puntos de Dirac", que pueden comprenderse más al expandir el Hamiltoniano (3.8) a primer orden alrededor de los puntos \mathbf{K}^\pm , obteniendo

$$H^\pm(k_x, k_y) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \pm k_x - ik_y \\ \pm k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

donde $v_F = \frac{3ta}{2\hbar}$ es la velocidad de Fermi. Este Hamiltoniano puede reescribirse con las matrices de Pauli

$$\begin{aligned} H^+(k_x, k_y) &= v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \\ H^-(k_x, k_y) &= -v_F \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ y $\boldsymbol{\sigma}^* = (\sigma_x, \sigma_y^*, \sigma_z)$. Sus eigenenergías son

$$E(k_x, k_y) = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (3.12)$$

Estas energías nos indican que las dispersiones en los puntos de Dirac son dos conos sin una masa efectiva, como observamos en la figura

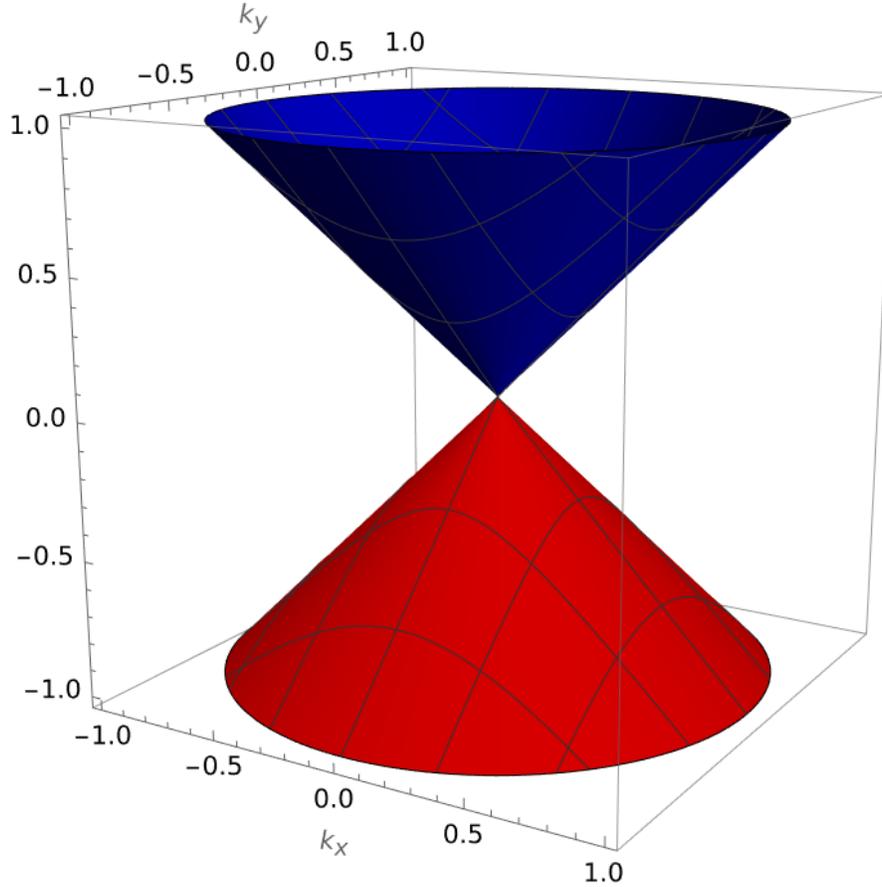


Figura 3.3: Dispersión a bajas energías de los electrones en el punto K/K' . Los electrones se comportan como fermiones de Dirac relativistas sin masa debido a la dispersión lineal.

Este resultado es similar al de las partículas relativistas sin masa en dos dimensiones

$$E(p_x, p_y) = c \sqrt{p_x^2 + p_y^2} \quad (3.13)$$

descritas por la ecuación de Dirac. Este resultado nos dice que los electrones a bajas

energías cerca de los puntos \mathbf{K}^\pm se comportan como electrones relativistas.

Además, los electrones en estos puntos presentan una propiedad llamada "helicidad", cuyo operador está definido como

$$h = \frac{1}{2} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \quad (3.14)$$

y conmuta con los Hamiltonianos (3.11).[21]

3.2. Ecuación de Dirac

Paul M. Dirac propuso en 1928 una ecuación que exitosamente relacionó a la teoría cuántica con la relatividad especial, de la forma

$$H = c \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha} + mc^2 \beta \quad (3.15)$$

donde \mathbf{p} es el vector del momento, c es la velocidad de la luz y m la masa en reposo de las partículas. Las matrices $\boldsymbol{\alpha}$ y β están definidas como

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \\ \beta &= \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde σ_i son las matrices de Pauli y σ_0 es una matriz unitaria 2×2 . Las eigenenergías de este Hamiltoniano son la energía relativista de Einstein que dan 4 soluciones, 2 positivas y 2 negativas

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}. \quad (3.17)$$

Las soluciones positivas indican la dinámica de electrones con espín $1/2$, una para espín arriba y otra para espín abajo. Las soluciones negativas describen a positrones con espín arriba y espín abajo. Estas energías se encuentran separadas por una brecha de energía de $2mc^2$, donde m es la masa en reposo del electrón y del positrón. [12]

3.2.1. Tunelamiento de Klein

La ecuación de Dirac da paso a fenómenos interesantes, como el tunelamiento de Klein. Poco después de la publicación de Dirac, Oskar Klein propuso hacer interactuar a un electrón relativista con una barrera de potencial cuya magnitud fuera mayor a la energía de la masa en reposo, como se ve en la imagen.

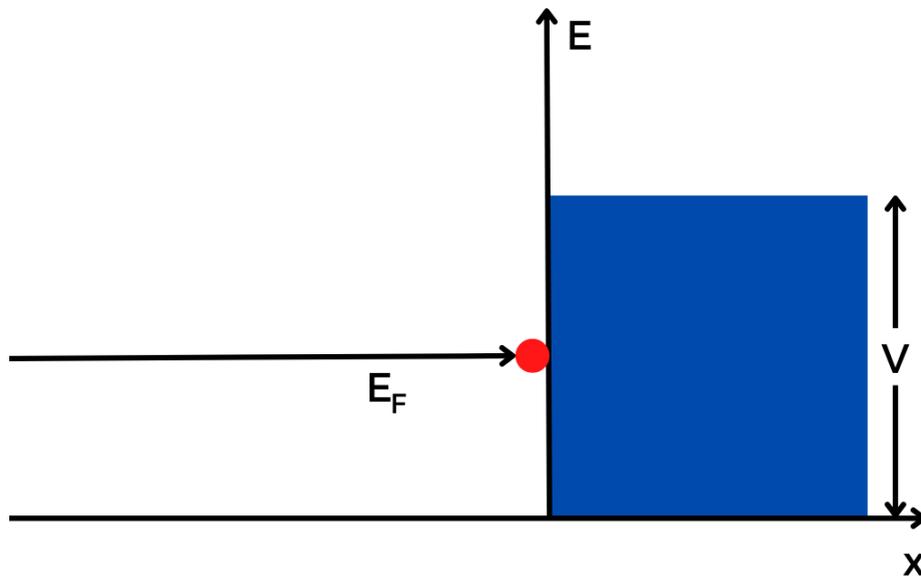


Figura 3.4: Electrón incidiendo sobre una barrera de potencial de magnitud V .

Considerando una dimensión, la ecuación de Dirac en la región I sin potencial es

$$(c p_x \alpha_x + m c^2 \beta) \psi_I = E \psi_I, \quad (3.18)$$

donde p_x es el momento en la región sin potencial. Las soluciones son

$$\begin{aligned}
\psi_I^i &= \left(1, 0, 0, \frac{c p_x}{m c^2 + E} \right)^T e^{i p_x^i x / \hbar}, \\
\psi_I^r &= r \left(1, 0, 0, -\frac{c p_x}{m c^2 + E} \right)^T e^{-i p_x^r x / \hbar}, \\
p_x &= \frac{1}{c} \sqrt{E^2 - m^2 c^4},
\end{aligned} \tag{3.19}$$

donde el superíndice i, r indican la función de onda incidente o reflejada, respectivamente, y r es el coeficiente de reflexión.

La ecuación en la región II con un potencial electrostático constante es

$$(c q_x \alpha_x + m c^2 \beta) \psi_{II} = (E - V) \psi_{II}, \tag{3.20}$$

donde q_x es el momento dentro de la barrera. La solución para esta región es

$$\begin{aligned}
\psi_{II}^t &= t \left(1, 0, 0, \frac{E - V - m c^2}{c q_x} \right)^T e^{i q_x^t x / \hbar}, \\
q_x &= \frac{1}{c} \sqrt{(V - E)^2 - m^2 c^4},
\end{aligned} \tag{3.21}$$

donde el superíndice t indica que es la función de onda reflejada y t es el coeficiente de transmisión. Aquí podemos observar que si $V > E + m c^2$, obtenemos que q_x es un valor real, por lo que se permite que una onda libre se propague por la región II .

Las funciones tienen que ser iguales dentro del potencial, tal que

$$\psi_I^i(x=0) + \psi_I^r(x=0) = \psi_{II}^t(x=0), \tag{3.22}$$

obteniendo dos sistemas de ecuaciones

$$\begin{aligned}
1 + r &= t, \\
1 - r &= t \frac{(mc^2 + E)(E - V - mc^2)}{c^2 p_x q_x}.
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Sustituyendo p_x y q_x en la segunda ecuación obtenemos que

$$\begin{aligned}
1 - r &= t \frac{(mc^2 + E)(E - V - mc^2)}{c^2 \sqrt{(E^2 - m^2 c^4)((V - E)^2 - m^2 c^4)}} \\
&= t \sqrt{\frac{(E + mc^2)(E - V - mc^2)}{(E - mc^2)(E - V + mc^2)}} \\
&= t\gamma
\end{aligned} \tag{3.24}$$

con $\gamma = \sqrt{\frac{(E+mc^2)(E-V-mc^2)}{(E-mc^2)(E-V+mc^2)}}$. Sumando ambas ecuaciones obtenemos

$$2 = t(1 + \gamma) \tag{3.25}$$

y restando

$$2r = t(1 - \gamma) \tag{3.26}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
t &= \frac{2}{1 + \gamma} \\
r &= \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma}
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Empleando la ecuación de continuidad

$$j(x) = \psi^\dagger \alpha_x \psi \quad (3.28)$$

Tenemos los siguientes valores

$$\begin{aligned} j_{I,x}^i &= \frac{2cp_x}{E + mc^2} \\ j_{I,x}^r &= \frac{2cp_x}{E + mc^2} |r|^2 \\ j_{II,x}^t &= -\frac{2(E - V - mc^2)}{cq_x} |t|^2 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Por lo tanto, las probabilidades de reflexión R y transmisión T son

$$\begin{aligned} R &= \frac{|j_{I,x}^r|}{|j_{I,x}^i|} = |r|^2 = \left(\frac{1 - \gamma}{1 + \gamma} \right)^2 \\ T &= \frac{|j_{II,x}^t|}{|j_{I,x}^i|} = |t|^2 \frac{(E + mc^2)(E - V - mc^2)}{c^2 p_x q_x} = \frac{4\gamma}{(1 + \gamma)^2} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Podemos observar que cuando $V \rightarrow \infty$, $\gamma \rightarrow \sqrt{1 + \frac{2mc^2}{E - mc^2}}$ por lo que las probabilidades de reflexión y transmisión quedan como

$$\begin{aligned} R &= \frac{m^2 c^4}{E^2} \\ T &= 1 - \frac{m^2 c^4}{E^2} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Podemos observar que para partículas con masas pequeñas o sin masa efectiva la probabilidad de reflexión tiende a 0 y la de transmisión a 1, lo que nos indica que hay transmisión casi perfecta sin importar el tamaño de la barrera de potencial. [12]

Una forma de simular este fenómeno es con una unión pn de grafeno prístino. Los

electrones en el grafeno prístino cerca de los puntos de Dirac se comportan como electrones sin masa efectiva, por lo que se puede replicar este cálculo pero ahora en dos dimensiones.

Partiendo del Hamiltoniano

$$H = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V(x) \quad (3.32)$$

con

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ V_0 & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (3.33)$$

Los eigenvectores del sistema son

$$\begin{aligned} \psi_I^i(x, y) &= e^{i(k_x x + k_y y)} (1, e^{i\phi}), \\ \psi_I^r(x, y) &= r e^{-i(k_x x - k_y y)} (1, e^{i(\pi - \phi)}), \\ \psi_{II}^t(x, y) &= t e^{i(q_x x + k_y y)} (1, -e^{i\theta}), \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde $\phi = \arctan(k_y/k_x)$ es el ángulo entre el eje x y el vector de onda $\mathbf{k}^i = (k_x, k_y) = E(\cos \phi, \sin \phi)$ y $\theta = \arctan(k_y/q_x)$ es el ángulo entre el eje x y el vector de onda $\mathbf{k}^t = (q_x, k_y) = -(E - V)(\cos \theta, \sin \theta)$.

Imponiendo la condición de continuidad en $x = 0$, tenemos las ecuaciones

$$\begin{aligned} 1 + r &= t, \\ e^{i\phi} - r e^{-i\phi} &= -t e^{i\theta}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

resolviendo para r y t , obtenemos

$$\begin{aligned}
 r &= \frac{e^{i\phi} + e^{i\theta}}{e^{-i\phi} - e^{i\theta}}, \\
 t &= \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{e^{-i\phi} - e^{i\theta}},
 \end{aligned}
 \tag{3.36}$$

Empleando la ecuación de continuidad

$$j(x) = \psi^\dagger \sigma_x \psi \tag{3.37}$$

obtenemos los valores

$$\begin{aligned}
 j_{I,x}^i &= \cos \phi \\
 j_{I,x}^r &= -|r|^2 \cos \phi \\
 j_{II,x}^t &= -|t|^2 \cos \theta
 \end{aligned}
 \tag{3.38}$$

Por lo tanto, los coeficientes de reflexión R y transmisión T son

$$\begin{aligned}
 R &= |r|^2 = \frac{\cos^2 \left(\frac{\theta - \phi}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\theta + \phi}{2} \right)} \\
 T &= -\frac{\cos \theta}{\cos \phi} |t|^2 = -\frac{\cos \phi}{\sin^2 \left(\frac{\phi + \theta}{2} \right)} \cos \theta
 \end{aligned}
 \tag{3.39}$$

El ángulo θ lo podemos calcular de la igualdad $k_y^i = k_y^t$, teniendo

$$\begin{aligned}
 E \sin \phi &= -(E - V) \sin \theta, \\
 \theta &= \arctan \left(\frac{E}{V - E} \sin \theta \right) + \pi.
 \end{aligned}
 \tag{3.40}$$

La transmisión dependiente del ángulo de incidencia es perfecta cuando hay incidencia normal a la barrera de potencial, como podemos observar en la figura.

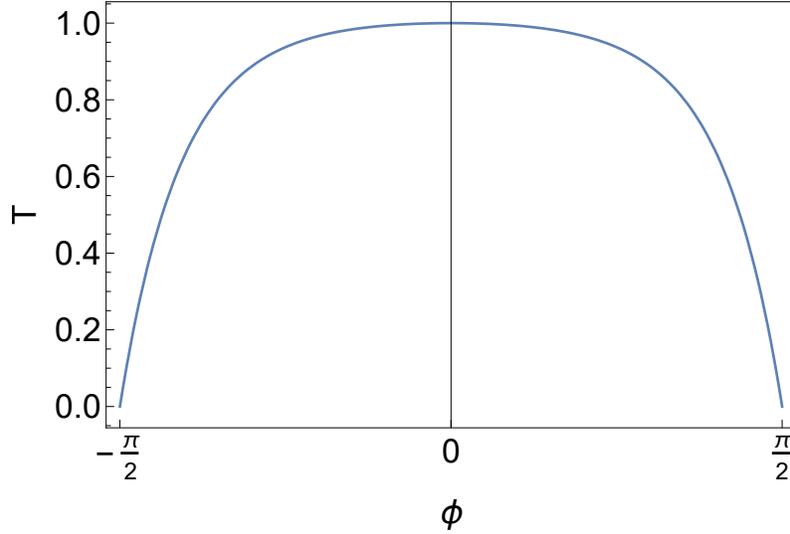


Figura 3.5: Coeficiente de transmisión para electrones en uniones pn de grafeno. $V = 3E$.

Esta transmisión perfecta es debido a la conservación de pseudoespín del electrón de Dirac sin masa efectiva, obteniendo el mismo comportamiento que los electrones relativistas descritos por la ecuación de Dirac.

3.3. Modelo de Jackiw-Rebbi

Jackiw y Rebbi propusieron en 1976 un sistema relativista con dos regiones, tales que

$$m(x) = \begin{cases} -m_1 & \text{si } x < 0 \\ m_2 & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (3.41)$$

Por lo que la ecuación de Dirac correspondiente en una dimensión es

$$(-i\hbar\partial_x\sigma_x + m(x)\sigma_z)|\psi(x)\rangle = E|\psi(x)\rangle. \quad (3.42)$$

Se propone el siguiente Ansatz:

$$\begin{aligned}
|\psi(x < 0)\rangle &= \begin{pmatrix} \phi_1^- \\ \phi_2^- \end{pmatrix} e^{\lambda_- x}, \\
|\psi(x > 0)\rangle &= \begin{pmatrix} \phi_1^+ \\ \phi_2^+ \end{pmatrix} e^{-\lambda_+ x},
\end{aligned} \tag{3.43}$$

y obtenemos las ecuaciones seculares

$$\det \begin{pmatrix} m(x)c^2 - E & \mp i\hbar\lambda_{\mp} \\ \mp i\hbar\lambda_{\mp} & -m(x)c^2 - E \end{pmatrix} = 0, \tag{3.44}$$

y así calculamos

$$\begin{aligned}
\lambda_- &= \frac{\sqrt{m_1^2 c^4 - E^2}}{c\hbar}, \\
\lambda_+ &= \frac{\sqrt{m_2^2 c^4 - E^2}}{c\hbar}.
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Los eigenestados de cada región son

$$\begin{aligned}
|\psi(x < 0)\rangle &= \begin{pmatrix} -\frac{i\hbar\lambda_-}{m_1 c^2 + E} \\ 1 \end{pmatrix} \phi_2^- e^{\lambda_- x}, \\
|\psi(x > 0)\rangle &= \begin{pmatrix} -\frac{i\hbar\lambda_+}{m_2 c^2 - E} \\ 1 \end{pmatrix} \phi_2^+ e^{-\lambda_+ x},
\end{aligned} \tag{3.46}$$

e imponemos la condición de continuidad en $x = 0$, obteniendo

$$\begin{pmatrix} -\frac{i\hbar\lambda_-}{m_1 c^2 + E} \\ 1 \end{pmatrix} \phi_2^- = \begin{pmatrix} -\frac{i\hbar\lambda_+}{m_2 c^2 - E} \\ 1 \end{pmatrix} \phi_2^+, \tag{3.47}$$

esto nos lleva a la ecuación

$$\frac{\lambda_-}{m_1 c^2 + E} = \frac{\lambda_+}{m_2 c^2 - E} \quad (3.48)$$

y sustituyendo λ_{\pm} , obtenemos

$$\frac{\sqrt{m_1^2 c^4 - E^2}}{m_1 c^2 + E} = \frac{\sqrt{m_2^2 c^4 - E^2}}{m_2 c^2 - E}, \quad (3.49)$$

donde $E = 0$ es la solución que cumple la igualdad. La función de onda es

$$|\psi(x)\rangle = \sqrt{\frac{c}{\hbar} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix} e^{-|m(x)x|c/\hbar}, \quad (3.50)$$

Esto nos indica que en una dimensión vive una cuasipartícula llamada "solitón", con energía $E = 0$ y está distribuida en las cercanías de la interfase, como se ve en la figura

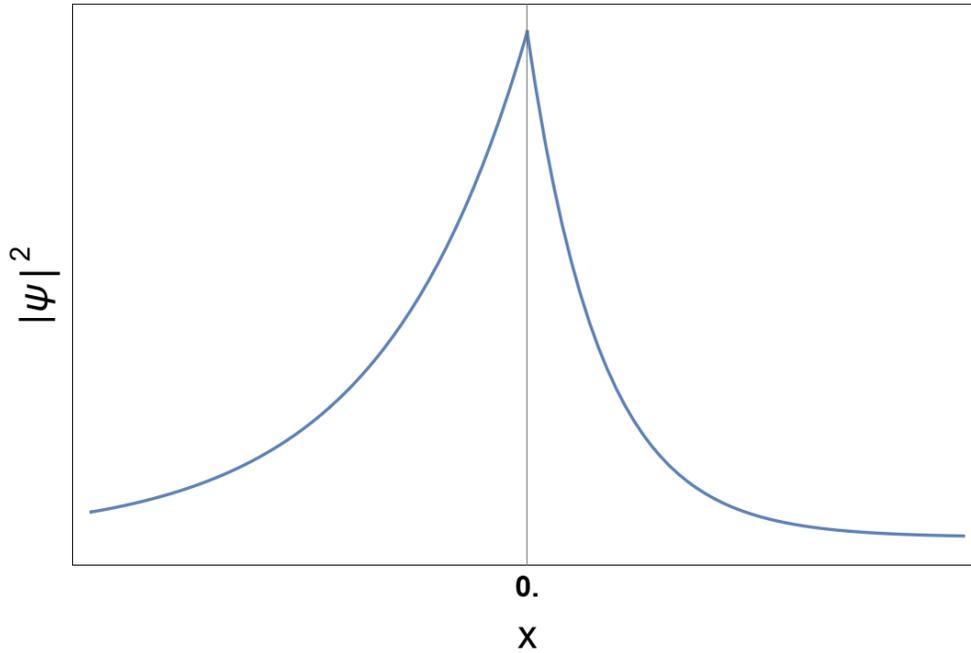


Figura 3.6: Densidad de la probabilidad del eigenestado del solitón con energía $E = 0$. Se observa que la densidad de probabilidad es asimétrica en $x > 0$ debido a que $m_2 > m_1$.

En dos dimensiones, debemos recurrir al siguiente Ansatz

$$\begin{aligned} |\psi(x < 0, y)\rangle &= |\phi\rangle e^{\lambda_- x + i p_y y / \hbar}, \\ |\psi(x > 0, y)\rangle &= |\phi\rangle e^{-\lambda_+ x + i p_y y / \hbar}, \end{aligned} \quad (3.51)$$

y la aplicamos al Hamiltoniano de Dirac de dos dimensiones

$$H(x, y) = c(p_x \alpha_x + p_y \alpha_y) + m c^2 \beta. \quad (3.52)$$

Con lo que obtenemos la ecuación secular

$$\det \begin{pmatrix} m(x)c^2 - E & 0 & 0 & -ic\hbar(\pm\lambda_{\pm} + k_y) \\ 0 & m(x)c^2 - E & -ic\hbar(\pm\lambda_{\pm} - k_y) & 0 \\ 0 & -ic\hbar(\pm\lambda_{\pm} + k_y) & -m(x)c^2 - E & 0 \\ -ic\hbar(\pm\lambda_{\pm} - k_y) & 0 & 0 & -m(x)c^2 - E \end{pmatrix} = 0 \quad (3.53)$$

obteniendo

$$\begin{aligned} \lambda_- &= \frac{\sqrt{\hbar^2 c^2 k_y^2 + m_1^2 c^4 - E^2}}{\hbar c} \\ \lambda_+ &= \frac{\sqrt{\hbar^2 c^2 k_y^2 + m_2^2 c^4 - E^2}}{\hbar c} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Los eigenestados de cada región son

$$\begin{aligned}
|\psi(x < 0, y)\rangle &= \left(1, 1, \frac{i\hbar c(\lambda_- - k_y)}{E - m_1 c^2}, \frac{i\hbar c(\lambda_- + k_y)}{E - m_1 c^2}\right)^T \phi_1 e^{\lambda_- x + i k_y y} \\
|\psi(x > 0, y)\rangle &= \left(1, 1, -\frac{i\hbar c(\lambda_+ + k_y)}{E + m_2 c^2}, -\frac{i\hbar c(\lambda_+ - k_y)}{E + m_2 c^2}\right)^T \chi_1 e^{-\lambda_+ x + i k_y y}
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Imponiendo la condición de continuidad en $x = 0$, tenemos que

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= \chi_1, \\
\frac{i\hbar c(\lambda_- - k_y)}{E - m_1 c^2} &= -\frac{i\hbar c(\lambda_+ + k_y)}{E + m_2 c^2}, \\
\frac{i\hbar c(\lambda_- + k_y)}{E - m_1 c^2} &= -\frac{i\hbar c(\lambda_+ - k_y)}{E + m_2 c^2},
\end{aligned} \tag{3.56}$$

y sustituyendo λ_{\pm} , obtenemos la energía del solitón como

$$E_{sol} = \pm \hbar c k_y, \tag{3.57}$$

esto nos indica que los solitones tienen una dispersión lineal, como electrones sin masa. [26]

3.4. Distorsión de Kekulé en grafeno

Chamon propuso un tipo de modificación periódica de los enlaces en hojas de grafeno para observar si existe una fraccionalización de la carga eléctrica en nanotubos de carbono. En su artículo del año 2000 plantea una distorsión con enlaces dobles y simples con la forma propuesta por August Kekulé para la estructura de la molécula de benceno.

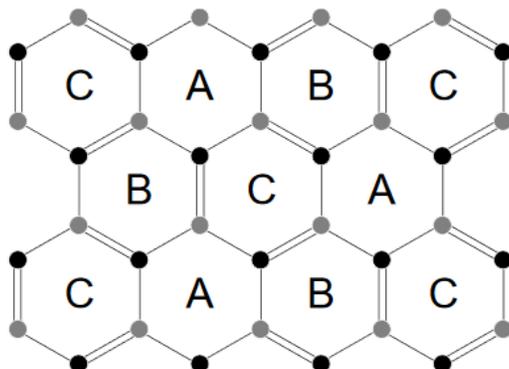


Figura 3.7: Estructura cristalina para el grafeno Kekulé. Se observa un patrón periódico de dobles enlaces, lo que aumenta el tamaño de la celda unitaria. [5]

La distorsión de Kekulé fue encontrada experimentalmente por primera vez por Gutierrez et al. [13, 14] al depositar grafeno epitaxialmente en Cu(111). Los átomos de carbono interactúan con las vacancias del cobre, provocando una alteración periódica de la magnitud del salto entre sitios, lo que provoca una modificación a la estructura electrónica y la ruptura de la simetría del valle de los electrones. Gutierrez propuso la existencia de dos fases de grafeno Kekulé, a los cuales llamó Kek-Y y Kek-O, por la semejanza con la disposición espacial de los enlaces modificados, como puede observarse en la figura 3.8.

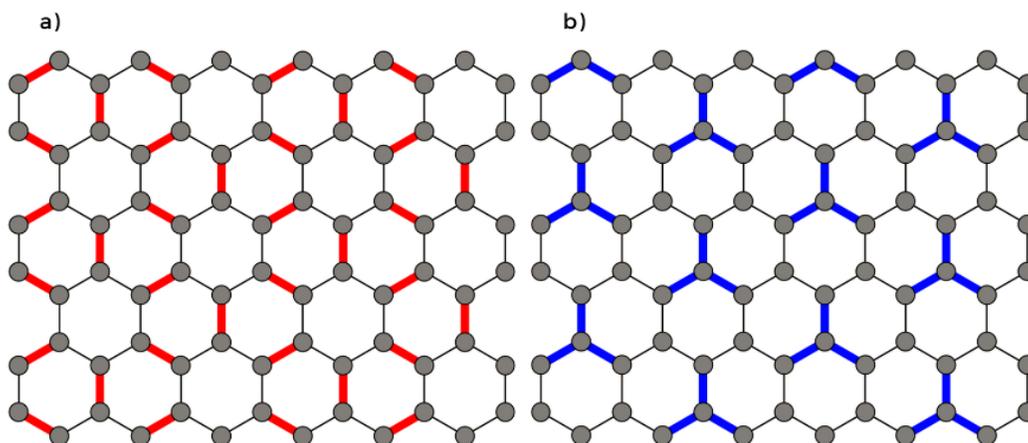


Figura 3.8: Estructuras cristalinas para el grafeno: a) Kekulé-o y b) Kekulé-Y. Los enlaces rojos y azules son enlaces con mayor magnitud de energía de enlace.

La supercelda de grafeno Kekulé es $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ mayor a la celda de grafeno prístina y está rotada 30° con respecto a la celda original. La simetría de valle se encuentra rota debido a que los puntos K y K' del grafeno se encuentran conectados en el punto Γ en la zona de Brillouin de la supercelda de grafeno Kekulé. Gamayun et al. propusieron un Hamiltoniano para el grafeno Kek-Y y Kek-O, de la forma

$$H = - \sum_{\mathbf{r}} \sum_l^3 t_{r,l} a_{\mathbf{r}}^\dagger b_{\mathbf{r}+\mathbf{s}_l} + h.c., \quad (3.58)$$

donde $t_{r,l}$ es la amplitud del salto entre vecinos, $a_{\mathbf{r}}$ y $b_{\mathbf{r}}$ son los operadores de aniquilación para la subred A y la subred B, respectivamente, y \mathbf{s}_l es el vector a los primeros vecinos.

El término del salto para el grafeno Kek-Y y Kek-O está definido por

$$t_{r,l} = t_0 \left(1 + 2Re \left[\Delta e^{i(p\mathbf{K}_+ + q\mathbf{K}_-) \cdot \mathbf{s}_l + i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right] \right), \quad (3.59)$$

donde $\mathbf{K}_\pm = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}}(\pm 1, \sqrt{3})$, $\mathbf{G} = \mathbf{K}_+ - \mathbf{K}_- = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}}(1, 0)$ y Δ es el grado de deformación. Gamayun emplea $\nu = Mod[1 + q - p, 3]$ para distinguir las fases de grafeno Kek-O ($\nu = 0$) y Kek-Y ($\nu = \pm 1$).

Haciendo una transformación de Fourier, se obtiene el Hamiltoniano en espacio de momentos de la forma

$$H(\mathbf{k}) = -\epsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} - \Delta \epsilon(\mathbf{k} + p\mathbf{K}_+ + q\mathbf{K}_-) a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^\dagger b_{\mathbf{k}} - \Delta^* \epsilon(\mathbf{k} - p\mathbf{K}_+ - q\mathbf{K}_-) a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + h.c., \quad (3.60)$$

donde $\epsilon(\mathbf{k}) = \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{s}_l}$. Para restringirlo a la nueva zona de Brillouin, se emplea la base

$$c_{\mathbf{k}} = (a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}, a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}, b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}, b_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}), \quad (3.61)$$

lo que permite obtener un Hamiltoniano para bajas energías, empleando la nueva base

$$u_{\mathbf{k}} = (-b_{\mathbf{K}-G}, a_{\mathbf{K}-G}, a_{\mathbf{K}+G}, b_{\mathbf{K}+G}), \quad (3.62)$$

y expandiendo cuando $\mathbf{k} \sim 0$, se obtienen los Hamiltonianos

$$H_{Kek-Y} = v_{\sigma}\tau_0 \otimes (\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + v_{\tau}(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\tau}) \otimes \sigma_0, \quad (3.63)$$

$$H_{Kek-O} = v_F(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}) + 3\Delta t_0 \sigma_z,$$

donde σ_0 y τ_0 son matrices unitarias que acoplan al pseudoespín y al valle al momento del electrón, respectivamente. La eigenenergía de las fases de Kekulé son

$$E_{Kek-Y} = \mu(v_{\sigma} + \nu v_{\tau})\sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (3.64)$$

$$E_{Kek-O} = \mu\sqrt{(k_x^2 + k_y^2)v_F^2 + (3\Delta t_0)^2}$$

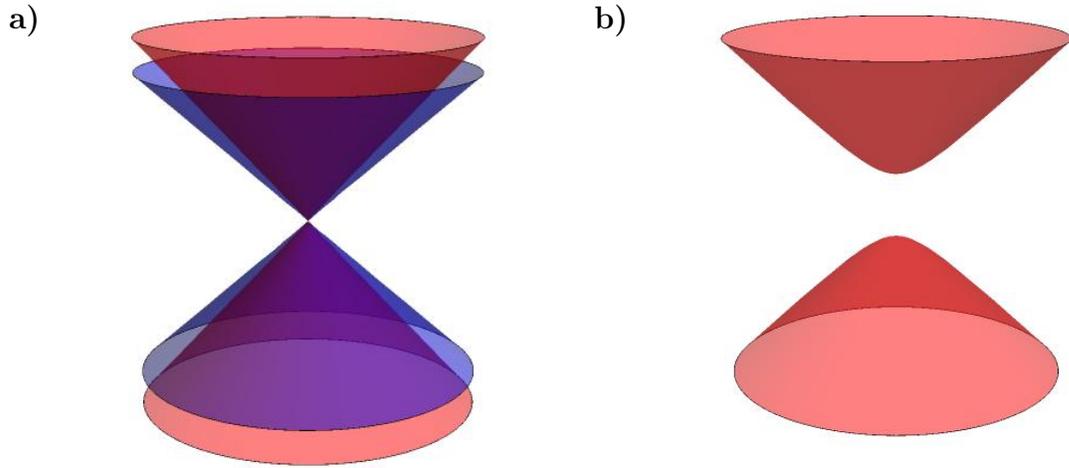


Figura 3.9: Dispersión energética del grafeno: a) Kek-Y, los conos rojos son los del valle K y los conos azules del valle K' . b) Kek-O, la brecha de banda es proporcional a $3\Delta t_0$.

El grafeno Kek-Y presenta dos conos de Dirac sin masa en el punto Γ de la nueva zona de Brillouin, con velocidades de Fermi valledependientes debido a la ruptura

de la simetría de valle. Por otra parte, el grafeno Kek-O se encuentra degenerado en el valle, pero presenta una brecha de banda prohibida proporcional al grado de la deformación de los enlaces.

3.5. Método de las Funciones de Green Fuera del Equilibrio

Un sistema nanométrico está definido por un Hamiltoniano de amarre fuerte

$$H = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i>j} (t_{i,j} c_i^\dagger c_j + H.c.) \quad (3.65)$$

La función espectral está definida como

$$A(E) = 2\pi\delta(E - H), \quad (3.66)$$

y la densidad de estados es

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}(A(E)) = \sum_k \delta(E - \epsilon_k). \quad (3.67)$$

La función de distribución δ puede ser reescrita como

$$2\pi\delta(E - \epsilon_k) = \frac{2\nu}{(E - \epsilon_k)^2 + \nu^2} = i \left[\frac{1}{E - \epsilon_k + i\nu} - \frac{1}{E - \epsilon_k - i\nu} \right], \quad (3.68)$$

y reescribiendo

$$A(E) = i[(E - H + i\nu)^{-1} - (E - H - i\nu)^{-1}] = -2\text{Im}(G), \quad (3.69)$$

donde $(E - H + i\nu)^{-1} = G$ y $(E - H - i\nu)^{-1} = G^+$ son las funciones de Green retrasada y avanzada, respectivamente.

Al conectar el nanosistema a un reservorio fuente y un reservorio de drenaje, tenemos que resolver las ecuaciones de Schrödinger para cada reservorio,

$$\begin{aligned}(E - H_S) |\Phi_S\rangle &= 0, \\ (E - H_D) |\Phi_D\rangle &= 0.\end{aligned}\tag{3.70}$$

Estas ecuaciones pueden reescribirse como

$$\begin{aligned}(E - H_S + i\nu) |\Phi_S\rangle &= |Q_S\rangle, \\ (E - H_D + i\nu) |\Phi_D\rangle &= |Q_D\rangle,\end{aligned}\tag{3.71}$$

el término $i\nu |\Phi_{S/D}\rangle$ representa la extracción de electrones desde el contacto, mientras que $|Q_{S/D}\rangle$ representa la reinyección de electrones desde las fuentes externas. La modificación a las ecuaciones de Schrödinger causa que la energía ya no sea eigenvalor del Hamiltoniano y se convierte en una variable independiente, que da la energía de las excitaciones $|Q_{S/D}\rangle$ desde las fuentes externas. Cuando conectamos los reservorios al nanosistema, usamos las matrices $\tau_{S/D}$ para acoplar los reservorios con el sistema, por lo que los estados $|\Phi_{S/D}\rangle$ se difunden y excitan a los estados $|\psi\rangle$, y estos últimos excitan a los estados $|\chi_{S/D}\rangle$ en los reservorios. La ecuación de Schrödinger para el sistema acoplado es

$$\begin{pmatrix} E - H_S + i\nu & -\tau_S^\dagger & 0 \\ -\tau_S & E - H & -\tau_D \\ 0 & -\tau_D^\dagger & E - H_D + i\nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_S + \chi_S \\ \psi \\ \Phi_D + \chi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_S \\ 0 \\ Q_D \end{pmatrix},\tag{3.72}$$

$$|\chi_{S/D}\rangle = G_{S/D} \tau_{S/D}^\dagger |\psi\rangle,\tag{3.73}$$

donde $G_{S/D} \equiv (E - H_{S/D} + i\nu)^{-1}$.

La fila de en medio se expresa como

$$(E - H - \Sigma_S - \Sigma_D) |\psi\rangle = |Q\rangle, \quad (3.74)$$

con $\Sigma_{S/D} = \tau_{S/D} G_{S/D} \tau_{S/D}^\dagger$ que son llamadas auto-energías.

La excitación total del nanosistema es

$$|Q\rangle = \tau_S |\Phi_S\rangle + \tau_D |\Phi_D\rangle. \quad (3.75)$$

Podemos escribir a los estados

$$|\psi\rangle = G |Q\rangle, \quad (3.76)$$

donde definimos $G \equiv (E - H - \Sigma_S - \Sigma_D)^{-1}$.

La matriz de la anchura

$$\Gamma \equiv i(\Sigma - \Sigma^\dagger), \quad (3.77)$$

mide la No-Hermiticidad de las auto-energías y nos sirve para calcular la función espectral del nanosistema

$$A \equiv i(G - G^\dagger) = G(\Gamma_S + \Gamma_D)G^\dagger = A_1 + A_2, \quad (3.78)$$

$$A_{1/2} \equiv G\Gamma_{S/D}G^\dagger, \quad (3.79)$$

La función de correlación es

$$|\psi\rangle\langle\psi| = G|Q\rangle\langle Q|G^+ = G\tau_S|\Phi_S\rangle\langle\Phi_S|\tau_S^+G^+ + G\tau_D|\Phi_D\rangle\langle\Phi_D|\tau_D^+G^+, \quad (3.80)$$

debido a que $|\Phi_{S/D}\rangle\langle\Phi_{S/D}| = A_{S/D}f(E - \mu_{S/D})$ y $\Gamma_{S/D} = \tau_{S/D}A_{S/D}\tau_{S/D}^+$, la función de correlaciones se reescribe como

$$\begin{aligned} G^n &= G\tau_S A_S \tau_S^+ G^+ f(E - \mu_S) + G\tau_D A_D \tau_D^+ G^+ f(E - \mu_D) \\ &= A_1 f(E - \mu_S) + A_2 f(E - \mu_D) \\ &= G\Sigma^{in}G^+, \end{aligned} \quad (3.81)$$

donde definimos

$$\Sigma^{in} = \Sigma_S^{in} + \Sigma_D^{in} = \Gamma_S f_S + \Gamma_D f_D. \quad (3.82)$$

El operador de corriente se define en la representación de Heisenberg con

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle\langle\psi| = \frac{i}{\hbar} [|\psi\rangle\langle\psi|, H]. \quad (3.83)$$

Si el estado es estático, el término de la izquierda se desvanece y la conmutación es la tasa de electrones perdidos en el sistema. Por lo tanto, la ecuación se reescribe como

$$I^{op} = \frac{ie}{\hbar} [H, G^n], \quad (3.84)$$

donde e es la carga del electrón. Los términos de la diagonal se definen como

$$I_{ii}^{op} = \frac{ie}{\hbar} \sum_j (t_{ij} G_{ji}^n - t_{ji} G_{ij}^n), \quad (3.85)$$

y mide la corriente total fluyendo hacia el sitio i -ésimo. Los términos individuales pueden ser identificados como la corriente local fluyendo entre el i -ésimo y j -ésimo término.

$$I_{ij}(E) = \frac{ie}{h}(t_{ij}G_{ji}^n - t_{ji}G_{ij}^n) = \frac{2e}{h}\text{Im}(t_{ij}^*G_{ij}^n). \quad (3.86)$$

El flujo total de electrones con energía E que atraviesa el sistema es

$$I(E) \equiv \text{Tr}(I^{op}) = \frac{e}{h}\text{Tr}(\Sigma_D^{in}A - \Gamma_D G^n), \quad (3.87)$$

debido a que el número de electrones está conservado, la tasa de inyección de electrones es igual a la tasa de extracción, por lo que el flujo total es cero. Si separamos la función de inyección y la función de anchura en sus contribuciones individuales, tenemos

$$I_D(E) = \frac{e}{h}\text{Tr}(\Sigma_D^{in}A - \Gamma_D G^n). \quad (3.88)$$

La corriente total también se puede calcular con la fórmula de Landauer, con

$$I_D = \frac{e}{h} \int dE T_{DS}(E)(f_S - f_D), \quad (3.89)$$

con

$$T_{DS} \equiv \text{Tr}(\Gamma_D G \Gamma_S G^+), \quad (3.90)$$

que es la función de transmisión, que da la probabilidad de que un electrón inyectado sea transmitido hacia el drenaje. [27]

La conductancia es definida como

$$\tilde{G}(E) = \frac{e^2}{h}T(E). \quad (3.91)$$

3.6. Topología

3.6.1. Teorema de Bloch y Teoría de Bandas

Un estado de Bloch es una función de onda de un electrón en un potencial periódico. La condición de periodicidad $H(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ obliga a que los estados cumplan

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle, \quad (3.92)$$

donde $|u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle$ es una función periódica que cumple $|u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = |u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\rangle$. Las energías correspondientes a este Hamiltoniano cumplen $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{K})$, donde \mathbf{K} es el vector recíproco de la red.

Considerando un Hamiltoniano que varía con el tiempo con un parámetro $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}(t)$ y hacemos una evolución cíclica de $t = 0$ a $t = T$, de manera que $\mathbf{R}(t = 0) = \mathbf{R}(t = T)$ y hacemos que el parámetro varíe lentamente a lo largo de un camino cerrado en el espacio de parámetros. [3, 26] Introduciendo una base ortogonal de eigenestados del Hamiltoniano $H(\mathbf{R}(t))$ en cada punto $\mathbf{R}(t)$

$$H(\mathbf{R}(t)) |u_n(\mathbf{R}(t))\rangle = \epsilon_n(\mathbf{R}(t)) |u_n(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.93)$$

Al hacerse evolucionar en el tiempo se rompe la ambigüedad de alguna fase arbitraria que pueda tener el eigenestado del sistema.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(\mathbf{R}(t)) |\psi(t)\rangle, \quad (3.94)$$

donde $|\psi(t)\rangle = e^{-i\theta(t)} |u_n(\mathbf{R}(t))\rangle$. De esta forma, la ecuación anterior se observa como

$$\epsilon_n(\mathbf{R}(t)) |u_n(\mathbf{R}(t))\rangle = \hbar \left(\frac{d\theta(t)}{dt} \right) |u_n(\mathbf{R}(t))\rangle + i\hbar \frac{d}{dt} |u_n(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.95)$$

y proyectando $\langle u_n(\mathbf{R}(t)) |$ del lado izquierdo a ambos lados de la ecuación obtenemos

$$\epsilon_n(\mathbf{R}(t)) - i\hbar \langle u_n(\mathbf{R}(t)) | \frac{d}{dt} | u_n(\mathbf{R}(t)) \rangle = \hbar \left(\frac{d\theta(t)}{dt} \right). \quad (3.96)$$

La solución para esta fase es

$$\theta(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' \epsilon_n(\mathbf{R}(t')) - i \int_0^t dt' \langle u_n(\mathbf{R}(t')) | \frac{d}{dt'} | u_n(\mathbf{R}(t')) \rangle. \quad (3.97)$$

El primer término es conocido como la fase dinámica, mientras que el segundo es conocido como la fase geométrica o fase de Berry. Podemos emplear la relación $\frac{d}{dt} = \frac{d\mathbf{R}(t)}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{R}(t)}$ y sustituirla en la fase de Berry

$$\phi_n = i \int_0^t \langle u_n(\mathbf{R}(t')) | \nabla_{\mathbf{R}(t')} | u_n(\mathbf{R}(t')) \rangle \frac{d\mathbf{R}(t')}{dt'} = i \int_{\mathcal{C}} \langle u_n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | u_n(\mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R}. \quad (3.98)$$

Haciendo una analogía con los campos electromagnéticos, podemos definir en la última ecuación una función vectorial llamada Conexión de Berry o Potencial Vectorial de Berry, definido por

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = i \langle u_n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | u_n(\mathbf{R}) \rangle d\mathbf{R}. \quad (3.99)$$

Por lo tanto, la fase de Berry ϕ_n se reescribe como

$$\phi_n = \int_{\mathcal{C}} \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R}, \quad (3.100)$$

Empleando el teorema de Stokes podemos reescribir la fase de Berry como

$$\phi_n = \int_A \Omega^n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{S}, \quad (3.101)$$

donde $\Omega^n(\mathbf{R})$ es conocida como la Curvatura de Berry y está definida por

$$\Omega^n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times A_n(\mathbf{R}). \quad (3.102)$$

Capítulo 4

Hipótesis y Objetivo

4.1. Hipótesis

La estructura electrónica del grafeno Kekulé presenta un rompimiento de la simetría quiral o una brecha de banda prohibida que puede ser empleado para diferentes dispositivos electrónicos.

El grafeno Kekulé en uniones pn puede ser empleado como un filtro de valle y polarizador de corriente de valle.

El grafeno Kekulé-O tiene diversas fases topológicas dependiendo el ordenamiento general y de la intensidad de los enlaces modificados. Las heteroestructuras de grafeno Kekulé-O con distintas fases topológicas generarán estados de borde con relación de dispersión lineal y cuadrática, que pueden ser empleados para dispositivos electrónicos topológicos.

4.2. Objetivo

Calcular un Hamiltoniano que contemple potenciales de sitio, acoplamientos pseudoespín-valor y enlaces modificados para tener un modelo generalizado para el grafeno con distorsión de Kekulé. Posteriormente, determinar analíticamente los coeficientes de

transmisión y reflexión para los electrones en uniones pn de grafeno Kekulé con diferentes parámetros para conocer sus propiedades de transporte.

Calcular analíticamente y numéricamente la dispersión energética de los estados de borde de las heterouniones de grafeno Kekulé-O con diferentes fases topológicas y conocer las propiedades de transporte mediante el método de las funciones de Green fuera del equilibrio.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Hamiltoniano Generalizado para el Grafeno Kekulé

El grafeno con distorsión de Kekulé ya ha sido sintetizado y observado experimentalmente con las bandas encontradas y anteriormente mencionadas. No obstante, al depositar grafeno sobre un sustrato de SiC con Li intercalado, se observan bandas que no son descritas por el modelo de Beenaker.

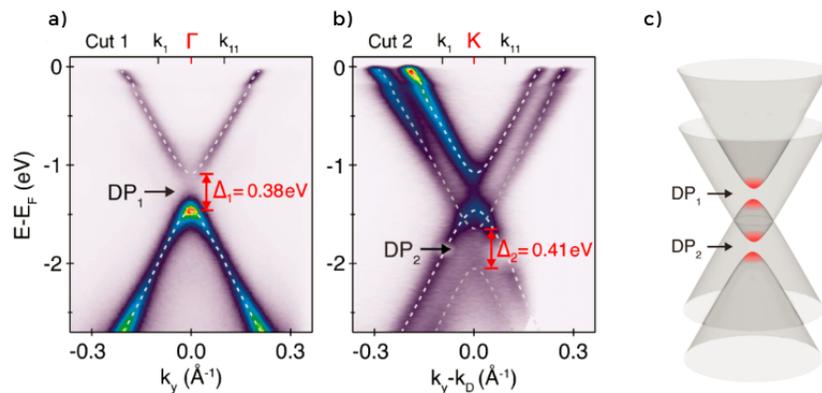


Figura 5.1: a) Dispersión ARPES de los conos de Dirac doblados en grafeno Kekulé medidos en la dirección $M - \Gamma - M$. b) Dispersión ARPES de los conos de Dirac medidos en el punto K . c) Gráfica esquemática de los conos de Dirac con brecha observados en el experimento. [4]

En nuestro trabajo de 2022 proponemos un Hamiltoniano generalizado que explica esta última estructura de bandas y predice nuevas fases.

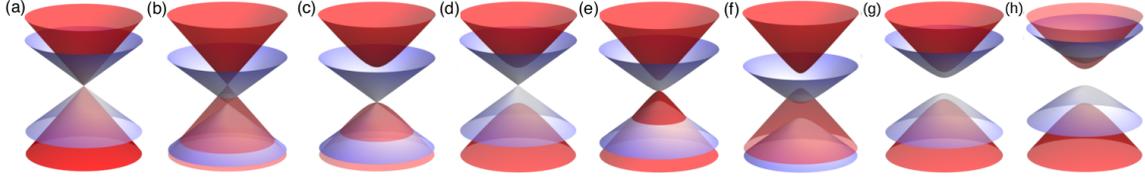


Figura 5.2: Estructura electrónica del grafeno Kekulé con diferentes parámetros. Las bandas rojas corresponden al valle K^+ y las bandas azules al valle K^- . Se observa el rompimiento de la simetría quirral debido a la presencia de potenciales de sitio y los enlaces modificados.

$$H_{KekGr} = \begin{pmatrix} 2\lambda & v_\sigma p_- & v_\tau p_- & 2\eta \frac{p_-}{p_+} \\ v_\sigma p_+ & 2\rho & 2\delta & v_\tau p_- \\ v_\tau p_+ & 2\delta & 2\rho & v_\sigma p_- \\ 2\eta \frac{p_+}{p_-} & v_\tau p_+ & v_\sigma p_+ & 2\lambda \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

$$E_s^\nu = \xi_\nu + s\sqrt{(v_\sigma + \nu v_\tau)^2 p^2 + \mu_\nu^2}, \quad (5.2)$$

donde $s = \text{sign}(E - \xi_\nu)$, $\xi_\nu = \lambda + \rho + \nu(\delta + \eta)$ y $\mu_\nu = -\delta + \eta + \nu(\lambda - \rho)$.

Con los eigenestados

$$|\Psi_s^\nu\rangle = |u_s^\nu(\mathbf{k})\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (5.3)$$

$$|u_s^\nu(\mathbf{k})\rangle = \frac{(1, \alpha_s^\nu e^{i\phi(\mathbf{k})}, \nu\alpha_s^\nu e^{i\phi(\mathbf{k})}, \nu e^{2i\phi(\mathbf{k})})}{\sqrt{2[1 + (\alpha_s^\nu)^2]}}, \quad (5.4)$$

$$\alpha_s^\nu = \frac{E_s^\nu - \xi_\nu - \nu\mu_\nu}{\sqrt{(E_s^\nu - \xi_\nu)^2 - \mu_\nu^2}}. \quad (5.5)$$

Este Hamiltoniano puede emplearse para describir las diferentes estructuras electrónicas en grafeno Kekulé.

A partir de este Hamiltoniano, calculamos las propiedades de transporte en una unión

p-n.

Haciendo una superposición de los valles, tenemos la función

$$|w_s(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\nu} a^{\nu} |u_s^{\nu}(\mathbf{k}_i^{\nu})\rangle e^{i\mathbf{k}_i^{\nu} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5.6)$$

donde a^{ν} es la amplitud de probabilidad en el valle K^{ν} y $\mathbf{k}_i^{\nu} = (k_{i,x}^{\nu}, k_y)$ es el vector de onda incidente, donde k_y es una cantidad conservada parametrizada en términos del ángulo de incidencia θ de los electrones del valle K^+

$$k_y = \frac{\sqrt{(E - \xi_+)^2 - \mu_+^2}}{\hbar(v_{\sigma} + v_{\tau})} \sin \theta. \quad (5.7)$$

Los electrones chocan contra la interfase **p-n** con diferentes ángulos debido a que k_x depende del valle, como podemos observar en la figura

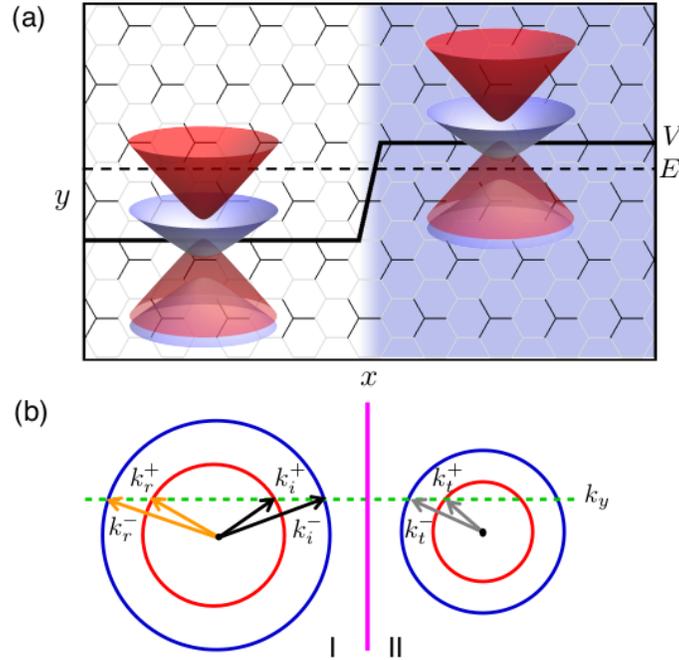


Figura 5.3: Unión **pn** del grafeno Kekulé. a) Perfil del potencial que muestra el desplazamiento de los conos en las dos regiones. b) Construcción cinemática que muestra la conservación de la energía E , momento k_y y la densidad de corriente. Las flechas representan a los vectores de onda \mathbf{k}^{ν} para los estados involucrados en el proceso de dispersión.

La función de onda de la región I es

$$|\Psi^I(\mathbf{r})\rangle = |w_s(\mathbf{r})\rangle + \sum_{\nu} |u_s^{\nu}(\mathbf{k}_r^{\nu})\rangle r^{\nu} e^{i\mathbf{k}_r^{\nu} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5.8)$$

donde $\mathbf{k}_r^{\nu} = (k_{r,x}^{\nu}, k_y)$ es el vector de onda de los electrones reflejados y r^{ν} son las amplitudes de la reflexión de los valles. En la región II, el potencial electrostático desplaza la relación de dispersión, por lo que la función de onda en esa región es

$$|\Psi^{II}(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\nu} |u_{s'}^{\nu}(\mathbf{k}_t^{\nu})\rangle t^{\nu} e^{i\mathbf{k}_t^{\nu} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5.9)$$

donde $s' = \text{sign}(E - \xi_{\mu} - V)$, $\mathbf{k}_t^{\nu} = (k_{t,x}^{\nu}, k_y)$ es el vector de onda de los electrones transmitidos y t^{ν} son las amplitudes de la transmisión de los valles.

Al imponer una condición de continuidad para las funciones de onda de ambas regiones, obtenemos los coeficientes de reflexión y transmisión

$$\begin{aligned} R^{\nu} &= -\frac{J_{s,x}^{\nu}(\mathbf{k}_r^{\nu})}{\sum_{\nu} |a^{\nu}|^2 J_{s,x}(\mathbf{k}_i^{\nu})} |r^{\nu}|^2, \\ T^{\nu} &= \frac{J_{s',x}^{\nu}(\mathbf{k}_t^{\nu})}{\sum_{\nu} |a^{\nu}|^2 J_{s,x}(\mathbf{k}_i^{\nu})} |t^{\nu}|^2, \end{aligned} \quad (5.10)$$

con la densidad de probabilidad de corriente

$$J_{s,x}^{\nu} = \partial_{p_x} E_s^{\nu} = \frac{2\alpha_s^{\nu}(v_{\sigma} + \nu v_{\tau})}{1 + (\alpha_s^{\nu})^2} \cos \phi(\mathbf{k}) \quad (5.11)$$

Los coeficientes de reflexión y transmisión cumplen $\sum_{\nu} (R^{\nu} + T^{\nu}) = 1$.

5.1.1. Análisis de transmisión de corriente.

Analizando primero el caso para Kekulé-Y sin potenciales de sitio ($\mu_{\nu} = 0$), la transmisión T^{\pm} se simplifica a

$$T^\pm(\mathbf{k}) = \frac{(v_\sigma \pm v_\tau)|a^\pm|^2 \cos \phi(\mathbf{k}_i)}{\sum_\nu (v_\sigma + \nu v_\tau)|a^\nu|^2 \cos \phi(\mathbf{k}_t)}, \quad (5.12)$$

donde podemos observar que a incidencia normal, tenemos

$$T^\pm(0) = \frac{(v_\sigma \pm v_\tau)|a^\pm|^2}{\sum_\nu (v_\sigma + \nu v_\tau)|a^\nu|^2}. \quad (5.13)$$

Aquí podemos observar que, para $|a^\pm| = 1$ y $|a^\mp| = 0$, tenemos transmisión perfecta para los electrones del valle seleccionado. No obstante, al hacer $|a^+| = |a^-| = 0.5$, donde tenemos un 50 % de electrones en ambos valles, la transmisión $T^\pm(0)$ se reduce a

$$T^\pm(0) = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{v_\tau}{v_\sigma} \right), \quad (5.14)$$

donde podemos observar que la transmisión depende de la proporción entre la velocidad modificada de Fermi y la velocidad de Fermi del grafeno, es decir, en la magnitud de la deformación de los enlaces. En particular, podemos observar que se cumple que $\sum_\nu T^\nu(0) = 1$, pero observamos un aumento de electrones en el valle K^+ y una disminución de electrones en el valle K^- , con un porcentaje que depende de la magnitud de la deformación de los enlaces. Este efecto depende únicamente de las velocidades de Fermi v_σ y v_τ , el cual llamamos Tunelamiento de Klein Valle-Cooperativo. El efecto se puede observar en la figura .

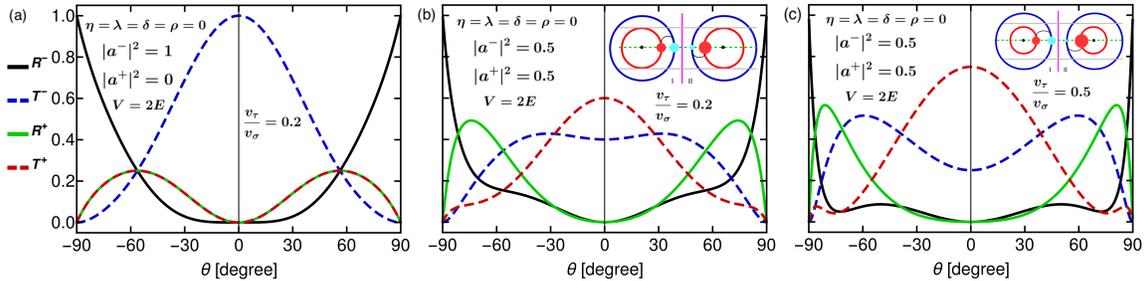


Figura 5.4: Coeficientes de probabilidad de transmisión y reflexión como función del ángulo de incidencia para el grafeno Kekulé-Y con diferentes grados de deformación y polarización de inyección de los valles. a) Transmisión perfecta para electrones en el valle K^- al inyectar 100 % de electrones en el valle K^- . b) y c) Tunelamiento de Klein valle-cooperativo. Hay un intercambio de valle al incidir en la barrera, provocando un aumento de electrones en el valle K^+ , proporcional al grado de deformación del enlace modificado.

Analizando ahora la transmisión en función de la energía E y con $\mu_\nu \neq 0$, dejamos las probabilidades de ambos valles en $|a^\nu| = 0.5$, incidencia normal y la proporción $v_\tau/v_\sigma = 0.1$ obtenemos las figuras 5.5.

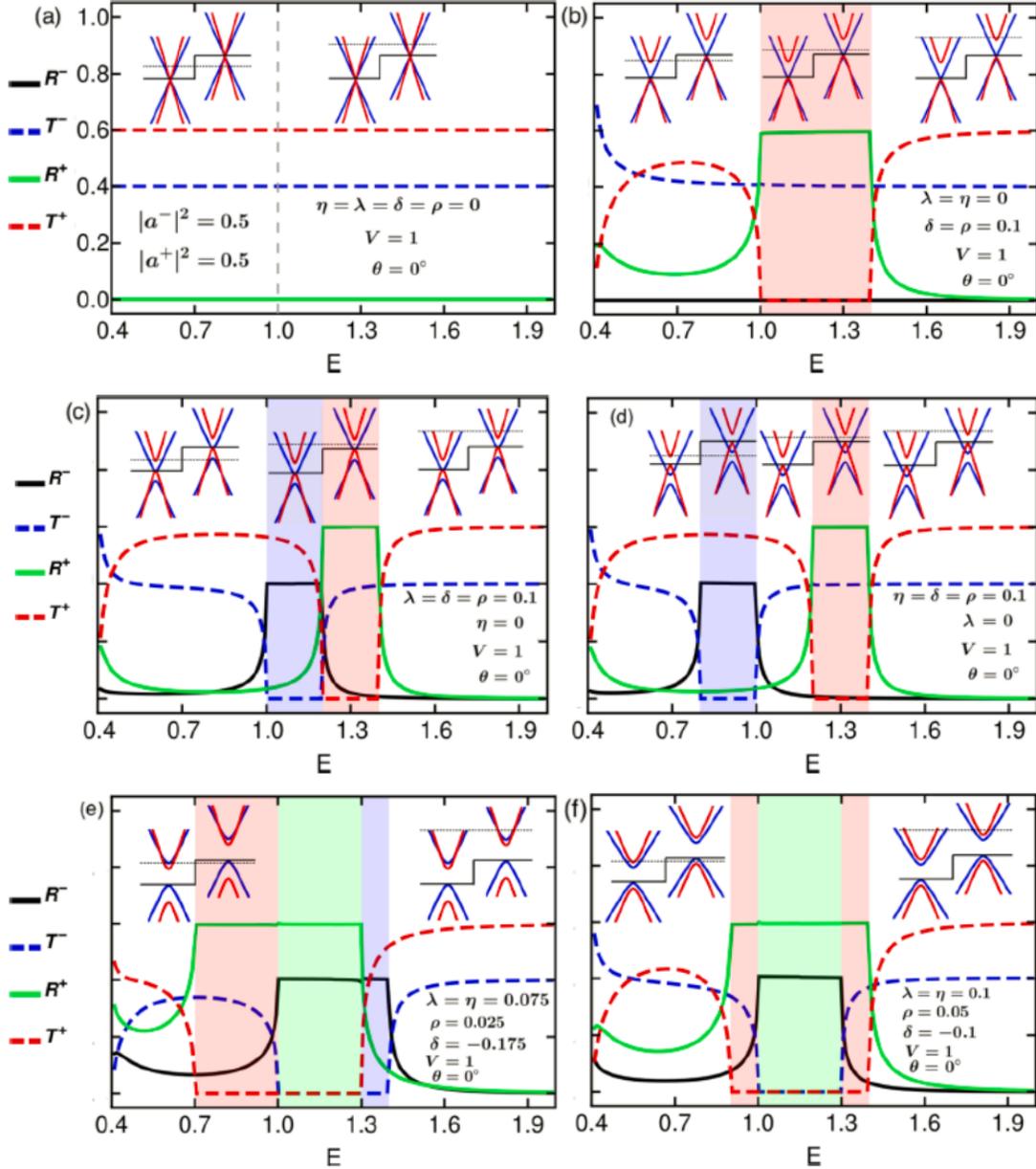


Figura 5.5: Coeficientes de probabilidad de transmisión y reflexión con incidencia normal en función de la energía para diferentes configuraciones del grafeno Kekulé. a) Kekulé-Y. b) Rompimiento de la simetría quiral. c) cruce de bandas cuadráticas. d) Acoplamiento valle-órbita. e) Cruce de bandas de conducción. f) Efecto similar al Zeeman. Los rectángulos rojos y azules muestran las regiones de energía de filtro de valle perfecto. El rectángulo verde indica reflexión total de los valles.

Podemos observar que el cambio de valle permanece incluso rompiendo la quiralidad de valle, debido a la dependencia de las velocidades de Fermi. No obstante, se pueden manipular los parámetros para obtener filtros de valle dependiendo de la energía de los electrones. Para medir el grado de polarización, definimos

$$P = \frac{\langle T^+ \rangle - \langle T^- \rangle}{\langle T^+ \rangle + \langle T^- \rangle} \quad (5.15)$$

donde $\langle T^\pm \rangle$ es el promedio angular de la transmisión para cada valle.

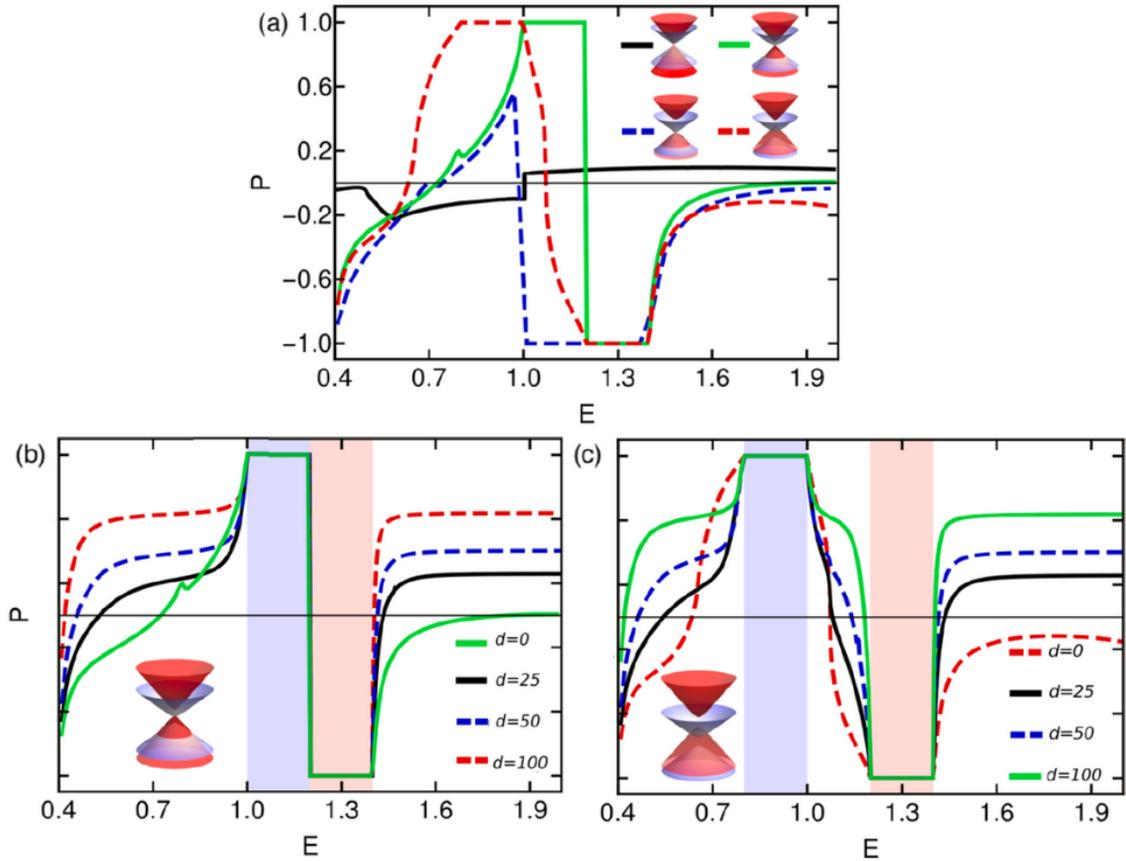


Figura 5.6: a) Polarización como función de la energía de Fermi para el caso de fermiones sin masa, rompimiento de la simetría quiral, cruce de bandas cuadráticas y acoplamiento valle-órbita. b) y c) Efecto del suavización de la barrera de potencial para el caso b) de rompimiento de la simetría quiral y c) cruce de bandas cuadráticas.

Se puede apreciar que hay dispersiones electrónicas que presentan poca polarización sin importar la energía del electrón y en otros donde se puede polarizar la corriente totalmente, como se observa en la figura 5.6a. Este efecto se conserva si se suaviza el perfil del potencial electrostático, como se observa en la figura 5.6b y 5.6c.

5.2. Electrones balísticos en heterouniones de grafeno Kekulé-O

El grafeno Kekulé-O tiene un Hamiltoniano de la forma

$$H_{KekO}(\gamma) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & m(\gamma)v_F^2\sigma_z \\ m^*(\gamma)v_F^2\sigma_z & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

donde $m(\gamma) = \Delta t_0/v_F^2 e^{i\gamma}$ es la masa efectiva y $\gamma = 2\pi/3(p+q) = \{0, \pi, \pm 2\pi/3\}$. La fase γ emerge del término del enlace modificado (3.59), que depende del valor de p y q escogidos. Las energías de este sistema son

$$E = \pm \sqrt{\hbar^2 v_F^2 |k|^2 + \Delta^2 t_0^2} \quad (5.17)$$

y podemos observar que la fase γ no afecta al término de la brecha de banda prohibida. No obstante, la fase γ puede ser definida como $\gamma = 0$ para obtener masas reales positivas, $\gamma = \pi$ para masas reales negativas y $\gamma = \pm 2\pi/3$ para masas complejas. Tomando en cuenta esta propiedad, podemos generar una heterounión tipo Jackiw-Rebbi donde Δt_0 funciona como la masa efectiva del electrón y γ para obtener una masa negativa o compleja en la segunda región. La heterounión puede verse en las figuras 5.7.

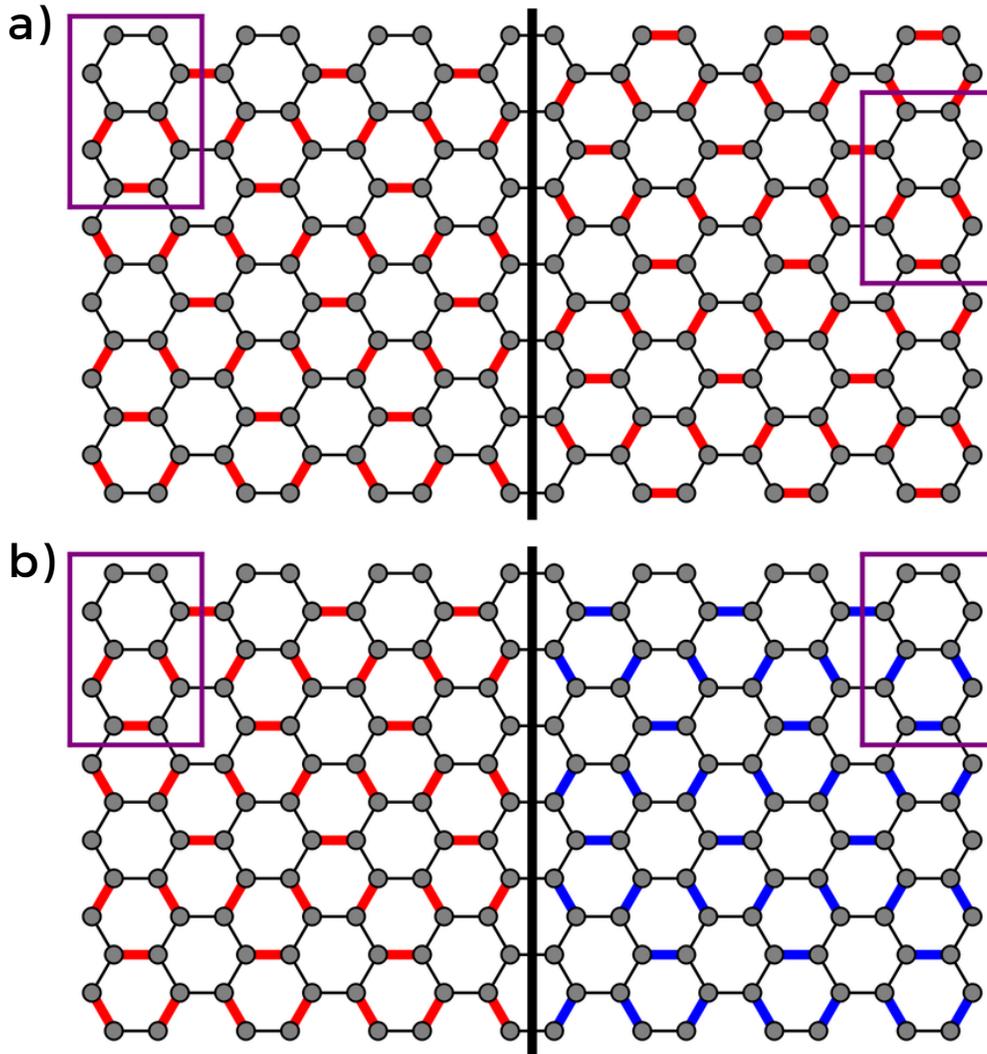


Figura 5.7: Diagrama de la heterounión de grafeno Kekulé-O. a) Heterounión Kekulé-O/Kekulé-O', donde se puede observar que hay una dislocación entre ambas regiones. La región izquierda presenta una masa efectiva real, mientras que la región derecha presenta una masa efectiva compleja. b) Heterounión Kekulé-O/Kekulé-O', donde los enlaces rojos son más intensos y los enlaces azules son más débiles. La región izquierda presenta una masa efectiva positiva, mientras que la región derecha presenta una masa efectiva negativa.

Calculamos la estructura electrónica de nanocintas zigzag de grafeno Kekulé-O utilizando interacción a los primeros vecinos. La celda unitaria consiste de dos cadenas con 6 átomos de carbono, cada una, unidos por la textura de Kekulé-O. Estas cadenas

se asemejan al modelo de Su-Schrieffer-Heeger. Los Hamiltonianos son

$$H_{\text{ssh}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & t^*(\mathbf{k}) & t'(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^*(\mathbf{k}) & t(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & 0 & t(\mathbf{k}) & 0 & t'^*(\mathbf{k}) \\ t(\mathbf{k}) & 0 & t^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ t'^*(\mathbf{k}) & t(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t^*(\mathbf{k}) & t'(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.18)$$

$$H'_{\text{ssh}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & t(\mathbf{k}) & 0 & t^*(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & 0 & t'^*(\mathbf{k}) & t(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^*(\mathbf{k}) & t'(\mathbf{k}) \\ t^*(\mathbf{k}) & t'(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t^*(\mathbf{k}) & t(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ t(\mathbf{k}) & 0 & t'^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.19)$$

con $t(\mathbf{k}) = te^{i\theta(\mathbf{k})}$ y $t'(\mathbf{k}) = t'e^{i\theta(\mathbf{k})}$, donde $t' = (1 + \Delta)t$ es el enlace modificado. Las cadenas se encuentran acopladas por

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.20)$$

obteniendo entonces el Hamiltoniano para nanocintas zigzag de Kekulé-O

$$H_{2\text{ssh}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{\text{ssh}}(\mathbf{k}) & C \\ C^\dagger & H'_{\text{ssh}}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5.21)$$

La heterounión consiste en dos nanocintas de Kekulé-O acopladas con la matriz C' , con un cambio en el orden de los enlaces modificados distinto, para obtener una $\gamma = \{0, \pi, \pm 2\pi/3\}$.

$$C' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t' & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.22)$$

El Hamiltoniano de la heterounión queda como

$$H_{Nssh}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{ssh}(\mathbf{k}) & C & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C^\dagger & H'_{ssh}(\mathbf{k}) & C & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & C'^\dagger & H_{ssh}(\mathbf{k}) & C' & \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C^\dagger & H_{ssh}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (5.23)$$

Las estructuras electrónicas de las heterouniones se observan en la figura 5.8. En $\gamma = \pi$, intercambiamos t' por t y observamos un estado de borde lineal, de acuerdo al modelo convencional de Jackiw-Rebbi, debido a que tenemos una región con una masa efectiva positiva y otra región con una masa efectiva negativa. Para $\gamma = \pm 2\pi/3$ podemos notar que se genera un estado de borde con una brecha de banda prohibida menor a la del bulto.

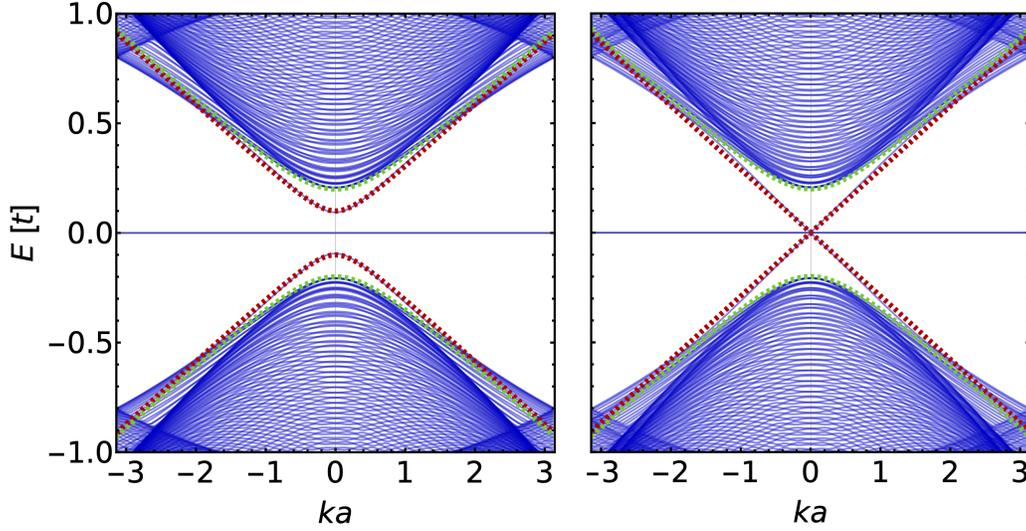


Figura 5.8: Estructura de bandas de heterouniones de grafeno Kekulé-O, donde los electrones de la región II tienen (izquierda) masa efectiva compleja o masa efectiva negativa (derecha). Las bandas del bulto están señaladas de color azul, las bandas verdes indican la estructura de bandas del Hamiltoniano efectivo de bajas energías y las bandas rojas son los estados de borde calculados mediante el modelo de Jackiw-Rebbi modificado.

5.2.1. Modelo de Jackiw-Rebbi modificado

Para explicar el origen de estos estados de borde, proponemos el siguiente Ansatz

$$\begin{aligned}
 |\Psi_L(x, y)\rangle &= e^{ik_y y} e^{\lambda_L x} |\phi\rangle, \\
 |\Psi_R(x, y)\rangle &= e^{ik_y y} e^{-\lambda_R x} |\chi\rangle,
 \end{aligned}
 \tag{5.24}$$

donde $|\phi\rangle = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)^T$ es el espinor de cuatro componentes en la región I y $|\chi\rangle = (\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4)^T$ el espinor de la región II. Asumimos que los estados de borde se propagan libremente en la dirección y y decaen exponencialmente en la dirección x . La condición para encontrar los estados dentro de la brecha de banda del bulto es

$$\begin{aligned}
 (H_{KekO}(0) - E) |\Psi_L\rangle &= 0, \\
 (H_{KekO}(\gamma) - E) |\Psi_R\rangle &= 0,
 \end{aligned}
 \tag{5.25}$$

que nos permite calcular las longitudes de penetración

$$\begin{aligned}\lambda_L &= \frac{\sqrt{|m(0)|^2 v_F^4 + \hbar^2 k_y^2 v_F^2 - E^2}}{\hbar v_F}, \\ \lambda_R &= \frac{\sqrt{|m(\gamma)|^2 v_F^4 + \hbar^2 k_y^2 v_F^2 - E^2}}{\hbar v_F}.\end{aligned}\tag{5.26}$$

donde $|m(\gamma)| = \Delta/v_F^2$. Imponiendo una condición de continuidad de las funciones de onda en $x = 0$, donde se encuentra el borde de la heterounión, obtenemos

$$\begin{aligned}|\Psi_L(x = 0, y)\rangle &= |\Psi_R(x = 0, y)\rangle \\ |\phi\rangle &= |\chi\rangle\end{aligned}\tag{5.27}$$

De la ecuación (5.25), tenemos que

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{E\phi_3 + i\hbar v_F(k_y + \lambda_L)\phi_4}{m(0)^* v_F^2} \\ \phi_2 &= \frac{-E\phi_4 + i\hbar v_F(k_y - \lambda_L)\phi_3}{m(0)^* v_F^2} \\ \chi_1 &= \frac{E\chi_3 + i\hbar v_F(k_y - \lambda_R)\chi_4}{m(\gamma)^* v_F^2} \\ \chi_2 &= \frac{-E\chi_4 + i\hbar v_F(k_y + \lambda_R)\chi_3}{m(\gamma)^* v_F^2}\end{aligned}\tag{5.28}$$

Al igualar los términos $\phi_1 = \chi_1$ y $\phi_2 = \chi_2$, obtenemos la energía del solitón balístico, dado por

$$E(\gamma) = \pm \sqrt{\hbar^2 k_y^2 v_F^2 + \Delta^2 \cos^2(\gamma/2)}.\tag{5.29}$$

Y calculamos los eigenestados

$$|\Psi_{Edge}^s(x, y, \gamma)\rangle = \frac{1}{2} (s e^{i\gamma/2} \eta, -e^{i\gamma/2}, 1, s \eta) e^{ik_y y} e^{-\frac{\Delta}{v_F} \sin \gamma/2 |x|} \quad (5.30)$$

con $\eta = \frac{E(\gamma)}{\Delta \cos \gamma/2 - i \hbar k_y v_F}$. La densidad de la probabilidad de los eigenestados se observa en la figura 5.9.

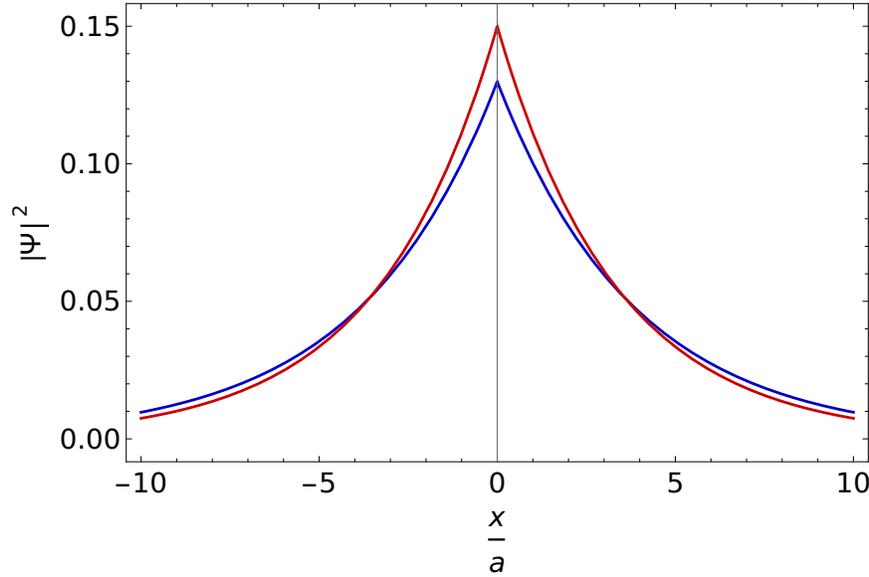


Figura 5.9: Densidad de probabilidad de los eigenestados del solitón con $\Delta = 0.15$. La función azul es la densidad de probabilidad para $\gamma = 2\pi/3$ y la función roja para $\gamma = \pi$.

Este modelo efectivo nos confirma que pueden existir estados confinados en el borde de la heterounión con una masa efectiva $m_{edge} = \Delta \cos(\gamma/2)/v_F^2$ y podemos obtener diferentes tipos de estado de borde en función de γ . Para $\gamma = 0$ tenemos el caso trivial, con una cinta de grafeno Kekulé-O homogénea y los estados de borde se pierden en las energías del bulto. Para $\gamma = \pi$ tenemos que $E(\pi) = \pm \hbar v_F |k_y|$, donde recuperamos el resultado de Jackiw-Rebbi para heterouniones con masa positiva y masa negativa. En particular, cuando $\gamma = \pm 2\pi/3$, obtenemos estados de borde con una brecha de banda prohibida exactamente la mitad de la masa de los estados del bulto. Estos resultados los comparamos con las nanocintas de amarre fuerte en la figura 5.8, con una excelente concordancia.

5.2.2. Transmisión y Corriente local en Heterouniones de Grafeno Kekulé-O

Mediante el método de las funciones de Green, calculamos la transmisión de la heterounión de grafeno Kekulé-O, obteniendo la siguiente figura

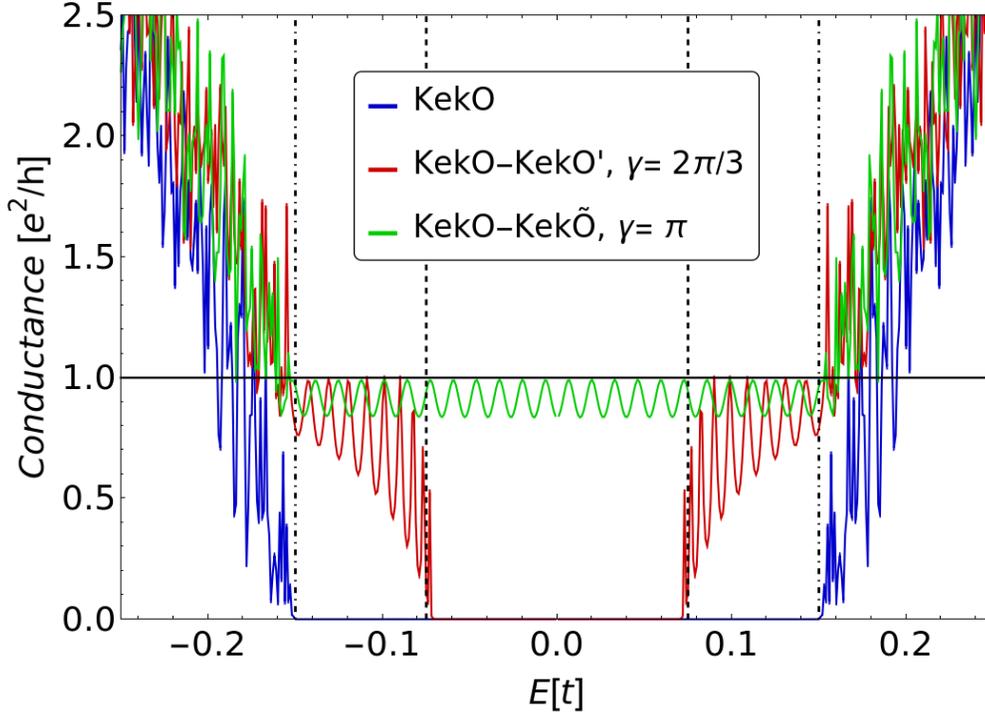


Figura 5.10: Conductancia de los electrones en la heterounión de grafeno Kekulé-O-Kekulé-O'. La gráfica de color azul representa la conductancia del grafeno Kekulé-O, la de color rojo la heterounión con masa compleja y la de color verde la heterounión con masa negativa. Se observa una conductancia de e^2/h para los estados de borde, la presencia de una brecha menor a la del bulto en el caso de masa compleja y la ausencia de brecha en el caso de masa negativa.

En este sistema elegimos una $\Delta = 0.15$. Podemos observar que la conductancia para el Kekulé-O homogéneo tiene una brecha de 2Δ , que coincide con la brecha de energía descrita por la energía del bulto. Al modificar la γ de la heterounión podemos generar estados de borde dentro de la brecha prohibida, donde podemos observar la presencia de una brecha para el estado de borde cuando $\gamma = 2\pi/3$ con un valor de Δ , que coincide con nuestra expresión (5.29). Cuando $\gamma = \pi$, tenemos el sistema típico de Jackiw-Rebbi, con una región con masa positiva y otra región con masa negativa, lo

que genera una conductancia de un e^2/h sin brecha.

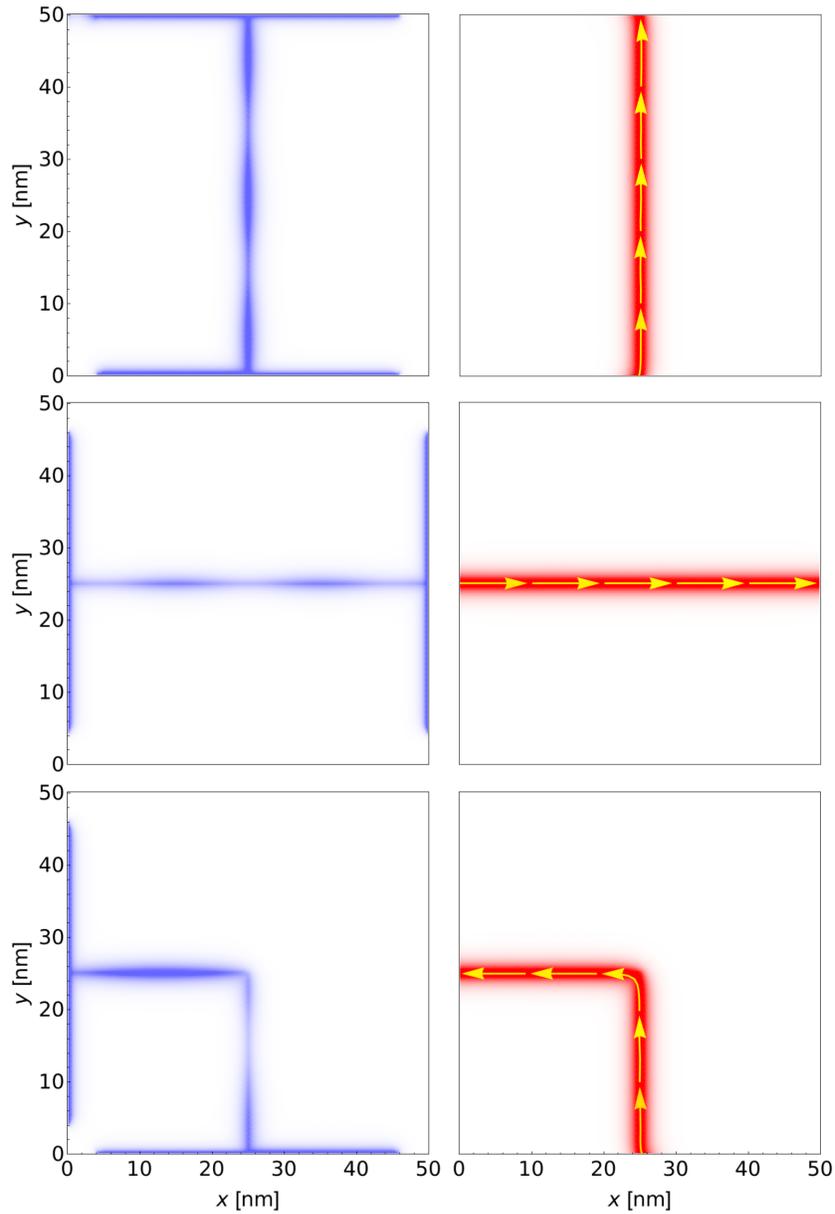


Figura 5.11: Densidad local de los estados y corriente local para heterouniones de grafeno Kekulé-Kekulé' en diferentes direcciones de subred.

Mediante el método de funciones de Green calculamos la corriente local de la heterounión y su densidad local de estados, como se observa en la figura 5.11. Podemos observar que la corriente está localizada justo en el borde de la heterounión y la corriente puede pasar por bordes zigzag, armchair o ambos. El efecto es tan robusto que

podemos generar una heterounión con las letras de nuestro instituto, ICF-UNAM.

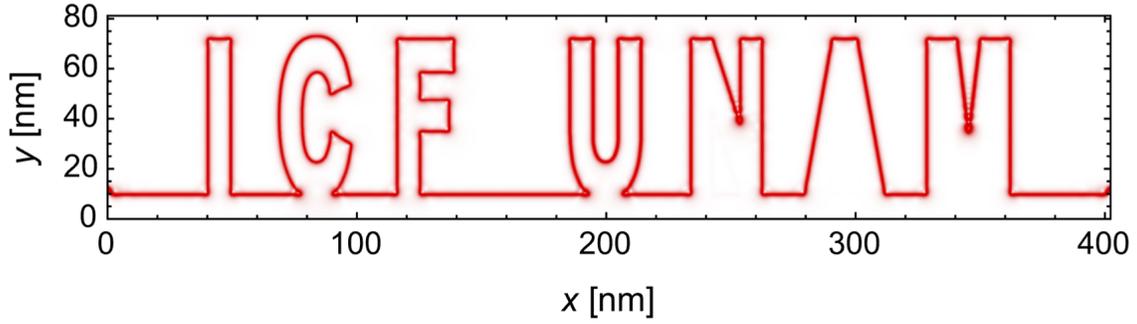


Figura 5.12: Corriente local de una heterounión de grafeno Kekulé-Kekulé' con las letras de nuestro instituto. La corriente es inyectada desde la izquierda y sigue las letras de nuestro instituto, ICF-UNAM.

5.2.3. Análisis Topológico de la Heterounión de grafeno Kekulé-O

Podemos calcular la curvatura de Berry para los estados descritos por el Hamiltoniano (5.16) mediante la ecuación (3.102), obteniendo

$$\Omega^{s,K^\pm} = \mp \text{sign}(\cos \gamma) \frac{s^2 v_F^2 \Delta^2 t_0^2}{((v_F |k|)^2 + \Delta^2 t_0^2)^2} \quad (5.31)$$

y empleando la ecuación (3.101) obtenemos la fase de Berry

$$\phi_{K^\pm} = \mp \text{sign}(\cos \gamma) \pi \quad (5.32)$$

Esto nos indica que tenemos una fase de Berry distinta para cada valle en regiones con diferentes γ .

Ahora analizamos las propiedades de los estados de borde (5.30), empleando la ecuación (3.100).

$$\phi_{Edge}^s = -s^2 \frac{\pi}{2} \quad (5.33)$$

Capítulo 6

Conclusiones

Se realizó un estudio teórico de las propiedades de transporte en grafeno con distorsión de Kekulé-Y y Kekulé-O. En el primer trabajo se propuso un Hamiltoniano generalizado que toma en cuenta los potenciales de sitio e interacciones pseudoespín-valle. Este modelo se empleó para estudiar las propiedades de transporte en uniones pn mediante las ecuaciones de probabilidad de corriente y continuidad de las funciones de onda, encontrando fenómenos atípicos de transporte como el tunelamiento de Klein valle-cooperativo y polarización de corriente de valle. La ruptura de la simetría quirral en grafeno puede ser empleado para generar masa en los fermiones de Dirac mediante el intercambio de valle, además de poder generar un filtro de valle perfecto dependiendo la energía del electrón incidente, lo cual puede ser útil para la generación de dispositivos valletrónicos. Se mostró que el efecto de polarización se conserva aun si se suaviza el potencial de la unión pn .

En el segundo trabajo se estudiaron las propiedades de transporte en heterouniones de grafeno KekO-KekO' mediante el método de las funciones de Green y resultados analíticos con un Hamiltoniano de amarre fuerte a bajas energías. Se encontró que se genera un estado de borde balístico independiente de la orientación de la subred del grafeno. Se halló qué tipo de deformación genera una masa efectiva en el Hamiltoniano de bajas energías que puede ser positiva, negativa o compleja, dependiendo la fase

γ , que surge del orden del enlace modificado a sus primeros vecinos. Si una de las regiones tiene masa positiva y la otra masa negativa se genera un estado de borde con dispersión lineal y sin brecha, mientras que si la región tiene masa compleja se genera un estado de borde cuadrático con brecha de banda prohibida de Δ . Estos estados de borde se generan por la diferencia de fases de Berry. Estos estados de borde son robustos incluso con fronteras curvas e irregulares, lo cual puede ser útil para la generación de tecnologías basadas en estados topológicos.

Bibliografía

- [1] Elias Andrade, Ramon Carrillo-Bastos, Mahmoud M. Asmar, and Gerardo G. Naumis. Kekulé-induced valley birefringence and skew scattering in graphene. Physical Review B, 106:195413, 11 2022.
- [2] Elias Andrade, Ramon Carrillo-Bastos, Pierre A. Pantaleón, and Francisco Mireles. Resonant transport in kekulé-distorted graphene nanoribbons. Journal of Applied Physics, 127, 2020.
- [3] János Asbóth and László Oroszlány András Pályi. Lecture Notes in Physics 919 A Short Course on Topological Insulators Band Structure and Edge States in One and Two Dimensions. 2016.
- [4] Changhua Bao, Hongyun Zhang, Teng Zhang, Xi Wu, Laipeng Luo, Shaohua Zhou, Qian Li, Yanhui Hou, Wei Yao, Liwei Liu, Pu Yu, Jia Li, Wenhui Duan, Hong Yao, Yeliang Wang, and Shuyun Zhou. Experimental evidence of chiral symmetry breaking in kekulé-ordered graphene. Physical Review Letters, 126:1–7, 2021.
- [5] Claudio Chamon. Solitons in carbon nanotubes. Physical Review B, 62:2806, 7 2000.
- [6] V. V. Cheianov, V. I. Fal’ko, O. Syljuåsen, and B. L. Altshuler. Hidden kekulé ordering of adatoms on graphene. Solid State Communications, 149:1499–1501, 2009.

- [7] M. Farjam and H. Rafii-Tabar. Energy gap opening in submonolayer lithium on graphene: Local density functional and tight-binding calculations. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 79:045417, 1 2009.
- [8] M. Farjam and H. Rafii-Tabar. Uniaxial strain on gapped graphene. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 42:2109–2114, 6 2010.
- [9] S. E. Freeney, J. J. Van Den Broeke, A. J.J. Harsveld Van Der Veen, I. Swart, and C. Morais Smith. Edge-dependent topology in kekulé lattices. Physical Review Letters, 124, 2020.
- [10] O. V. Gamayun, V. P. Ostroukh, N. V. Gnezdilov, I. Adagideli, and C. W.J. Beenakker. Valley-momentum locking in a graphene superlattice with y-shaped kekulé bond texture. New Journal of Physics, 20, 2018.
- [11] Gianluca Giovannetti, Massimo Capone, Jeroen Van Den Brink, and Carmine Ortix. Kekulé textures, pseudospin-one dirac cones, and quadratic band crossings in a graphene-hexagonal indium chalcogenide bilayer. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 91:121417, 3 2015.
- [12] Walter Greiner. Relativistic Quantum Mechanics, volume 3. Springer, 1 edition, 1990.
- [13] Christopher Gutierrez. Visualizing ordered electronic states in epitaxial graphene, 2015.
- [14] Christopher Gutiérrez, Cheol Joo Kim, Lola Brown, Theanne Schiros, Dennis Nordlund, Edward B Lochocki, Kyle M Shen, Jiwoong Park, and Abhay N Pasupathy. Imaging chiral symmetry breaking from kekulé bond order in graphene. Nature Physics, 12:950–958, 2016.
- [15] Saúl A. Herrera and Gerardo G. Naumis. Dynamic polarization and plasmons in kekulé-patterned graphene: Signatures of broken valley degeneracy. Physical Review B, 102, 2020.

- [16] Saúl A. Herrera and Gerardo G. Naumis. Electronic and optical conductivity of kekulé-patterned graphene: Intravalley and intervalley transport. Physical Review B, 101, 2020.
- [17] Chang Yu Hou, Claudio Chamon, and Christopher Mudry. Electron fractionalization in two-dimensional graphenelike structures. Physical Review Letters, 98, 5 2007.
- [18] Toshikaze Kariyado, Xiao Hu, Toshikaze Kariyado, and Xiao Hu. Topological states characterized by mirror winding numbers in graphene with bond modulation. NatSR, 7:16515, 12 2017.
- [19] Ting Wei Liu and Fabio Semperlotti. Nonconventional topological band properties and gapless helical edge states in elastic phononic waveguides with kekulé distortion. Physical Review B, 100, 2019.
- [20] Yizhou Liu, Chao Sheng Lian, Yang Li, Yong Xu, and Wenhui Duan. Pseudospins and topological effects of phonons in a kekulé lattice. Physical Review Letters, 119, 2017.
- [21] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics, 81:109–162, 1 2009.
- [22] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. Nature, 438:197–200, 2005.
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field in atomically thin carbon films. Science, 2004.
- [24] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on c60. Physical Review B, 46:1804, 7 1992.

- [25] Alex Santacruz, Priscilla E. Iglesias, Ramon Carrillo-Bastos, and Francisco Mireles. Valley-driven zitterbewegung in kekulé-distorted graphene. Physical Review B, 105:205405, 5 2022.
- [26] Shun-Qing Shen. Springer Series in Solid-State Sciences 187 Topological Insulators Dirac Equation in Condensed Matter Second Edition. Springer, 2017.
- [27] Thomas Stegmann. A brief introduction to the NEGF method for electron transport at the nanoscale, volume 1. Universidad Nacional Autónoma de México, 17 edition, 7 2019.
- [28] Juan Juan Wang, S. Liu, J. Wang, and Jun Feng Liu. Valley-coupled transport in graphene with y-shaped kekulé structure. Physical Review B, 98:195436, 11 2018.
- [29] Juan Juan Wang, S. Liu, J. Wang, and Jun Feng Liu. Valley supercurrent in the kekulé graphene superlattice heterojunction. Physical Review B, 101:245428, 6 2020.
- [30] Licheng Wang, Zhenzhen Liu, Guochao Wei, Jun-Jun Xiao, and Jianyuan Song. Coexisting valley and pseudo-spin topological edge states in photonic topological insulators made of distorted kekulé lattices. Photonics Research, Vol. 10, Issue 4, pp. 999-1010, 10:999–1010, 4 2022.
- [31] Boyang Xie, Hui Liu, Hua Cheng, Zhengyou Liu, Shuqi Chen, and Jianguo Tian. Acoustic topological transport and refraction in a kekulé lattice. Physical Review Applied, 11, 2019.
- [32] Santiago Galván y García, Thomas Stegmann, and Yonatan Betancur-Ocampo. Generalized hamiltonian for kekulé graphene and the emergence of valley-cooperative klein tunneling. Physical Review B, 105, 3 2022.
- [33] W. Zeng and R. Shen. Light-modulated josephson effect in kekulé patterned graphene. Physical Review B, 105:094510, 3 2022.

- [34] Rui Zhou, Hai Lin, Y. Liu, Xintong Shi, Rongxin Tang, Yanjie Wu, and Zihao Yu. Topological edge states of kekulé-type photonic crystals induced by a synchronized rotation of unit cells. Physical Review A, 104:L031502, 9 2021.