

Aproximación continua al grafeno

Roberto García Hervás

Trabajo de fin de grado en Física

Tutor: Dr. Javier Negro Vadillo

Dept. Física Teórica, Atómica y Óptica

Universidad de Valladolid

Valladolid, 14 de julio de 2016

Resumen

Este trabajo trata de un estudio de las propiedades generales y aplicaciones del grafeno haciendo una especial incidencia en sus propiedades electrónicas a bajas energías. Comienza con una introducción a este material bidimensional (capítulo 1) con el fin de familiarizarnos con él, viendo como se llegó a su descubrimiento y algunas de sus propiedades y aplicaciones. Continúa con un análisis de las propiedades de sus constituyentes, los átomos de carbono (capítulo 2), donde veremos los enlaces que dan lugar al grafeno. Posteriormente se estudiará su estructura periódica (capítulo 3) y su estructura electrónica (capítulo 4) donde obtendremos la relación de dispersión característica de este material mediante la aproximación *tight-binding*, entendiendo así por qué sus electrones se mueven con una gran velocidad como si no tuvieran masa. A continuación, y con las aproximaciones realizadas construimos una teoría efectiva (capítulo 5) que nos conduzca a una ecuación de Dirac-Weyl para partículas de masa nula y que describa el grafeno a bajas energías. En este límite se verá su característica densidad de estados lineal en la energía e independiente de la masa. Usando esta teoría efectiva analizaremos qué ocurre cuando sometemos al grafeno a un campo magnético constante (capítulo 6) viendo cómo aparecen los niveles de Landau. Finalmente, se discute brevemente el efecto Hall cuántico que presenta este material en relación a sus niveles de Landau. Para acabar se presentan las conclusiones del trabajo (capítulo 7) y se expone la bibliografía usada en la realización del mismo.

Índice

1. Introducción al grafeno	4
2. Propiedades del átomo de carbono	7
3. Estructura periódica del grafeno	10
4. Estructura electrónica del grafeno	15
4.1. Función de onda periódica	15
4.2. Bandas de energía	18
5. Descripción a bajas energías	26
5.1. Aproximación continua	27
5.2. Densidad de estados	30
6. Campo magnético constante	33
6.1. Niveles de Landau y QHE anómalo	39
7. Conclusiones	42

1. Introducción al grafeno

Esta introducción pretende que el lector se familiarice con el material llamado grafeno. Comentaremos la existencia de los materiales bidimensionales, así como su descubrimiento experimental. También se hablará de algunas de sus principales propiedades, de las aplicaciones presentes en nuestros días y de aquellas que serán realizables a corto plazo.

Alrededor de 1940, Landau y Peierls argumentaban que los cristales bidimensionales eran termodinámicamente inestables y que podrían no existir. Su teoría se basaba en que las fluctuaciones térmicas desplazaban a los átomos a distancias comparables con las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita, dando lugar a una contribución divergente. La temperatura de fusión de las películas delgadas decrece rápidamente con la disminución del espesor, convirtiendo a los cristales de bajas dimensiones en materiales inestables. Lo que no sabían era que el pequeño tamaño de estos materiales y el fuerte enlace entre los átomos aseguran que las fluctuaciones térmicas no produzcan dislocaciones, ni otros defectos a altas temperaturas, siendo materiales con una gran estabilidad [1].

El grafito es una estructura molecular de carbonos formada a partir de capas apiladas de átomos de carbono en redes hexagonales. Esta estructura escalonada fue descubierta hace siglos cuando se intentaba descomponer materiales en sus láminas constituyentes. Grafeno es el nombre dado a una de estas láminas. Está formado por átomos de carbono ligados en una red de hexágonos repetitivos dentro de un plano de un átomo de espesor [2].

Vamos a ver como se llegó al descubrimiento experimental de este material bidimensional conocido como grafeno.

Todo comienza intentando insertar varias moléculas entre los planos atómicos del grafito, lo que conlleva a la separación de estos planos atómicos, y a una división del grafito en láminas más delgadas; por lo se pueden separar capas de grafeno. Esta técnica es conocida como exfoliación química. Usando esta técnica no fue observado el grafeno aún estando presente en algún estado transitorio del proceso, pues era difícil detectarlo e identificarlo como grafeno. El resultado de la exfoliación eran partículas sólidas de carbono impuro de tamaño muy pequeño, pulverizadas y de color oscuro. Más adelante se escindieron cristales de grafito en obleas cada vez más delgadas por raspado o frotado contra una superficie. Esta técnica fue conocida como escisión mecánica.

En 1990, físicos alemanes en RWTH Aachen University habían aislado láminas de grafito lo suficientemente delgadas como para ser ópticamente transparentes. Una década más tarde Kim y Y.Zhang, refinaron el método de escisión para crear un nanolápiz. Escribir daba rebanadas de grafito de solo unas pocas capas atómicas de espesor. El resultado era grafito delgado, no grafeno.

En 2004, A. Geim y K.S.Novoselov, que ya habían realizado diversos estudios acerca de métodos de obtención de muestras de grafito más delgadas, empezaron a escindir a base de fuerza bruta pequeñas cantidades de trozos de grafito. Pegaron un pequeño copo de grafito sobre una cinta adhesiva de plástico, doblando el lado adhesivo de la cinta sobre el copo y tirando de la cinta, escindían el trozo de grafito en dos. Después de un proceso repetitivo examinaron los fragmentos más delgados y sorprendentemente encontraron que alguno era de un átomo de espesor. Estos fragmentos de grafeno resultaron ser extremadamente fuertes y rígidos, tener una alta calidad cristalina y ser estables a temperatura ambiente, por lo que el descubrimiento de este nuevo material llevó a un diluvio de búsquedas de interés internacional [2]. Además de ser el elemento más fino que había sido encontrado hasta la fecha, en su forma pura, sus electrones conducían a temperatura ambiente más rápido que cualquier otra sustancia, exhibiendo una alta movilidad electrónica y una pequeña dispersión cada miles de distancias interatómicas. A partir de este acontecimiento, el mundo científico empezó a examinar profundamente este material en vista a sus posibles aplicaciones, tales como compuestos superresistentes, monitores inteligentes, transistores ultrarrápidos, ordenadores de punto cuántico; y en vista a su peculiar naturaleza a escala atómica, permitiendo a los físicos estudiar los fenómenos que envuelven a este material, descritos por física cuántica relativista. El grafeno en este sentido, hace posible comprobar experimentalmente predicciones de mecánica cuántica relativista en un laboratorio. Por lo que se espera que este material ofrezca ideas tanto en aplicaciones tecnológicas como en física básica.

En el grafeno los electrones se mueven con total libertad, y a la vez es muy resistente. El problema es como pasar de un material de una capa atómica de espesor a un objeto macroscópico y tridimensional. Se ha afinado la técnica de escisión micromecánica de tal manera que ahora se consiguen cristales de grafeno de alta calidad mayores de 0.1 metros, suficiente para muchas aplicaciones.

Para la electrónica se ha probado el crecimiento epitaxial sobre superficies catalíticas (Ni, Pt), seguido de la deposición de un apoyo aislante sobre la parte de arriba del grafeno y la eliminación química del sustrato metálico. Unas pocas capas de grafeno sobre SiC han sido caracterizadas revelando una alta movilidad de portadores de carga.

El grafeno tiene múltiples aplicaciones en distintos campos como en almacenamiento energético, pantallas flexibles, sensores inteligentes, comunicación de datos. Por ejemplo, en el Mobile World Congress 2016 se presentó un sistema de carga hecho a base de grafeno que no sólo permite cargar tres dispositivos a la vez, sino que realiza la carga en tan solo cinco minutos. El instituto catalán de Nanociencia y Nanotecnología, ha desarrollado sensores electrónicos que pueden usarse para detectar la actividad eléctrica del cerebro. Estos sensores podrían ser importantes para ayudar a detectar de forma precoz la aparición de un ataque epiléptico.

Tiene propiedades únicas, pero por sí solo no puede hacer mucho, hemos de recordar que esta formado por una sola capa atómica de espesor, pero se puede combinar con otros materiales. El proyecto Nanomaster ha obtenido, mediante métodos tradicionales de producción, plásticos con propiedades de conductividad eléctrica y térmica gracias a la introducción de grafeno multicapa en su composición. Lego, uno de los participantes del proyecto, ya puede crear juguetes con grafeno, o Philips, componentes electrónicos. El primer paso de este proyecto fue sintetizar un grafeno de calidad y reproducible. Con la materia prima ya obtenida se puede pasar a la planta industrial. Aquí el desafío era encontrar las condiciones óptimas para incorporar el grafeno en el plástico mediante un método tradicional de fabricación como es la extrusión. Se mete el plástico, se funde y se mezcla con el grafeno. El equipo ha optado por introducir más de una capa al grafeno. Cuanto más fino, mejores propiedades presenta, pero al mismo tiempo resulta más difícil procesarlo porque tiene una densidad muy baja. No hace falta que sea perfecto para obtener buenas propiedades industriales.

En general para estudiar las propiedades de este material se necesitan temperaturas muy bajas y altos campos magnéticos, lo interesante es que se pueden estudiar algunas propiedades a temperatura ambiente. Tomás Palacios y su equipo (MIT) han desarrollado un transistor de grafeno 10 veces más rápido que los actuales. Ahora se está trabajando en un proyecto a cinco años para fabricar células artificiales y electrónicas, con una gran densidad funcional para ocupar el mismo tamaño de una célula humana, capaz de captar energía del ambiente, procesar información o usar sensores químicos. Volviendo al corto plazo, las baterías de grafeno, empleadas en coches eléctricos y hogares, son una de las aplicaciones más inmediatas y en que más se está trabajando por parte de la industria. En la actualidad se utiliza para reforzar polímeros y dotarlos de gran dureza.

2. Propiedades del átomo de carbono

En esta sección vamos a hacer una introducción a la estructura atómica del carbono. Se tratará su configuración electrónica, presentando cuatro electrones de valencia, sus propiedades y cómo éstas dan lugar a la formación de enlaces que originan las distintas formas alotrópicas: grafeno, grafito, diamante.

Allotropía (cambio, giro), es la propiedad de algunas sustancias simples de poseer estructuras moleculares diferentes. Se llaman alótropos a las distintas estructuras moleculares.

Un orbital esencialmente es la función de onda electrónica que nos informa de la distribución de los electrones alrededor del núcleo. Cuando los orbitales se mezclan o se hibridan, se forman nuevos orbitales con una nueva distribución de electrones. Las distintas formas de hacerlo dan origen a los alótropos.

El enlace químico puede ser explicado mediante la aparición de funciones de onda de simetría adecuada, que conducen a situaciones en las que los átomos ligados presentan estados de menor energía que cuando están separados [3].

El carbono es un elemento muy activo en la producción de muchos compuestos moleculares y sólidos cristalinos. Tiene cuatro electrones de valencia, dispuestos en los orbitales s y p. La diferencia de energías entre los orbitales s y p es más pequeña que en otros materiales, i.e., está más predispuesto a hibridar ya que la poca energía que le cuesta pasar electrones de la capa s a la capa p es compensada con la energía que gana al formar el enlace.

En su forma elemental, los cuatro electrones de valencia ocupan los orbitales 2s y 2p, figura 1(a). Cuando los átomos de carbono se unen para formar un cristal, uno de los electrones en el orbital 2s es excitado al orbital 2pz, figura 1(b), al coger energía proporcionada por los núcleos vecinos, esto provoca una disminución de la energía total del sistema (por lo tanto se forma un sistema más estable). Una vez formado el cristal, los electrones de los orbitales 2s y 2p interaccionan y se unen a los de los átomos de carbono vecinos formando enlaces, figura 1(c). En química, estas interacciones o mezcla de orbitales atómicos se denomina hibridación, y los nuevos orbitales que se forman son conocidos como orbitales híbridos [4].

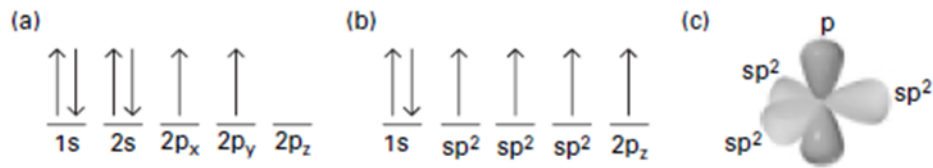


Figura 1. Disposición de los electrones y de sus espines relativos en (a) un carbono ordinario y (b) en el grafeno. (b) El electrón del orbital s y los dos de los orbitales p de la segunda capa interactúan de forma covalente para formar tres orbitales híbridos sp^2 . (c) Ilustración de los orbitales.

El carbono presenta diferentes hibridaciones y se puede presentar en diversas formas, dando lugar a los múltiples alótopos de este.

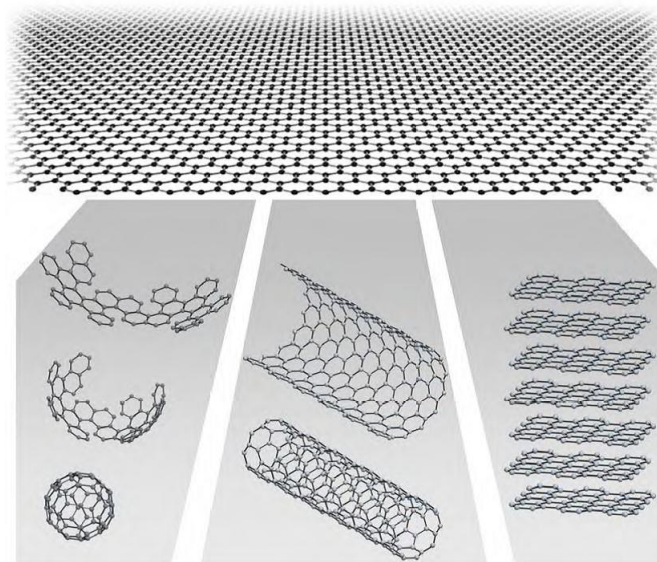


Figura 2. El grafeno como origen de todas las formas gráficas. El grafeno es un material de dos dimensiones que forma a partir de átomos de carbono materiales de distinta dimensionalidad. Puede ser envuelto en esferas 0D, enrollado en nanotubos 1D o apilado formando grafito 3D.

(a) El grafeno es un alótropo plano del carbono donde todos los átomos de carbono forman enlaces covalentes en un solo plano. El grafeno puede considerarse el origen de tres alótopos de carbono debido a que es el constituyente básico de los demás materiales gráficas. Puede ser visto como planos atómicos extraídos del grafito, como capas individuales desenrolladas de nanotubos

de carbono, o como una molécula de fullereno plana. El grafito, los fullerenos, y el grafeno comparten la misma base estructural ordenada de átomos constituyentes. Cada estructura comienza con seis átomos de carbono, fuertemente enlazados en la forma de un hexágono regular químicamente llamado anillo de benceno.

En el grafeno, los orbitales 2s interaccionan con los orbitales 2p_x y 2p_y para formar tres orbitales híbridos sp² con la disposición de los electrones observada en fig 1. Las interacciones de los electrones de sp² dan lugar a tres enlaces σ , que son el tipo más fuerte de enlace covalente. Los enlaces σ tienen los electrones localizados a lo largo del plano uniendo los átomos de carbono, estos enlaces son los responsables de las fuertes propiedades mecánicas del grafeno y sus alótropos. Los electrones de los orbitales 2p_z forman enlaces covalentes denotados enlaces π , donde la nube de electrones se distribuye normal al plano de unión de los átomos de carbono en el grafeno. Los electrones de los 2p_z están unidos débilmente a los núcleos y, por ello, diremos que están relativamente deslocalizados. Estos electrones deslocalizados son los responsables de la propiedades electrónicas del grafeno y sus alótropos.

Tabla 1. Alótropos del grafeno

Dimension	0D	1D	2D	3D
Allotrope	C ₆₀ buckyball	Carbon nanotubes	Graphene	Graphite
Structure	Spherical	Cylindrical	Planar	Stacked planar
Hybridization	sp ²	sp ²	sp ²	sp ²
Electronic properties	Semiconductor	Metal or semiconductor	Semi-metal	Metal

(b) El grafito es un material tridimensional grueso formado por láminas de grafeno apiladas y sostenidas mediante fuerzas atractivas interatómicas débiles llamadas fuerzas de van der Waals. El débil acoplamiento debido al enlace π entre las láminas de grafeno vecinas es lo que permite al grafito romperse fácilmente en diminutas obleas que forman la marca sobre un papel que se deja cuando alguien escribe con un lápiz [2].

(c) Otra variedad alótrópica del carbono es el diamante. Este es un material con propiedades diferentes al resto de alótropos debido a la disposición espacial de sus átomos de carbono. Cada átomo de carbono está unido a cuatro átomos vecinos de este mismo elemento, compartiendo un electrón, por lo cual adopta una ordenación en forma de tetraedro que le confiere una dureza particular. La hibridación del carbono en el diamante es sp³.

3. Estructura periódica del grafeno

Un sólido cristalino es un sólido con estructura cristalina. Para que tenga esta estructura cristalina ha de tener una red periódica que llene todo el espacio dimensional.

$$\text{ESTRUCTURA CRISTALINA} = \text{RED} + \text{BASE ESTRUCTURAL}$$

Siendo la red el conjunto de puntos físicamente equivalentes y la base estructural el conjunto de elementos situados en los puntos de la red que permiten que se pueda definir la red en todo el espacio. En un sólido cristalino a cada punto de red le corresponde un átomo. La distribución de estos átomos o moléculas en la red se denomina base atómica y, como veremos, esta nos define la celdilla primitiva.

El grafeno tiene una estructura cristalina de hexágonos planos con átomos de carbono en cada uno de los vértices.

La estructura cristalina del grafeno se puede describir mediante una red hexagonal bidimensional con una base estructural de dos átomos de carbono por celdilla. Siendo esta descripción equivalente a dos subredes de Bravais triangulares cada una con una base estructural de un átomo de carbono. Se ha elegido que los dos átomos de carbono que forman la base estructural estén en las posiciones $A(0,0)$, $B(a,0)$ (ver figura 3).

Las redes de Bravais son una disposición infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo cierto grupo de traslaciones y de rotaciones [5]. Estas redes presentan simetrías, desde cualquier nodo de la red se tiene la misma perspectiva de ella, i.e., todos los puntos de la red son equivalentes. Se utilizan para describir la estructura cristalina de los sólidos con periodicidad atómica. La red hexagonal no es una red de Bravais, ya que por simetría, desde dos nodos de la red no se observa la misma red, y por tanto, esos dos nodos de la red no son equivalentes. Pero se puede describir la estructura cristalina del grafeno mediante la red hexagonal definiendo dos nodos, pertenecientes cada uno a una subred triangular distinta en la que mediante transformaciones periódicas de estos dos nodos se pueda describir todo el espacio bidimensional formado por puntos equivalentes a estos dos nodos.

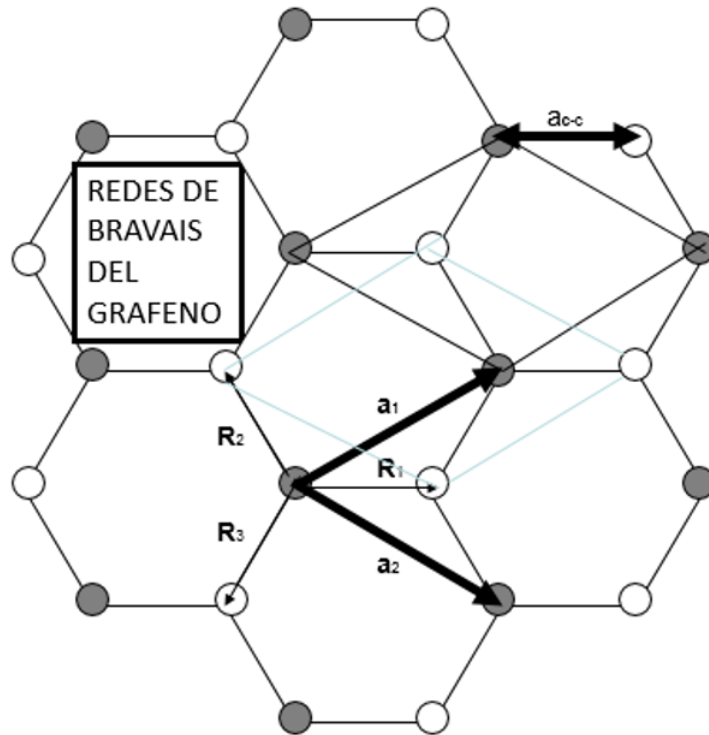


Figura 3. Redes de Bravais del grafeno. Cada esfera representa un átomo de carbono. El color de la esfera indica a que subred de Bravais pertenece cada átomo de carbono. Las líneas simbolizan los enlaces σ entre los átomos. $a_{c-c} = a = 1,42 \text{ \AA}$ es la separación entre los átomos de carbono.

Los vectores base son traslaciones simples que dejan la estructura periódica invariante. Estos definen un paralelogramo que denominaremos celdilla primitiva. La celdilla primitiva es el volumen mínimo representativo del cristal y por ello ha de llenar todo el espacio cristalino cuando se someta a operaciones de traslación. La elección de los vectores base \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 en el grafeno ha sido (ver figura 3)

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \\ \alpha = 60^\circ; |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a = 2,46 \text{ \AA} \end{cases}$$

donde α es el ángulo que forman los vectores base entre ellos. Se puede definir la base de la red con la siguiente matriz formada por columnas de las

componentes de los vectores base

$$[A] = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 & 3 \\ \sqrt{3} & -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Cada átomo de carbono A (B) está enlazado a sus tres vecinos más cercanos, los cuales están a la misma distancia y pertenecen a la otra subred de Bravais B (A). Los vectores que describen la separación entre un carbono y sus vecinos con los que está enlazado son (ver fig 3)

$$\mathbf{R}_1 = (a, 0) = a(1, 0),$$

$$\mathbf{R}_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}),$$

$$\mathbf{R}_3 = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right) = \frac{a}{2}(-1, -\sqrt{3}),$$

$$\text{con } |\mathbf{R}_1| = |\mathbf{R}_2| = |\mathbf{R}_3| = a_{c-c}.$$

La celda de Wigner-Seitz es una celdilla primitiva especial formada por la región del espacio alrededor de un punto de la red de Bravais, que está más cercano a ese punto que a cualquier otro.

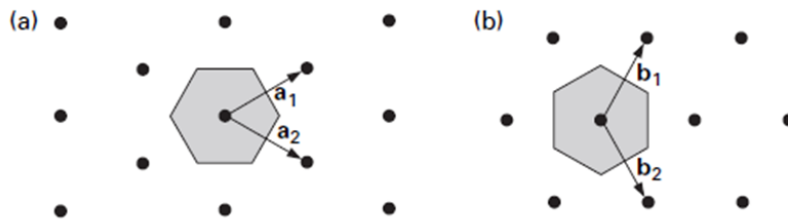


Figura 4. (a) Red hexagonal y celda de Wigner-Seitz del grafeno (hexágono gris). (b) La correspondiente red recíproca, vectores primitivos, y la primera zona de Brillouin (hexágono gris).

Hasta ahora hemos hablado de la estructura cristalina del grafeno en el dominio del espacio de la posición, en la red directa. A continuación vamos a tratar las propiedades de la estructura cristalina en el espacio recíproco de

dominio el vector de onda.

La red recíproca es la red en el espacio recíproco. Se define como la transformada discreta de Fourier de la red directa. La red recíproca del grafeno es una red hexagonal rotada 90° con respecto a la red directa.

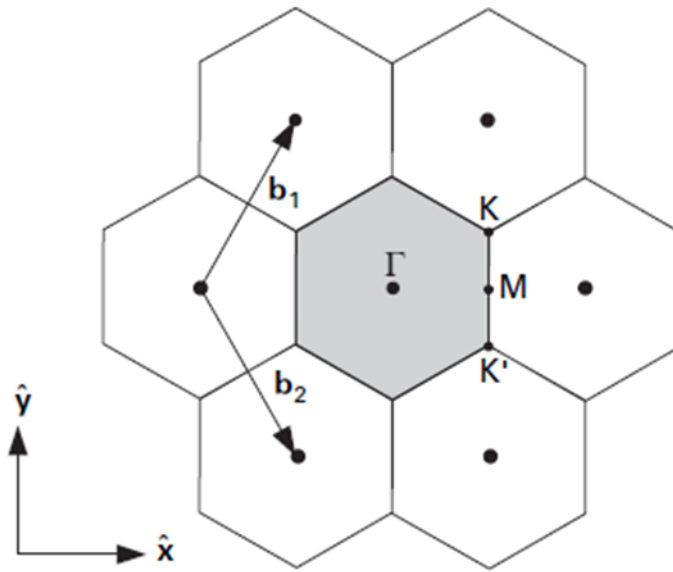


Figura 5. La red recíproca del grafeno.

La primera zona de Brillouin es un concepto central en la teoría de los sólidos, en particular en la descripción de la estructura de bandas electrónicas. Se puede definir como la celdilla primitiva de la red recíproca. Está definida por los vectores base de la red recíproca \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 , los cuales son

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \\ \alpha = 120^\circ; |\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \frac{4\pi}{3a} = 2,95 \text{ \AA}^{-1} \end{cases}$$

estos vectores son determinados a través de los vectores base de la red directa mediante $(B)^t(A) = 2\pi(E)$, siendo E la identidad; o equivalentemente $\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$, donde δ_{ij} es la función delta de Kronecker de dos variables, que vale cero si son diferentes y uno si son iguales. Estos vectores definen la celdilla

primitiva de la red recíproca. Donde en forma matricial, la base de la red recíproca es

$$[B] = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \sqrt{3} & -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Al igual que la red directa es medida en términos del vector posición R con unidades de longitud, la red recíproca es medida en términos del vector de onda k con unidades del inverso de la longitud.

En la figura 5, se puede observar que la primera zona de Brillouin es el hexágono sombreado con los puntos de simetría designados como Γ , M , y K localizados en el centro, punto medio de un lado, y esquina del hexágono respectivamente. El punto K' es una esquina del hexágono, adyacente al punto K . Estas son localizaciones de alta simetría en la zona de Brillouin. El punto Γ está en el centro de la zona de Brillouin, y los vectores que describen la localización de otros puntos con respecto al central son

$$\Gamma M = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right), \quad \Gamma K = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{3a}\right)$$

$$\text{con } |\Gamma M| = 2\pi/\sqrt{3}a, \quad |\Gamma K| = 4\pi/\sqrt{3}a, \quad |MK| = 2\pi/3a.$$

Hay seis puntos K y seis puntos M dentro de la zona de Brillouin. Las soluciones para las bandas de energía del grafeno son encontradas dentro de la zona de Brillouin y pueden ser representadas a lo largo de las direcciones cristalográficas de simetría.

4. Estructura electrónica del grafeno

El objetivo de esta sección es calcular de forma aproximada la energía de los electrones que se mueven en la estructura periódica del grafeno. Los electrones π son los responsables de las propiedades electrónicas a bajas energías, mientras las bandas electrónicas de los electrones σ están alejadas del nivel de Fermi.

Se pretende encontrar una función de onda que satisfaga la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\Psi(k, r) = E(k)\Psi(k, r)$$

donde H es el operador hamiltoniano que actúa sobre la función de onda Ψ y $E(k)$ son las energías permitidas que dependen de un parámetro k que especificaremos más adelante. En el caso de un electrón independiente en un sólido periódico (aproximación monoeléctronica), el hamiltoniano del sistema viene dado por el sumatorio de cada hamiltoniano individual de un electrón aislado

$$H_l = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_l^2 + \sum_i^N U(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_i),$$

$$H = \sum_l^N H_l$$

con $\mathbf{R}_i = m_i\mathbf{a}_1 + n_i\mathbf{a}_2$ un vector de la red arbitrario e invariante bajo traslaciones con m_i, n_i enteros, donde cada ion sobre \mathbf{R}_i da un potencial electrostático que siente el electrón. N es el número de celdillas primitivas, y $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ la contribución de la energía potencial del átomo centrado en la celdilla primitiva i -ésima. Se observa que la energía potencial es la suma de los potenciales individuales de los átomos.

Se usa esta aproximación ya que no es posible resolver el hamiltoniano para un sistema de 10^{23} partículas analíticamente. Los estados electrónicos son tratados como si el núcleo estuviera en reposo en posiciones fijas.

4.1. Función de onda periódica

Ahora se debe requerir que las funciones de onda posean la simetría de traslación discreta de la red. Estas funciones satisfacen el teorema de Bloch, se denominan funciones de Bloch y describen el estado de los electrones en un sólido con estructura periódica. El teorema de Bloch se puede enunciar de la siguiente manera:

Los estados propios ψ del hamiltoniano de un electrón, $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})$, donde el potencial es periódico, $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$, para toda traslación periódica de la red de Bravais, se pueden elegir como una onda plana veces una función con la periodicidad de la red de Bravais, $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, donde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Entonces asociamos con cada ψ un vector de onda \mathbf{k} , tal que, para cada \mathbf{R}_i en la red de Bravais

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}\Psi(\mathbf{r})$$

Este teorema se basa en la idea de que un sólido posee una estructura microscópica periódica. Establece de qué manera deben ser la función de onda de los electrones y permite tratar el estado de todos los electrones analizando únicamente el estado de un solo electrón asumiendo que los electrones no interactúan entre sí. Este resultado impone una condición muy restrictiva debido a la invariancia traslacional de la red, donde las soluciones de la ecuación estacionaria de Schrödinger se pueden elegir de tal manera que exista un vector \mathbf{k} (denominado vector de onda) tal que una traslación en la red \mathbf{R}_i lleva asociada una transformación de fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$ relacionada con la simetría de la red. Por lo tanto, el vector de onda \mathbf{k} es una variable continua y periódica que pertenece a la red recíproca determinada por los vectores \mathbf{b}_i definidos anteriormente.

Además, la función de onda ha de llevar asociada una energía que nos dé la estructura de bandas del grafeno, mostrando los niveles energéticos de los electrones de la capa más externa de los átomos de carbono (orbitales p_z), que son los que se mueven en la estructura periódica del grafeno y, por tanto, los responsables de la conductividad del sistema. Esta energía vendrá dada en función del momento cristalino, que se define como $\hbar\mathbf{k}$, de los electrones en la zona de Brillouin. Esto es debido a que existen tantos vectores de onda posibles en una zona de Brillouin como celdillas primitivas en todo el cristal.

Ahora vamos a obtener este resultado imponiendo a las funciones de onda del grafeno las condiciones de contorno cíclicas de Born-von Kármán. Estas son condiciones de ligadura periódicas que imponen la restricción de que una función de onda debe ser periódica sobre una cierta red de Bravais. Permiten demostrar que \mathbf{k} debe ser real y llegar a la condición de valores permitidos de \mathbf{k} . Esta condición de contorno se introduce debido a que solo podemos manejar un sistema con un número finito de átomos para tener un número finito de estados. Para ello se sitúan superficies que delimitan el grafeno, donde las funciones de onda se anulan. Estas condiciones de contorno

estipulan que el grafeno sea doblemente cíclico

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r})$$

con $N = N_1 N_2$ siendo el número total de celdillas primitivas en el cristal.

Suponemos que las propiedades del grafeno no dependerán sobre la elección de la condición de ligadura. Aplicando el teorema de Bloch a la condición de ligadura encontramos

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

que requiere

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1.$$

Por tanto, la forma general de los vectores de onda de Bloch permitidos \mathbf{k} ha de ser de la forma

$$\mathbf{k} = \sum_i k_i \mathbf{b}_i = \sum_i \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i$$

con $k_i = \frac{m_i}{N_i}$, donde m_i es un número entero. Conviene notar que se ha utilizado la relación entre los vectores de la red directa y de la red recíproca $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j}$.

Como el volumen por valor permitido $\Delta \mathbf{k}$ del \mathbf{k} -espacio es el volumen del pequeño paralelogramo con ejes \mathbf{b}_i/N_i , entonces

$$\Delta \mathbf{k} = \left| \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \times \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \right| = \frac{1}{N} |\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2| = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^2}{v} = \frac{(2\pi)^2}{V}$$

siendo $\frac{(2\pi)^2}{v}$ el volumen de una celdilla primitiva de la red recíproca y, $\frac{(2\pi)^2}{V}$ el volumen del espacio recíproco.

Por lo que los N vectores \mathbf{k} permitidos están contenidos en la zona de Brillouin de la red recíproca, o lo que es equivalente, hay exactamente tantos vectores de onda permitidos en una zona de Brillouin como celdillas primitivas en todo el cristal como queríamos demostrar.

Esta condición nos dice que nos podemos limitar a los valores de \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin para describir todo el cristal y obtener soluciones únicas para cada valor de la energía $E(\mathbf{k})$. El número máximo de estados \mathbf{k} permitidos en la zona de Brillouin es el número de celdillas N , que pueden tener $2N$ electrones debido al espín de estos.

En la práctica N puede llegar a ser muy grande, así que la distribución puede ser tratada como continua haciendo el límite de la suma e incluyendo el factor de peso $V/(2\pi)^2$, esto es

$$\Sigma_k \rightarrow \int \mathbf{dk} \equiv \frac{V}{(2\pi)^2} \int \int d^2k$$

donde $V/(2\pi)^2$ es la densidad de estados permitidos en el espacio recíproco [6].

Por último hablaremos del momento cristalino, el cual, nos permite caracterizar los distintos estados de los electrones libres (de conducción) que pueden ocupar en un espacio periódico. El momento cristalino está bien definido dentro del cristal y se conserva para un estado dado de energía en un sistema con periodicidad. Este momento cristalino es proporcional al vector de onda \mathbf{k} , el cual representa al vector de ondas del electrón en el cristal. \mathbf{k} es también un número cuántico que proviene de considerar que el sólido es finito, y de imponerle las condiciones de Born-von Karman que han establecido que si el sólido tiene N átomos, el $N+1$ será equivalente al átomo 1, pasando a tratar al grafeno como un sólido periódico.

4.2. Bandas de energía

Una vez tenemos una función de onda periódica que determine todos los valores permitidos del vector de onda en el grafeno, procedemos a buscar su estructura de bandas asociada. Utilizaremos la aproximación de ligaduras fuertes, también llamada *tight-binding*. Esta técnica asume que los electrones más externos están en gran parte localizados por sus núcleos atómicos respectivos y, por ello, descritos por sus orbitales atómicos con niveles de energía discretos. Sin embargo, los átomos no están aislados, sino que los orbitales electrónicos de los átomos se solapan con los de sus átomos vecinos en las N celdillas unidad, produciendo que los N niveles de energía discretos se amplíen en bandas de energía cuasi continuas con N estados por banda debido al principio de exclusión de Pauli [4].

Se asumirá que en la vecindad de cada punto de red, el hamiltoniano del cristal periódico H será aproximado por el hamiltoniano atómico H_{at} , de un átomo individual localizado en un punto de la de red. También consideraremos que los niveles ligados del hamiltoniano atómico están bien definidos. Esto implica que si $\Psi_{\mathbf{k}}$ es una función de onda ligada al hamiltoniano atómico

para un átomo en el origen tendremos que $H_{at}\Psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}}$ [7]. Por lo que se requerirá que $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ será muy pequeño cuando la posición exceda una distancia del orden del parámetro de red a , considerado rango de $\Psi_{\mathbf{k}}$, donde la superposición de funciones de onda de distintos orbitales será muy pequeña. Como el hamiltoniano del cristal tiene la periodicidad de la red se consideran las funciones de onda $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ para cada \mathbf{R} de la red.

Debido a que el solapamiento entre los orbitales p_z con los s , p_x , o p_y es estrictamente cero por simetría, los orbitales p_z pueden ser tratados independientemente. Los orbitales atómicos p_z de átomos próximos cuando están enlazados dan lugar a orbitales π . El grafeno tiene una base estructural de dos átomos por celdilla. Dentro de esta aproximación el átomo A y el B se representan por un sólo orbital por átomo, $\phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$ para A y $\phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)$ para B.

Los orbitales atómicos ϕ pertenecen a una clase de funciones conocidas como funciones Wannier. Estas funciones están caracterizadas por ser ortogonales y estar suficientemente localizadas tal que al aumentar la distancia al punto central, el átomo, decaen a cero rápidamente.

Vamos a construir la función de onda en términos de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO). Entonces la función de onda del sistema es una suma de las dos funciones de Bloch, y viene dada por

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_{\mathbf{k}}^A \Psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) + C_{\mathbf{k}}^B \Psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r})$$

siendo

$$\Psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R})$$

$$\Psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B - \mathbf{R})$$

donde $C_{\mathbf{k}}^A$ y $C_{\mathbf{k}}^B$ son los pesos de las funciones de onda de los átomos A y B respectivamente; $\mathbf{r}_A(\mathbf{r}_B) - \mathbf{R}$ son los vectores de la red de Bravais que determinan todas las posiciones de los átomos tipo A (B) y el término $1/\sqrt{N}$ aparece como constante de normalización para las funciones de onda. Esto solo es correcto cuando la función de Wannier en una celda tiene solapamiento nulo, ya que las funciones de Bloch no están normalizadas cuando hay algún solapamiento finito.

Introduciendo la función de onda del sistema (LCAO) en la ecuación de Schrödinger, multiplicando separadamente por el complejo conjugado de

Ψ^A y de Ψ^B , omitiendo la dependencia sobre \mathbf{k} y \mathbf{r} , e integrando ambas ecuaciones sobre el espacio ocupado por la red obtenemos

$$C^A \int \Psi^{A*} H \Psi^A d\mathbf{r} + C^B \int \Psi^{A*} H \Psi^B d\mathbf{r} = EC^A \int \Psi^{A*} \Psi^A d\mathbf{r} + EC^B \int \Psi^{A*} \Psi^B d\mathbf{r}$$

$$C^A \int \Psi^{B*} H \Psi^A d\mathbf{r} + C^B \int \Psi^{B*} H \Psi^B d\mathbf{r} = EC^A \int \Psi^{B*} \Psi^A d\mathbf{r} + EC^B \int \Psi^{B*} \Psi^B d\mathbf{r}$$

donde por simplicidad definimos

$$H_{i,j} = \int \Psi^{i*} H \Psi^j d\mathbf{r}, \quad S_{i,j} = \int \Psi^{i*} \Psi^j d\mathbf{r},$$

con $H_{i,j}$ los elementos de matriz del hamiltoniano y $S_{i,j}$ los elementos de la matriz de superposición entre las funciones de onda. Esta es una ecuación de segundo grado, lo que indica que hay dos bandas de energía, tantas como átomos por celdilla primitiva. Como los dos átomos en la celdilla primitiva son idénticos, la superposición entre los átomos de tipo A debe ser la misma que la de los átomos de tipo B, i.e., $S_{AA} = S_{BB}$ y $H_{AA} = H_{BB}$. Además, estos elementos matriciales corresponden a observables físicos por lo que deben ser hermíticos, i.e., $H_{BA} = H_{AB}^*$ y $S_{BA} = S_{AB}^*$. Esto nos lleva a un sistema de dos ecuaciones lineales

$$C^A(H_{AA} - ES_{AA}) + C^B(H_{AB} - ES_{AB}) = 0$$

$$C^A(H_{AB}^* - ES_{AB}^*) + C^B(H_{AA} - ES_{AA}) = 0$$

que se resuelve mediante el determinante

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB}^* - ES_{AB}^* & H_{AA} - ES_{AA} \end{vmatrix} = 0.$$

Para llegar a las bandas de energía del grafeno vamos a calcular los términos del determinante.

Para determinar todas las posiciones de los átomos tipo A (B) definimos los vectores de la red de Bravais $\mathbf{R}_{Aj} = \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j$ y $\mathbf{R}_{Bl} = \mathbf{r}_B - \mathbf{R}_l$, entonces

$$\begin{aligned} H_{AA}(\mathbf{k}) &= \int \Psi^{A*} H \Psi^A d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{Aj}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{Al}} \times \\ &\quad \int \phi_{p_z}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j) H \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r} \\ H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)} \epsilon_{p_z} \delta_{jl} = \epsilon_{p_z} \end{aligned}$$

Donde δ_{jl} es la función delta de Kronecker y ϵ_{p_z} es la energía del orbital p_z de un átomo de carbono en su estado ligado más bajo en la red hexagonal, también es conocida como energía *on-site*. Como todos los átomos tienen la misma configuración electrónica, se tiene que $\epsilon_{p_z} = \epsilon_0$ para todos los átomos. Es usual tomar la energía *on-site* como la energía de referencia, es decir, $E_{p_z} = 0$, sin pérdida de generalidad, ya que es una constante física de desplazamiento de las bandas de energía.

Calculando los términos de la matriz de solapamiento tenemos que

$$\begin{aligned}
S_{AA}(\mathbf{k}) &= \int \Psi^{A*} \Psi^A d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{Aj}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{Al}} \times \\
&\quad \int \phi_{p_z}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j) \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r} \\
S_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)} \delta_{jl} = 1 \\
S_{AB}(\mathbf{k}) &= \int \Psi^{A*} \Psi^B d\mathbf{r} = 0
\end{aligned}$$

utilizando la condición de ortonormalidad y normalización de las funciones de Wannier, i.e., $\int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r} = \delta_{j,l}$. Estas funciones Wannier hacen que el solapamiento entre los orbitales p_z vecinos sea nulo.

Entonces la matriz superposición se reduce a

$$S(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} S_{AA}(\mathbf{k}) & S_{AB}(\mathbf{k}) \\ S_{AB}^*(\mathbf{k}) & S_{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es razonable suponer que la función de onda de un átomo solo interactúa con la función de onda de sus vecinos más próximos. Los vecinos más cercanos de un átomo tipo A (B) en el grafeno son tres átomos tipo B (A) situados a la misma distancia de A (B) debido a la simetría de la red. Entonces la función de onda del orbital p_z de un átomo de la subred A solo interactuará con la función de onda de sus tres vecinos de la subred B, y no interactuará con las funciones de onda del resto de átomos. Esto es conocido como aproximación a los vecinos más cercanos.

$$\begin{aligned}
H_{AB}(\mathbf{k}) &= \int \Psi^{A*} H \Psi^B d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{Aj} - \mathbf{R}_{Bl})} \times \\
&\quad \int \phi_{p_z}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j) H \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

Las distancias entre los vecinos más próximos ya han sido definidas por $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$, siendo estas distancias

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{r}_{Aj} - \mathbf{r}_{Bj} = (\mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j) - (\mathbf{r}_B - \mathbf{R}_j) = (a, 0),$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{r}_{Aj} - \mathbf{r}_{Bj+1} = (\mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j) - (\mathbf{r}_B - \mathbf{R}_{j+1}) = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}\right),$$

$$\mathbf{R}_3 = \mathbf{r}_{Aj} - \mathbf{r}_{Bj-1} = (\mathbf{r}_A - \mathbf{R}_j) - (\mathbf{r}_B - \mathbf{R}_{j-1}) = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2}\right),$$

con $|\mathbf{R}_1| = |\mathbf{R}_2| = |\mathbf{R}_3| = a_{c-c}$, y con $j, j+1, j-1$, los índices de las celdillas primitivas donde están localizados los vecinos más cercanos de la subred B con respecto al átomo A en la celdilla j .

Entonces la integral de las funciones de Wannier en H_{AB} nos dará un valor finito ϵ_m para cada uno de los vecinos más cercanos. Este valor es conocido como parámetro de salto. Como los átomos más cercanos se encuentran a la misma distancia del átomo A en j , son radialmente simétricos, el valor de la integral ϵ_m , que es la energía de interacción de un átomo de carbono con sus primeros vecinos, es la misma para cada vecino y tendremos

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_m^3 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_m} \epsilon_m = \epsilon_m (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_3})$$

Calculamos ahora su módulo al cuadrado

$$\begin{aligned} H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^*(\mathbf{k}) &= \epsilon_m^2 (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_3})(e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3}) \\ &= \epsilon_m^2 (3 + e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} + e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3)} \\ &\quad + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3)} + e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)} + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)}) \end{aligned}$$

usando la fórmula de Euler $e^{iz} + e^{-iz} = 2 \cos(z)$ tenemos

$$H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^*(\mathbf{k}) = \epsilon_m^2 (3 + 2 \cos[\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)] + 2 \cos[\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3)] + 2 \cos[\mathbf{k}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)])$$

siendo los términos

$$\cos(\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)) = \cos\left(\frac{3a}{2}k_x - \frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right),$$

$$\cos(\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3)) = \cos\left(\frac{3a}{2}k_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right),$$

$$\cos(\mathbf{k}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)) = \cos(\sqrt{3}ak_y),$$

Empleando la identidad trigonométrica

$$\cos(z) + \cos(w) = 2\cos\left(\frac{z+w}{2}\right)\cos\left(\frac{z-w}{2}\right) \quad \text{obtenemos que}$$

$$H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^*(\mathbf{k}) = \epsilon_m^2 \left(3 + 2 \cos(\sqrt{3}ak_y) + 4 \cos\left(\frac{3a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right) \right)$$

Redefiniendo el hamiltoniano como $H_{AB}(\mathbf{k}) = \gamma_{\mathbf{k}}$ siendo

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \epsilon_m w(\mathbf{k}) = \epsilon_m (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_3})$$

entonces con la aproximación *tight binding* llegamos a un hamiltoniano efectivo

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{AA} & \mathcal{H}_{AB} \\ \mathcal{H}_{AB}^* & \mathcal{H}_{AA} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_{\mathbf{k}} \\ \gamma_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix}.$$

Las bandas π de energía se obtienen mediante este hamiltoniano. Usando estas aproximaciones el determinante se ha visto reducido a

$$\begin{vmatrix} -E & \gamma_{\mathbf{k}} \\ \gamma_{\mathbf{k}}^* & -E \end{vmatrix} = 0$$

Su resolución nos da las bandas de energía

$$E = \epsilon_{\mathbf{k}}^{\pm} = \pm |\gamma_{\mathbf{k}}| = \pm \epsilon_m \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}ak_y) + 4\cos\left(\frac{3a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right)}$$

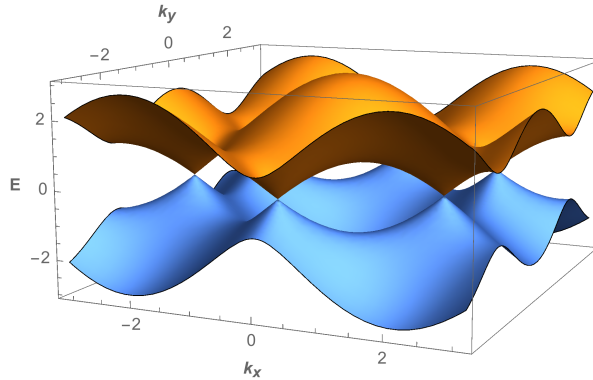


Figura 6. Gráfico con las dos bandas de energía obtenidas mediante la aproximación *tight binding*.

donde las ramas positiva y negativa de la energía representan a las bandas de conducción π^* y de valencia π respectivamente, donde π^* y π describen

interacciones antienlazantes y enlazantes respectivamente. Las interacciones antienlazantes son las de mayor energía. Es conveniente señalar que al no incluir el solapamiento entre orbitales p_z de átomos vecinos, estamos considerando la aproximación de bajas energías. En el nivel de Fermi E_F se encuentran los electrones más energéticos. Energías cercanas al nivel de Fermi son consideradas bajas energías. Las bandas π de energía obtenidas son las esperadas en aproximación de bajas energías.

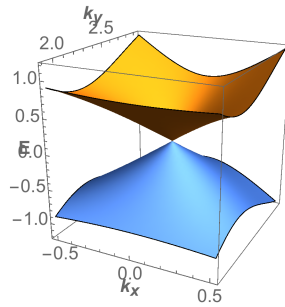


Figura 7. Detalle de las bandas de energía en las proximidades de un punto K .

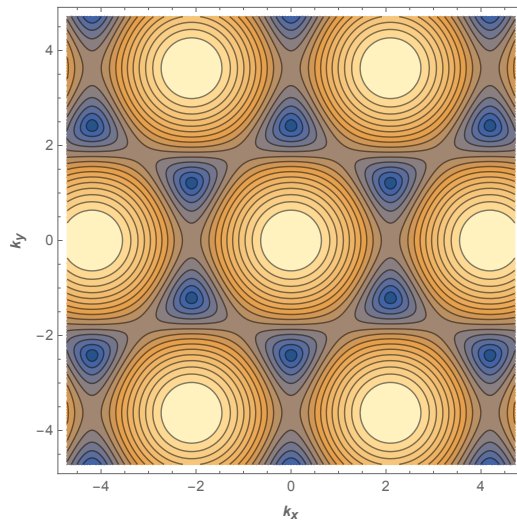


Figura 8. Gráfico de curvas de nivel de la banda de energía positiva mediante la aproximación *tight binding*.

Los estados propios del Hamiltoniano efectivo son los espinores

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}}^{A\pm} \\ C_{\mathbf{k}}^{B\pm} \end{pmatrix},$$

donde las componentes son las amplitudes de probabilidad de la función de onda de Bloch $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_{\mathbf{k}}^A \Psi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) + C_{\mathbf{k}}^B \Psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r})$ sobre la subred A y B. Estas amplitudes se pueden determinar mediante la ecuación de autovalores $\mathcal{H}_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \pm |\gamma_{\mathbf{k}}| \Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}$.

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}}^{B\pm} \gamma_{\mathbf{k}}^* \\ C_{\mathbf{k}}^{A\pm} \gamma_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm |\gamma_{\mathbf{k}}| C_{\mathbf{k}}^{A\pm} \\ \pm |\gamma_{\mathbf{k}}| C_{\mathbf{k}}^{B\pm} \end{pmatrix},$$

La solución a la ecuación de autovalores nos dará que

$$C_{\mathbf{k}}^{B\pm} = \pm \frac{|\gamma_{\mathbf{k}}|}{\gamma_{\mathbf{k}}^*} C_{\mathbf{k}}^{A\pm} = \pm e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} C_{\mathbf{k}}^{A\pm}$$

Si definimos el ángulo

$$\varphi_{\mathbf{k}} = \arctan \left(\frac{\text{Im}\gamma_{\mathbf{k}}}{\text{Re}\gamma_{\mathbf{k}}} \right)$$

entonces los estados propios normalizados serán

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix}$$

Se observa que el espinor representa la misma probabilidad de encontrar un electrón en la subred A y en la B. Este resultado es esperado ya que ambas subredes están construidas con átomos de carbono con la misma energía en cada uno de ellos.

Para finalizar volvemos a hablar de la figura 6, donde se observan las bandas de energía del grafeno a bajas energías en la zona de Brillouin considerando los tres primeros vecinos más cercanos a cada átomo de la base estructural. Las bandas de valencia y de conducción están representadas por $E < 0$, $E > 0$ respectivamente. Las bandas π se cruzan en el nivel de Fermi, $E_F = 0$ eV), en cada uno de los seis puntos de alta simetría K y K' que tiene la zona de Brillouin, dando al grafeno un carácter metálico. El número de puntos independientes se puede reducir a dos por la simetría de la red hexagonal. Este par de puntos, en los cuales se cruzan las bandas se conocen como puntos de Dirac, se puede ver uno de estos puntos en la figura 7. Como cada átomo contribuye un electrón π y cada electrón puede ocupar un estado de spin up o down, la banda de valencia π está completamente llena y la de conducción π^* completamente vacía, por lo que el nivel de Fermi se sitúa en estos puntos de Dirac. Por lo que cabe esperar que las excitaciones electrónicas de baja energía se encuentren en el entorno de estos puntos unión de la banda de valencia y la banda de conducción contribuyendo al transporte electrónico.

5. Descripción a bajas energías

En el grafeno toda la física que ocurre a bajas energías (energías mucho más pequeñas que la anchura de banda $\sim \epsilon_m$) se concentra en torno a los puntos de Dirac K y K' . En estos puntos, donde la energía de dispersión es cero, se sitúan los puntos de Dirac.

Las bandas de energía se anulan en los puntos de Dirac, $\epsilon_{K^\varepsilon} = 0$. Como $\epsilon_{\mathbf{k}}^\pm = \pm |\gamma_{\mathbf{k}}|$, esto se satisface cuando $\gamma_{K^\varepsilon} = 0$, donde $\varepsilon = +(-)$ nos indica el punto de Dirac K (K')

$$\text{Re}(\gamma_{K^\varepsilon}) = \epsilon_m (\cos(K_x^\varepsilon a) + \cos[\frac{a}{2}(-K_x^\varepsilon + \sqrt{3}K_y^\varepsilon)] + \cos[\frac{a}{2}(-K_x^\varepsilon - \sqrt{3}K_y^\varepsilon)]) = 0$$

$$\text{Im}(\gamma_{K^\varepsilon}) = \epsilon_m (-\sin(K_x^\varepsilon a) - \sin[\frac{a}{2}(-K_x^\varepsilon + \sqrt{3}K_y^\varepsilon)] - \sin[\frac{a}{2}(-K_x^\varepsilon - \sqrt{3}K_y^\varepsilon)]) = 0$$

Elijiendo $K_x^\varepsilon = 0$, se satisface la última ecuación, teniendo para la parte real

$$1 + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}K_y^\varepsilon\right) = 0 \Rightarrow K_y^\varepsilon = \pm \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}$$

Esto nos da los dos puntos de Dirac independientes situados en K y K'

$$\mathbf{K}^\varepsilon = \pm \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \mathbf{e}_y$$

Estos puntos se encuentran en las esquinas de la primera zona de Brillouin donde las dos bandas se cruzan. Hay situaciones donde los puntos de Dirac se alejan de los puntos K y K' , suelen darse cuando la energía de interacción de los átomos con sus vecinos más cercanos varía en las direcciones $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$. Se considerará que esta energía o amplitud de salto no cambia.

Se puede observar la simetría de las bandas de energía, donde $\epsilon_{-\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}$, consecuencia de la simetría de inversión temporal. Debido a esta simetría, los puntos de Dirac se establecen en pares K, K' , satisfaciendo la relación de dispersión de la energía cuando es cero. Por tanto los estados de energía cero están doblemente degenerados.

5.1. Aproximación continua

Utilizando la aproximación de bajas energías, se hará una aproximación lineal del hamiltoniano efectivo, por medio de las funciones $\gamma_{\mathbf{k}}$ en torno a los dos puntos de Dirac K y K' para las bandas π .

Descomponiendo el vector de onda de la forma $\mathbf{k} = \mathbf{K}^\varepsilon + \mathbf{q}$, donde $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}^\varepsilon| \sim 1/a$, siendo \mathbf{q} el vector de la red recíproca definido en un entorno pequeño de los puntos de Dirac, tal que, $|\mathbf{q}|a \ll 1$, podemos desarrollar $\gamma_{\mathbf{k}}$ en torno a \mathbf{K}^ε

$$\gamma_{\mathbf{k}=\mathbf{K}^\varepsilon+\mathbf{q}} = \gamma_{\mathbf{q}} = \epsilon_m (e^{-i(\mathbf{K}^\varepsilon+\mathbf{q})\mathbf{R}_1} + e^{-i(\mathbf{K}^\varepsilon+\mathbf{q})\mathbf{R}_2} + e^{-i(\mathbf{K}^\varepsilon+\mathbf{q})\mathbf{R}_3})$$

donde los productos internos son

$$\mathbf{K}^\varepsilon \mathbf{R}_1 = 0, \quad \mathbf{K}^\varepsilon \mathbf{R}_2 = \frac{2\pi\varepsilon}{3}, \quad \mathbf{K}^\varepsilon \mathbf{R}_3 = -\frac{2\pi\varepsilon}{3},$$

$$\mathbf{q}\mathbf{R}_1 = q_x a, \quad \mathbf{q}\mathbf{R}_2 = -q_x \frac{a}{2} + q_y \frac{\sqrt{3}a}{2}, \quad \mathbf{q}\mathbf{R}_3 = -q_x \frac{a}{2} - q_y \frac{\sqrt{3}a}{2}, \quad y$$

$$e^{\pm i\frac{2\pi\varepsilon}{3}} = -\frac{1}{2} \pm i\varepsilon \frac{\sqrt{3}}{2}$$

de donde obtenemos

$$\gamma_{\mathbf{q}} = \epsilon_m \left(e^{-iq_x a} + \left(-\frac{1}{2} - i\varepsilon \frac{\sqrt{3}}{2} \right) e^{iq_x \frac{a}{2}} e^{-iq_y \frac{\sqrt{3}a}{2}} + \left(-\frac{1}{2} + i\varepsilon \frac{\sqrt{3}}{2} \right) e^{iq_x \frac{a}{2}} e^{iq_y \frac{\sqrt{3}a}{2}} \right)$$

Como $|\mathbf{q}|a \ll 1$, es una buena aproximación tomar el primer orden del desarrollo en serie de potencias de las exponenciales, $e^{iqa} \simeq 1 + iqa$, obteniendo

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{q}} \simeq \epsilon_m & \left(1 - iq_x a + \left(1 + iq_x \frac{a}{2} \right) \left(\left(-\frac{1}{2} - i\varepsilon \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \left(1 - iq_y \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(-\frac{1}{2} + i\varepsilon \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \left(1 + iq_y \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \right) \right) \end{aligned}$$

Resolviendo los paréntesis y simplificando llegamos a

$$\gamma_{\mathbf{q}} \simeq \epsilon_m \left(-iq_x \frac{3a}{2} - \varepsilon q_y \frac{3a}{2} - i\varepsilon q_x q_y \frac{3a^2}{4} \right)$$

Aquí surge un aspecto interesante de la teoría debido a que se puede considerar la velocidad de Fermi v_F . La velocidad de Fermi, también llamada velocidad efectiva v_{eff} , viene dada por $v_{\text{eff}} \equiv -3\epsilon_m a / 2\hbar \simeq 10^6 m/s \simeq c/300$, siendo c la velocidad de la luz en el vacío. Este valor, como veremos después, se ha tomado para que el hamiltoniano encontrado sea análogo al hamiltoniano de Dirac para partículas de masa nula. Esta velocidad es independiente

de la densidad de portadores, por lo que la densidad de estados es lineal.

Entre la velocidad de Fermi y la velocidad de la luz c , hay un factor de 300. Debido a esta velocidad de la luz reducida, muchas propiedades inusuales de la electrodinámica cuántica pueden ser discutidas en el grafeno a más pequeñas velocidades. Además, el grafeno, con una alta velocidad de Fermi, muestra una alta calidad como conductor de electricidad.

Sustituyendo $\gamma_{\mathbf{q}}$ en función de la velocidad efectiva y quedándonos solo con el primer orden en $|\mathbf{q}|a$, entonces en torno a K, $\gamma(\mathbf{q})$ es

$$\gamma_{\mathbf{q}} \simeq v_{\text{eff}} \hbar (iq_x + \varepsilon q_y)$$

Introduciendo el valor de $\gamma_{\mathbf{q}}$ en el hamiltoniano efectivo, obtenemos el hamiltoniano del modelo continuo para bajas energías del grafeno, el cual se puede escribir como

$$\mathcal{H}_{\mathbf{q}}^{\text{eff}} = v_{\text{eff}} \hbar \begin{pmatrix} 0 & iq_x + \varepsilon q_y \\ -iq_x + \varepsilon q_y & 0 \end{pmatrix} = v_{\text{eff}} \hbar (\varepsilon q_y \sigma^x - q_x \sigma^y)$$

siendo σ^x y σ^y las matrices de Pauli

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad y \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Para obtener una expresión más simétrica en los productos de (q_x, q_y) con las matrices (σ^x, σ^y) realizamos la siguiente equivalencia:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{q}}^{\text{eff}} = M \mathcal{H}_{\mathbf{q}}^{\text{eff}} M^{-1}, \quad \text{con} \quad M = \begin{pmatrix} e^{-i\pi/4} & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix}$$

Entonces obtenemos la siguiente expresión para el hamiltoniano efectivo:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{q}}^{\text{eff}} = v_{\text{eff}} \hbar (q_x \sigma^x + \varepsilon q_y \sigma^y) = v_{\text{eff}} (p_x \sigma^x + \varepsilon p_y \sigma^y)$$

Este hamiltoniano en la aproximación continua coincide con el hamiltoniano de Dirac para partículas de masa nula, donde el hamiltoniano de Dirac es $H = \sigma^0 mc^2 + p_j \sigma^j c$. El hamiltoniano efectivo de bajas energías encontrado lleva asociado el isospín $\varepsilon = \pm$, donde el valor positivo denota K y el negativo K'. Sin embargo, la energía de dispersión a primer orden en $|\mathbf{q}|a$ es

$$\varepsilon_{\mathbf{q}, \varepsilon = \pm}^{\pm} = \pm |\gamma_{\mathbf{q}}| = \pm \hbar v_{\text{eff}} |\mathbf{q}|, \quad \mathbf{q} = (q_x, q_y)$$

esta energía es independiente del isospín, i.e., considerando bajas energías de excitación electrónica en las vecindades de los puntos de Dirac sigue habiendo la doble degeneración que había para los estados de energía cero en los

puntos de Dirac.

En esta ecuación también se observa que

$$|\epsilon_{\mathbf{q}}| = 3\epsilon_m a |\mathbf{q}|/2 \ll |\epsilon_m|,$$

el límite continuo $|\mathbf{q}|a \ll 1$ coincide con el límite $|\epsilon_{\mathbf{q}}| \ll |\epsilon_m|$. Este límite es el límite de bajas energías.

La función de onda describe el estado de los electrones alrededor de los puntos K y K'. La doble degeneración en los puntos de Dirac, nos indica que el hamiltoniano se puede representar en cuatro dimensiones. El hamiltoniano efectivo de bajas energías podrá ser representado

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{q}}^{\text{eff}} = v_{\text{eff}} \hbar (q_x \sigma^x + \varepsilon q_y \sigma^y) = \begin{pmatrix} q_x \sigma^x + q_y \sigma^y & 0 \\ 0 & q_x \sigma^x - q_y \sigma^y \end{pmatrix}$$

Se realizara una representación espinorial

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{k}+}^A \\ \psi_{\mathbf{k}+}^B \\ \psi_{\mathbf{k}-}^B \\ \psi_{\mathbf{k}-}^A \end{pmatrix}$$

donde los dos primeros componentes $\Psi_{\mathbf{k},\varepsilon=+}$ representan los componentes de la red en el punto K, y las dos siguientes $\Psi_{\mathbf{k},\varepsilon=-}$ a las componentes en el punto K'.

Se puede demostrar, como se hizo anteriormente, que los estados propios del Hamiltoniano en la nueva representación son los espinores

$$\Psi_{\mathbf{k},\pm}^{\varepsilon=+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\varphi_{\mathbf{q}}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\mathbf{k},\pm}^{\varepsilon=-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \mp e^{i\varphi_{\mathbf{q}}} \end{pmatrix},$$

con $\varphi_{\mathbf{q}} = \arctan(q_y/q_x)$.

Conviene notar que se ha obtenido un hamiltoniano 4×4 debido al isospín ε , donde la primera matriz 2×2 describe el punto de Dirac K y la segunda K'. El isospín además de describir los puntos de Dirac también se puede interpretar describiendo a los átomos de la red, donde cuando es positivo corresponde a una subred, y cuando es negativo a la otra [8].

5.2. Densidad de estados

La densidad electrónica de estados $\rho(\epsilon)$ nos da el número de estados cuánticos en la vecindad de una energía fijada ϵ .

Puede ser obtenida a partir del número total de estados con energía ϵ ,

$$N^+ = g \sum_{\mathbf{k}, \epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon} n_{\mathbf{k}}(\epsilon_{\mathbf{k}}) = g \int_0^\epsilon d\epsilon' \rho(\epsilon'),$$

donde se ha elegido la banda electrónica de conducción π^* . $n_{\mathbf{k}}$ representa la ocupación de los niveles energéticos $\epsilon_{\mathbf{k}}$ y g es el factor de degeneración debido a los grados de libertad internos, donde en el caso del grafeno es igual a cuatro por la doble degeneración de isospín y el espín de los electrones.

Por derivación con respecto a la energía se obtiene la densidad de estados

$$\rho(\epsilon) = \frac{\partial N^+}{\partial \epsilon},$$

En la vecindad de los puntos de Dirac, la densidad de estados puede ser calculada fácilmente debido a la isotropía de la energía de dispersión

$$\epsilon_{\mathbf{q}, \epsilon = \pm}^\pm = \pm |\gamma_{\mathbf{q}}| = \pm \hbar v_{\text{eff}} |\mathbf{q}| = \mp \frac{3\epsilon_m}{2} |\mathbf{q}| a$$

con $|\epsilon_{\mathbf{q}}| \ll |\epsilon_m|$ debido a que $|\mathbf{q}| a \ll 1$.

Como los niveles de energía en las vecindades de los puntos de Dirac están muy juntos, se puede admitir el paso a un espectro continuo, donde se sustituyen las sumas discretas sobre los estados de energía individuales por integrales sobre el volumen del espacio fásico.

Haciendo el cambio de variable

$$q = \frac{\epsilon}{\hbar v_{\text{eff}}}, \quad dq = \frac{d\epsilon}{\hbar v_{\text{eff}}}$$

Tenemos que

$$N^+ = 4 \sum_{\mathbf{k}, \epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon} n_{\mathbf{k}}(\epsilon_{\mathbf{k}}) \rightarrow 4 \int d\mathbf{q} \equiv 4 \frac{A}{(2\pi)^2} \int \int d^2 q,$$

$$N^+ = 4 \frac{A}{(2\pi)^2} \int_0^{q(\epsilon)} 2\pi q dq = 4 \frac{A}{2\pi} \frac{q(\epsilon)^2}{2}.$$

Como sabemos que $\rho(\epsilon) = \frac{\partial N^+}{\partial \epsilon}$, entonces obtenemos que la densidad de estados en la vecindad de los puntos de Dirac es

$$\rho(q(\epsilon)) = \frac{4A}{2\pi} \frac{q(\epsilon)}{\partial \epsilon / \partial q}$$

Expresada en función de la energía

$$\rho(\epsilon \geq 0) = \frac{4A\epsilon}{2\pi \hbar^2 v_{\text{eff}}^2}$$

La densidad de estados para la rama negativa se calcula de manera análoga. Para todo el intervalo de energías (positivas y negativas), siempre que $|\epsilon| \ll |\epsilon_m|$, la densidad de estados, que viene representada en la figura 9, será

$$\rho(\epsilon \geq 0) = \frac{4A|\epsilon|}{2\pi \hbar^2 v_{\text{eff}}^2}.$$

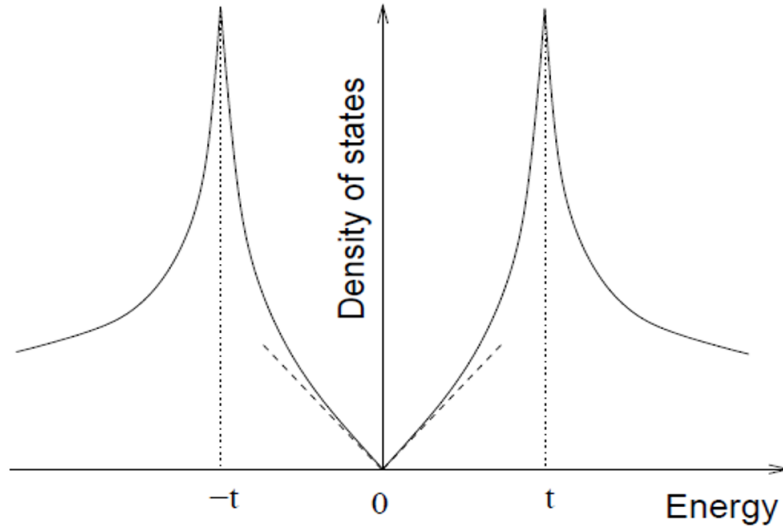


Figura 9. Densidad de estados para los electrones en el grafeno considerando solo la interacción a primeros vecinos. La línea discontinua indica la densidad de estados obtenida a primer orden en el límite continuo.

La densidad de estados en el límite continuo en el orden lineal, primer orden en $|\mathbf{q}|a$ desaparece linealmente a energía cero como muestra la figura 9. Las divergencias en $\pm\epsilon_m(t)$, llamadas singularidades de van-Hove, son

debidas a los puntos silla de las bandas de energía en los puntos M de alta simetría en los bordes de la primera zona de Brillouin (ver figura 6). La derivada de la dispersión de energía está en el denominador de la densidad de estados, cuando sea cero, está divergiendo, como ocurre en los puntos silla de las bandas de energía.

La densidad de estados desaparece linealmente en los puntos de Dirac, donde la energía es cero. Esta es una consecuencia directa de la linealidad de las bandas de energía en torno a los puntos de Dirac. En contraste, en los metales bidimensionales la energía de dispersión es $\epsilon = \hbar^2 q^2 / 2m^*$, expresada en términos de la masa efectiva m^* , donde se obtiene una densidad de estados constante, $\rho(\epsilon) = gm^* / 2\pi\hbar^2$.

6. Campo magnético constante

Se ha encontrado que en la teoría efectiva, los electrones o fermiones de Dirac en el grafeno son partículas sin masa, relativistas que se mueven a través de la red con una velocidad efectiva conocida como velocidad de Fermi $v_F \approx 10^6 \frac{m}{s}$.

En esta sección se considerará al grafeno en presencia de un campo magnético externo y se analizará mediante la teoría efectiva. Se describirá el comportamiento del grafeno en esta teoría y se verá como aparecen los niveles de Landau.

En el caso de aplicar un campo magnético al grafeno en la teoría efectiva, comenzamos con el hamiltoniano de Dirac obtenido en la sección anterior, al cual le añadiremos la expresión asociada al campo magnético mediante el acoplamiento mínimo y solucionaremos la ecuación de autovalores.

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{q}}^{\text{eff}} = v_{\text{eff}} \hbar \begin{pmatrix} 0 & q_x - \varepsilon i q_y \\ q_x + \varepsilon i q_y & 0 \end{pmatrix} = v_{\text{eff}} \hbar (q_x \sigma^x + \varepsilon q_y \sigma^y)$$

el cual denota dos hamiltonianos de Dirac, $\varepsilon = +$ para el punto de Dirac K y, $\varepsilon = -$ para K'.

Consideraremos el campo magnético constante $\mathbf{B} = B \mathbf{e}_z$, con su correspondiente potencial vector \mathbf{A} , y lo aplicamos a la red bidimensional en el plano x-y. Podemos hacer distintas elecciones del potencial vector. Utilizaremos el gauge de Landau $\mathbf{A} = (-yB, 0, 0)$, pudiéndose tomar equivalentemente $\mathbf{A} = (0, xB, 0)$, o la elección simétrica $\mathbf{A} = (-yB/2, xB/2, 0)$. En el grafeno, para bajas energías el estado propio de energía de un electrón ψ es una superposición de dos estados de dos componentes ψ_K y $\psi_{K'}$. Por tanto, tenemos las funciones de onda de cuatro componentes

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_K \\ \psi_{K'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_K^A \\ \phi_K^B \\ \phi_{K'}^A \\ \phi_{K'}^B \end{pmatrix}$$

sobre las que actúa el hamiltoniano 4×4

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathcal{H}}_K^{\text{eff}} & 0 \\ 0 & \tilde{\mathcal{H}}_{K'}^{\text{eff}} \end{pmatrix} = v_{\text{eff}} \hbar \begin{pmatrix} 0 & q_x - i q_y & 0 & 0 \\ q_x + i q_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & q_x + i q_y \\ 0 & 0 & q_x - i q_y & 0 \end{pmatrix}$$

Para caracterizar un campo magnético aplicado \mathbf{B} al grafeno introducimos \mathbf{B} a través del acoplamiento mínimo dado por

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}' - \frac{q\mathbf{A}}{c} = -i\hbar\nabla - \frac{e}{c}B y \mathbf{e}_x,$$

donde q es la carga del electrón, $q = -e$. Puesto que a bajas energías $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$, si expresamos el hamiltoniano de Dirac en términos del momento extendido al campo magnético obtenemos

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{eff}} = v_{\text{eff}} \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y & 0 & 0 \\ p_x + ip_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_x + ip_y \\ 0 & 0 & p_x - ip_y & 0 \end{pmatrix} \rightarrow$$

$$v_{\text{eff}} \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar\partial_x - \frac{eB}{c}y - \hbar\partial_y & 0 & 0 \\ -i\hbar\partial_x - \frac{eB}{c}y + \hbar\partial_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\hbar\partial_x - \frac{eB}{c}y + \hbar\partial_y \\ 0 & 0 & -i\hbar\partial_x - \frac{eB}{c}y - \hbar\partial_y & 0 \end{pmatrix}$$

Debido al desacoplamiento del hamiltoniano de Dirac \mathcal{H}_K y $\mathcal{H}_{K'}$, buscaremos soluciones de la ecuación de autovalores $\mathcal{H}_K\psi = E\psi$.

El potencial escogido no depende de las x , solo de la variable y , $\mathbf{A} = (-yB, 0, 0)$, por lo que tenemos una simetría traslacional. Por simetría, debido a la invariancia traslacional en x , es razonable suponer que la función de onda ψ tiene la forma

$$\psi_k^K(x, y) = e^{ikx} \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A(y) \\ c_2\phi_2^B(y) \end{pmatrix},$$

dependiente de dos índices, el punto de Dirac K y el vector de onda k es la componente a lo largo del eje x , que en simetrías traslacionales se mantiene constante para cada valor de y . Los parámetros c_1 y c_2 representan la amplitud de probabilidad de ϕ_1^A y ϕ_2^B [9]. Introduciendo la función de onda que hemos supuesto en la ecuación de autovalores de \mathcal{H}_K se obtiene

$$v_{\text{eff}} \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar\partial_x - \frac{eB}{c}y - \hbar\partial_y \\ -i\hbar\partial_x - \frac{eB}{c}y + \hbar\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix}$$

Nos conviene eliminar la variable x del hamiltoniano, ya que en esta elección del potencial no hay dependencia de x , entonces por la proyección del momento en x sobre la función de onda, se puede escribir $\partial_x = ik$, obteniendo

$$v_{\text{eff}} \begin{pmatrix} 0 & \hbar k - \frac{eB}{c}y - \hbar\partial_y \\ \hbar k - \frac{eB}{c}y + \hbar\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix}$$

Como se hace en la cuantización de Landau de un gas de electrones bidimensional, se puede introducir la longitud magnética $l_B = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ simplificando la expresión

$$\frac{v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} \begin{pmatrix} 0 & l_B k - \frac{y}{l_B} - l_B\partial_y \\ l_B k - \frac{y}{l_B} + l_B\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix}$$

Sustituiremos los siguientes términos del hamiltoniano con el fin de darle una mejor interpretación

$$g(y) = l_B k - \frac{y}{l_B}, \quad \partial_{g(y)} = l_B \partial_y$$

Entonces llegamos al siguiente resultado

$$\frac{v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} \begin{pmatrix} 0 & g(y) - \partial_{g(y)} \\ g(y) + \partial_{g(y)} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1\phi_1^A \\ c_2\phi_2^B \end{pmatrix}$$

Que operando nos queda

$$\frac{v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} (g(y) - \partial_{g(y)})c_2\phi_2^B = E c_1\phi_1^A$$

$$\frac{v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} (g(y) + \partial_{g(y)})c_1\phi_1^A = E c_2\phi_2^B$$

Insertando la segunda expresión obtenida en la primera obtenemos

$$\left(\frac{v_{\text{eff}}\hbar}{l_B}\right)^2 (g(y) - \partial_{g(y)})(g(y) + \partial_{g(y)})c_1\phi_1^A = E^2 c_1\phi_1^A$$

Un aspecto interesante de este resultado es que tiene una forma análoga a una ecuación de autovalores de un oscilador armónico cuántico unidimensional, donde el hamiltoniano viene dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_z^2 + \frac{1}{2}mw^2z^2,$$

y los operadores creación a^\dagger y aniquilación a se definen como

$$a = \sqrt{\frac{mw}{2\hbar}} \left(z + \frac{\hbar}{mw} \partial_z \right), \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{mw}{2\hbar}} \left(z - \frac{\hbar}{mw} \partial_z \right).$$

En analogía al oscilador armónico unidimensional definimos el operador creación a^\dagger y aniquilación a como

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(g(y) + \partial_{g(y)}), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(g(y) - \partial_{g(y)})$$

Estos operadores se comportan igual que en el oscilador armónico al actuar sobre un estado propio del hamiltoniano. Se puede comprobar la constante de normalización al requerir que $[a, a^\dagger] = 1$.

Expresaremos el resultado anterior en función de estos operadores, y solucionaremos la ecuación de autovalores para el punto de Dirac K buscando soluciones de un oscilador armónico cuántico, i.e., funciones de onda $\phi_n(r)$ con n niveles de energía. Para ello, y viendo como van a actuar los operadores, se hace la siguiente sustitución $\phi_1^A \rightarrow \phi_n^A$, obteniendo la ecuación de autovalores de un oscilador armónico

$$\left(\frac{\sqrt{2}v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} \right)^2 a^\dagger a c_n \phi_n^A = E^2 c_n \phi_n^A$$

Usamos las relaciones de los operadores creación y aniquilación sobre las funciones de onda, soluciones del oscilador armónico con n niveles de energía

$$a\phi_n = \sqrt{n}\phi_{n-1} \quad a^\dagger\phi_{n-1} = \sqrt{n}\phi_n$$

Operamos sobre los estados propios ϕ_n^A obteniendo el autovalor E_K

$$\left(\frac{\sqrt{2}v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} \right)^2 \sqrt{n}\sqrt{n}c_n\phi_n^A = E^2 c_n\phi_n^A$$

donde

$$E^2 = \left(\frac{\sqrt{2}v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} \right)^2 \sqrt{n}\sqrt{n}$$

Por tanto, la energía buscada es

$$E = \pm \frac{\sqrt{2}v_{\text{eff}}\hbar}{l_B} \sqrt{n}$$

Se resuelve la ecuación de autovalores de $\tilde{\mathcal{H}}_K$ con energía E_K correspondiendo los vectores propios de esta manera

$$\begin{pmatrix} c_1 \phi_1^A(y) \\ c_2 \phi_2^B(y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_n^A(y) \\ \pm \phi_{n-1}^B(y) \end{pmatrix}$$

En el caso del punto de Dirac K' , se repiten los pasos anteriores con $\phi_1^A \rightarrow \phi_{n-1}^A$, y se encuentra la solución de manera similar. Teniendo en cuenta el hamiltoniano de Dirac entero extendido para un campo magnético externo \mathbf{B} , se obtiene una energía doblemente degenerada igual para los dos puntos de Dirac K y K'

$$E = \pm \frac{\sqrt{2} v_{\text{eff}} \hbar}{l_B} \sqrt{n}$$

Sustituyendo el valor de la longitud magnética $l_B = \sqrt{\frac{c\hbar}{eB}}$ obtenemos

$$E_n = E_n^K = E_n^{K'} = \pm v_{\text{eff}} \hbar \sqrt{\frac{2eB}{c\hbar}} n$$

En estos casos, se introduce w_D , que interpretaremos como frecuencia de ciclotrón para fermiones de Dirac, siendo la frecuencia de ciclotrón usual $w_c = \frac{eB}{m}$.

$$E_n = E_n^K = E_n^{K'} = \pm \hbar w_D \sqrt{n}, \quad w_D = v_{\text{eff}} \sqrt{\frac{2eB}{c\hbar}}, \quad n \in \mathcal{N}_0$$

Los números cuánticos q_x, q_y han pasado a ser n , donde n representa los niveles de Landau. Ahora la energía solo toma valores discretos de n . La dependencia de la energía con n no es lineal como en el caso no relativista, sino que depende de $n^{1/2}$. Esto será importante a la hora de tratar el efecto Hall cuántico.

Los correspondientes vectores propios para el punto de Dirac K y K' , vienen dados por

$$\psi_{n,k}^K = C_n e^{ikx} \begin{pmatrix} \phi_n^A(y) \\ \pm \phi_{n-1}^B(y) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_{n,k}^{K'} = C_n e^{ikx} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \phi_{n-1}^A(y) \\ \pm \phi_n^B(y) \end{pmatrix}$$

Estos vectores propios están designados con el índice n indicando el nivel de Landau del estado de los electrones. Al tener un autovalor doblemente

degenerado, normalizamos los vectores propios $\psi_{n,k}^K, \psi_{n,k}^{K'}$, con el parámetro constante C_n que viene dado por

$$C_n = \begin{cases} 1 & n = 0 \\ \frac{1}{2} & n \neq 0 \end{cases}$$

Las funciones de onda de arriba, ϕ_n^L con $L \in \{A, B\}$, son vectores propios de un oscilador armónico unidimensional, oscilando alrededor de $l_B k$, i.e., análogos a

$$\phi_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right)$$

En nuestro caso

$$\phi_n^L(x) \propto e^{-\frac{g(y)^2}{2}} H_n(g(y)) = e^{-\frac{(l_B^2 k - y)^2}{2l_B^2}} H_n \left(\frac{l_B^2 k - y}{l_B} \right),$$

donde los polinomios de Hermite vienen dado por

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

Se considera que los fermiones de Dirac tienen la helicidad bien definida (positiva para los electrones y negativa para los huecos) alrededor de los puntos de Dirac a bajas energías. Para concluir analizaremos el nivel cero de energía, E_0 . En $E_n = \pm \hbar \omega_D \sqrt{n}$, se observa que para todo $n > 0$ hay dos valores de energía iguales con signo opuesto, i.e., se ha encontrado la energía de los electrones (positiva) y la de los huecos (negativa) en los dos puntos de Dirac K y K'. En el caso de $n = 0$, la energía es igual a cero tanto para los electrones como para los huecos, y se puede obtener los puntos de energía cero de la relación de dispersión. Considerando los vectores propios para $n = 0$, se obtiene

$$\psi_{0,k}^K = e^{ikx} \begin{pmatrix} \phi_0^A(y) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_{0,l}^{K'} = e^{ikx} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \phi_0^B(y) \end{pmatrix}$$

El estado fundamental es llenado por electrones y huecos en partes iguales, i.e., en $E_0 = 0$ obtenemos dos estados electrónicos linealmente independientes, como se ve en los vectores propios. Esta característica del grafeno es importante a la hora de considerar su efecto Hall cuántico (QHE).

6.1. Niveles de Landau y QHE anómalo

Se ha visto como la energía pasa a ser discreta al acoplar un campo magnético externo perpendicular a una lámina de grafeno. En comparación con la cuantización de Landau en un gas de electrones bidimensional o un semiconductor bidimensional, el grafeno representa un caso especial. Por tanto, se discutirá brevemente la cuantización de Landau, y la compararemos con la cuantización del grafeno.

En el caso de la cuantización de Landau convencional, los electrones que interactúan son masivos y no relativistas; los podemos llamar fermiones de Schrödinger. Considerando un semiconductor que tiene una relación de dispersión similar a la del grafeno, i.e., con dos bandas de energía que se cruzan en energía cero, la cuantización de Landau guía a niveles de energía discretos y igualmente espaciados donde el primer nivel de Landau es observable a una energía distinta de cero, i.e., el autovalor de la energía toma la forma

$$E_n = \pm \hbar w_c \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n \in \mathcal{N}_0,$$

donde el signo se refiere a las dos bandas de energía y $w_c = \frac{eB}{mc}$ es la frecuencia de ciclotrón, llamada así porque los electrones describen un camino en espiral mientras se mueven a través del campo magnético externo \mathbf{B} . Si consideramos los fermiones de Dirac, los niveles de energía son

$$E_n = E_n^K = E_n^{K'} = \pm v_{\text{eff}} \hbar \sqrt{\frac{2eBn}{c\hbar}} = \pm \hbar w_D \sqrt{n}, \quad n \in \mathcal{N}_0$$

Los niveles de Landau para electrones de Dirac son diferentes de los niveles de Landau para los electrones de Schrödinger (ver figura 10). Esta diferencia en la relación de dispersión tiene consecuencias importantes con respecto al QHE.

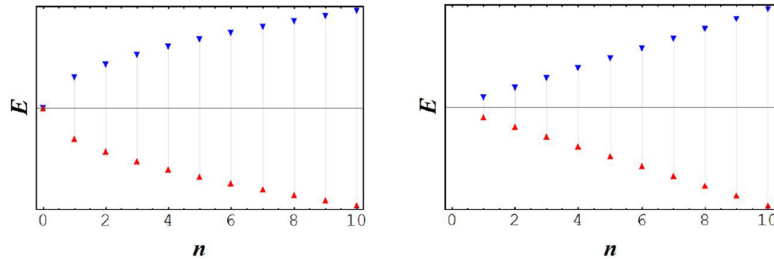


Figura 10. Niveles de Landau con $n \in [0, 10]$ del grafeno a la izquierda y de un semiconductor con dos bandas a la derecha. Izquierda: $E_0 = 0$ y $E_n \propto \sqrt{n} \Rightarrow \Delta E \neq \text{constante}$.

Derecha: $E_0 \neq 0$ y $E_n \propto n \Rightarrow \Delta E = \text{constante}$.

En 1880, Edwin Herbert Hall estudió el comportamiento de una corriente en una lámina de material conductor y bajo la influencia de un campo magnético perpendicular a la misma. Se conoce como efecto Hall a la aparición de un campo eléctrico resultante debido a la separación de las cargas en el interior de un conductor por el que circula una corriente en presencia de un campo magnético perpendicular al movimiento de las cargas. En 1980, cien años más tarde, K. von Klitzing, G.Dorda y M.Pepper, descubrieron que el efecto Hall, en condiciones de temperatura muy baja y campos magnéticos intensos, manifestaba características diferentes a las observadas por Hall, y lo identificaron como un fenómeno cuántico [10].

El efecto Hall cuántico es observable en metales de dos dimensiones, como superficies de unión sobre las que somos capaces de describir a los electrones como un gas de electrones bidimensional. El campo magnético sobre los electrones les hace moverse en órbitas ciclotrónicas perpendiculares al campo. Cuando tenemos niveles de energía discretos, a muy baja temperatura, los niveles más altos de energía no son accesibles, y por ello, algunos tipos de movimiento no se pueden dar, tenemos menos grados de libertad. Se observa que cuando disminuimos la temperatura de un conductor bidimensional, la resistividad Hall no varía linealmente con el campo magnético sino que aparecen una serie de mesetas en las cuales la resistividad es constante e independiente de las características del experimento. Además, se observó que la conductividad longitudinal, en la dirección del flujo de corriente, se anula en los intervalos correspondientes a estas mesetas. La conductividad Hall aparecía cuantizada como un múltiplo entero de e^2/h

$$\sigma_{yx} = \frac{e^2\nu}{h}$$

Análogamente la resistividad Hall en el QHE viene dada por

$$\rho_{xy} = \frac{h}{\nu e^2}$$

donde ν es un entero y h es la constante de Planck.

Una de las aplicaciones inmediatas de este efecto es la determinación de la constante de estructura fina con mayor precisión debido a que puede expresarse en términos de h/e^2 y, por tanto, esta directamente relacionada con la resistencia Hall.

En 1982, dos años más tarde, D. C. Tsui, H. L. Störmer y A. C. Gossard descubrieron el efecto Hall cuántico fraccionario. Encontraron una meseta para ν fraccionario e igual a $1/3$. Posteriores experimentos mostraron la presencia de mesetas para diferentes múltiplos fraccionarios de e^2/h . En los dos, la conductividad es la que acabamos de escribir, pero la superficie Hall aparece a distintos valores de ν , entero o fraccionario.

En el grafeno se presenta un efecto Hall cuántico distinto al resto. En un campo magnético constante el primer nivel de Landau es observable a energía cero. La primera meseta Hall aparece ya cuando el nivel de Landau más bajo está semilleno, es decir, cuando el estado fundamental es llenado por electrones y huecos en partes iguales. La conductividad Hall toma la forma

$$\sigma_{yx} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left(i + \frac{1}{2} \right), \quad i \in \mathcal{N},$$

El factor 4 se introduce por la doble degeneración de isospín y el espín de los electrones, y el signo \pm se refiere a los electrones de la banda de conducción (+) y a los huecos de la banda de valencia (-).

Un aspecto interesante de este QHE, además de la meseta Hall que presenta, es la temperatura a la que se observa el QHE en el grafeno. Debido al intervalo de energía $\hbar w_D$ entre el cero y el primer nivel de Landau (ver figura 10), el QHE en el grafeno es observable incluso a temperatura ambiente y hace que el grafeno sea una herramienta esencial para verificar predicciones de la mecánica cuántica. Además, este QHE es la evidencia más directa de los fermiones de Dirac.

Hay un gran número de temas interesantes relacionados con el QHE particular que presenta el grafeno. Esta última sección ha sido presentada como una introducción a la cuantización de Landau, pudiéndose avanzar mucho más.

7. Conclusiones

En primer lugar cabe decir que se han logrado cumplir los objetivos propuestos antes de realizar el trabajo. Estos objetivos eran familiarizarnos con el grafeno y construir, haciendo uso de conocimientos al nivel de grado, una teoría efectiva que lo describa a bajas energías.

En busca de lograr estos objetivos se comenzó introduciéndonos en los materiales bidimensionales, conociendo las diversas técnicas experimentales para obtenerles, y cómo se llegó al descubrimiento del grafeno. También se quiso dar a conocer algunas de las diversas aplicaciones que permite debido a sus excelentes propiedades. Pero para entender bien a este material es necesario conocer como se enlazan los electrones de los átomos de carbono que lo constituyen, entendiendo así su estabilidad y observando que es el constituyente básico de otros materiales de distinta dimensionalidad, como el fullereno, los nanotubos de carbono y el grafito.

Se ha visto que la simetría juega un papel importante, gracias a ella podemos describir la estructura cristalina del grafeno, mediante una red hexagonal formada por dos subredes de Bravais y por una base estructural formada por dos átomos de carbono vecinos, uno en cada subred de Bravais. A partir de esto, se ha definido dos vectores de la red que nos han permitido describir toda la estructura bidimensional del grafeno.

Posteriormente basándonos en la estructura periódica del grafeno se ha elegido una función de onda de Bloch que permita caracterizar el estado de los electrones π , responsables de las propiedades electrónicas a bajas energías, y se ha aplicado la condición de contorno cíclica de Born-von Kármán encontrando un resultado muy importante que nos dice que hay tantos vectores de onda posibles en una zona de Brillouin como celdillas primitivas en todo el cristal, pudiendo así expresar la energía en función de los vectores de onda en una zona de Brillouin para definir la energía en todo el cristal.

Para poder encontrar la relación de dispersión característica del grafeno a bajas energías se ha utilizado el método de ligaduras fuertes o aproximación *tight binding* usando una combinación lineal de orbitales atómicos, donde solo se han considerado los orbitales p_z de los átomos A y B, pudiéndose a partir de ellos describir todos los átomos del cristal. También se ha realizado la aproximación de que la función de onda de un átomo solo interacciona con la función de onda de sus vecinos más cercanos. Estas aproximaciones nos han permitido obtener de manera más sencilla las bandas de energía es-

peradas a bajas energías donde se puede observar la peculiaridad de estas bandas en comparación con la de los metales, semiconductores y aislantes. Estas bandas se tocan en el nivel de Fermi en seis puntos de la zona de Brillouin, conocidos como puntos de Dirac. Las excitaciones electrónicas de baja energía se encuentran en el entorno de estos puntos donde los electrones se mueven libres, como si no tuvieran masa, dentro del cristal.

Para construir una teoría efectiva de bajas energía se ha realizado una aproximación lineal del hamiltoniano efectivo, que describe estas bandas de energía, en el entorno de los dos puntos de Dirac independientes K y K' . Se ha encontrado que este hamiltoniano de bajas energías se puede escribir en función de la velocidad efectiva de los electrones dentro del grafeno, conocida como velocidad de Fermi. El hamiltoniano encontrado no ha sido el esperado, por lo que se ha realizado una rotación encontrando un hamiltoniano equivalente más simétrico análogo al hamiltoniano de Dirac para partículas relativistas de masa cero descrito por las matrices de Pauli. Por lo que a estos electrones les podremos llamar fermiones de Dirac debido a que están descritos por el hamiltoniano de Dirac. Como este hamiltoniano describe los dos puntos de Dirac, K y K' , se puede escribir como un hamiltoniano 4×4 que nos permite describir el grafeno a bajas energías. También se ha encontrado el límite de bajas energías y la densidad de estados a bajas energías, es decir, en la vecindad de los puntos de Dirac, observando que es independiente de la masa y lineal en la energía.

Para acabar se ha utilizado esta teoría efectiva para describir cómo se comporta el grafeno cuando se le somete a un campo magnético. Para ello se ha expresado el hamiltoniano de Dirac en términos del momento extendido al campo magnético y se ha elegido un potencial vector. Se encuentra que el hamiltoniano es similar al de un oscilador armónico cuántico, por lo que se ha buscado la solución de la ecuación de autovalores de la misma manera que se hace para el oscilador armónico cuántico, apareciendo los niveles de Landau en la función de onda y en la energía, la cual pasa a ser discreta. Lo sorprendente de esta energía es que no es lineal con n , como en el caso no relativista, y que se hace cero para $n = 0$. En este nivel la energía es igual a cero tanto para los electrones como para los huecos. El estado fundamental es llenado por electrones y huecos en partes iguales, debido a esto el grafeno presenta el efecto Hall cuántico cuando el nivel de Landau más bajo está semilleno. También debido al gran intervalo de energía entre el cero y el primer nivel de Landau, este QHE se presenta en un amplio intervalo de temperaturas, incluso a temperatura ambiente.

El grafeno, como se ha visto, presenta un amplio abanico de posibilidades, tanto para aplicaciones tecnológicas como para comprobar aspectos de diversas teorías físicas.

Referencias

- [1] A. K. Geim K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nature Materials 6, 183-191. 2007.
- [2] A. K. Geim and P. Kim. *Carbon Wonderland*. Scientific American 90-97. April 2008.
- [3] C. Sánchez del Río (coordinador). *Física cuántica. Tomo II*. Eudema Universidad. Interpretación física de enlace químico, 159-173. 1991.
- [4] H. S. P. Wong D. Akinwande. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. Cambridge University Press. 2011.
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and A. Jorio, *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer. 2008.
- [6] J. M. Ziman. *Principios de la teoría de sólidos*. Seleccionces científicas. 1969.
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State of Physics*, Holt, Rinehart and Winston. 1975.
- [8] J. N. Fuchs M. O. Goerbig. *Introduction to the Physical Properties of Graphene*. Lecture Notes. 2008.
- [9] S. Schwarz. *Properties of Graphene in an External Magnetic Field*. Bachelor Thesis. 2011.
- [10] M. de la Torre Mallado. *Electrodinámica Cuántica Bidimensional: Sobre la Teoría del Efecto Hall Cuántico*. Universidad de Salamanca.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva¹, S. V. Dubonos A. A. Firsov. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature 438, 197-200. 10 November 2005.