



Universidad de Valladolid

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Física

Nanotubos y nanocintas de grafeno

Autor:

Carlos San Millán Carpintero

Tutor:

Javier Negro Vadillo

Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica

Índice general

Abstract	3
Resumen	3
Introducción	4
1. Sistemas periódicos unidimensionales	6
1.1. Potencial periódico	6
1.2. El potencial delta de Dirac	7
1.3. Modelo de Kronig-Penney	9
1.4. La aproximación tight-binding	14
2. Estructura periódica del grafeno	23
2.1. Introducción	23
2.2. Formalismo matemático	25
2.3. La aproximación tight-binding en el grafeno	27
2.4. Limite continuo	31
3. Nanocintas y nanotubos de grafeno	33
3.1. Nanocintas de grafeno	33
3.2. Nanotubos de grafeno	39
Conclusiones	46
Bibliografía	47
Índice de figuras	49

Abstract:

Graphene is a material that is being commented everywhere due to its interesting physical properties and the simplicity of its composition, with applications in electronics and medicine as well as many other fields. In this work, a theoretical study about one-dimensional periodic systems is performed as an introduction. Followed by a calculation of the electronic properties of graphene. And finally the electronic properties of particular cases of this material: nanotubes and nanoribbons.

Resumen:

El grafeno está siendo un material que da mucho de lo que hablar debido a sus propiedades físicas y la sencillez de su composición, con multitud de aplicaciones en electrónica, medicina y otros campos. En este trabajo se realiza un estudio teórico de sistemas periódicos unidimensionales como introducción, seguidamente calcularemos las propiedades electrónicas del grafeno y por ultimo las propiedades electrónicas de casos concretos de este material: nanotubos y nanocintas.

Introducción

Este trabajo de fin de grado está estructurado en 3 partes:

En el *primer capítulo* introducimos la teoría para tratar sistemas periódicos unidimensionales, los que se dan en física de la materia condensada, con el objetivo de trasladar los resultados a los siguientes capítulos, en el contexto de materiales bidimensionales, en concreto el grafeno.

Introducimos dos métodos para tratar sistemas periódicos unidimensionales:

- **Modelo de Kronig-Penney:** Sustituimos los potenciales coulombianos de los iones de una red unidimensional por potenciales delta atractivos, mediante la aproximación monoeléctrica, derivamos su espectro y sus funciones de onda bajo condiciones periódicas.
- **Ligaduras fuertes:** Utilizamos el método de ligaduras fuertes (o tight-binding), basado en la periodicidad de la red, y por tanto del hamiltoniano. Sirviéndonos del teorema de Bloch y de la aproximación monoeléctrica obtenemos las energías que puede tener el electrón en función de su dirección de propagación y del valor de su momento (relación de dispersión).

Comparamos los resultados para una cadena de átomos A con la relación de dispersión obtenida en el método de los potenciales delta.

En el *segundo capítulo* aplicamos el método de ligaduras fuertes a una red bidimensional de grafeno, calculando su red recíproca, y su relación de dispersión a primeros vecinos. Luego veremos como en la cercanía a los *puntos de Dirac* (las esquinas de la primera zona de Brillouin) no existe una banda prohibida de energías, lo que permite que los electrones pasen libremente de una banda a otra para esa dirección de propagación. Realizando un desarrollo en serie de la relación de dispersión en torno a los puntos de Dirac veremos que obtenemos un hamiltoniano relativista para fermiones sin masa.

En el *tercer capítulo* aplicamos los resultados previos a dos casos:

- Nanocintas de grafeno:
 - Imponemos unas determinadas condiciones de contorno al grafeno, considerando dos tipos de nanocintas:
 - **Nanocintas en zigzag:** Considerando el eje x de la cinta finito, y debido a su gran longitud relativa al x , seguimos considerando

condiciones de contorno cíclicas para el y . De manera que las funciones de onda de los átomos en los extremos se anulan, dando un desdoblamiento de las bandas de conducción y de valencia.

- **Nanocintas en "sillón"**: Ahora los ejes considerados están invertidos, obtenemos también una cuantización de las bandas al considerar finita una dirección.
- **Nanotubos de grafeno**: Ahora las condiciones de contorno no imponen la anulación de la función de onda en los extremos de la lamina, si no que iguala las funciones de onda una vez hemos cruzado el diámetro del nanotubo, es decir, como si "pegáramos" un extremo con otro. Desarrollamos los resultados para un nanotubo "quiral" (Que está pegado en una dirección arbitraria) y los desarrollamos para dos casos especiales similares a los de las nanocintas:
 - **Nanotubo en zigzag**: La existencia o no de GAP está determinado de si el número de átomos del diámetro sea múltiplo de tres, de manera que solo puede haber comportamiento metálico cuando haya $3N$ átomos en el diámetro.
 - **Nanotubo en sillón**: Tiene comportamiento metálico siempre para los puntos de Dirac, a diferencia del nanotubo en zigzag.

Capítulo 1

Sistemas periódicos unidimensionales

En este capítulo vamos a tratar primero el problema de estados ligados para una sucesión periódica de potenciales delta de Dirac atractivos (Modelo de Kronig-Penney), en sustitución de los potenciales coulombianos de los átomos en una red periódica. Primero resolveremos el problema para una sola δ y luego para el caso de una distribución periódica de estas a lo largo de una dimensión.

Para referirnos al momento del electrón vamos a utilizar $k = p/\hbar$ y para el cuasi-momento μ (magnitud ligada a la periodicidad del potencial). Al final del capítulo introduciremos la aproximación de ligaduras fuertes (tight-binding), con la cual describiremos el grafeno.

1.1. Potencial periódico

Consideramos la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico unidimensional:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \partial_{xx} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.1)$$

en donde E es la energía asociada al estado estacionario dado por la función de onda $\psi(x)$. El potencial $V(x)$ es periódico de periodo a :

$$V(x + a) = V(x) \quad (1.2)$$

Debido a la periodicidad del potencial, podemos encontrar las soluciones de la ecuación (1.1), las cuales tendrán en cuenta la simetría del potencial. Este tipo de funciones (de Bloch) son cuasi-periódicas y verifican el teorema de Floquet/Bloch:

$$\psi(x + a) = e^{ika}\psi(x) \quad (1.3)$$

en donde k es un número real, denominado cuasi-momento y a es el paso de la red. La variable k tiene un carácter periódico y se puede limitar al intervalo:

$$k \in [-\pi/a, \pi/a] \quad (1.4)$$

Este intervalo es la 1ª zona de Brillouin, debido a la periodicidad, cualquier otro valor de k fuera de él, retornara al mismo resultado.

1.2. El potencial delta de Dirac

Antes de calcular las funciones de Bloch y las bandas de energía calculamos la energía y la función del estado ligado de una única delta:

$$V(x) = -V_0\delta(x) \quad (1.5)$$

A continuación resolvemos el problema de los estados ligados para el potencial (1.5). Consideramos soluciones antes y después del pozo delta (situado en el origen):

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= Ae^{kx}, & x \in (-\infty, 0) \\ \psi_{II}(x) &= Be^{-kx}, & x \in (0, \infty) \end{aligned} \quad (1.6)$$

en donde

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} < 0. \quad (1.7)$$

Vamos a escribir las condiciones de conexión a través de la singularidad y de esta forma calcularemos la energía del estado ligado y las amplitudes de la funciones de onda.

$$\begin{aligned} \text{Continuidad :} & \quad \psi_I(0) = \psi_{II}(0), \\ \text{Derivadas :} & \quad \psi'_{II}(0) - \psi'_I(0) + V_0\psi_I(0) = 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

La condición del salto en la derivada surge al integrar la ecuación de Schrödinger en un intervalo que tiende a cero:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \partial_{xx} \psi(x) - V_0 \delta(x) \psi(x) \right) dx = \frac{-\hbar^2}{2m} (\psi'(0^+) - \psi'(0^-)) - V_0 \psi(0) = 0 \quad (1.9)$$

De esta manera, sustituyendo (1.6) en (1.8), obtenemos el valor de k y la energía del estado ligado:

$$k = \frac{mV_0}{\hbar^2}, \quad E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\frac{mV_0^2}{2\hbar^2} \quad (1.10)$$

Siendo la función de onda para el estado ligado (habiendo impuesto la condición de normalización, véase Figura 1.1):

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= \sqrt{\frac{mV_0}{\hbar^2}} e^{\frac{mV_0 x}{\hbar^2}}, & x \in (-\infty, 0) \\ \psi_{II}(x) &= \sqrt{\frac{mV_0}{\hbar^2}} e^{-\frac{mV_0 x}{\hbar^2}}, & x \in (0, \infty) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Para dos deltas de Dirac debemos considerar 3 zonas:

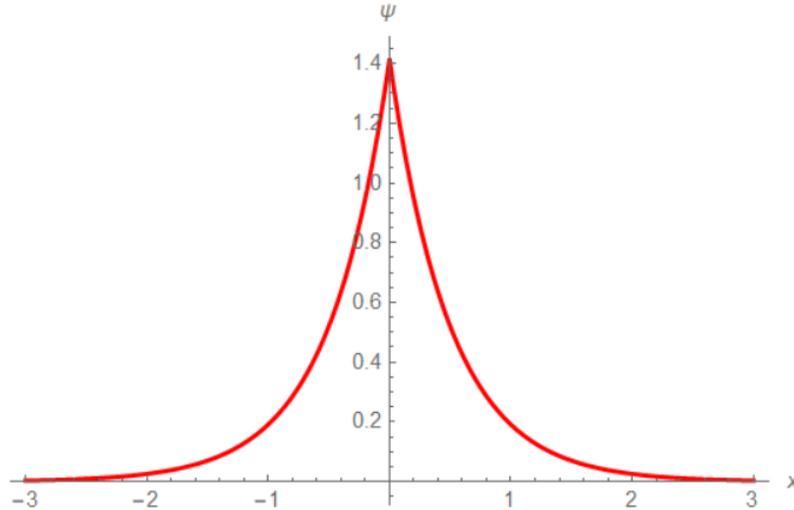


Figura 1.1: Función de onda para una δ

$$\begin{aligned}
\psi_I(x) &= Ae^{kx}, & x \in (-\infty, 0) \\
\psi_{II}(x) &= Be^{kx} + Ce^{-kx}, & x \in (0, a) \\
\psi_{III}(x) &= De^{-kx}, & x \in (a, \infty)
\end{aligned} \tag{1.12}$$

Una entre cada átomo. Para N deltas habría que considerar $N + 1$ funciones de onda:

$$\begin{cases} \psi_{-1}(x) = B_- e^{kx} & x \in (-\infty, 0) \\ \psi_n(x) = A_n e^{-kx} + B_n e^{kx} & x \in (na, (n+1)a) \\ \psi_N(x) = B_N e^{-kx} & x \in (Na, \infty) \end{cases} \tag{1.13}$$

Con n un número entero. Aquí hemos considerado funciones de onda asociadas a estados ligados del potencial, es decir $E < 0$. Para el caso de estados de energía positiva $E > 0$, no hay estados ligados, pero se puede estudiar el proceso de scattering. Bastaría con hacer el cambio: $k \rightarrow -ik$, e introducir al lado izquierdo una onda incidente junto a la reflejada y al lado derecho la onda transmitida.

También cabe destacar que al tratarse de potenciales delta tanto la k como la E son las mismas para todos los intervalos considerados, si se tratasen potenciales escalón deberíamos considerar k_n y E_n para cada una de las regiones entre dos átomos.

1.3. Modelo de Kronig-Penney

En esta sección vamos a resolver el caso en el que el potencial periódico es de la forma [4]:

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} -V_0 \delta(x - an) \tag{1.14}$$

Es decir, una sucesión de deltas de Dirac separadas una distancia constante a con intensidad $-V_0$. Este potencial es el modelo simplificado de un cristal periódico unidimensional, en donde los pozos delta ocupan los lugares de los átomos.

Para este potencial consideramos la siguiente notación para referirnos a la función de onda ψ definida en cada intervalo entre dos pozos delta consecutivos:

$$\psi_n(x) = A_n e^{kx} e^{-nka} + B_n e^{-kx} e^{nka} \quad x \in (na, (n+1)a) \tag{1.15}$$

Ya que las funciones de Bloch deben ser cuasi-periódicas bajo una traslación de distancia a , el factor de fase sera del tipo $e^{i\mu a}$. Puesto que las funciones $e^{kx}e^{-nka}$ y $e^{-kx}e^{nka}$ que van con los coeficientes A_n y B_n son periódicas, esto sucederá si las amplitudes de probabilidad A_n y B_n son constantes excepto por un factor $e^{i\mu na}$ en cada celdilla n .

Para ello calculamos las condiciones de conexión en el punto $(n + 1)a$ y lo planteamos como un sistema matricial:

$$\text{Continuidad : } \quad \psi_n((n + 1)a) = \psi_{n+1}((n + 1)a),$$

$$\text{Derivadas : } \quad \frac{-\hbar^2}{2m}(\psi'_{n+1}((n + 1)a) - \psi'_n((n + 1)a)) - V_0\psi_n((n + 1)a) = 0 \quad (1.16)$$

Hemos tomado $\alpha = \frac{mV_0}{\hbar^2}$ y $\epsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Obtenemos la siguiente ecuación que se puede representar matricialmente:

$$\begin{pmatrix} e^{ak} \left(1 - \frac{\alpha}{k}\right) & -\frac{e^{-ak}\alpha}{k} \\ \frac{e^{ak}\alpha}{k} & e^{-ak} \left(\frac{\alpha}{k} + 1\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

Donde la matriz es la matriz de transición entre una celda y la siguiente. Ahora necesitamos que las amplitudes de onda sean las mismas excepto por un factor de fase, para ello calculamos los autovalores:

$$\lambda_{\pm} = \frac{e^{-ak}(-\alpha e^{2ak} + k e^{2ak} + \alpha + k)}{2k} \pm \sqrt{\frac{e^{-2ak}(-\alpha e^{2ak} + k e^{2ak} + \alpha + k)^2}{4k^2} - 1}$$

Ahora invirtiendo el signo de dentro de la raíz y sacando una unidad imaginaria fuera obtenemos:

$$\lambda_{\pm} = \frac{e^{-ak}(-\alpha e^{2ak} + k e^{2ak} + \alpha + k)}{2k} \pm i \sqrt{1 - \frac{e^{-2ak}(-\alpha e^{2ak} + k e^{2ak} + \alpha + k)^2}{4k^2}}$$

Que podría expresarse de la siguiente manera:

$$\lambda_{\pm} = f(ka) \pm i \sqrt{1 - f(ka)^2} = \cos(\mu a) \pm i \sin(\mu a) = e^{\pm i\mu a} \quad (1.18)$$

Donde μ es el cuasimomento que hemos mencionado al principio del capítulo.

Las situaciones que nos interesan son aquellas en las que $f(k)$ (hemos tomado la separación atómica como $a = 1$) toma valores entre -1 y 1, para poder identificarlo con un coseno, y la parte imaginaria del autovalor con un seno, para así expresar λ_{\pm} como $e^{\pm i\mu}$. Otras situaciones en las que $f(k)$ toma otros valores carecen de significado físico. Como podemos ver en la Figura 1.2, a

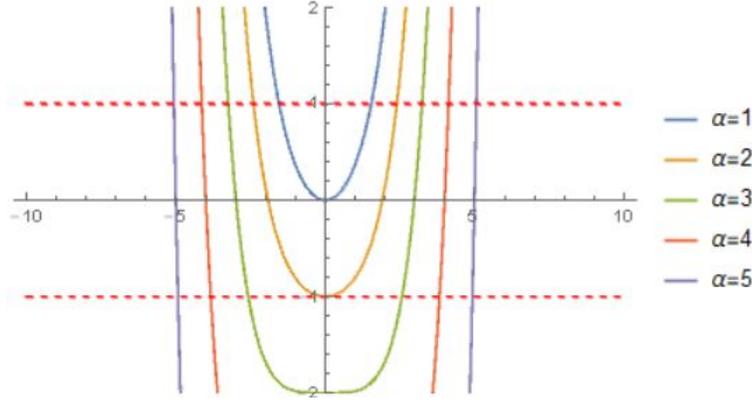


Figura 1.2: $f(k)$ para distintos α

medida que aumentamos α también aumenta la magnitud de los k permitidos, pero también ocurre lo siguiente:

$$f(k) = \cosh(k) - \frac{\alpha}{k} \sinh(k) \quad (1.19)$$

La cual es una función par, por lo que un k es tan válido como un $-k$, para α pequeños obtenemos un intervalo de k permitidos de manera que $f(k)$ se encuentre entre -1 y 1, pero para valores de $\alpha > 2$, es decir $V_0 > \frac{2\hbar^2}{m}$ este espectro empieza a estrecharse, de manera que para altos potenciales obtendremos prácticamente solo un k permitido al no haber apenas anchura en el intervalo.

Las funciones de onda tendrán la siguiente forma:

$$\psi_n^{\pm} = e^{\pm ni\mu a} (A_{\pm} e^{-kx} e^{nka} + e^{-kx} e^{nka}) \quad (1.20)$$

Siendo $(A_{\pm}, 1)$ el vector propio correspondiente al valor propio $\lambda_{\pm} = e^{\pm i\mu a}$, donde A_{\pm} viene dado por:

$$A_{\pm} = \frac{e^{-2ak} (k (\lambda_{\pm} e^{ak} - 1) - \alpha)}{\alpha} \quad (1.21)$$

Las amplitudes de onda tienen la siguiente forma considerándolas proporcionales a los vectores propios de la matriz que aparece en (1.17), siendo la fase $e^{i\mu na}$ el factor de proporcionalidad:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} A_{\pm} \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \equiv e^{\pm i\mu a} \begin{pmatrix} A_{\pm} \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \dots \rightarrow \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \equiv e^{\pm i n \mu a} \begin{pmatrix} A_{\pm} \\ 1 \end{pmatrix}$$

De modo que la función de onda es la misma en todas las celdillas salvo por un factor de fase dependiente de la celdilla. Las dos soluciones ψ^{\pm} compartirán la misma función de probabilidad al ser una conjugada de la otra. Faltaría normalizar la función de onda. Todas las celdillas del cristal son equiprobables de manera que:

$$\int_{na}^{(n+1)a} \psi_n(x) \psi_n^*(x) dx = \frac{1}{N} = \frac{(e^{2ak} - 1)(e^{-2ak} + |A_{\pm}|^2)}{2k} + 2a \operatorname{Re}(A_{\pm})$$

La función de densidad de probabilidad queda entre dos celdillas consecutivas de la siguiente manera (ver Figura 1.3):

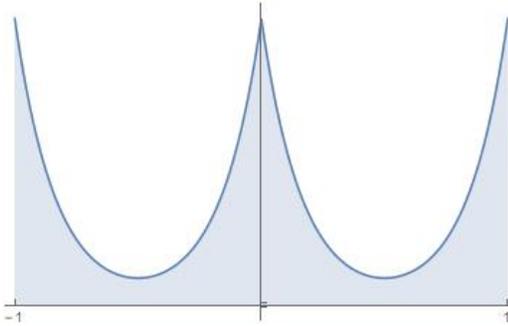


Figura 1.3: Densidad de probabilidad.

Por lo que para los estados permitidos es más probable encontrarse al electrón en las cercanías de un átomo que entre medias.

Los valores de k permitidos tienen que cumplir la siguiente condición:

$$-1 < f(ka) < 1 \tag{1.22}$$

con objeto de que el autovalor sea una fase que identificamos con $e^{i\mu a}$. Los valores de k aceptables deben de pertenecer a la banda permitida, esta banda en vez de expresarla como $k = k(\mu)$ se expresa como la relación entre E y

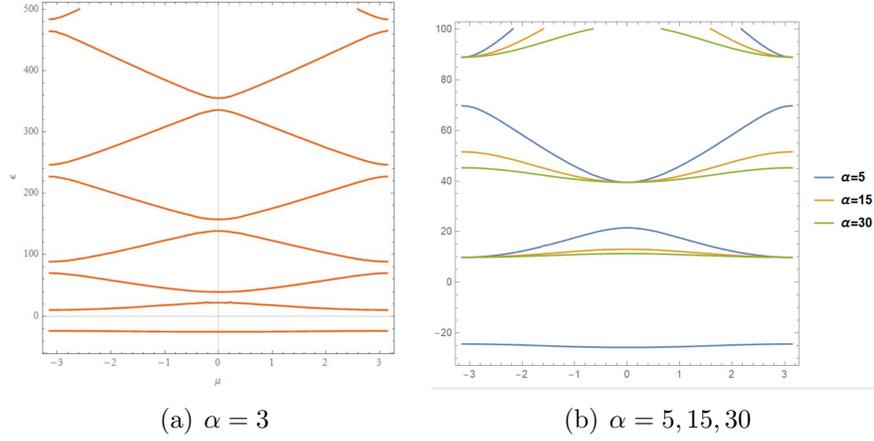


Figura 1.4: Bandas de energía.

μ : $E = E(\mu)$, esta es la relación de dispersión. Aunque no podamos calcular esta expresión de manera analítica, si que podemos representar $f(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}a)$ frente a $\text{Cos}(\mu a)$ (véase Figura 1.4(a)).

Como podemos ver para un mismo μ existen varias energías permitidas, con anchos de banda prohibida entre ellas. En la Figura 1.4(b) se muestran las bandas para distintos α .

A mayor intensidad del potencial el rango de energías permitidas se va acotando de manera que poco a poco se va haciendo independiente del cuasi momento μ .

Podemos expresar (1.19) en función de la energía del electrón:

$$f(\epsilon) = \cosh(\sqrt{-\epsilon}) - \frac{\alpha}{\sqrt{-\epsilon}} \sinh(\sqrt{-\epsilon}) = \cos(\mu) \quad (1.23)$$

Donde $\epsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}$, notar que para energías positivas se convierte en:

$$f(\epsilon) = \cos(\sqrt{\epsilon}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\epsilon}} \sin(\sqrt{\epsilon}) = \cos(\mu) \quad (1.24)$$

De manera que para altas energías el término del seno tiende a cero (Figura 1.5(a)), las bandas de conducción no tendrán GAP entre ellas y el cuasimomento coincidirá con el momento del electrón.

Solo podemos tener un estado ligado para energías negativas (Figura 1.5(b)) por la siguiente razón: el coseno y el seno hiperbólico no están acotados, de

manera que su diferencia se sale del rango $(-1, 1)$ a medida que decrece la energía. Por último veamos que ocurre cuando tenemos en cuenta un número finito de átomos y recurrimos a la condición de periodicidad de la función de onda:

$$\begin{aligned}\psi(L) &= e^{i\mu Na}\psi(0) = \psi(0) \\ e^{i\mu Na} &= 1\end{aligned}$$

Lo que impone una discretización del cuasimomento, este tipo de condiciones de contorno son conocidas como las condiciones de contorno de Born-Von Kármán, o condiciones de contorno cíclicas:

$$\mu = \frac{\pi n}{2Na} \quad / n \in (1, N) \quad (1.25)$$

De manera que la relación de dispersión nos dará las bandas de energía planas y cuantificadas:

$$\cos(\sqrt{\epsilon}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\epsilon}} \sin(\sqrt{\epsilon}) = \cos\left(\frac{\pi n}{2N}\right) \quad (1.26)$$

Tendremos N bandas de valencia, pero debido a la periodicidad para energías positivas, obtendremos infinitas bandas de conducción.

1.4. La aproximación tight-binding

1.4.1. Cadena de átomos del mismo tipo

Nuestro sistema es una cadena de átomos de tipo A con periodicidad a :

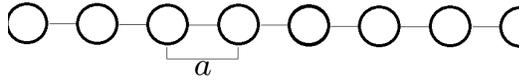


Figura 1.6: Cadena de átomos.

Para estudiar el comportamiento electrónico dentro de esta cadena atómica es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.27)$$

Supondremos que cada electrón de valencia de cada átomo siente el potencial del resto de átomos de la red, pero asumimos que el potencial generado por

el resto de los electrones es despreciable (aproximación mono-electronica). El electrón de valencia interactúa con sus átomos más próximos, mientras que está fuertemente ligado a su átomo central. La interacción supone que puede saltar a sus átomos vecinos. Con estas aproximaciones, el hamiltoniano del electrón es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} U(x - R_n), \quad (1.28)$$

donde $U(x - R_n)$ es el potencial eléctrico producido por cada uno de los átomos de la cadena situado en posiciones $R_n = na$.

Una función de onda que cumpla esta ecuación para un potencial periódico debe cumplir el teorema de Bloch de manera que si dicha función tiene cuasi-momento k (nótese que a partir de ahora el símbolo para el cuasi-momento será k) verificará

$$\psi_k(x + l) = e^{ikl} \psi_k(x), \quad l = na \quad (1.29)$$

Ahora procedemos a proponer una función de onda siguiendo el método de ligaduras fuertes (o tight-binding) donde suponemos que la función de onda es combinación lineal de los orbitales atómicos ϕ_A del electrón en cada uno de los átomos:

$$\psi(x) = c_A \sum_{R_A} e^{ikR_A} \phi_A(x - R_A) \quad (1.30)$$

Donde c_A es la constante de normalización y R_A indica las posiciones de todos los átomos (en este caso de tipo A). En notación de Dirac esta función de onda vendrá dada por:

$$|\psi\rangle = c_A \sum_{R_A} e^{ikR_A} |A; R_A\rangle \quad (1.31)$$

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger vamos a realizar unas cuantas aproximaciones más:

- **Aproximación a primeros vecinos:** Consideramos probables solo las transiciones entre átomos más cercanos, de modo que los elementos de matriz no nulos de H serán:

$$\begin{cases} \langle A; 0 | H | A; 0 \rangle = E_A \\ \langle A; 0 | H | A; a \rangle = t \\ \langle A; 0 | H | A; -a \rangle = t \end{cases}$$

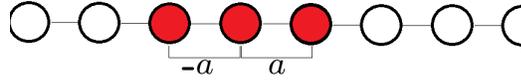


Figura 1.7: Primeros vecinos del átomo A.

- **Principio de no solapamiento:** consideramos que la funciones de onda de cada átomo solo solapan consigo mismas, es decir

$$\langle A; na | A; ma \rangle = \delta_{n,m}$$

A continuación, calculamos los elementos de matriz

$$\langle A; 0 | H | \psi \rangle = E(k) \langle A; 0 | \psi \rangle \tag{1.32}$$

Para ello, tenemos en cuenta, por la aproximación de primeros vecinos, que los términos significativos de nuestra función de onda son (eliminando los términos que desaparecerán al proyectar):

$$|\psi\rangle \approx c_A(|A; 0\rangle + e^{ika} |A; a\rangle + e^{-ika} |A; -a\rangle)$$

Entonces, sustituyendo en (1.32), obtenemos la relación de dispersión $E(k)$ para la energía en función de k ,

$$\begin{cases} c_A(\langle A; 0 | H | A; 0 \rangle + e^{ika} \langle A; 0 | H | A; a \rangle + e^{-ika} \langle A; 0 | H | A; -a \rangle) = \\ c_A(E_A + t(e^{ika} + e^{-ika})) = c_A E(k) \end{cases}$$

Finalmente, la relación entre la energía y el cuasimomento es:

$$E^1(k) = E_A + 2t \cos(ka) \tag{1.33}$$

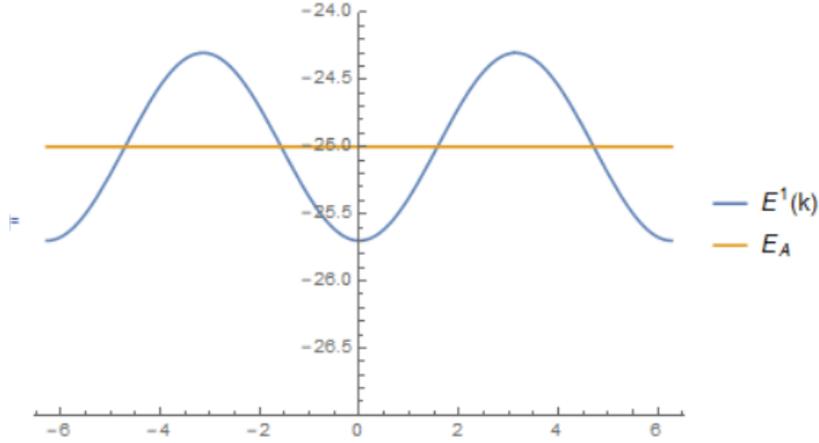


Figura 1.8: Bandas de energía de la cadena atómica a primeros vecinos.

Normalmente los parámetros E_A y t se obtienen de forma fenomenológica, para que la aproximación sea la mejor posible. Como podemos ver sólo hay una banda de energía que procede del estado ligado correspondiente al orbital ϕ . Esto es debido a que la red periódica tiene una base formada por un solo tipo de átomos que hemos designado por A . Veremos después que cuando la base de la red periódica tiene dos átomos, obtendremos dos bandas de energía partiendo de un orbital ϕ .

Aproximación a más vecinos

La función de onda para una aproximación a segundos vecinos sería la siguiente, despreciando los términos que no aportan en el elemento de matriz:

$$|\psi\rangle \approx c_A(|A; 0\rangle + e^{ika} |A; a\rangle + e^{-ika} |A; -a\rangle + e^{2ika} |A; 2a\rangle + e^{-2ika} |A; -2a\rangle)$$

Podemos expresar la energía de interacción a segundos vecinos t_2 , como la de a primeros, pero multiplicado por un factor de escala: $t_2 = \alpha t$.

Proyectando $\langle A; 0|$ sobre la ecuación de Schrödinger obtenemos la relación de dispersión

$$E^2(k) = E_A + 2t(\cos(ka) + \alpha \cos(2ka)) \quad (1.34)$$

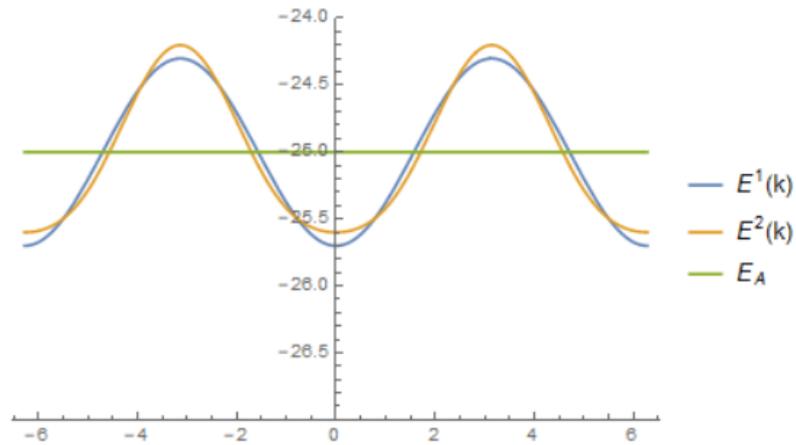


Figura 1.9: Bandas de energía de la cadena atómica a 1^{os} y 2^{os} vecinos.

Si dibujamos juntas las bandas de energía para 1^{os} y 2^{os} vecinos junto a la banda negativa de la figura 4 (la banda permitida con energías negativas) obtenemos la Figura 1.10.

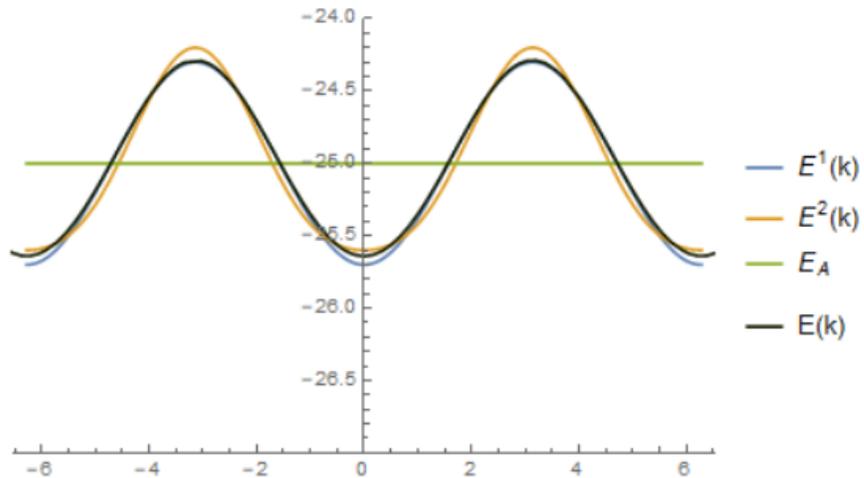


Figura 1.10: Comparación de las bandas de energía para $E_A = -25\text{eV}$, $t_1 = 1\text{eV}$, $t_2 = 0,8t_1$ y un $\alpha = \frac{5}{|a|}$

1.4.2. Cadena de átomos de distinto tipo A-B

Consideremos ahora un sistema periódico unidimensional formando por una cadena de átomos de dos tipos que denominamos A y B . En este caso la red tiene periodo a , pero la celda primitiva consta de dos átomos, uno de cada clase (véase Figura 1.11).

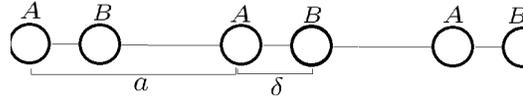


Figura 1.11: Cadena de átomos A-B.

Consideramos también que hay una separación δ entre átomos A y B. La función de Bloch de cuasi momento k viene dada por dos tipos de sumas que corresponden a las dos subredes. De esta manera la función será (sin aproximación a primeros vecinos)

$$\psi(x) = c_A(k) \sum_{R_A} e^{ikR_A} \phi_A(x - R_A) + c_B(k) \sum_{R_A} e^{ik\delta} e^{ikR_A} \phi_B(x - R_A - \delta) \quad (1.35)$$

Donde $c_A(k)$ y $c_B(k)$ son constantes que incluyen la normalización, $\phi_A(x)$ y $\phi_B(x)$ las funciones del estado ligado de los átomos de tipos A y B de la red. Para este caso tenemos que hacer una aproximación a primeros vecinos para los dos átomos de la base estructural, de manera que el átomo A central interactúe con su átomo B a una distancia δ a su derecha y su átomo B a una distancia $\delta - a$ a su izquierda, lo mismo para el átomo B a la derecha:

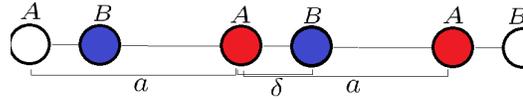


Figura 1.12: Primeros vecinos de A y B.

En los elementos de matriz podemos hacer la siguiente sustitución por considerar interacción a primeros vecinos:

$$|\psi\rangle \approx c_A(\phi_A(x) + e^{ika} \phi_A(x-a)) + c_B e^{ik\delta} (\phi_B(x-\delta) + e^{-ika} \phi_B(x+a-\delta)) \quad (1.36)$$

Ahora tenemos que definir las auto energías y las energías de transición, estas últimas las supondremos como escalares reales, aunque no tienen porque

serlo:

$$\begin{cases} \langle A; R|H|A; R\rangle = E_A \\ \langle B; R|H|B; R\rangle = E_B \\ \langle A; 0|H|B; \delta\rangle = t_1 \\ \langle B; \delta|H|A; a\rangle = \langle A; 0|H|B; \delta - a\rangle = t_2 = \alpha t_1 \end{cases} \quad (1.37)$$

Donde suponemos que ambas energías de transición t_1 y t_2 son proporcionales (al ser escalares), por una constante α de valor menor que la unidad ya que estamos suponiendo que $t_2 \ll t_1$.

Partimos de la ecuación de Schrödinger para la función ψ de cuasimomento k :

$$H|\psi\rangle = E(k)|\psi\rangle, \quad (1.38)$$

A continuación proyectamos esta ecuación sobre $\langle A; 0|$ y sobre $\langle B; a|$:

$$\begin{cases} \langle A; 0|H|\psi\rangle = C_A E(k) \\ \langle B; a|H|\psi\rangle = C_B E(k) \end{cases}$$

Sustituyendo las aproximaciones contenidas en (1.37) resultan dos ecuaciones que se pueden expresar en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} E_A & e^{ik\delta}t_1(1 + \alpha e^{-ika}) \\ e^{-ik\delta}t_1(1 + \alpha e^{ika}) & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

Resolviendo el problema de autovalores, la relación de dispersión queda:

$$E(k)^\pm = \left(\frac{E_A + E_B}{2}\right) \pm \sqrt{\frac{(E_A - E_B)^2}{4} + (t_1)^2(1 + \alpha^2 + 2\alpha \cos(ka))} \quad (1.40)$$

Calculemos la relación de dispersión para el caso en el que $E_A = E_B = E_0$,

$$\begin{cases} H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E_0 & e^{ik\delta}t_1(1 + \alpha e^{-ika}) \\ e^{-ik\delta}t_1(1 + \alpha e^{ika}) & E_0 \end{pmatrix} \\ E(k)^\pm = E_0 \pm t_1 \sqrt{(1 + \alpha^2 + 2\alpha \cos(ka))} \end{cases} \quad (1.41)$$

Donde los estados propios correspondientes a este caso particular, determinado por los coeficientes $C_A^\pm(k)$ y $C_B^\pm(k)$, son:

$$\psi_k^\pm(k) = \begin{pmatrix} C_A^\pm(k) \\ C_B^\pm(k) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm \frac{e^{ik\delta}(1+\alpha e^{-ika})}{\sqrt{(1+\alpha^2+2\alpha \cos(ka))}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

La relación de dispersión correspondiente a esta aproximación a primeros vecinos de la red de átomos A y B se muestra en la siguiente figura. Obtenemos dos bandas permitidas (en vez de una) debido a que tenemos dos subredes.

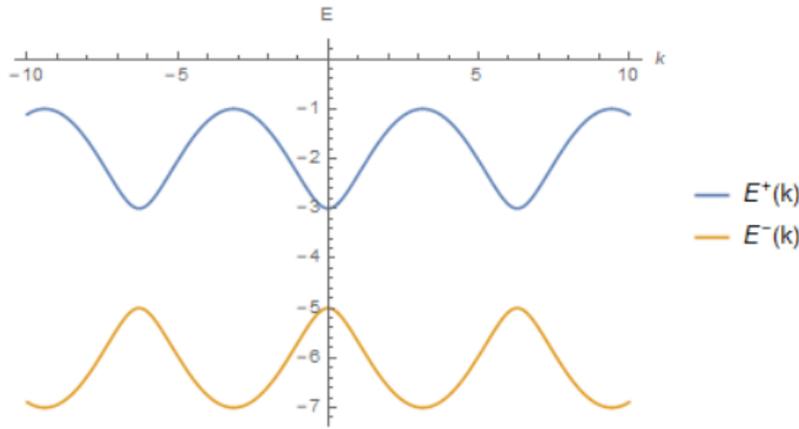


Figura 1.13: Bandas de energía de la cadena A-B para $E_A = -4eV$ y $t = 2eV$.

De acuerdo con las fórmulas (1.41) la anchura de la banda prohibida es

$$\begin{aligned} E(k)_{min}^+ - E(k)_{max}^- &= (E_0 + t_1 \sqrt{(1 + \alpha^2 - 2\alpha)}) - (E_0 - t_1 \sqrt{(1 + \alpha^2 - 2\alpha)}) \\ &= 2t_1(1 - \alpha) \end{aligned}$$

Es interesante observar que la separación entre los átomos solo depende de las amplitudes de probabilidad de transición y no de los parámetros a y δ . Además esta separación siempre es positiva ya que físicamente $\alpha < 1$. Esto viene a decir que este sistema tendrá un carácter aislante con un gap de energía entre las bandas de conducción y de valencia dado por $\Delta E = 2t_1(1 - \alpha)$. Como veremos más adelante, en el grafeno las dos bandas se tocan en unos puntos conocidos como puntos de Dirac, lo que originará un comportamiento especial de este material.

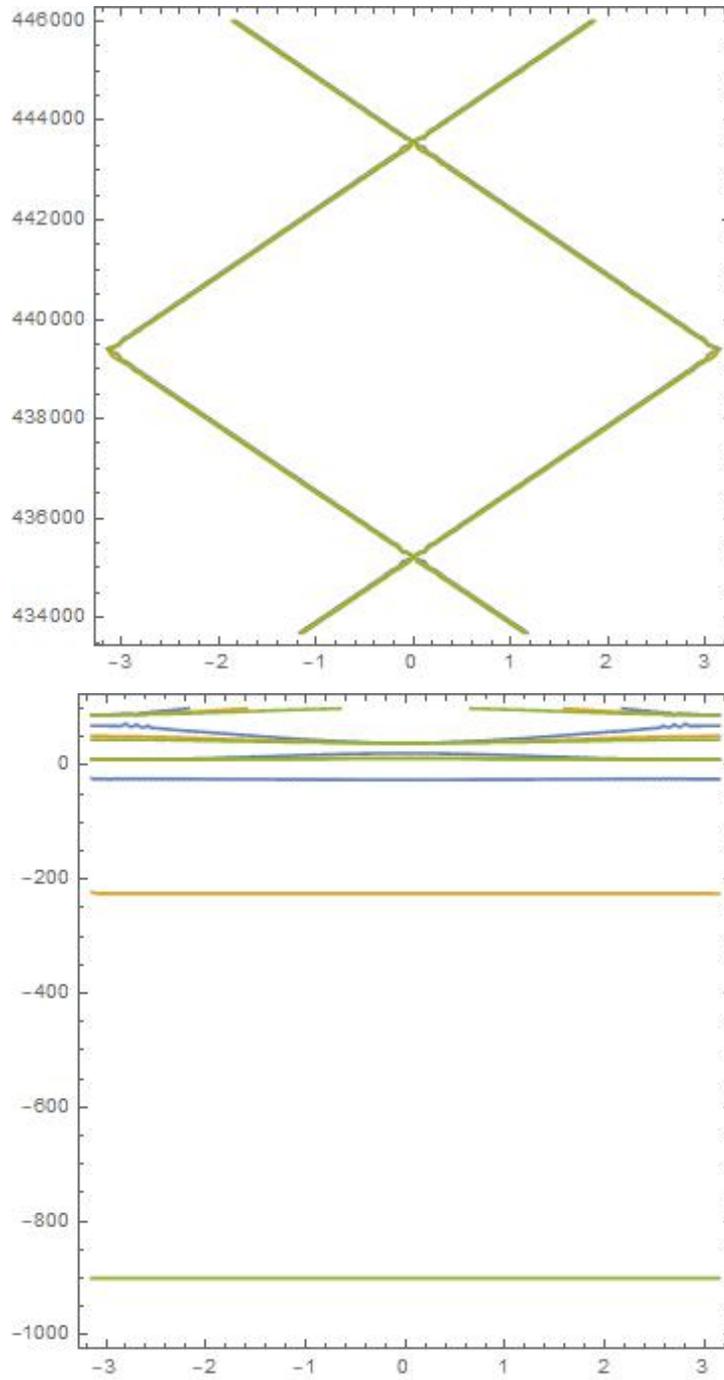


Figura 1.5: Bandas de energía para altas energías y para estados ligados para $\alpha = 5, 15, 30$ del modelo de Kronig-Penney.

Capítulo 2

Estructura periódica del grafeno

2.1. Introducción

2.1.1. Propiedades generales

El grafeno es un material compuesto por átomos de carbono formando una red hexagonal. Una lamina de un átomo de espesor es 200 veces más resistente que una lamina de acero del mismo espesor, posee una densidad similar a la fibra de carbono. Es muy flexible y elástico [7].

Tiene grandes aplicaciones en electrónica, entre estas aplicaciones se encuentran: cables de alta velocidad, superbaterías eléctricas, pantallas táctiles flexibles. Entre sus propiedades mecánicas cabe destacar un modulo de Young de 1 TPa ($10^{12} \frac{N}{m^2}$) lo que le permite soportar grandes fuerzas sin deformarse. Un derivado del grafeno, el oxido de grafeno, tiene aplicaciones en medicina, el cual actúa como agente anticancerígeno, lo que permitiría disminuir el tamaño de tumores y evitar su propagación.

También tiene aplicaciones en la desalinización de agua utilizándolo como membrana.

2.1.2. Historia del grafeno

Benjamin Brodie en 1859, obtuvo "ácido carbónico" al someter al grafito a ácidos como el sulfúrico o el nítrico, creyendo que había descubierto una forma nueva del carbono. Lo que había descubierto realmente era oxido

de grafeno. F.Vogt y G. Ruess en 1958 utilizaron microscopía electrónica de transmisión (TEM) para observar una gota de oxido de grafeno, observando laminas de un grosor de unos 3,6 Amstrongs.

En 1975 A.J. van Bommel experimentaron con carburo de silicio calentándolo a más de 800°C en una cámara de vacío, observando en el proceso que se formaban capas de grafito en la superficie del material. En 1998 I. Forbeaux confirmo los resultados de A.J. van Bommel, concluyendo que el procedimiento podía llevar a una sola capa de grafeno "flotante". Durante los 90 se llevaron a cabo intentos de producir capas de un átomo de espesor, pero como mucho se consiguieron de 50 átomos de espesor.

El estudio definitivo que le dio popularidad salio a la luz en 2004, de la mano de Andre Geim y Konstantín Novosiólov, ambos físicos del Instituto de Física y Tecnología de Moscú. Extrajeron grafeno del grafito a partir de exfoliación mecánica de este ultimo. Para la observación del grafeno utilizaron microscopios de efecto tunel, retiraban mediante una cinta adhesiva la superficie del grafito, de lo que se percataron los premios Nobel, es que la superficie retirada era grafeno, de unos 3 nm de espesor.

2.1.3. Métodos de obtención

El grafeno puede ser sintetizado por distintos métodos [8]:

- Exfoliación mecánica:

Método de la cinta de Scotch: Es el método que fue utilizado por Andre Geim y Kostantin Novoselov, consiste en deshojar laminas de grafito con cinta adhesiva. A pesar de ser una manera sencilla y barata de obtener laminas muy finas, lleva mucho tiempo obtener una cantidad mínima, por lo que no es un método de obtención adecuado para su uso industrial.

- Métodos químicos:

-Solución de exfoliación: A partir de polvo de grafito, se oxida utilizando NaNO_3 y H_2SO_4 (método de Hummer), se le añade KMnO_4 y agua oxigenada para eliminar los compuestos sobrantes, de manera que obtenemos *oxido de grafeno* disuelto en agua. Mediante técnicas de centrifugado y procesos térmicos obtenemos *oxido de grafeno reducido*. Los derivados de grafeno obtenidos por este proceso presentan bastantes impurezas debido a procesos de oxidación incompletos.

-**Crecimiento epitaxial:** A partir de SiC, se obtiene grafeno por sublimación de este compuesto a partir de unos 1300°C y baja presión. Tampoco es una buena opción para su fabricación a gran escala.

-**Deposición química de vapor:** Aprovecha la posibilidad de crecimiento grafeno sobre Pd, Ni, Ru, Ir y otros elementos. Requiere una cámara de vacío, un horno de tubo para altas temperaturas, un sistema de control de la presión en el interior del horno y por último, controladores de flujo másico para proporcionar carbono y gases reactivos al interior.

2.2. Formalismo matemático

Toda estructura cristalina se puede describir mediante una red cristalina o de Bravais y una base estructural. La red de Bravais o red directa es el conjunto de puntos del cristal físicamente equivalentes. Para describir esta red definimos un origen de coordenadas y 2 vectores, \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , en caso de que la estructura sea bidimensional, como es el caso del grafeno. A estos vectores base se les denomina vectores primitivos y tienen la propiedad de que cualquier vector de la forma $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ con n y m números enteros, es el vector posición de un punto de la red.

Estos vectores base definen un paralelogramo llamado celdilla primitiva que es el volumen mínimo representativo del cristal, genera toda la red cuando es trasladada por los vectores \vec{R} y solo contiene un único punto reticular. Por otro lado, la base estructural es el conjunto de átomos que añadidos a la red directa completan la estructura cristalina. Nuestra red vendrá dada por una base estructural de dos átomos A y B.

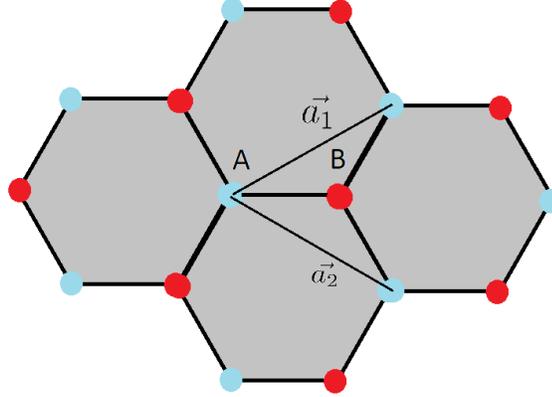


Figura 2.1: Base estructural y red directa del grafeno.

La base estructural viene dada por:

$$\begin{cases} \text{átomo A} = (0, 0) \\ \text{átomo B} = (a, 0) \end{cases} \quad (2.1)$$

Los vectores de la red directa son:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \\ \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \end{cases} \quad (2.2)$$

Los vectores de la red recíproca que se pueden obtener mediante la fórmula $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ son:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \\ \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \end{cases} \quad (2.3)$$

La red recíproca sigue siendo una red hexagonal pero rotada 90° . Hay una serie de puntos del espacio recíproco que nos resultaran de interés en la siguiente sección: Γ es el centro de la celdilla de la red recíproca, M es el punto medio de los lados, K y K' las esquinas de la 1^a zona de Brillouin. La posición de estos puntos desde el centro Γ son:

$$\begin{cases} \Gamma M = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right) \\ \Gamma K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) = \vec{K} \\ \Gamma K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) = \vec{K}' \end{cases} \quad (2.4)$$

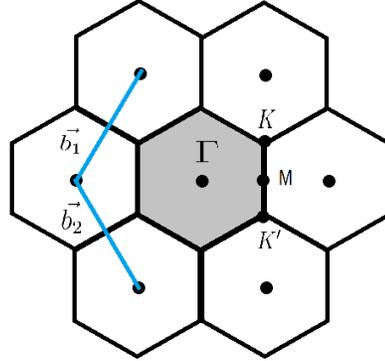


Figura 2.2: Red recíproca y puntos importantes.

2.3. La aproximación tight-binding en el grafeno

Usando el método de ligaduras fuertes consideramos la siguiente función de onda, la cual es una combinación de orbitales atómicos (LCAO):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (c_A \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) + c_B \phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a}))) \quad (2.5)$$

Donde $\phi_A(\vec{r} - \vec{R})$ es la función de onda del átomo A en la celdilla y $\phi_B(\vec{r} - \vec{R} - \vec{a})$ es la función de su átomo B en la misma celdilla. Estas funciones pertenecen a una clase de funciones conocidas como funciones de Wannier, las cuales son funciones ortonormales que están suficientemente localizadas de tal manera que, a distancias cada vez más alejadas del punto \vec{R} decaen rápidamente a 0. En nuestro caso los orbitales son los orbitales híbridos sp^2 del átomo de carbono. Esta función de onda cumple el teorema de Bloch:

$$\psi(\vec{r} + \vec{l}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (c_A \phi_A(\vec{r} - \vec{R} + \vec{l}) + c_B \phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a}) + \vec{l}))$$

Pero el vector $\vec{R}' = \vec{R} - \vec{l}$ también es un vector de la red directa al ser \vec{l} uno por lo que:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + \vec{l}) &= e^{i\vec{k}\vec{l}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R} - \vec{l}} (c_A \phi_A(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{l}))) + c_B \phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a} - \vec{l})) = \\ &= e^{i\vec{k}\vec{l}} \sum_{\vec{R}'} (c_A \phi_A(\vec{r} - \vec{R}')) + c_B \phi_B(\vec{r} - (\vec{R}' + \vec{a})) = e^{i\vec{k}\vec{l}} \psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Por lo que la función de onda propuesta cumple el teorema de Bloch.

En notación de Dirac estas funciones de onda serán:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(\vec{r}) = |\psi\rangle \\ \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) = |A; \vec{R}\rangle \\ \phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a})) = |B, \vec{R} + \vec{a}\rangle \end{array} \right\} \implies |\psi\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (c_A |A; \vec{R}\rangle + c_B |B; \vec{R} + \vec{a}\rangle) \quad (2.7)$$

Antes de calcular la relación de dispersión para el grafeno, debemos definir los primeros vecinos del átomo en el origen:

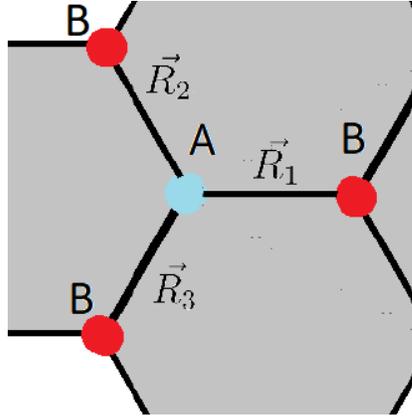


Figura 2.3: 1^{os} vecinos del átomo central.

$$\begin{cases} \vec{R}_1 = (a, 0) \\ \vec{R}_2 = \vec{R}_1 - \vec{a}_2 \\ \vec{R}_3 = \vec{R}_1 - \vec{a}_1 \end{cases} \quad (2.8)$$

Ahora para el método de ligaduras fuertes como hicimos para la cadena atómica tenemos que considerar las siguientes aproximaciones:

- 1) Principio de no solapamiento: Las función de onda de un electrón en una celdilla solo pueden solapar consigo misma:
 $\langle A; R | A; R' \rangle = \delta_{RR'}$

- 2) Interacción a primeros vecinos: Solo se considera probable la transición a los átomos más cercanos, por lo que obtenemos las siguientes energías de transición:

$$\begin{aligned}
 \vec{R} = 0 &\rightarrow \langle A; 0 | H | A; 0 \rangle = E_{AA} \\
 \vec{R} = \vec{R}_1 &\rightarrow \langle A; 0 | H | B, \vec{R}_1 \rangle = E_{AB1} \\
 \vec{R} = \vec{R}_2 &\rightarrow \langle A; 0 | H | B, \vec{R}_2 \rangle = E_{AB2} \\
 \vec{R} = \vec{R}_3 &\rightarrow \langle A; 0 | H | B, \vec{R}_3 \rangle = E_{AB3}
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Pero como todos los primeros vecinos son equidistantes al átomo central A: $E_{AB3} = E_{AB2} = E_{AB1} = E_{AB}$, y los estados corresponden todos al mismo estado asociado al orbital híbrido sp^2 que tiene simetría rotacional respecto al eje z. Sustituyendo en $\langle A; 0 | H | \psi \rangle = E(k) \langle A; 0 | \psi \rangle$:

$$c_A(E_{AA} - E(k)) + c_B E_{AB} (1 + e^{-i(\frac{3}{2}ak_x - \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)} + e^{-i(\frac{3}{2}ak_x + \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)}) = 0 \tag{2.10}$$

Donde tenemos 1 ecuación y dos incógnitas c_A y c_B , obtenemos otra ecuación proyectando $|B; \vec{R}_1\rangle$ en vez de $|A; 0\rangle$, antes definamos:

$$\begin{aligned}
 \vec{R} = 0 &\rightarrow \langle B; 0 | H | A; 0 \rangle = E_{BA1} \\
 \vec{R} = \vec{R}_1 &\rightarrow \langle B; 0 | H | B, \vec{R}_1 \rangle = E_{BB} = E_{AA} \\
 \vec{R} = \vec{R}_2 &\rightarrow \langle B; 0 | H | B, \vec{R}_2 \rangle = E_{BA2} \\
 \vec{R} = \vec{R}_3 &\rightarrow \langle B; 0 | H | B, \vec{R}_3 \rangle = E_{BA3}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Por los mismo razonamientos que antes $E_{BA_i} = E_{BA}$, además, como estamos tratando con observables físicos: $E_{AB} = E_{BA}^*$. Sustituyendo en $\langle B; \vec{R}_1 | H | \psi \rangle = E(k) \langle B; \vec{R}_1 | \psi \rangle$:

$$\begin{cases}
 c_A(E_{AA} - E(k)) + c_B E_{AB} (1 + e^{-i(\frac{3}{2}ak_x - \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)} + e^{-i(\frac{3}{2}ak_x + \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)}) = 0 \\
 c_A E_{AB}^* (1 + e^{i(\frac{3}{2}ak_x - \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)} + e^{i(\frac{3}{2}ak_x + \frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)}) + c_B (E_{AA} - E(k)) = 0
 \end{cases} \tag{2.12}$$

Este sistema de ecuaciones se puede resumir en un problema de autovalores, despejando $E(k)$ obtenemos la relación de dispersión:

$$E^\pm(k) = E_{AA} \pm \beta \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{3ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right)} \tag{2.13}$$

Donde β es $\sqrt{E_{AB}E_{AB}^*}$, denominada energía de solapamiento de primeros vecinos, energía de interacción carbono-carbono o energía de salto o de transferencia. La solución positiva de (52) corresponde a la banda de conducción y la negativa a la banda de valencia. Nos falta calcular las funciones de onda asociadas a cada una de las soluciones:

$$\psi^\pm(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm \frac{E_{AB}^*(1+2e^{\frac{i}{2}3ak_x} \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y))}{|E_{AB}^*(1+2e^{\frac{i}{2}3ak_x} \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y))|} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm \frac{\gamma_k}{|\gamma_k|} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Ahora representemos las dos soluciones de (52), tomaremos el origen de potenciales de tal manera que $E_{AA} = 0$, y el valor de β en unos 3.1 eV [9]:

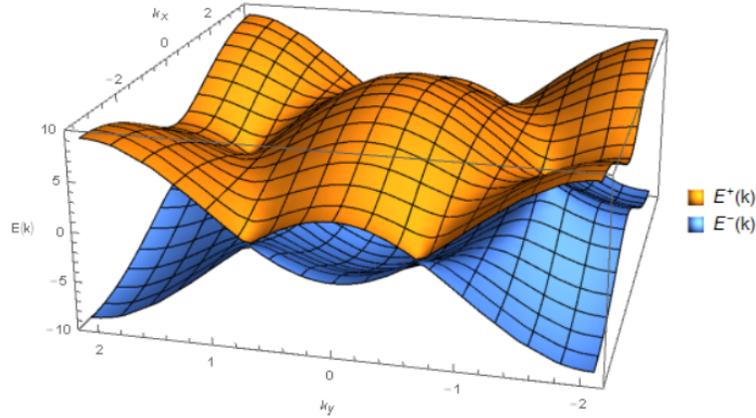


Figura 2.4: Bandas de energía del grafeno.

Podemos apreciar que no existe GAP entre las bandas en los puntos K del espacio recíproco. El nivel de Fermi E_F en el equilibrio es la energía del estado \vec{k} cuando $T = 0$ ya que estamos considerando iones fijos. Esta energía corresponde al único electrón libre que se encuentra en la banda de conducción, y la banda de valencia se encuentra llena por $2N$ electrones debido a la degeneración de spin. De manera que la energía de Fermi corresponde a los puntos K y K' del espacio recíproco, que es donde estas dos bandas no presentan un GAP.

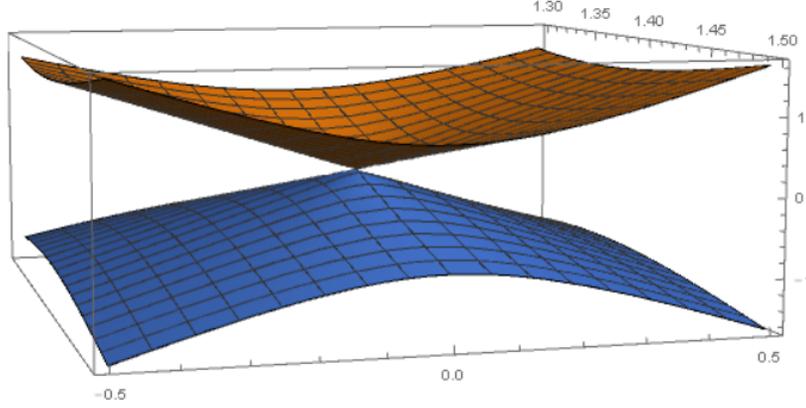


Figura 2.5: Bandas de energía del grafeno cerca de un punto K .

2.4. Limite continuo

Consideremos el hamiltoniano matricial que surgía de la aproximación de ligaduras fuertes:

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E_{AA} & E_{AB}(1 + 2e^{-\frac{i}{2}3ak_x} \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)) \\ E_{AB}^*(1 + 2e^{\frac{i}{2}3ak_x} \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y)) & E_{AA} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Tomaremos el origen de potenciales en E_{AA} , de manera que $E_{AA} = 0$. Vamos a desarrollar en serie de Taylor este hamiltoniano alrededor de los puntos K del espacio recíproco (el cálculo de los K' es similar). Consideremos un vector $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ donde \vec{K} corresponde al punto K del espacio recíproco, desarrollemos $\gamma_{\vec{k}} = E_{AB}^*(1 + 2e^{\frac{i}{2}3ak_x} \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y))$ alrededor de este punto hasta orden 1:

$$\gamma_{\vec{k}} = -\frac{3}{2}a\beta(iq_x - q_y)$$

$$\gamma_{\vec{k}'} = -\frac{3}{2}a\beta(iq_x + q_y)$$

De manera que el hamiltoniano es:

$$H_q^{\xi} = \hbar\nu_F(q_y\sigma^x - \xi q_x\sigma^y)$$

Donde $\xi = \pm$ dependiendo si hablamos del punto K o K' , σ son las matrices de Pauli, y ν_F es la velocidad de Fermi / $\nu_F = \frac{-3\beta a}{2\hbar} = \frac{c}{300}$. Realizamos un

cambio de base dado por la matriz S :

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$$

Resultando el hamiltoniano: $H_q^\xi = S^{-1}H_q^\xi S = \hbar\nu_F(q_x\sigma^x + \xi q_y\sigma^y)$, podemos prescindir de ξ expresando el hamiltoniano como una matriz 4x4 (Un producto tensorial del espacio de estados)

$$H_q = \hbar\nu_F \begin{pmatrix} q_x\sigma^x + q_y\sigma^y & 0 \\ 0 & q_x\sigma^x - q_y\sigma^y \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Y las funciones de onda en forma spinorial:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_A^+ \\ \psi_B^+ \\ \psi_A^- \\ \psi_B^- \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Las dos primeras componentes hacen referencia al punto K y las dos ultimas al K' . La relación de dispersión de (55) es: $\epsilon_q = \pm\hbar\nu_F|\vec{q}|$ y por ultimo los estados propios de cada uno de los dos valores de la relación de dispersión son:

$$\Psi_\pm^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\rho_q} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \Psi_\pm^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \pm e^{-i\rho_q} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Siendo $\rho_q = \arctan\left(\frac{q_y}{q_x}\right)$. Con el supraíndice de la función de onda nos referimos a los puntos K y K' , y con el subíndice a cada una de las dos posibles energías en estos puntos.

Capítulo 3

Nanocintas y nanotubos de grafeno

En este capítulo vamos a calcular las relaciones de dispersión para nanocintas y nanotubos de grafeno, las referencias bibliográficas son [10] y [11]. Se trata de imponer distintas condiciones de contorno y que dirección de propagación consideramos discreta o continua.

3.1. Nanocintas de grafeno

Consideramos una red de grafeno, dependiendo de como introduzcamos las condiciones de contorno tendremos 3 tipos de nanocinta: zigzag, sillón o quiral (Figura 3.5):

Vamos a analizar las bandas de energía de las nanocintas en sillón y en zig zag en función de las condiciones de contorno:

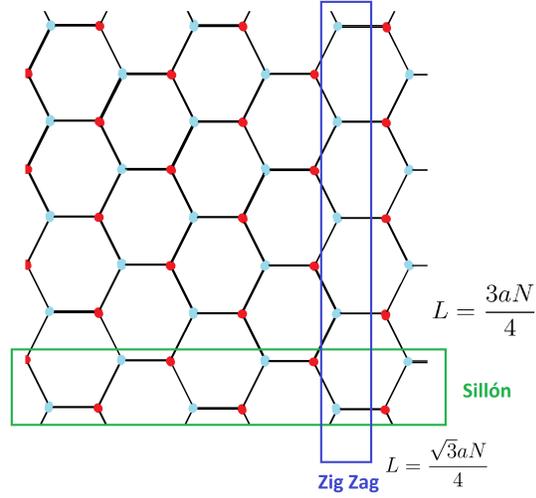


Figura 3.1: Distintos cortes en la red para crear los dos tipos de cintas que vamos a estudiar.

3.1.1. Nanocinta en zigzag

El hamiltoniano matricial de 4×4 es el siguiente, hemos sustituido $(q_x, q_y) \rightarrow (k_x, k_y)$ en la matriz 2.16:

$$H = \hbar\nu_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y & 0 & 0 \\ k_x + ik_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_x + ik_y \\ 0 & 0 & k_x - ik_y & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Como en la dirección y consideramos la nanocinta "infinita", es decir, con condiciones de contorno cíclicas, la función de onda en esa dirección será una onda libre con momento $k_y \rightarrow e^{ik_y y}$, mientras que para la dirección x está aún por determinar, por principio de sustitución obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden y acopladas:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -i\partial_x - ik_y & 0 & 0 \\ -i\partial_x + ik_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\partial_x + ik_y \\ 0 & 0 & -i\partial_x - ik_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A(x) \\ \phi_B(x) \\ \phi'_A(x) \\ \phi'_B(x) \end{pmatrix} = \frac{\epsilon}{\hbar\nu_F} \begin{pmatrix} \phi_A(x) \\ \phi_B(x) \\ \phi'_A(x) \\ \phi'_B(x) \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Establecemos las condiciones de contorno en el eje x : $\phi_A(0) = \phi'_A(0) = \phi_B(L) = \phi'_B(L) = 0$, ya que fuera de la nanocinta el electrón sería libre y las funciones de onda deben anularse en los extremos.

El sistema a resolver para el punto \vec{K} es:

$$\begin{cases} \partial_x^2 \phi_A(x) - z^2 \phi_A(x) = 0 \\ \phi_B(x) = \frac{1}{\epsilon} (-i\partial_x + ik_y) \phi_A(x) \end{cases} \quad (3.3)$$

Donde $z = k_y^2 - (\bar{\epsilon})^2$, de manera que el electrón este confinado o sea libre dentro de la nanocinta, dependerá del valor de la energía en el eje x y en el eje y . Para el punto K' el sistema es análogo pero cambiando el papel de A y B :

$$\begin{cases} \partial_x^2 \phi'_B(x) - z^2 \phi'_B(x) = 0 \\ \phi'_A(x) = \frac{1}{\epsilon} (-i\partial_x + ik_y) \phi'_B(x) \end{cases} \quad (3.4)$$

Ahora distingamos dos casos:

- $z > 0$ La solución será:

$$\begin{cases} \phi_A(x) = Ae^{zx} + Be^{-zx} \\ \phi_B(x) = \frac{i}{\epsilon} (A(z - k_y)e^{zx} + B(z + k_y)e^{-zx}) \\ \phi'_A(x) = \frac{i}{\epsilon} (A'(z - k_y)e^{zx} + B'(z + k_y)e^{-zx}) \\ \phi'_B(x) = A'e^{zx} + B'e^{-zx} \end{cases} \quad (3.5)$$

Imponiendo condiciones de contorno llegamos a una ecuación trascendental que relaciona los valores permitidos de z para un valor arbitrario de k_y :

$$\frac{k_y - z}{k_y + z} = e^{-2Lz} \quad (3.6)$$

La solución puede aproximarse a $z = k \approx k_y$ cuando $k_y > 1/L$ resultando una relación de dispersión $\epsilon = \pm \hbar v_F \sqrt{k_y^2 - k^2}$, de manera que para estos valores los estados estarán próximos a valores nulos de energía

- $k_y^2 - \bar{\epsilon}^2 < 0 \implies z \in \mathbb{C}$, de manera que las soluciones vendrán dadas por senos y cosenos, haciendo el cambio $z = ik_n$, la dependencia de k_n con k_y viene dada por:

$$k_y = \frac{k_n}{\tan(k_n L)} \quad (3.7)$$

Ahora la gran diferencia es que antes para la ecuación trascendente solo había una solución, aquí aparecen tantas soluciones como cantidad de soluciones

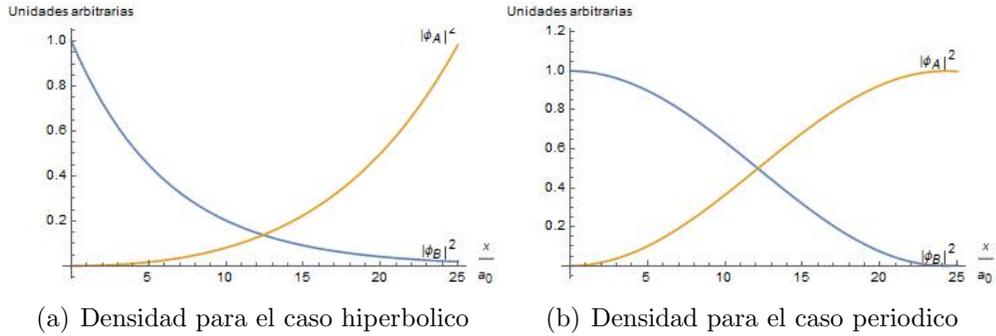


Figura 3.2: Densidad de probabilidad para los dos casos posibles en las nanocintas zig zag con energía cercana al cero.

tenga la ecuación trascendente debido al carácter periódico de la función tangente. Las funciones de onda vendrán dadas por:

$$\begin{cases} \phi_A(x) = 2Ai \sin(k_n x) \\ \phi_B(x) = \frac{-2A}{\epsilon} (k_n \cos(k_n x) - k_y \sin(k_n x)) \\ \phi'_A(x) = \frac{-2A'}{\epsilon} (k_n \cos(k_n x) + k_y \sin(k_n x)) \\ \phi'_B(x) = 2A' i \sin(k_n x) \end{cases} \quad (3.8)$$

Para calcular las bandas de energía necesitamos utilizar métodos numéricos. Exportando las coordenadas de los puntos para los que se cumple la ecuación trascendente y sometiéndolos a la fórmula de la relación de dispersión:

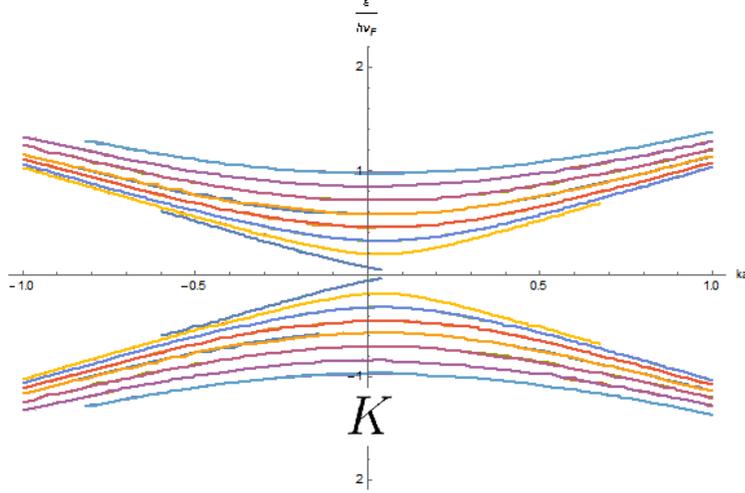


Figura 3.3: Bandas de energía cercanas al punto K para la nanocinta en zigzag para un $N = 54$, solo se han representado las 7 primeras, más la correspondiente al caso hiperbólico que está entrecortada y por la derecha coincide con el eje x por la derecha.

3.1.2. Nanocinta en sillón

Procedemos de manera similar a la sección anterior, ahora la parte finita viene dada en el eje y y el que consideramos infinito es el x . Definimos la función de onda correspondiente a cada subred:

$$\begin{cases} \Psi_A(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}}\Phi_A(\vec{r}) + e^{i\vec{K}'\vec{r}}\Phi_A'(\vec{r}) \\ \Psi_B(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}}\Phi_B(\vec{r}) + e^{i\vec{K}'\vec{r}}\Phi_B'(\vec{r}) \end{cases}$$

$$\Psi_A(y=0) = \Psi_A(y=L) = \Psi_B(y=0) = \Psi_B(y=L) = 0$$

Ya que ahora el corte lo realizamos en la dirección y y en esta dirección sigue siendo una onda libre. La función de onda ahora es:

$$\Phi(\vec{r}) = e^{ik_x x} \begin{pmatrix} \phi_A(y) \\ \phi_B(y) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Obteniendo las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{cases} e^{ik_x x} \phi_A(0) + e^{ik_x x} \phi'_A(0) = 0 \\ e^{ik_x x} \phi_B(0) + e^{ik_x x} \phi'_B(0) = 0 \\ e^{i\frac{2\pi x}{3a}} e^{i\frac{2\pi L}{\sqrt{33a}}} e^{ik_x x} \phi_B(L) + e^{i\frac{2\pi x}{3a}} e^{-i\frac{2\pi L}{\sqrt{33a}}} e^{ik_x x} \phi'_B(L) = 0 \\ e^{i\frac{2\pi x}{3a}} e^{i\frac{2\pi L}{\sqrt{33a}}} e^{ik_x x} \phi_A(L) + e^{i\frac{2\pi x}{3a}} e^{-i\frac{2\pi L}{\sqrt{33a}}} e^{ik_x x} \phi'_A(L) = 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

De manera que estas condiciones de contorno mezclan estados correspondientes a los dos puntos de Dirac. Realizando el hamiltoniano matricial y resolviendo la ecuación de autovalores obtenemos para las funciones de onda:

$$\begin{cases} \phi_A(y) = Ae^{ik_n y} + Be^{-ik_n y} \\ \phi'_A(y) = Ce^{ik_n y} + De^{-ik_n y} \end{cases} \quad (3.11)$$

Aplicando las condiciones de contorno:

$$\begin{cases} \frac{(A+B)k_x + iAk_n - iBk_n}{\sqrt{k_n^2 + k_x^2}} + \frac{(C+D)k_x - iCk_n + iDk_n}{\sqrt{k_n^2 + k_x^2}} = 0 \\ A + B + C + D = 0 \\ e^{\frac{2i\pi L}{3\sqrt{3a}}} (Ae^{iLk_n} + Be^{-iLk_n}) + e^{-\frac{2i\pi L}{3\sqrt{3a}}} (Ce^{iLk_n} + De^{-iLk_n}) = 0 \\ e^{\frac{2i\pi L}{3\sqrt{3a}}} (Ae^{iLk_n}(k_x + ik_n) + Be^{-iLk_n}(k_x - ik_n))e^{-\frac{2i\pi L}{3\sqrt{3a}}} = \\ = -(Ce^{iLk_n}(k_x + ik_n) + De^{-iLk_n}(k_x - ik_n)) \end{cases} \quad (3.12)$$

Haciendo la matriz del sistema de ecuaciones, y desarrollando el determinante de la matriz y haciendolo nulo para no obtener una solución trivial para los coeficientes, llegamos cuanto ha de valer k_n :

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (3.13)$$

Obteniendo un electrón libre en todas las direcciones, de manera que no se encuentra localizado espacialmente como en el caso anterior en el caso de energía cercana a 0.

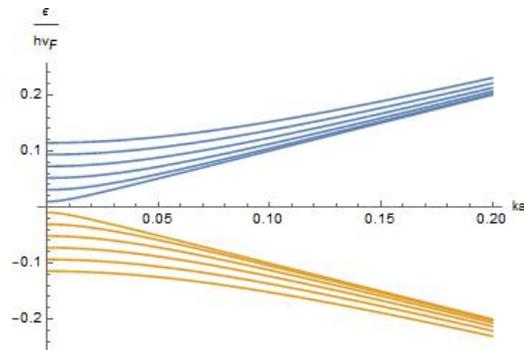


Figura 3.4: Bandas de energía para la nanocinta en sillón en las cercanías del punto de Dirac.

3.2. Nanotubos de grafeno

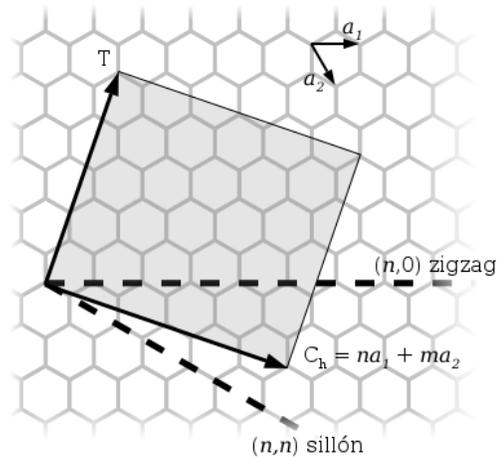


Figura 3.5: Tipos de nanotubo. [12]

Ahora vamos a estudiar el caso de nanotubos de grafeno (CNT), comenzaremos con el caso general en función del ángulo formado por donde realizamos el corte y unimos los extremos de la lamina de grafeno (quiral), seguido del caso en sillón y en zig zag. La diferencia es que para nanocintas las condiciones de contorno imponen la nulidad de la función de onda en los extremos donde acaba la nanocinta, mientras que aquí solo hay que imponer que la función sea igual en los lados que

”pegamos” para formar el nanotubo a partir de la nanocinta.

3.2.1. CNT quirales

Recordemos la base estructural, red directa y reciproca que estábamos utilizando:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Red directa} \\ \text{Red reciproca} \\ \text{Base estructural} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \\ \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \\ \vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \\ \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \\ \text{átomo A} = (0, 0) \\ \text{átomo B} = (a, 0) \end{array} \right.$$

Definimos el *vector quiral*:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad 0 \leq m \leq n \quad /n, m \in \mathbb{N} \quad (3.14)$$

El cual va a definir como está orientado el corte de unión de nuestro nanotubo, así como el diámetro y el número de átomos que lo conforman en la dirección del diámetro. Definimos el *vector traslación* (\vec{T}_{CNT}) del nanotubo, que nos lleva a la siguiente región del CNT geoméricamente equivalente paralela a la circunferencia del cilindro, su definición surge del vector perpendicular a \vec{C}_h :

$$\vec{T}_{CNT} = t_1 \cdot \vec{a}_1 + t_2 \cdot \vec{a}_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} t_1 = \frac{2m+n}{g_d} \\ t_2 = -\frac{2n+m}{g_d} \end{array} \right. \quad (3.15)$$

Con estas definiciones, más las del angulo formado por el vector quiral respecto al eje horizontal definimos todas las constantes del CNT, para las 3 posibles configuraciones (Cuadro 3.1):

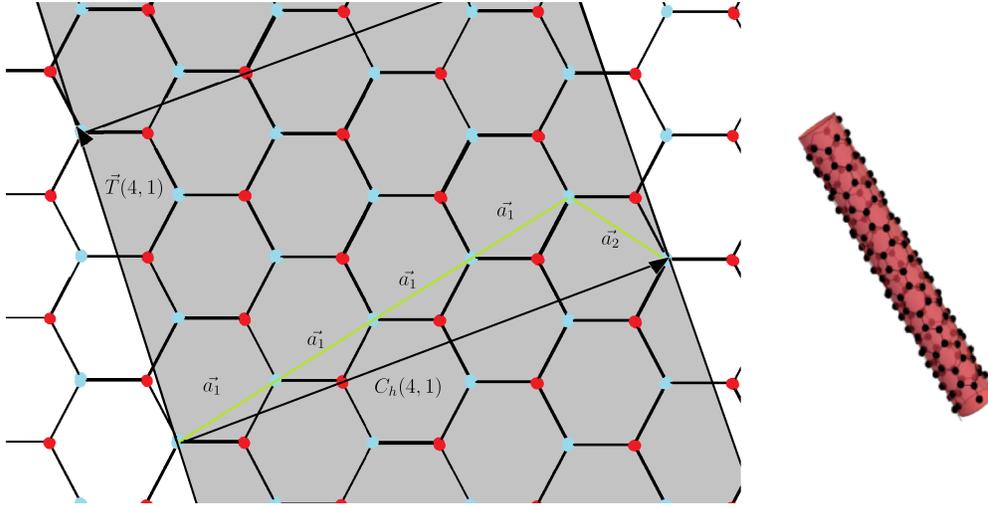


Figura 3.6: Vectores traslación y quiral para un nanotubo (4,1), la parte coloreada es la superficie del nanotubo

Símbolo	Nombre	CNT quiral	CNT sillón	CNT zigzag
\vec{C}_h	Vector quiral	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m)$	$\vec{C}_h = (n, n)$	$\vec{C}_h = (n, 0)$
$ C_h $	Longitud C_h	$C_h = a\sqrt{n^2 + mn + m^2}$	$C_h = a\sqrt{3}n$	$C_h = an$
d_t	Diámetro	$d_t = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + mn + m^2}$	$d_t = \frac{an}{\pi}\sqrt{3}$	$d_t \frac{an}{\pi}$
θ	Angulo quiral	$\cos(\theta) = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+mn+m^2}}$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 0^\circ$
g_d	M.C.D	$g_d \equiv \text{MCD}(2m+n, 2n+m)$	$g_d = 3n$	$g_d = n$
\vec{T}	Vector traslación	$\vec{T} = \frac{2m+n}{g_d}\vec{a}_1 - \frac{2n+m}{g_d}\vec{a}_2$	$\vec{T} = \vec{a}_1 - \vec{a}_2$	$\vec{T} = \vec{a}_1 - 2\vec{a}_2$
$ \vec{T} $	Longitud T	$ T = \frac{\sqrt{3}C_h}{g_d}$	$ T = a$	$ T = 3a$
N	$\frac{\text{número de hexagonos}}{\text{Celdilla}}$	$N = \frac{2C_h^2}{g_d}$	$N = 2n$	$N = 2n$

Cuadro 3.1: Constantes que definen la orientación y geometría del nanotubo

Ahora vamos a estudiar la primera zona de Brillouin, definimos los vectores de la red recíproca a lo largo del eje del nanotubo (\vec{K}_a) y a lo largo del diámetro de

la circunferencia (\vec{K}_c):

$$\begin{cases} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_c = 2\pi & \vec{T} \cdot \vec{K}_c = 0 \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_a = 0 & \vec{T} \cdot \vec{K}_a = 2\pi \end{cases}$$

Que utilizando las definiciones del cuadro 3.1:

$$\begin{cases} \vec{K}_a = \frac{1}{N}(n\vec{b}_1 - m\vec{b}_2) \\ \vec{K}_c = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \end{cases} \quad (3.16)$$

La cantidad de vectores de la red reciproca permitidos vienen dados por $\psi(0) = \psi(L) \implies e^{ikN_{uc}T} = 1$:

$$k = \frac{2\pi}{N_{uc}T}l, \quad l = 0, 1, \dots, N_{uc} - 1 \quad (3.17)$$

Donde N_{uc} es el número de celdas unitarias en el nanotubo, el valor máximo de l viene dado por la restricción a la primera zona de Brillouin, un valor mayor retornaría de nuevo a los primeros valores debido a la periodicidad.

Debido a que la longitud del tubo es mucho mayor que la longitud del vector traslación, podemos definir k como un parámetro continuo y no discreto:

$$k \in \left(-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}\right) \quad (3.18)$$

De manera similar definimos los vectores en la dirección de la circunferencia (q):

$$\begin{cases} \psi(0) = \psi(\vec{C}_h) = e^{iqC_h}\psi(0) & e^{iqC_h} = 1 \\ q = \frac{2\pi}{C_h} = j|\vec{K}_c| & j = 0, 1, \dots, j_{max} \end{cases} \quad (3.19)$$

Cabe destacar que los vectores q tienen una mayor separación que los k debido a que mientras los q son inversamente proporcionales al diámetro, los k son inversamente proporcionales a la longitud del tubo.

El valor de j_{max} viene determinado por:

$$q = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|}j \quad j = 0, 1, \dots, N - 1$$

Por ultimo ya definimos la expresión general del vector de la red reciproca para los nanotubos:

$$\vec{k} = k \frac{\vec{K}_a}{2\pi/T} + j\vec{K}_c \quad (3.20)$$

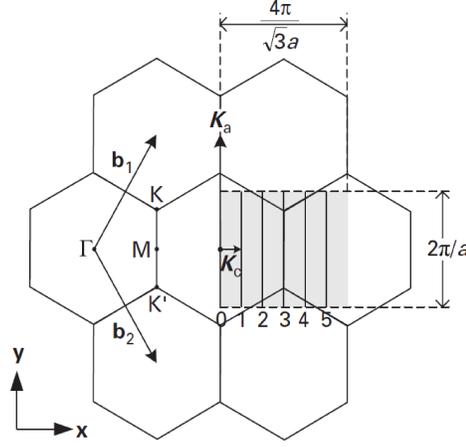


Figura 3.7: Primera zona de Brillouin para el nanotubo, mientras que en la dirección paralela al eje podemos considerar una variación continua de estados, en la dirección radial no podemos hacer continua la cuantización.

Relación de dispersión

Recordemos la relación de dispersión del capítulo anterior:

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \pm\beta\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{3ak_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right)}$$

Expresamos el vector \vec{k} en función del vector quiral y los números k y j :

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi\sqrt{3}aj(n+m)C_h + a^3k(n^3-m^3)}{2C_h^3} \\ k_y = \frac{\sqrt{3}ak(n+m)C_h + 2\pi aj(n-m)}{2C_h^2} \end{cases} \quad (3.21)$$

Para un (n, m) CNT tendremos N bandas de valencia, y N bandas de conducción, cada una de ellas con $2N_{uc}$ estados permitidos.

3.2.2. CNT en sillón

Recordemos que para los CNT en sillón tenemos que $(n, m) = (n, n)$ por lo tanto el vector de onda es: $\vec{k} = (2\pi j/\sqrt{3})an\vec{u}_x + k\vec{u}_y$. Sustituyendo en la relación de dispersión:

$$E_{si}(j, k) = \pm\beta\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{j\pi}{n}\right)\cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (3.22)$$

Con $j = 0, 1, \dots, 2n - 1$ y $k \in (-\pi/a, \pi/a)$.

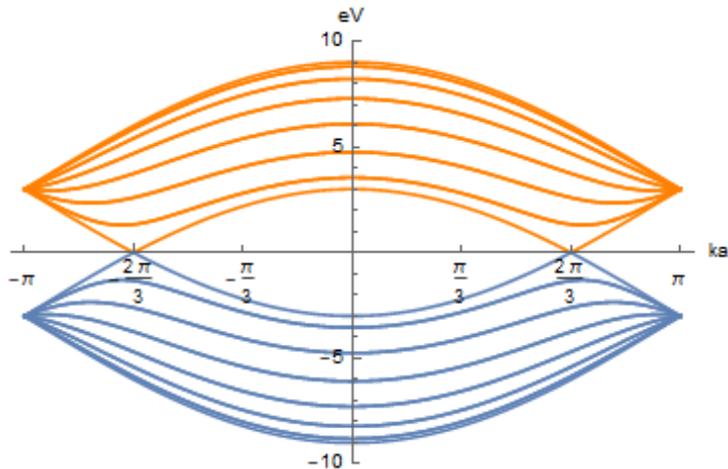


Figura 3.8: Bandas de conducción y de valencia para un CNT (7,7)

Como podemos observar hay un solapamiento entre la banda de conducción y la de valencia en $k = \pm 2\pi/3a$, este comportamiento metálico se da para todos los CNT (n,n). Todos las bandas tienen una degeneración de $2n$ en $k = \pm\pi/a$ con el valor de la constante a primeros vecinos $\beta = 3,1eV$. Toda las sub-bandas tienen este comportamiento metálico en $j = n$.

$$E_{si}^{\pm}(n, k) = \pm\beta |1 - 2 \cos(ka/2)| \quad (3.23)$$

Donde podemos hacer el desarrollo en serie y obtener la relación de dispersión para electrones sin masa cercanos al punto de Dirac:

$$E_{si,linear}^{\pm}(k) \approx \pm\hbar v_F \left| k - \frac{2\pi}{3a} \right| \quad (3.24)$$

3.2.3. CNT en zigzag

Para el caso de zigzag tenemos $(n, m) = (n, 0)$. El vector de onda vendra dado por:

$$\vec{k} = \frac{2\pi\sqrt{3}j - nka}{2an} \vec{u}_x + \frac{2\pi\sqrt{3}j + nka}{2an} \vec{u}_y \quad (3.25)$$

Y la relación de dispersión:

$$E_{zz}(j, k) = \pm\beta \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{j\pi}{n}\right)} \quad (3.26)$$

Con $j = 0, 1, \dots, 2n - 1$ y $k \in (-\pi/\sqrt{3}a, \pi/\sqrt{3}a)$. La gran diferencia es que el comportamiento metálico depende del número de átomos en el diámetro del nanotubo, si n no es un múltiplo de 3, no habrá solapamiento entre la banda de conducción y la banda de valencia.

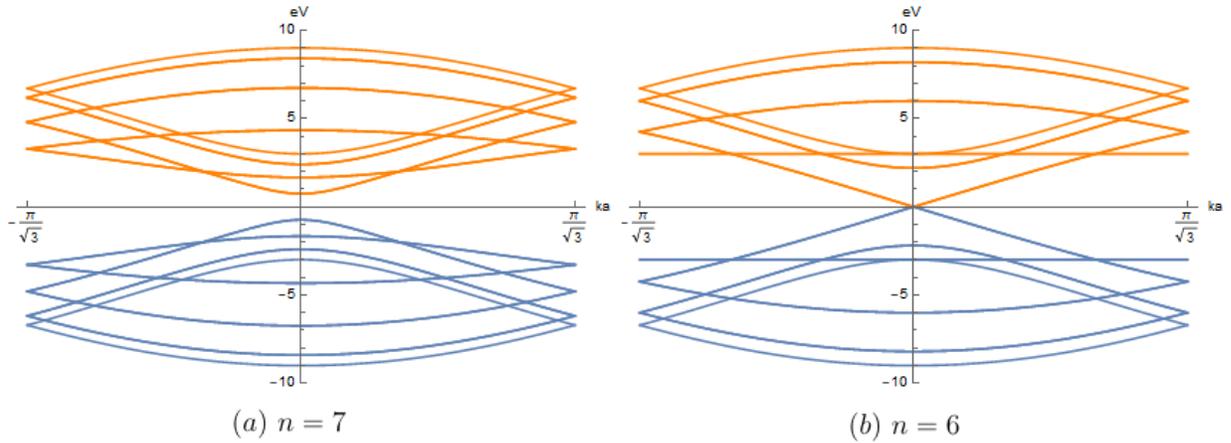


Figura 3.9: Bandas de conducción y de valencia para:(a) CNT (7,0) y (b) (6,0), solamente el caso que es múltiplo de 3 tiene solapamiento

Conclusiones

El objetivo de este TFG ha sido deducir las propiedades electrónicas del grafeno para su particularización a los nanotubos y nanocintas de grafeno. Dicho objetivo ha sido conseguido, aplicando conocimientos al nivel de grado, pudiendo deducir dichas propiedades para el caso general y en el límite a bajas energías.

Para lograr esta descripción se ha comenzado, introduciendo de manera sencilla, los formalismos matemáticos necesarios para la descripción de redes cristalinas unidimensionales, comenzando con el modelo de Kronig-Penney, y luego introduciendo el método de ligaduras fuertes, el cual es el que hemos usado en los capítulos siguientes.

Posteriormente, extendiendo este método a dimensión 2, hemos descrito la red hexagonal del grafeno, partiendo de la periodicidad de la red, y las condiciones de contorno cíclicas, hemos calculado la cantidad de estados accesibles para los electrones en la red. A partir del método de ligaduras fuertes hemos calculado las bandas de energía para cualquiera que sea la dirección de propagación.

Concluimos el segundo capítulo con la aproximación continua en los puntos de Dirac, donde desaparece el intervalo de energías prohibidas entre bandas, y podíamos deducir una relación de dispersión relativista para electrones sin masa.

En el capítulo final, a partir de los resultados del capítulo previo, deducimos las relaciones de dispersión de distintos sistemas derivados del grafeno. Para todos ellos obteníamos una discretización de las bandas de energía en la dirección de propagación donde el sistema tenía unas dimensiones menores, el diámetro para los nanotubos y el lado más pequeño para las nanocintas.

En conclusión, aplicando conocimientos a nivel de grado, es posible hacer una buena descripción del grafeno y sus derivados.

Bibliografía

- [1] Gordon Baym, Addison-Wesley. Lectures on Quantum Mechanics
- [2] David Park, McGraw-Hill. Introduction to the Quantum Theory: Third Edition
- [3] <http://www.fisicacuantica.es/potenciales-periodicos/>
- [4] D. L. Maslov. PHYZ6426: Dirac-Kronig-Penney model
- [5] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, Quantum Mechanics Vol 1.
- [6] Guillermo Abril Bayón, Universidad de Valladolid. Aproximación continua al grafeno: El efecto túnel.
- [7] Mario Amor García, UNED. Grafeno: biografía de un material.
- [8] Alba Rodríguez Villalón, Universidad Complutense de Madrid. Grafeno, síntesis, propiedades y aplicaciones biomédicas.
- [9] H. S. Philip Wong and Deji Akinwande, Cambridge University Press. Carbon Nanotube and Graphene Device Physics
- [10] Neto, A Castro; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene.
- [11] L Brey, HA Fertig. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation.
- [12] <https://es.wikipedia.org/wiki/Nanotubo>

Índice de figuras

1.1. Función de onda para una δ	8
1.2. $f(k)$ para distintos α	11
1.3. Densidad de probabilidad.	12
1.4. Bandas de energía.	13
1.6. Cadena de átomos.	14
1.7. Primeros vecinos del átomo A.	16
1.8. Bandas de energía de la cadena atómica a primeros vecinos.	17
1.9. Bandas de energía de la cadena atómica a 1 ^{os} y 2 ^{os} vecinos.	18
1.10. Comparación de las bandas de energía para $E_A = -25eV$, $t_1 = 1eV$, $t_2 = 0,8t_1$ y un $\alpha = \frac{5}{ a }$	18
1.11. Cadena de átomos A-B.	19
1.12. Primeros vecinos de A y B.	19
1.13. Bandas de energía de la cadena A-B para $E_A = -4eV$ y $t = 2eV$	21
1.5. Bandas de energía para altas energías y para estados ligados para $\alpha = 5, 15, 30$ del modelo de Kronig-Penney.	22
2.1. Base estructural y red directa del grafeno.	26
2.2. Red recíproca y puntos importantes.	27
2.3. 1 ^{os} vecinos del átomo central.	28
2.4. Bandas de energía del grafeno.	30
2.5. Bandas de energía del grafeno cerca de un punto K	31
3.1. Distintos cortes en la red para crear los dos tipos de cintas que vamos a estudiar.	34
3.2. Densidad de probabilidad para los dos casos posibles en las nano- cintas zig zag con energía cercana al cero.	36
3.3. Bandas de energía cercanas al punto K para la nanocinta en zigzag para un $N = 54$, solo se han representado las 7 primeras, más la correspondiente al caso hiperbólico que está entrecortada y por la derecha coincide con el eje x por la derecha.	37

3.4. Bandas de energía para la nanocinta en sillón en las cercanías del punto de Dirac.	39
3.5. Tipos de nanotubo. [12]	39
3.6. Vectores traslación y quiral para un nanotubo (4,1), la parte coloreada es la superficie del nanotubo	41
3.7. Primera zona de Brillouin para el nanotubo, mientras que en la dirección paralela al eje podemos considerar una variación continua de estados, en la dirección radial no podemos hacer continua la cuantización.	43
3.8. Bandas de conducción y de valencia para un CNT (7,7)	44
3.9. Bandas de conducción y de valencia para:(a) CNT (7,0) y (b) (6,0), solamente el caso que es múltiplo de 3 tiene solapamiento	45