



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

# Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

## Aproximación continua al grafeno: El efecto túnel

Autor:

Guillermo Abril Bayón

Tutor:

Javier Negro Vadillo

Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica



# Resumen

En este trabajo realizaremos un estudio de las propiedades del grafeno, en particular de las propiedades electrónicas. En el capítulo 1 haremos una introducción a este material, comentando algunos eventos de la historia de su desarrollo, algunos de los métodos mediante los cuales se obtiene y mencionaremos de manera cualitativa algunas de sus propiedades y aplicaciones. En el segundo capítulo describiremos las propiedades del átomo de carbono, así como su comportamiento cuando forma el grafeno. También veremos la descripción del grafeno en función de una red periódica y base estructural, y la correspondiente red recíproca. En el capítulo 3 estudiaremos el comportamiento electrónico de este material utilizando el método de ligaduras fuertes. En concreto, calcularemos la forma que tiene el Hamiltoniano para bajas energías. Finalmente en el capítulo 4 veremos qué es lo que sucede cuando, para el rango de energías citado, hacemos interaccionar los electrones del grafeno con un determinado potencial externo. Estudiaremos con detalle el efecto túnel de los electrones en una barrera cuadrada.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. Historia . . . . .	7
1.2. Métodos de obtención . . . . .	9
1.3. Propiedades y aplicaciones . . . . .	11
<b>2. El átomo de carbono y el grafeno.</b>	<b>13</b>
2.1. Propiedades del átomo de carbono . . . . .	13
2.2. Estructura periódica del grafeno . . . . .	15
<b>3. Estructura electrónica del grafeno</b>	<b>19</b>
3.1. Aproximación monoeléctronica y teorema de Bloch . . . . .	19
3.2. Condiciones de contorno y densidad de estados . . . . .	21
3.3. Método de ligaduras fuertes o “tight binding”. . . . .	22
3.4. Límite continuo . . . . .	27
<b>4. Barrera de potencial: efecto túnel en el grafeno</b>	<b>31</b>
4.1. Estados libres . . . . .	31
4.2. “Scattering” por una barrera de potencial . . . . .	32
4.2.1. “Scattering” perpendicular . . . . .	33
4.2.2. “Scattering” oblicuo. . . . .	39
<b>5. Conclusiones</b>	<b>45</b>



# Capítulo 1

## Introducción

El grafeno es un material compuesto por una sola capa de átomos de carbono, colocados en una red hexagonal. Su síntesis en el año 2004 por el grupo dirigido por A. Geim y K. Novoselov en la universidad de Manchester ha iniciado una actividad investigadora muy intensa. Este descubrimiento les valió la concesión del premio Nobel de Física en 2010, “por sus novedosos experimentos con el grafeno en 2 dimensiones”. Sin embargo, hasta ese año se pensaba que materiales estrictamente bidimensionales no podían existir ya que se suponían termodinámicamente inestables. Las teorías apuntaban a que la contribución de las fluctuaciones térmicas en cristales de baja dimensión provocarían desplazamientos de los átomos comparables a las distancias interatómicas para cualquier temperatura finita. Además varias observaciones experimentales apoyaban esta idea, de hecho la temperatura de fusión de películas delgadas decrece rápidamente con la disminución del grosor, y se vuelven inestables para espesores de unas docenas de átomos. A pesar de ello hubo importantes avances en el estudio de este material bidimensional.

### 1.1. Historia

Uno de los primeros hitos importantes en la historia del grafeno se produjo en 1859 cuando el químico británico Benjamin Brodie, obtuvo lo que llamó “ácido carbónico” exponiendo grafito a ácidos fuertes. Brodie creyó que había descubierto una nueva forma del carbono con un peso molecular de 33, “graphon”. Hoy sabemos que lo que en realidad observó fueron minúsculos cristales de óxido de grafeno, (figura 1.1.(a)). El siguiente gran paso en la historia del grafeno fue la prueba de que este ácido carbónico consistía en planos atómicos flotando. En 1948, G. Ruess y F. Vogt usaron microscopía electrónica de transmisión (TEM) y, después de secar una gotita de una suspensión oxido de grafeno sobre una “TEM grid” (cuadrículas de microscopía electrónica de transmisión), observaron copos arrugados de menos de unos nm de espesor. Estos estudios fueron continuados y en 1962 Ulrich Hofmann y Hanns-Peter Boehm, quien además introdujo el término grafeno en 1986, buscaron los fragmentos más finos posible de oxido

de grafito reducido pudiendo identificar algunos de ellos como monocapas. Esta notable observación recibió poca atención hasta 2009-2010 ya que la técnica empleada para observar las capas no permitía distinguir con exactitud suficiente entre monocapas o copos algo más gruesos.

Además de las observaciones mediante TEM, otra línea de investigación importante antes de 2004 fue la síntesis de grafeno mediante crecimiento epitaxial. Se hacían crecer películas ultrafinas de grafito, y a veces incluso monocapas, sobre sustratos metálicos, carburos aislantes y grafito. En 1970 John Grant informó sobre el crecimiento de películas de grafito sobre *Ru* y *Rh*, y Blakely sobre Ni. El crecimiento epitaxial sobre sustratos aislantes (SiC) fue primeramente demostrado por van Bommel y otros (et al) en 1975, mientras que Chuhei Oshima encontró otros carburos que permitían el crecimiento del grafeno (por ejemplo, TiC). El crecimiento de estas láminas normalmente era analizado mediante técnicas de ciencia de superficies que promediaban sobre largas distancias y daban poca información sobre la continuidad y calidad de las láminas. Ocasionalmente se usaba también microscopía de efecto túnel para la visualización y análisis local.

También fueron relevantes los intentos de obtener láminas ultrafinas de grafito por medio de la escisión mecánica. En 1990, Heinrich Kurz y su grupo obtuvieron “finas láminas con cinta transparente” (peeling optically thin layers with transparent tape), las cuales eran usadas para estudiar la dinámica de portadores en el grafito. En 1995, Thomas Ebbesen y Hidefumi Hiura describieron “doblecitos” (origami) de unos pocos nanómetros de espesor visualizados mediante microscopía de fuerza atómica sobre grafito altamente orientado (HOPG). Rod Ruoff y sus colaboradores obtuvieron imágenes de finas plaquetas (figura 1.1.(c)) en un microscopio electrónico de barrido (STM). En 2003, varias monocapas de grafeno fueron identificadas por Yang Gang, quien usó STM para su escisión sobre HOPG.

Por último mencionar también algunos hitos importantes desde el punto de vista teórico. En 1947, Phil Wallace calculó por primera vez la estructura de bandas del grafeno como punto de partida para entender las propiedades eléctricas del grafito [2]. Por otra parte, Gordon Semenoff y Duncan Haldane se dieron cuenta que el comportamiento del electrónico del grafeno resultaba, dentro de la física de la materia condensada, un buen análogo de la electrodinámica cuántica en 2+1 dimensiones, y desde entonces este material ha servido como modelo para testar diversas cuestiones de la electrodinámica cuántica (QED).

Todos estos estudios seguían una buena dirección, sin embargo no hubo grandes sorpresas como para desencadenar una fiebre del oro del grafeno. Esto puede ser debido a que todos ellos tenían en común que eran únicamente observacionales, sin citar ninguna de las distinguidas propiedades del grafeno. Las pocas medidas eléctricas y ópticas citadas fueron realizadas usando láminas finas de grafito.



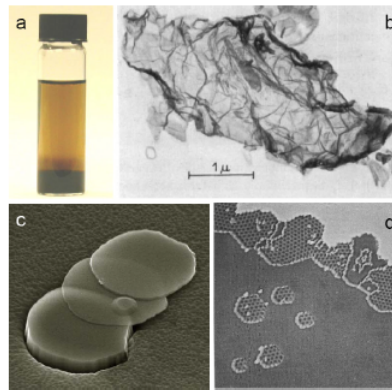


Figura 1.1: (a) El “ácido carbónico” que probablemente observó Brodie. (b) Imagen de copos ultrafinos de grafito obtenida mediante TEM a principio de los 60. (c) Imagen obtenida mediante SEM de finas plaquetas de grafito obtenidas por escisión mecánica. (d) Imagen crecimiento de grafeno sobre Pt. [3]

## 1.2. Métodos de obtención

Los métodos de fabricación del grafeno se pueden clasificar en 2 grupos según el enfoque de la metodología de preparación.

**Métodos top-down (o descendentes).** En estos métodos el grafeno se forma a partir de trozos “macroscópicos” de materiales que tienen al grafeno como unidad estructural básica. Ejemplos de este tipo de método son la exfoliación, o escisión, mecánica o en fase líquida.

**Métodos bottom-up (o ascendentes),** mediante los cuales el grafeno se obtiene a partir de átomos de carbono generados mediante la descomposición de precursores. Por ejemplo, la deposición química en fase vapor o el crecimiento epitaxial sobre superficies.

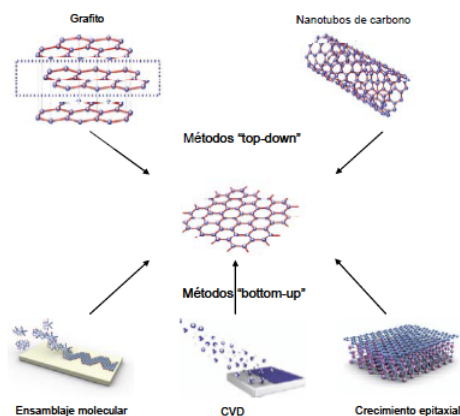


Figura 1.2: Clasificación de métodos de preparación e grafeno.

- Exfoliación mecánica. Mediante este método se produce hasta hoy día grafeno con menor número de defectos y mayor movilidad de los electrones. Consiste en ir separando las capas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) manualmente con una cinta adhesiva. Actualmente este procedimiento se está simplificando, de tal forma que lo que se hace es una primera exfoliación empleando la cinta adhesiva; posteriormente, el grafito depositado en la cinta se presiona sobre una superficie, generalmente sobre un sustrato de  $Si/SiO_2$  y después se frota suavemente la parte trasera de la cinta para asegurar el contacto entre el HOPG y el sustrato. Finalmente, se retira lentamente la cinta adhesiva dejando monoláminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con copos de varias capas de grafeno y material grafitico. Este método permite obtener grafenos de alta calidad estructural y gran tamaño ( $\sim 200\mu m$ ), pero tiene el inconveniente de que su rendimiento es muy bajo y además no es posible posicionar estas láminas de manera controlada, por lo que no sería un método adecuado para producir grafeno a escala industrial.
- Exfoliación en fase líquida. Es una alternativa a la exfoliación mecánica que se basa en aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito disminuyendo la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals). Para ello se introduce grafito en un líquido con distintas sustancias (cloruros o fluoruros) que se intercalan entre las capas, y mediante ultrasonidos se fragmenta el grafito en capas individuales que quedan suspendidas en el líquido. Posteriormente, esta suspensión se deseca sobre una superficie.
- Depósito químico en fase vapor (CVD). En términos generales, el CVD consiste en la deposición de un sólido sobre un sustrato a alta temperatura usando para ello una atmósfera gaseosa con los componentes deseados que interaccionan con el sustrato para dar lugar al material en cuestión. En el caso del grafeno, el sustrato es un metal de transición, típicamente níquel o cobre, que se calienta a alta temperatura y se expone a una atmósfera de un precursor carbonoso (hidrocarburo) que se descompone, y los átomos de carbono se unen al metal difundiendo o adsorbiéndose sobre él. A continuación, el sustrato se enfría formándose la lámina de grafeno. Por último, la lámina se separa del sustrato metálico, típicamente mediante la disolución de éste. Este método permite la posibilidad de dopar grafeno sustitucionalmente por medio de la introducción de otros gases durante el crecimiento. La principal ventaja del método CVD es que permite generar láminas de grafeno de grandes dimensiones y buena calidad estructural, potencialmente muy útiles para aplicaciones electrónicas. No obstante, tiene el inconveniente de requerir temperaturas moderadamente altas (800-1000 °C).
- Crecimiento epitaxial en superficies. Mediante este método, el grafeno se obtiene por calentamiento, a ultra alto vacío (UHV) o en atmósfera inerte (Ar) a presión atmosférica, de un sustrato entre cuyos componentes se encuentre el carbono, por ejemplo carburo de silicio. Dicho calentamiento ( $>1300$  °C) induce la sublimación

de los átomos de silicio y la reorganización de los átomos de carbono, que permanecen sobre el sustrato formando láminas de grafeno.

- Existen otros métodos, como son la apertura de nanotubos y nanofibras de carbono, el ensamblaje molecular, la intercalación de metales alcalinos en el grafito, la fotoexfoliación o la exfoliación química mediante la introducción de grafito en un disolvente orgánico. De esta manera se puede obtener también óxido de grafeno (GO) a partir del cual se puede sintetizar grafeno

### 1.3. Propiedades y aplicaciones

Tanto el grafeno como otros materiales derivados de él poseen algunas características muy interesantes que le proponen como un material de gran utilidad para múltiples aplicaciones. Empezando por su extrema delgadez, compuesto por capas de un átomo de espesor, por lo que se le considera un material bidimensional. Para hacernos una idea, esto significa que es unas 100000 veces más delgado que el cabello humano. Algunas de sus propiedades más interesantes son las siguientes.

- El grafeno es un material ultraligero. Una lámina de grafeno de 1 metro cuadrado pesa solo 0,77 miligramos, lo que, en comparación con el acero (con la misma superficie), supondría un peso 200 veces menor. El grafeno es flexible, elástico y maleable. Este puede estirarse de forma reversible un 10 % de su tamaño normal y puede doblarse hasta un 20 % sin sufrir daño alguno, al mismo tiempo que puede enrollarse sobre sí misma para crear nanotubos o adoptar cualquier otra forma. Sin embargo, a pesar de su flexibilidad, el grafeno es un material que supera la dureza del diamante y es más de 100 veces más fuerte y resistente que el acero. Es altamente rígido, con lo que soporta grandes fuerzas sin apenas deformarse. Tiene una resistencia mecánica de 42 N/m (tensión de rotura), mientras que una lámina del acero más resistente y del mismo espesor que el grafeno, tendría aproximadamente una resistencia de 0,40 N/m.

Para ilustrar mejor estas propiedades mecánicas del grafeno, podríamos poner el ejemplo que utilizaron sus descubridores en el discurso de entrega del premio Nobel. Este material es tan fuerte que una hipotética hamaca de un metro cuadrado de superficie hecha con grafeno sería capaz de sostener un gato de cuatro kilos de peso sin romperse. La hamaca pesaría menos de 1 miligramo, siguiendo con la analogía, menos que uno de los pelos del bigote del gato.

- En cuanto a propiedades ópticas, el grafeno puro es prácticamente transparente, similar al vidrio, debido a su poco espesor. Una monolámina de este material absorbe solamente un 2,3 % de luz blanca incidente que llega a su superficie.
- El grafeno es el mejor conductor térmico que se conoce, además de ser un excelente conductor eléctrico. Su conductividad térmica es de 5,000 W/mK, mayor que la

del cobre, el diamante o la plata, lo que le permite disipar el calor y soportar intensas corrientes eléctricas sin calentarse. Por otro lado, el grafeno conduce la electricidad tan bien como el cobre: su conductividad eléctrica es  $0,96 \cdot 10^8 (\Omega \cdot m)^{-1}$ , mientras que la del cobre es de  $0,60 \cdot 10^8 (\Omega \cdot m)^{-1}$  y la del silicio  $4,5 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot m)^{-1}$ .

- Una propiedad del grafeno es que es un material con un GAP igual cero, por lo que comparte características tanto de los conductores como de los semiconductores. Debido a su disposición espacial y al tipo de enlace entre los carbonos que lo componen, los electrones sobre la superficie del grafeno se comportan como partículas sin masa (al igual que los fotones), conocidas como fermiones de Dirac, y siendo la relación entre su energía y momento la característica de las partículas ultrarelativistas. Esto permite que en un pequeño trozo de grafeno se puedan realizar experimentos y comprobaciones de las predicciones de la mecánica cuántica relativista, como por ejemplo el efecto Hall cuántico o el efecto túnel de Klein, que hasta ahora solo podían hacerse en aceleradores de partículas.
- Otra propiedad interesante del grafeno es que es muy denso, incluso resistente a la penetración de las moléculas del gas helio. Sin embargo, sí deja pasar el agua, la cual, encerrada en un recipiente de grafeno, muestra una velocidad de evaporación similar a la que muestra en un recipiente abierto. Un experimento curioso que pone en relieve esta propiedad fue el realizado por Andre Geim y su equipo de la universidad de Manchester. Sellando una botella de vodka con una membrana de óxido de grafeno, el agua que se evapora de la botella puede atravesar la membrana como si no estuviera pero las demás moléculas del vodka no pueden hacerlo [6]. Además recientemente se ha publicado la capacidad de filtrar agua salada convirtiéndola en potable gracias a la capacidad de controlar la distancia entre láminas de óxido de grafeno por debajo de  $10 \text{Å}$ . [7]
- Algunas propiedades más son: soporta la radiación ionizante, es biocompatible, es multiplicador de frecuencias y reacciona con otras sustancias.

Este elevado número de exóticas propiedades hace al grafeno candidato para, además de las ya mencionadas, muchas otras aplicaciones:

- En el campo de la electrónica: baterías, procesadores, cables de alta velocidad, pantallas táctiles y flexibles.
- En la construcción, medios de transporte y ámbitos sobre materiales: aviones, edificios, envases para alimentación, material deportivo.
- En la medicina: prótesis, regeneración de tejidos, biosensores, tratamiento de enfermedades.

# Capítulo 2

## El átomo de carbono y el grafeno.

En este capítulo presentaremos las propiedades de hibridación de los orbitales del átomo de carbono que conducen a los enlaces del grafeno. También se estudiará la estructura periódica del grafeno.

### 2.1. Propiedades del átomo de carbono

El carbono es un elemento del grupo IV muy activo en la formación de enlaces para dar compuestos moleculares y sólidos cristalinos. El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia cuya interacción puede producir varios tipos de alótropos. En su estado fundamental estos cuatro electrones ocupan los orbitales  $2s$  y  $2p$  como se muestra en la figura 2.1. [9]

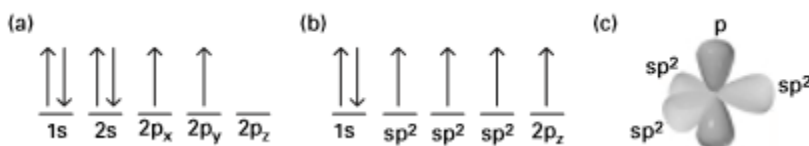


Figura 2.1: Colocación de los electrones con su espín en: (a) estado fundamental del átomo de carbono; (b) grafeno, el orbital  $s$  y dos de los orbitales  $p$  del segundo nivel interactúan para formar tres orbitales híbridos  $sp^2$ . (c) Ilustración de los orbitales.

Cuando los átomos de carbono se unen para formar un cristal, uno de los electrones en los orbitales  $2s$  es excitado al orbital  $2p_z$  debido a los núcleos vecinos, resultando en un descenso de la energía total del sistema. Los enlaces entre átomos vecinos del cristal se producen mediante éstos orbitales, que reciben el nombre de orbitales híbridos. La existencia de diferentes tipos de hibridación en el carbono es lo que le da la capacidad de formar distintos alótropos, mostrados en la tabla 2.1

El grafeno es un alótropo del carbono donde los átomos forman enlaces covalentes en una estructura plana en forma de panal de abejas. Esta estructura se ha observado

Alótropo	$C_{60}$ buckybolos o fuleneros	nanotubos de carbono	Grafeno	grafito
Estructura	Esférica	Cilíndrica	Plana	Estratificada
Hibridación	$sp^2$	$sp^2$	$sp^2$	$sp^2$
Propiedades electrónicas	Semiconductor	Metal o semiconductor	Semiconductor	Metal

Cuadro 2.1: Alótropos del carbono

experimentalmente como se muestra en la figura 2.2.

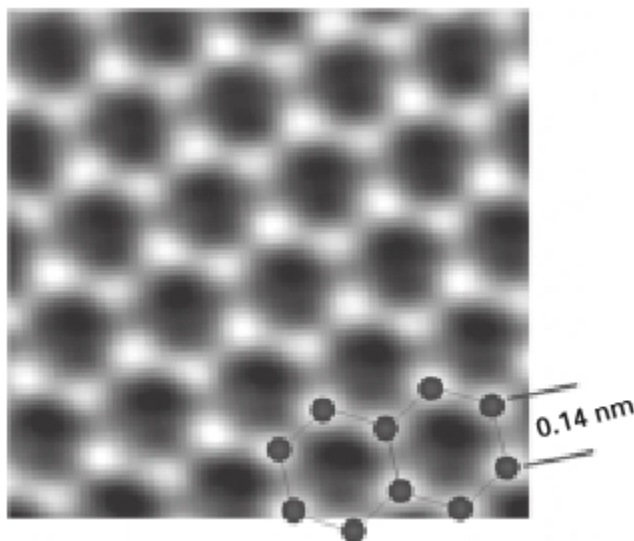


Figura 2.2: Imagen del grafeno mostrando los átomos y enlaces en la estructura de panel de abejas. (Berkeley's TEAM05, 2009) [9].

Además a partir de la estructura del grafeno se pueden describir otros alótropos del carbono: los fuleneros se pueden producir envolviendo láminas de grafeno en forma de esfera; doblándolo en forma de cilindro produce nanotubos y el grafito son láminas de grafeno apiladas.

En el grafeno los orbitales  $2s$  interaccionan con los orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$  para formar tres orbitales híbridos  $sp^2$  con los electrones colocados como se muestra en la figura 2.1b. Las interacciones entre estos orbitales híbridos entre distintos átomos dan lugar a tres enlaces llamados enlaces  $\sigma$ , que son los más fuertes del tipo covalente. En los enlaces  $\sigma$  los electrones se sitúan a lo largo del plano conectando los átomos de carbono en forma hexagonal y son los responsables de la gran resistencia y las propiedades mecánicas del grafeno. Los electrones en los orbitales  $2p_z$  forman enlaces covalentes llamados enlaces  $\pi$ , donde la nube electrónica se distribuye perpendicularmente al plano donde se sitúan los átomos de carbono enlazados. Estos enlaces son débiles y los electrones, relativamente deslocalizados, son los responsables de las propiedades electrónicas del grafeno.

## 2.2. Estructura periódica del grafeno

Toda estructura cristalina se puede describir mediante una red cristalina o de Bravais y una base estructural:

Estructura cristalina = Red de Bravais + 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 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 paralelepípedo 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 de reticular. Por otro lado, la base estructural es el conjunto de átomos que añadidos a la red directa completan la estructura cristalina.

De las 5 posibles redes de Bravais bidimensionales que se muestran en la figura 2.3 la estructura del grafeno corresponde a la hexagonal ya que, como ya hemos comentado, consiste en un conjunto de átomos de carbono situados en los “vértices” de hexágonos formando una red bidimensional. Esto se muestra esquemáticamente de forma más detallada en la figura 2.4. En esta figura los puntos representan los átomos de carbono y las líneas entre estos los enlaces  $\sigma$ . La longitud del enlace es aproximadamente  $a = 1,42$  Å. También están representados los vectores primitivos  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ , la celdilla unidad por la línea punteada y la posición de los tres átomos más cercanos B a uno dado A mediante los vectores  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  y  $\mathbf{R}_3$ . Teniendo en cuenta la figura para la descripción de la red directa hexagonal los vectores primitivos tienen las siguientes coordenadas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1 = \left( \frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right) = \sqrt{3} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right) \\ \vec{a}_2 = \left( \frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a \right) = \sqrt{3} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right) \end{array} \right. \quad (2.1)$$

Para completar la estructura cristalina del grafeno la base estructural es un átomo de carbono en el  $(0,0)$  y otro en  $(a,0)$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} A \equiv (0,0) \\ B \equiv (a,0) \end{array} \right. \quad (2.2)$$

Por lo tanto la estructura cristalina del grafeno se compone de dos subredes hexago-

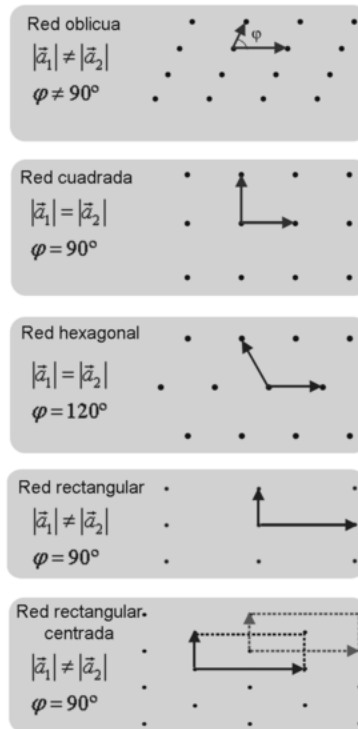
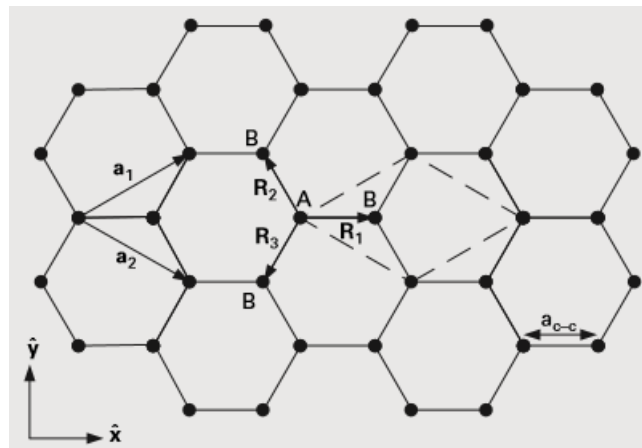


Figura 2.3: Redes de Bravais bidimensionales. [10]

Figura 2.4: La estructura cristalina en forma de panal de abejas del grafeno. Los vectores  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  generan la red Hexagonal.



nales, una formada por átomos de tipo A (obtenidos por desplazamientos de  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  a partir del punto A indicado en la figura 2.4) y otra por los de tipo B (obtenidos a partir de los indicados por B en dicha figura).

A partir de la red directa sacamos la red recíproca definida por los vectores  $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$  tal que  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ :

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

Esta es también una red hexagonal pero rotada  $90^\circ$  respecto a la red directa, como se muestra en la figura 2.5. La zona sombreada de la figura es la primera zona de Brillouin es decir, el conjunto de puntos del espacio recíproco físicamente no equivalentes y más cercanos a uno dado, que es un hexágono de lado de longitud  $b_{BZ} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}$  y área  $A_{BZ} = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}a^2}$ .

Hay una serie de puntos pertenecientes al espacio recíproco en la primera zona de Brillouin que son útiles a la hora de estudiar el comportamiento electrónico en el grafeno. En la figura 2.5 estos puntos se han nombrado como los puntos  $\Gamma$ ,  $M$  y  $K$  y  $K'$ . El punto  $\Gamma$  marca el centro,  $M$  el punto medio de los lados, y  $K$ ,  $K'$  las esquinas no equivalentes de la primera zona de Brillouin. La posición de estos puntos respecto  $\Gamma$  son:

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

Y las distancias entre ellos:  $|\Gamma M| = 2\pi/3a$ ,  $|\Gamma K| = 4\pi/3\sqrt{3}a$  y  $|MK| = 2\pi/3\sqrt{3}a$ .

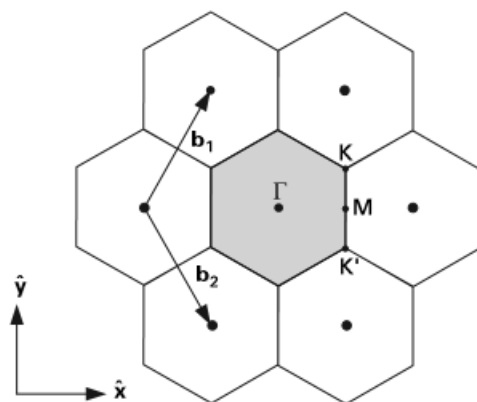


Figura 2.5: Red recíproca

# Capítulo 3

## Estructura electrónica del grafeno

En este capítulo llegaremos a una expresión analítica de la estructura de bandas del grafeno, dentro del modelo monoeléctrico, utilizando el método de ligaduras fuertes, y otras aproximaciones que iremos comentando a lo largo del texto según las vayamos realizando. Finalmente nos centraremos en el estudio del comportamiento electrónico a bajas energía. En todo el capítulo haremos uso de la notación de Dirac para los estados cuánticos.

### 3.1. Aproximación monoeléctrica y teorema de Bloch

Para estudiar el comportamiento electrónico del grafeno es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Donde  $H$  es el Hamiltoniano,  $E$  la energía y  $\psi$  la función de onda de un electrón. Para poder llegar, a partir de esta ecuación, a una expresión analítica y manejable que nos permita obtener algunas conclusiones, realizaremos varias simplificaciones. No tendremos en cuenta todos los términos del Hamiltoniano, sino que nos restringiremos al modelo monoeléctrico, que consiste en considerar a un único electrón ( $p_z$ ) bajo la influencia de todos los núcleos de los átomos de la estructura cristalina, y una vez obtenidas las expresiones de los estados y energías para este electrón, la energía total será la suma a todos los electrones.

En esta aproximación monoeléctrica el operador Hamiltoniano  $H$  está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_i^N U(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.2)$$

Donde sólo hemos tenido en cuenta el término de la energía cinética del electrón y la energía potencial de la interacción  $U(\vec{r} - \vec{R}_i)$  producida por cada átomo en la celdilla

i-ésima. La energía potencial total considerada  $U_T$  es la suma de los potenciales de cada átomo y por tanto es de naturaleza Coulombiana y periódica con la periodicidad de la red  $U_T(\vec{r} + \vec{l}) = U_T(\vec{r})$ . Siendo  $\vec{l}$  un vector de la forma  $\vec{l} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , donde  $n$  y  $m$  son números enteros y  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  son los vectores primitivos.

Una función de onda que satisfaga esta ecuación para este potencial periódico debe cumplir el teorema de Bloch, que nos dice que para un vector  $\vec{l}$  de la red directa existe al menos un vector  $\vec{k}$  tal que:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k}\vec{l}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Esta situación física y la interpretación de los postulados de la mecánica cuántica son acordes con este teorema matemático. Ya que debido a la simetría del cristal si nos trasladamos un “periodo”  $\vec{l}$  la situación física y por tanto el potencial que “ve” el electrón no cambia, por lo que la información que da la función de onda  $\psi(\vec{r})$ , en particular la densidad de probabilidad  $|\psi(\vec{r})|^2$ , debe ser la misma después de la traslación:

$$|\psi(\vec{r} + \vec{l})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \Rightarrow \psi(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\alpha}\psi(\vec{r})$$

Es decir, las funciones solo se diferencian en un factor de fase global  $e^{i\alpha} = e^{i\vec{k}\vec{l}}$ . Donde  $\vec{k}$  es un vector con unidades iguales a las del espacio recíproco ( $m^{-1}$ ), el cual se denomina cuasi-momento o vector de onda. Este vector  $\vec{k}$  para el cual la función de onda  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  satisface el teorema de Bloch no es único; de hecho cada estado tiene toda una serie de posibles vectores de onda, diferenciados unos de otros por un vector perteneciente a la red recíproca. La manera de elegir este  $\vec{k}$  de forma única sin perder información es la denominada reducción a la primera zona de Brillouin. Veamos esto en detalle a continuación. Por un lado el estado debe cumplir el teorema de Bloch:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k}\vec{l}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Por otra parte siempre podemos expresar el vector  $\vec{k}$  como:

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{g}$$

Siendo  $\vec{k}'$  un vector perteneciente a la primera zona de Brillouin y  $\vec{g}$  un vector de la red recíproca de la forma  $\vec{g} = r\vec{b}_1 + s\vec{b}_2$ , con  $r$  y  $s$  números enteros. Por tanto tenemos que:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{(i\vec{k}'\vec{l} + i\vec{g}\vec{l})}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\vec{l}}e^{i\vec{g}\vec{l}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\vec{l}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Donde hemos usado la definición de red recíproca  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

Es decir, las funciones de Bloch pueden ser generadas con los vectores  $\vec{k}'$  pertenecientes a la primera zona de Brillouin.

## 3.2. Condiciones de contorno y densidad de estados

Si además consideramos que la función de onda debe cumplir condiciones de contorno de Born-von Karman:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L})$$

Siendo  $\vec{L}$  un vector de dimensiones iguales a las de la red:  $\vec{L} = aN_x\vec{e}_x + aN_y\vec{e}_y$ , siendo  $a$  la longitud de la celdilla primitiva y  $N_x$  ( $N_y$ ) el número de celdillas en las direcciones  $x$  ( $y$ ) de la red directa.

Junto al teorema de Bloch obtenemos la siguiente condición:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}) = e^{i\vec{k}\vec{L}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \implies e^{i\vec{k}\vec{L}} = 1$$

Si expresamos el vector  $\vec{k}$  en términos de las componentes:  $\vec{k} = k_x\vec{e}_x + k_y\vec{e}_y$ , tenemos que el número de estados esta dado por:

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\vec{L}} &= \cos(ak_xN_x + ak_yN_y) + i\sin(ak_xN_x + ak_yN_y) = 1 \implies \\ k_x &= \frac{2\pi p}{aN_x}, p = 0, 1, 2, \dots, N_x - 1 \\ k_y &= \frac{2\pi q}{aN_y}, q = 0, 1, 2, \dots, N_y - 1 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Donde hemos restringido los valores de  $k_x$  y  $k_y$  a la primera zona de Brillouin. Por tanto el número máximo de estados  $\vec{k}$  en esta zona de Brillouin es  $N = N_xN_y$ , que pueden disponer de  $2N$  electrones, dónde el factor 2 es debido a la degeneración de espín.

La diferencia entre dos estados consecutivos viene dada por:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_n - \vec{k}_{n-1} = \left(\frac{2\pi}{aN_x}\right)\vec{e}_x + \left(\frac{2\pi}{aN_y}\right)\vec{e}_y = \Delta k_x\vec{e}_x + \Delta k_y\vec{e}_y = \Delta\vec{k}$$

En el límite cuando  $N$  tiende a infinito esta expresión dan lugar a:

$$\lim_{N_{x,y} \rightarrow \infty} \Delta\vec{k} \rightarrow d\vec{k} \implies \sum_{\vec{k}} \rightarrow \int d\vec{k} \quad \text{y} \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}, \vec{k})$$

Por lo que aunque la distribución del número de estados  $\vec{k}$  es discreta, esta puede ser tratada como continua debido a que en la práctica  $N$  es un número muy grande ( $\sim 10^{23}$ ) [11].

### 3.3. Método de ligaduras fuertes o “tight binding”.

Usamos ahora el método de ligaduras fuertes que consiste en suponer que la función de onda que describe al electrón en el cristal se puede poner como combinación lineal de los orbitales atómicos de los átomos (CLOA) que componen la estructura cristalina. En este caso necesitamos solo los dos orbitales correspondientes a los dos átomos de la base estructural, que junto al teorema de Bloch (3.3) nos sugiere una aproximación de la función de onda de la forma:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (c_A \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) + c_B \phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a}))) = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (3.5)$$

Donde  $\phi_A(\vec{r} - \vec{R})$  es la función de onda del orbital del átomo A que esta en la celdilla situada en  $\vec{R}$ , y  $\phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a}))$  la del 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 cero. En este caso los orbitales son los  $2p_z$  del átomo de carbono.  $\vec{R}$  es un vector que marca la posición de los átomos de tipo A en la red y  $\vec{a}$  es en este caso  $\vec{a} = (a, 0)$ . La suma en  $\vec{R}$  se hace sobre la posición de todas las celdillas unidad de la red (N).

Veamos que efectivamente esta forma propuesta para  $\psi(\vec{r})$  cumple el teorema de Bloch:

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

Pero la diferencia de los dos vectores de la red de Bravais  $\vec{R} - \vec{l} = \vec{R}'$  es otro vector perteneciente dicha red, es decir, de la forma  $\vec{R}' = n'\vec{a}_1 + m'\vec{a}_2$  con  $n'$  y  $m'$  enteros. Por lo que:

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

En notación de Dirac estas funciones de onda serán:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(\vec{r}) \equiv |\psi\rangle \\ \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \equiv |A; R\rangle \\ \phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a})) \equiv |B; R + a\rangle \end{array} \right. \quad (3.6)$$

$$\Rightarrow |\psi\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} (c_A |A; R\rangle + c_B |B; R + a\rangle) \quad (3.7)$$

Donde se ha omitido la notación vectorial, ya que no hay confusión a que hace referencia

y por simplicidad en la notación.

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación de Schrödinger,  $H|\psi\rangle = E(k)|\psi\rangle$ , obtenemos:

$$\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}}(c_A H|A; R\rangle + c_B H|B; R+a\rangle) = E(k) \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}}(c_A |A; R\rangle + c_B |B; R+a\rangle) \quad (3.8)$$

Para resolverla primero proyectamos sobre el vector  $|A; 0\rangle$ , y realizamos las siguientes aproximaciones:

- 1) No solapamiento.

La función de onda de un electrón en una celdilla unidad solo solapa con ella misma.

$$\langle A; R|A; R'\rangle = \delta_{RR'}$$

- 2) Interacción a primeros vecinos.

El Hamiltoniano solo mezcla las funciones de onda de los átomos más cercanos. Es decir, solo tenemos en cuenta los elementos de matriz correspondientes a estados de los átomos vecinos más cercanos. Obtenemos los siguientes elementos de matriz:

$$\vec{R} = 0 \rightarrow \begin{cases} \langle A; 0|H|A; 0\rangle = E_{AA} = E_{2p} \\ \langle A; 0|H|B; a\rangle = E_{AB1} \end{cases}$$

$$\vec{R} = -\vec{a}_1 = (-3a/2, -\sqrt{3}a/2) \rightarrow \langle A; 0|H|B; a - a_1\rangle = E_{AB2}$$

$$\vec{R} = -\vec{a}_2 = (-3a/2, \sqrt{3}a/2) \rightarrow \langle A; 0|H|B; a - a_2\rangle = E_{AB3}$$

En este caso  $E_{AB1} = E_{AB2} = E_{AB3}$  ya que las distancias entre éstos átomos y el átomo  $A$  son iguales,  $|\vec{R}_1| = |\vec{R}_2| = |\vec{R}_3|$  (figura 2.4), y los estados corresponden todos al mismo orbital  $2p_z$  del átomo de carbono, que tiene simetría rotacional respecto a la red. El valor de la energía  $E_{AA} = E_{2p}$  es cercano al de la energía del orbital  $2p$  para el átomo de carbono aislado, pero no igual ya que el Hamiltoniano de la red tiene un potencial periódico en contraste con el potencial Coulombiano del átomo de carbono aislado.

Sustituyendo estos resultados en la ecuación de Schrödinger (3.8) obtenemos la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} c_A E_{AA} + c_B E_{AB} + c_B E_{AB} e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + c_B E_{AB} e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} &= E(k) c_A \Rightarrow \\ c_A (E_{AA} - E(k)) + c_B E_{AB} (1 + e^{-i(3/2ak_x - \sqrt{3}/2ak_y)} + e^{-i(3/2ak_x + \sqrt{3}/2ak_y)}) &= 0 \end{aligned}$$

Tenemos una ecuación y dos incógnitas,  $c_A$  y  $c_B$ . Para sacar otra ecuación proyectamos

sobre  $|B; a\rangle$  y realizando las mismas aproximaciones que en el caso anterior llegamos a la expresión:

$$c_B E_{BB} + c_A E_{BA} + c_A E_{BA} e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + c_A E_{BA} e^{i\vec{k}\vec{a}_2} = E(k) c_B$$

Donde los elementos de matriz son:

$$\vec{R} = 0 \rightarrow \begin{cases} \langle B; 0 | H | A; 0 \rangle = E_{BA1} \\ \langle B; a | H | B; a \rangle = E_{BB} \end{cases}$$

$$\vec{R} = \vec{a}_1 = (3a/2, \sqrt{3}a/2) \rightarrow \langle B; a | H | A; a + a_1 \rangle = E_{BA2}$$

$$\vec{R} = \vec{a}_2 = (3a/2, -\sqrt{3}a/2) \rightarrow \langle B; a | H | A; a + a_2 \rangle = E_{BA3}$$

En este caso, siguiendo el mismo razonamiento que antes, también tenemos que  $E_{BA1} = E_{BA2} = E_{BA3} = E_{BA}$  y  $E_{BB} = E_{2p}$ . Además, teniendo en cuenta que los dos átomos de la celdilla unidad  $A$  y  $B$  son idénticos, los elementos de matriz entre estados correspondientes a átomos de tipo A deben ser iguales a los elementos de matriz entre estados de átomos de tipo B, es decir  $E_{AA} = E_{BB}$ . Por otra parte los valores  $E_{ij}$  corresponden a un observable físico y por tanto Hermítico, lo que nos impone la condición  $E_{AB}^* = E_{BA}$ . Con estas consideraciones llegamos a las siguientes 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\begin{cases} c_A(E_{AA} - E(k)) + c_B E_{AB}(1 + e^{-i(3/2ak_x - \sqrt{3}/2ak_y)} + e^{-i(3/2ak_x + \sqrt{3}/2ak_y)}) = 0 \\ c_A E_{AB}^*(1 + e^{i(3/2ak_x - \sqrt{3}/2ak_y)} + e^{i(3/2ak_x + \sqrt{3}/2ak_y)}) + c_B(E_{AA} - E(k)) = 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

Este sistema es equivalente a una ecuación de Schrödinger  $H_{\text{eff}}|\psi\rangle = E(k)|\psi\rangle$  para un Hamiltoniano efectivo  $H_{\text{eff}}$  matricial de la forma:

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E_{AA} & E_{AB}(1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2}) \\ E_{AB}^*(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2}) & E_{AA} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_k^* \\ \gamma_k & 0 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

En esta expresión  $\gamma_k = E_{AB}^*(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2})$  y también hemos considerado el origen de potenciales de tal manera que  $E_{AA} = E_{2p} = 0$ :

$$\begin{pmatrix} 0 & \gamma_k^* \\ \gamma_k & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad (3.11)$$



Para que este sistema tenga solución distinta de la trivial,  $c_A = c_B = 0$ , el determinante de los coeficientes tiene que ser igual a cero, lo que es equivalente a diagonalizar el Hamiltoniano  $H_{\text{eff}}$ :

$$\begin{vmatrix} -E(k) & \gamma_k^* \\ \gamma_k & -E(k) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E(k) & E_{AB}(1 + 2e^{\frac{-i}{2}(3ak_x)} \cos(\frac{\sqrt{3}}{2ak_y})) \\ E_{AB}^*(1 + 2e^{\frac{i}{2}(3ak_x)} \cos(\frac{\sqrt{3}}{2ak_y})) & -E(k) \end{vmatrix} = 0$$

Donde se ha usado la identidad:  $e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos(x)$ . Resolviendo el determinante nos queda la siguiente ecuación:

$$E(k)^2 - |\gamma_k|^2 = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E(k)^2 - E_{AB}E_{AB}^* - 4E_{AB}E_{AB}^* \cos(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}) \cos(\frac{3ak_x}{2}) - 4E_{AB}E_{AB}^* \cos^2(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}) = 0$$

Cuya solución para  $E(k)$  es:  $E(k)^\pm = \pm|\gamma| \Rightarrow$

$$\Rightarrow E(k) = \pm \sqrt{E_{AB}E_{AB}^* + 4E_{AB}E_{AB}^* \cos(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}) \cos(\frac{3ak_x}{2}) + 4E_{AB}E_{AB}^* \cos^2(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2})}$$

Redefiniendo  $\beta^2 = E_{AB}E_{AB}^*$  por conveniencia, tenemos que:

$$E(k) = \pm\beta \sqrt{1 + 4 \cos(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}) \cos(\frac{3ak_x}{2}) + 4 \cos^2(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2})} \quad (3.12)$$

La constante  $\beta$  suele recibir distintos nombres como: energía de solapamiento de primeros vecinos, energía de interacción carbono-carbono o energía de salto o transferencia [9]. Su valor preciso es difícil de determinar analíticamente, por lo que suele ser usado como parámetro para ajustar los datos experimentales o cálculos numéricos de las ecuaciones. Comúnmente  $\beta$  toma valores en el rango de 2,7 eV a 3,3 eV. El valor de  $\beta \approx 3,1\text{eV}$  hallado a partir de medidas experimentales de la velocidad de Fermi ( $v_F \approx 10^6 \text{ms}^{-1}$ ) en el grafeno, es adecuado para nuestros cálculos [9].

La solución (3.12) para el signo positivo de la raíz  $E(k)^+$  corresponde a la banda de conducción ( $\pi^*$ ), y la solución para el signo negativo  $E(k)^-$  a la banda de valencia ( $\pi$ ). Una vez halladas las energías propias  $E(k)^\pm$  del Hamiltoniano efectivo  $H_{\text{eff}}$  podemos calcular las funciones propias correspondientes a partir de la ecuación de autovalores:

$$\begin{pmatrix} E(k)^\pm & \gamma_k^* \\ \gamma_k & E(k)^\pm \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A^\pm \\ c_B^\pm \end{pmatrix} = \vec{0} \quad (3.13)$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones, junto con la condición de normalización:

$$|c_A|^2 + |c_B|^2 = 1$$

obtenemos:

$$c_B^\pm = \frac{\gamma_k}{E^\pm} c_A^\pm = \pm \frac{\gamma_k}{|\gamma_k|} c_A^\pm = \pm e^{i \cdot \arg(\gamma_k)} c_A^\pm = \pm e^{i\theta_k} c_A^\pm$$

$$\Rightarrow \psi^\pm(\vec{k}) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta_k} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

A continuación están representadas dos gráficas para la estructura de bandas (3.12) del grafeno. La mitad superior de la gráfica de la figura 3.1 corresponde a la banda de conducción ( $\pi^*$ ) y la inferior a la banda de valencia ( $\pi$ ). Se puede apreciar que entre ambas bandas no hay un GAP de energía, sino que estas se tocan en los seis puntos  $K$  pertenecientes la primera zona de Brillouin del espacio recíproco. De estos 6 puntos solo hay 2 puntos inequivalentes, los ya denominados  $K$  y  $K'$ , tal como vienen indicados en la figura 2.5.

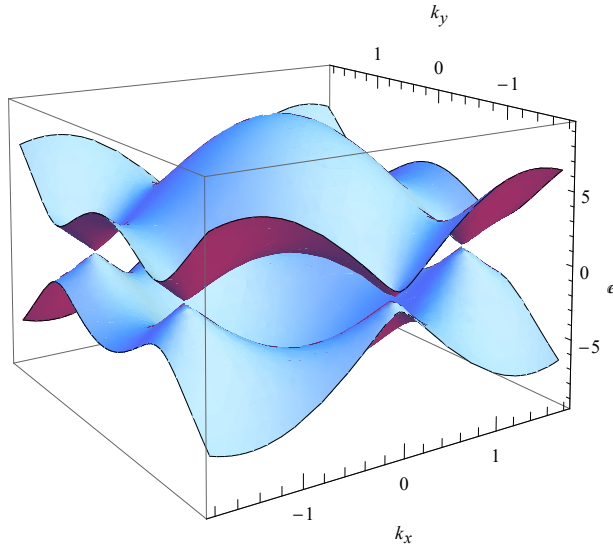


Figura 3.1: Estructura de bandas del grafeno para  $a = 1,42 \text{ \AA}$  y  $\beta = 3,1\text{eV}$  en la primera zona de Brillouin.

El nivel de Fermi en equilibrio  $E_F$  es la energía del estado  $\vec{k}$  ocupado más alto cuando el sólido está en el estado base (temperatura 0 K). Determinar  $E_F$  implica poblar los estados  $\vec{k}$  de la primera zona de Brillouin con todos los electrones  $2p_z$  del sólido de acuerdo al principio de exclusión Pauli (modelo monoeléctrico). Hay  $N$  estados  $\vec{k}$  en la banda de valencia, los cuales pueden ser llenados con  $2N$  electrones, debido a la degeneración de espín. Por otro lado cada átomo de carbono contribuye con un electrón  $2p_z$ , dando lugar a 2 electrones por celdilla unidad. Dado que hay  $N$  celdillas unidad, tenemos  $2N$  electrones  $p_z$  en total. Por tanto el nivel de energía más alto ocupado por un

electrón, es decir  $E_F$ , corresponde a los puntos  $K$  y  $K'$  del espacio recíproco ( $E_F = 0$ ). Estos puntos donde las dos bandas se tocan se suelen llamar puntos de Dirac debido a que para energías cercanas al nivel de Fermi el comportamiento del electrón viene dado por una ecuación de Dirac para partículas sin masa, como veremos a continuación (Figura 3.2).

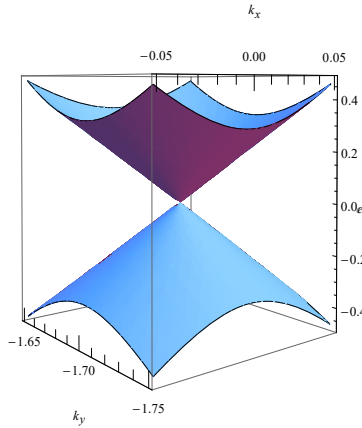


Figura 3.2: Estructura de bandas del grafeno para  $a = 1,42 \text{ \AA}$  y  $\beta = 3,1 \text{ eV}$  en torno a un punto de Dirac.

### 3.4. Límite continuo

Una vez vista la forma de las bandas de energía (3.12) para el Hamiltoniano efectivo  $H_{\text{eff}}$ , nos restringiremos ahora al estudio del comportamiento electrónico en torno a los puntos de Dirac.

Para ello tendremos en cuenta sólo los vectores de la red recíproca de la forma  $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$  y  $\vec{k}' = \vec{K}' + \vec{q}$  donde  $|\vec{q}| \ll |\vec{K}| \sim 1/a$ . Por ello el parámetro que limitará la validez de esta aproximación será,  $|\vec{q}|a \ll 1$ .

La dependencia en  $\vec{k}$  tanto del Hamiltoniano efectivo (3.10) como de las bandas de energía (3.12) vienen dadas por la expresión de  $\gamma_{\vec{k}} = \beta(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2})$ . Desarrollando esta expresión en serie de Taylor en torno de los puntos  $K$  y  $K'$  obtenemos:

$$\begin{aligned} \gamma_{\vec{q}} &\equiv \gamma_{\vec{k}=\vec{K}+\vec{q}} = \beta(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2}) = \beta(1 + e^{i\vec{K}\vec{a}_1} e^{i\vec{q}\vec{a}_1} + e^{i\vec{K}\vec{a}_2} e^{i\vec{q}\vec{a}_2}) \\ &= \beta[1 + e^{i\vec{K}\vec{a}_1}(1 + i\vec{q}\vec{a}_1 - \frac{1}{2}(\vec{q}\vec{a}_1)^2 + \dots) + e^{i\vec{K}\vec{a}_2}(1 + i\vec{q}\vec{a}_2 - \frac{1}{2}(\vec{q}\vec{a}_2)^2 + \dots)] \\ &= \beta[(1 + e^{i\vec{K}\vec{a}_1} + e^{i\vec{K}\vec{a}_2}) + (e^{i\vec{K}\vec{a}_1}i\vec{q}\vec{a}_1 + e^{i\vec{K}\vec{a}_2}i\vec{q}\vec{a}_2) - (e^{i\vec{K}\vec{a}_1}\frac{1}{2}(\vec{q}\vec{a}_1)^2 + e^{i\vec{K}\vec{a}_2}\frac{1}{2}(\vec{q}\vec{a}_2)^2) + \dots] \\ &= \gamma_{\vec{q}}^{(0)} + \gamma_{\vec{q}}^{(1)} + \gamma_{\vec{q}}^{(2)} \dots \end{aligned}$$

Donde  $\gamma_{\vec{q}}^{(0)}$ ,  $\gamma_{\vec{q}}^{(1)}$  y  $\gamma_{\vec{q}}^{(2)}$  son respectivamente los términos de orden cero, orden uno y

orden dos en  $\vec{q}$ .

Y en torno al punto K' obtendríamos una expresión de la misma forma pero con el vector  $\vec{K}'$  en vez del vector  $\vec{K}$ :

$$\gamma'_q \equiv \gamma'_{\vec{k}=\vec{K}'+\vec{q}} = \gamma_q^{(0)} + \gamma_q^{(1)} + \gamma_q^{(2)} \dots$$

Teniendo en cuenta las expresiones (2.1) y (2.4) para los vectores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{K}$  y  $\vec{K}'$  obtenemos:

$$\vec{a}_1 \vec{K} = 4\pi/3, \quad \vec{a}_2 \vec{K} = 2\pi/3$$

$$\vec{a}_1 \vec{K}' = 2\pi/3, \quad \vec{a}_2 \vec{K}' = 4\pi/3$$

Por lo que el término de orden cero resulta nulo:

$$\gamma_q^{(0)} = \beta(1 + e^{i\frac{4\pi}{3}} + e^{i\frac{2\pi}{3}}) = \beta(1 - 1/2 - i\sqrt{3}/2 - 1/2 + i\sqrt{3}/2) = 0$$

$$\gamma_q'^{(0)} = \beta(1 + e^{i\frac{2\pi}{3}} + e^{i\frac{4\pi}{3}}) = 0$$

El término de primer orden está dado por:

$$\gamma_q^{(1)} = \beta \left( i\left(\frac{3}{2}aq_x + \frac{\sqrt{3}}{2}aq_y\right)e^{i\frac{4\pi}{3}} + i\left(\frac{3}{2}aq_x - \frac{\sqrt{3}}{2}aq_y\right)e^{i\frac{2\pi}{3}} \right) = -\frac{3}{2}a\beta (iq_x - q_y)$$

$$\gamma_q'^{(1)} = \beta \left( i\left(\frac{3}{2}aq_x + \frac{\sqrt{3}}{2}aq_y\right)e^{i\frac{2\pi}{3}} + i\left(\frac{3}{2}aq_x - \frac{\sqrt{3}}{2}aq_y\right)e^{i\frac{4\pi}{3}} \right) = -\frac{3}{2}a\beta (iq_x + q_y)$$

Si consideramos el desarrollo hasta el término de primer orden, el Hamiltoniano efectivo (3.10) vendrá aproximado por un nuevo Hamiltoniano,  $H_{\text{eff}} \sim H_q'^{\xi}$ , de la forma:

$$H_q'^{\xi} = \hbar v_F (q_y \sigma^x - \xi q_x \sigma^y) \quad (3.15)$$

En esta expresión hemos definido la velocidad de Fermi  $v_F$  y el isospin  $\xi$

$$v_F = -\frac{3\beta a}{2\hbar}, \quad \xi = \pm$$

Donde el signo positivo  $\xi = +$  hace referencia al punto K y el signo  $\xi = -$  al punto K'. Por lo que si tenemos en cuenta los dos puntos de Dirac de la primer zona de Brillouin obtenemos 2 ecuaciones. Además, hemos considerado la forma de las matrices de Pauli

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

Para llegar a una expresión equivalente a este Hamiltoniano  $H_q'^{\xi}$  pero más simétrica

realizaremos un cambio de base dado por la matriz:

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

Esta transformación es equivalente a la realizada en la referencia [14].

Para ver como cambia el Hamiltoniano bajo esta matriz de cambio de base:  $H_q^\xi \rightarrow S^{-1}H_q^\xi S$ , veamos primero como se transforman las matrices de Pauli:

$$\sigma^x \rightarrow S^{-1}\sigma^x S \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = -\sigma^y$$

$$\sigma^y \rightarrow S^{-1}\sigma^y S \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^x$$

Por lo que nos queda un Hamiltoniano de la forma:

$$H_q^\xi = \hbar v_F (q_x \sigma^y - \xi q_y \sigma^x) \rightarrow H_q^\xi = S^{-1} \hbar v_F (q_x \sigma^y - \xi q_y \sigma^x) S = \hbar v_F (q_x \sigma^x + \xi q_y \sigma^y)$$

Que es la expresión que aparece en la mayoría de textos.

Para el Hamiltoniano en esta aproximación,  $H_q^\xi$ , la ecuación de autovalores es:

$$H_q^\xi \Psi^\xi \equiv \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x - \xi i q_y \\ q_x + \xi i q_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A^\xi \\ \psi_B^\xi \end{pmatrix} = \epsilon_q^\xi \begin{pmatrix} \psi_A^\xi \\ \psi_B^\xi \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

A partir de esta ecuación se obtiene la siguiente relación de dispersión:

$$\epsilon_q^\xi = s \hbar v_F |\vec{q}| \quad (3.17)$$

La cual es independiente del isospín  $\xi$ ,  $\epsilon_q^\xi = \epsilon_q$ , y donde  $s = \pm$  indica las dos posibles soluciones. De esta ecuación vemos que la validez del límite continuo  $|\vec{q}a| \ll 1$  coincide con el límite  $|\epsilon_q| \ll |E_{AB}|$  ya que  $|\epsilon_q| = \frac{3}{2}\beta|\vec{q}|a \ll |\beta|$ .

Vemos que hay dos funciones de onda diferentes para los Hamiltonianos correspondientes a los dos puntos K y K'. Es conveniente invertir las componentes de la función de onda en el punto K' ( $\xi = -$ ),

$$\Psi^+ = \begin{pmatrix} \psi_A^+ \\ \psi_B^+ \end{pmatrix}, \quad \Psi^- = \begin{pmatrix} \psi_B^- \\ \psi_A^- \end{pmatrix}$$

Y utilizar una notación spinorial con cuatro componentes.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_A^+ \\ \psi_B^+ \\ \psi_B^- \\ \psi_A^- \end{pmatrix}$$

Donde las dos primeras componentes representan la función de onda en torno al punto K y las dos últimas en torno al punto K'. Con este cambio de notación el Hamiltoniano (4.15) viene dado por:

$$H_q^\xi = \hbar v_F (q_x \sigma^x + \xi q_y \sigma^y) = \hbar v_F \begin{pmatrix} q_x \sigma^x + q_y \sigma^y & 0 \\ 0 & q_x \sigma^x + q_y \sigma^y \end{pmatrix} = v_F \mathbb{1} \otimes \vec{p} \cdot \vec{\sigma} \quad (3.18)$$

En la última igualdad  $\mathbb{1}$  es la matriz identidad y  $\vec{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y)$ , de tal manera  $\mathbb{1} \otimes \vec{\sigma}$  es la matriz  $4 \times 4$ :

$$\mathbb{1} \otimes \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}$$

También hemos tenido en cuenta la igualdad  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ .

Este Hamiltoniano tiene la misma forma que el Hamiltoniano de Dirac en dos dimensiones para partículas sin masa,  $H_D = c \vec{p} \cdot \vec{\sigma}$ , pero con la velocidad de Fermi haciendo las veces de la velocidad de la luz ( $v_F = c/300$ ).

Los estados propios de este Hamiltoniano en notación espinorial de 4 componentes son:

$$\Psi_s^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{i\varphi_q} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad y \quad \Psi_s^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -s e^{i\varphi_q} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Siendo  $\varphi_q$ :

$$\varphi_q = \frac{q_x + i q_y}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}} = \arctan \left( \frac{q_y}{q_x} \right) \quad (3.20)$$

# Capítulo 4

## Barrera de potencial: efecto túnel en el grafeno

Una vez obtenido el comportamiento electrónico en la aproximación continua, dada por la expresión (3.18) del Hamiltoniano  $H_q^\xi$ , pasaremos a estudiar el comportamiento de los electrones en el grafeno bajo la acción de un potencial de tipo escalón.

### 4.1. Estados libres

En la sección 3.4 ya hallamos las soluciones estacionarias “libres” para el Hamiltoniano en los puntos K y K' en el espacio recíproco  $\vec{k}$

$$H_k^\xi \Psi_s^\xi = \hbar v_F (k_x \sigma^x + \xi k_y \sigma^y) \Psi_s^\xi = \epsilon_k \Psi_s^\xi \quad (4.1)$$

A continuación nos vamos a centrar en el punto K ( $\xi = +$ ), ya que para K' los resultados son análogos. Para el punto K obtuvimos:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = s\hbar|\mathbf{k}|, \quad \Psi_s = \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\varphi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix}, \quad e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} = \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{k_y^2 + k_x^2}}$$

Donde a las componentes  $q_x, q_y$  hemos pasado a llamarlas  $k_x, k_y$ , que es la notación usual, y  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ , por comodidad usaremos símbolos en negrita para los vectores. Ahora vamos a escribir esta ecuación y hallar sus soluciones en la representación de coordenadas, en donde

$$k_x \rightarrow -i\partial_x, \quad k_y \rightarrow -i\partial_y$$

La expresión correspondiente a la ecuación (4.1) en el punto K es:

$$H_{\mathbf{k}} \psi_s(\mathbf{x}) = -v_F \hbar i (\sigma^x \partial_x + \sigma^y \partial_y) \psi_s(\mathbf{x}) = s\epsilon_{\mathbf{k}} \psi_s(\mathbf{x}), \quad s = \pm 1, \quad (4.2)$$

Dividiendo la ecuación por  $v_F \hbar$  y redefiniendo la “energía”,  $\widehat{\epsilon}_{s,\mathbf{k}}$  como:

$$\widehat{\epsilon}_{s,\mathbf{k}} = s \frac{\epsilon_k}{v_F \hbar}$$

Nos queda la siguiente ecuación:

$$-i (\sigma^x \partial_x + \sigma^y \partial_y) \psi_s(\mathbf{x}) = \widehat{\epsilon}_{s,\mathbf{k}} \psi_s(\mathbf{x}), \quad (4.3)$$

Buscamos funciones que sean también propias de los operadores momento:

$$-i \partial_x \psi_s(\mathbf{x}) = k_x \psi_s(\mathbf{x}), \quad -i \partial_y \psi_s(\mathbf{x}) = k_y \psi_s(\mathbf{x}).$$

De esta forma las soluciones en el espacio de coordenadas son:

$$\widehat{\epsilon}_{\pm,\mathbf{k}} = \pm \sqrt{k_x^2 + k_y^2}, \quad \psi_{\pm,\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix}, \quad e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} = \frac{k_x + i k_y}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}}, \quad (4.4)$$

siendo  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ ,  $\mathbf{x} = (x, y)$  y  $\mathbf{k}\mathbf{x} = k_x x + k_y y$ .

## 4.2. “Scattering” por una barrera de potencial

Una vez visto el caso libre estudiaremos ahora el caso de la interacción de los (quasi)electrones de la banda de conducción del grafeno con un potencial  $V(x, y)$ . La ecuación en valores propios que describe esta situación es:

$$H\chi(x, y) = (H_{\mathbf{k}}^{\xi} + V(x, y))\chi(x, y) = E\chi(x, y) \quad (4.5)$$

Donde  $H_{\mathbf{k}}^{\xi}$  es el mismo Hamiltoniano que el de la ecuación (4.2) y  $\chi(x, y)$  son las funciones propias correspondientes a los autovalores  $E$  para esta nueva ecuación. Si dividimos la ecuación por  $v_F \hbar$  obtenemos:

$$(-i(\sigma^x \partial_x + \sigma^y \partial_y) + \mathcal{V}(x, y))\chi(x, y) = \widehat{\epsilon}\chi(x, y) \quad (4.6)$$

En donde  $\mathcal{V} = \frac{V}{v_F \hbar}$ . El potencial  $\mathcal{V}(x, y)$  que consideraremos en este caso consiste en una barrera de potencial de altura  $V_0$  y longitud  $L$  en el eje  $x$ :

$$\mathcal{V}(x, y) = \begin{cases} 0, & x < 0 & (I) \\ V_0, & 0 < x < L & (II) \\ 0, & x > L & (III) \end{cases} \quad (4.7)$$

Introduciendo este potencial en la expresión (4.5) obtenemos las siguientes 3 ecuaciones:

- Región I ( $x < 0$ )

$$-i (\sigma^x \partial_x + \sigma^y \partial_y) \chi_1(\mathbf{x}) = \widehat{\epsilon} \chi_1(\mathbf{x}), \quad (4.8)$$



- Región II ( $0 < x < L$ )

$$-i (\sigma^x \partial_x + \sigma^y \partial_y) \chi_2(\mathbf{x}) = (\hat{\epsilon} - V_0) \chi_2(\mathbf{x}), \quad (4.9)$$

- Región III ( $L < x$ )

$$-i (\sigma^x \partial_x + \sigma^y \partial_y) \chi_3(\mathbf{x}) = \hat{\epsilon} \chi_3(\mathbf{x}). \quad (4.10)$$

Vemos que cada una de estas ecuaciones es equivalente a una ecuación de Dirac libre para partículas de masa 0. Para resolverlas dividiremos el problema en dos situaciones: 1) Cuando el electrón incide de manera perpendicular  $\mathbf{k} = (k_x, k_y = 0)$  y 2) cuando lo hace de manera oblicua  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ .

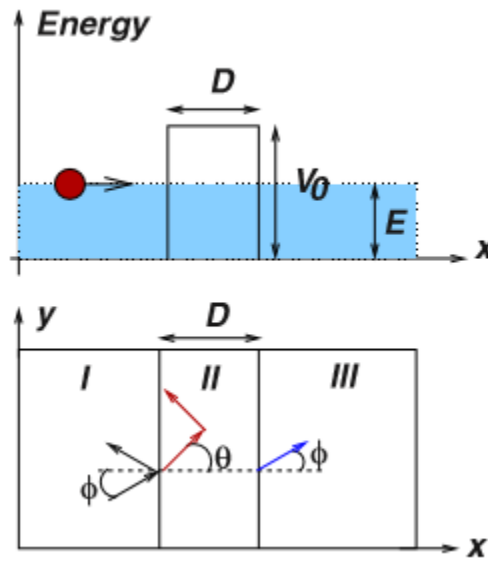


Figura 4.1: Arriba: Esquema del scattering perpendicular de un electrón de Dirac por una barrera de potencial. Abajo: Esquema del scattering oblicuo con la definición de los ángulos  $\phi$  y  $\theta$  usados en las regiones I, II y III. [13]

#### 4.2.1. “Scattering” perpendicular

El electrón incidente tiene un momento perpendicular a la barrera:

$$\mathbf{k} = (k_x, 0), \quad k_x > 0, \quad E_{\mathbf{k}} = v_F \hbar |k_x|, \quad \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}} = |k_x|.$$

La función de onda no dependerá de la coordenada “ $y$ ”, por lo que el problema es de tipo unidimensional.

- Inicialmente supondremos que la energía del electrón incidente es menor que la altura de la barrera de potencial:  $|\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}}| < V_0$ .

Región I ( $|\widehat{\epsilon}_{\mathbf{k}}| < V_0$ )

La energía del electrón es positiva y las soluciones dadas por las expresiones (4.4) para este caso son una combinación de una onda incidente ( $k_x$ ) y de una reflejada ( $-k_x$ ):

$$\widehat{\epsilon}_{1,\mathbf{k}} = |k_x|$$

$$\begin{aligned} \chi_1(\vec{x}) &= \psi_{+,k_x}(\vec{x}) + r\psi_{+,-k_x}(\vec{x}) = e^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_x}{|k_x|} \end{pmatrix} + re^{-ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{-k_x}{|k_x|} \end{pmatrix} \Rightarrow \\ \chi_1(\vec{x}) &= e^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + re^{-ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Donde se ha elegido la amplitud de la onda incidente igual a 1.

Región II ( $|\widehat{\epsilon}_{\mathbf{k}}| < V_0$ )

En esta región la energía efectiva es una energía negativa:

$$\widehat{\epsilon}_{2,\mathbf{k}} = \widehat{\epsilon}_{\mathbf{k}} - V_0 < 0$$

$$\widehat{\epsilon}_{2,\mathbf{k}} = -|k'_x| \quad \text{siendo} \quad k'_x = V_0 - \widehat{\epsilon}_{\mathbf{k}} > 0$$

Por tanto la función de onda es una combinación lineal de los estados (4.4) correspondientes a energías negativas:

$$\begin{aligned} \chi_2(\vec{x}) &= a\psi_{-,k'_x}(\vec{x}) + b\psi_{-,-k'_x}(\vec{x}) = ae^{ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{k'_x}{|k'_x|} \end{pmatrix} + be^{-ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ -\left(\frac{-k'_x}{|k'_x|}\right) \end{pmatrix} \Rightarrow \\ \chi_2(\vec{x}) &= ae^{ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + be^{-ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Región III ( $|\widehat{\epsilon}_{\mathbf{k}}| < V_0$ )

En esta región, al igual que en la I, tenemos que la energía es:  $\widehat{\epsilon}_{3,\mathbf{k}} = |k_x|$ .

Sin embargo, puesto que se está considerando el caso de una partícula que incide desde la región I sobre la barrera, en la región III sólo puede haber una onda transmitida. Por

lo que ahora el momento de la partícula es  $k_x > 0$ , y la función de onda será:

$$\chi_3(\vec{x}) = te^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_x}{|k_x|} \end{pmatrix} = te^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

Una vez tenemos las expresiones para las funciones de onda en las tres regiones, calculamos los coeficientes  $r$ ,  $a$ ,  $b$  y  $t$  imponiendo las condiciones de contorno en los puntos  $x = 0$  y  $x = L$ .

Condiciones de contorno.

$x = 0$

En el punto  $\mathbf{x} = (0, 0)$  las funciones de onda tienen que cumplir la condición de continuidad:

$$\chi_1(0, 0) = \chi_2(0, 0)$$

Sustituyendo en (4.11) y (4.12) obtenemos el siguiente sistema:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} r \\ -r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ -a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b \\ -b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} 1 + r = b + a \\ 1 - r = b - a \end{cases} \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} b = 1 \\ a = r \end{matrix}}$$

$x = L$

En el punto  $\mathbf{x} = (L, 0)$  tenemos la siguiente condición de continuidad:

$$\chi_1(L, 0) = \chi_2(L, 0)$$

Sustituyendo en (4.12) y (4.13) obtenemos:

$$ae^{ik'_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + be^{-ik'_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = te^{ik_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$re^{ik'_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + e^{-ik'_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = te^{ik_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r = 0 \\ e^{-ik'_x L} = te^{ik_x L} \end{array} \right. \Rightarrow e^{-i(V_0 - k_x L)} = te^{ik_x L} \Rightarrow e^{-iV_0 L} e^{ik_x L} = te^{-ik_x L}$$

$$\begin{array}{l} r = 0 \\ t = e^{-iV_0 L} \end{array}$$

En resumen, las soluciones para las tres regiones son:

$$\chi_1(\vec{x}) = e^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

$$\chi_2(\vec{x}) = e^{-ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = e^{ik_x x} e^{-iV_0 x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

$$\chi_3(\vec{x}) = e^{ik_x x} e^{-iV_0 L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Para este caso las amplitudes  $(r, t)$  y los coeficientes  $(R, T)$  de reflexión y transmisión son:

$$R = |r|^2 = 0 \quad T = |t|^2 = 1 \quad t = e^{-iV_0 L}$$

- Ahora vamos a considerar el caso en el que:  $\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}} > V_0$ .

Procediendo de modo análogo al caso  $|\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}}| < V_0$  encontramos que las soluciones para cada región son:

$$\chi_1(\vec{x}) = e^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + r e^{-ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_2(\vec{x}) = a e^{ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + b e^{-ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_3(\vec{x}) = t e^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Imponiendo las condiciones de contorno obtenemos los siguientes coeficientes:

$x=0$

$$\chi_1(0, 0) = \chi_2(0, 0)$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} r \\ -r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b \\ -b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} 1 + r = a + b \\ 1 - r = a - b \end{cases} \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} a = 1 \\ b = r \end{matrix}}$$

$x=L$

$$\chi_2(L, 0) = \chi_3(L, 0)$$

$$e^{ik'_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + r e^{-ik'_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = t e^{ik_x L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} r = 0 \\ e^{ik'_x L} = t e^{ik_x L} \end{cases}$$

$$\Rightarrow e^{-iV_0 L} e^{ik_x L} = t e^{-ik_x L} \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} t = e^{-iV_0 L} \\ r = 0 \end{matrix}}$$

Por tanto las funciones de onda en cada región son:

$$\chi_1(\vec{x}) = e^{ik_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

$$\chi_2(\vec{x}) = e^{ik'_x x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = e^{ik_x x} e^{-iV_0 x} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

$$\chi_3(\vec{x}) = e^{ik_x x} e^{-iV_0 L} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Vemos que estas soluciones son iguales a las obtenidas para el caso  $\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}} < V_0$ , así como los coeficientes de reflexión y transmisión:

$$R = |r|^2 = 0 \quad T = |t|^2 = 1 \quad t = e^{-iV_0 L}$$

Por lo tanto cuando una “onda” de momento  $\mathbf{k} = (k_x, 0)$  incide perpendicularmente a una barrera cuadrada no hay onda “reflejada” y toda ella es “transmitida”. Entonces se dice que no hay “backscattering”. La amplitud de transmisión  $t = e^{-iV_0 L}$  solo depende de la altura y la anchura de la barrera y es independiente del momento inicial  $k_x$ , mientras que el coeficiente de transmisión  $T = |t|^2$  siempre es igual a 1. Este tipo de fenómeno ya fue estudiado teóricamente por Oskar Klein en 1929 dentro del marco de la Mecánica Cuántica Relativista, por lo que se conoce como paradoja de Klein. En nuestro caso, para el scattering perpendicular en el grafeno, la paradoja de Klein tiene

una forma muy especial. Aparentemente la onda incidente no siente nada al pasar por la barrera, solo un cambio de fase que es siempre la misma.

Una manera de explicar este fenómeno es mediante el concepto de helicidad. En física de altas energías se define la helicidad de una partícula como la proyección de su espín sobre el sentido de propagación,

$$h_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{|\mathbf{p}|} \quad (4.20)$$

Este es un operador Hermítico y unitario con autovalores  $\eta = \pm$ ,

$$h_{\mathbf{p}}|\eta = \pm\rangle = \pm|\eta = \pm\rangle.$$

Para el caso del electrón en el grafeno, que viene descrito por la ecuación de Dirac 2D con el Hamiltoniano (3.18), podemos usar la misma definición para un operador Hermítico y unitario  $h_{\mathbf{p}}$ . Aquí, las matrices de Pauli no hacen referencia a un verdadero espín sino, al isospín  $\xi$  descrito en la sección 3.4. Debido a esta diferencia,  $h_{\mathbf{p}}$  también recibe el nombre de operador quiralidad. Vemos que conmuta con el Hamiltoniano (3.18), y podemos expresar este en términos del operador quiralidad

$$H_q^\xi = \hbar v_F(k_x \sigma^x + \xi k_y \sigma^y) = v_F \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} = v_F |\mathbf{p}| h_{\mathbf{p}}.$$

Una propiedad importante de la helicidad es que se mantiene invariante a lo largo del tiempo, es decir, el sentido de la proyección del isospin a lo largo de la dirección del movimiento (momento) no cambia a lo largo de la trayectoria de la partícula. Su signo coincide con el signo de la energía. Para energías positivas la helicidad es positiva y coincide con la dirección y sentido del momento; para energías negativas la helicidad es negativa y es opuesta al sentido del momento. Las ondas incidentes y reflejadas en la barrera de potencial presentan helicidad opuesta, para el caso de scattering perpendicular. Pero por la conservación de la helicidad, el sentido de la proyección no puede pasar de positivo a negativo a lo largo de la trayectoria de un electrón, o de un hueco. Ello hace que los portadores de carga no puedan dar marcha atrás en el grafeno cuando se encuentran la barrera de potencial, pues la inversión en el sentido del movimiento implicaría una inversión en la helicidad, que no está permitida por la ecuación que describe el movimiento de los electrones. Esta situación se esquematiza en la figura 4.2.

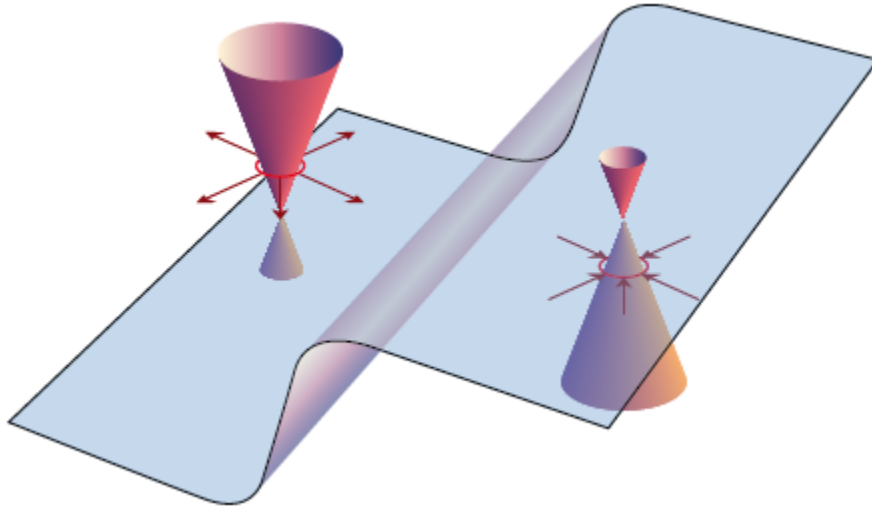


Figura 4.2: Estados electrónicos del grafeno a los dos lados de una barrera de potencial. A la izquierda, los portadores de carga son electrones; al la derecha huecos. Por la conservación de la helicidad, el electrón que incide sobre la barrera continúa al otro lado en forma de hueco; la probabilidad de que sea reflejado es nula. [15]

#### 4.2.2. “Scattering” oblicuo.

Estudiamos ahora la situación en la que el electrón incide sobre la barrera en una dirección arbitraria dada por un vector de onda de la forma  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ , como se muestra esquemáticamente en la figura 4.1.

Consideraremos el caso en el que:  $\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}} < V_0$ .

Primero veamos la forma de los vectores de onda en cada región, teniendo en cuenta que en estas el comportamiento del electrón viene dado por las ecuaciones (4.8), (4.9), (4.10) y por tanto por las expresiones (4.4) con las correspondientes energías.

##### Región I.

En esta región la energía es positiva:  $\hat{\epsilon}_{1,\mathbf{k}} = +\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ .

Habrà una onda incidente y otra reflejada:

$$\mathbf{k}_i = (k_x, k_y) \quad \text{y} \quad \mathbf{k}_r = (-k_x, k_y)$$

La componente  $y$  del momento no cambia debido a la simetría del problema en esta dirección. Además, el ángulo de incidencia y reflexión según la figura 4.1 vienen dados por:

$$\varphi_{\mathbf{k}_i} = \arctan\left(\frac{k_y}{k_x}\right) = \phi \quad \text{y} \quad \varphi_{\mathbf{k}_r} = \pi - \phi$$

### Región II

En esta zona la energía es negativa y la función de onda correspondiente tendrá dos componentes dados por los vectores de onda:

$$\mathbf{k}'_i = (k'_x, k_y) \quad \text{y} \quad \mathbf{k}'_r = (-k'_x, k_y)$$

$$\widehat{\epsilon}_{2,\mathbf{k}} = \widehat{\epsilon}_{\mathbf{k}} - V_0 = -\sqrt{k'^2_x + k_y^2}$$

La componente  $y$  del momento no cambia por razones análogas a las anteriores, y en este caso:

$$\varphi_{\mathbf{k}'_i} = \arctan\left(\frac{k_y}{k'_x}\right) = \theta \quad \text{y} \quad \varphi_{\mathbf{k}'_r} = \pi - \theta$$

### Región III

En esta zona la energía es igual que en la región I. Además esperamos únicamente una función de onda con una componente transmitida dada por el vector de onda:

$$\mathbf{k}_t = (k_x, k_y) \quad \widehat{\epsilon}_{1,\mathbf{k}} = +\sqrt{k_x^2 + k_y^2}.$$

Por lo que las funciones de onda en cada una de las tres regiones son:

$$\chi_1(\vec{x}) = \psi_{+,\mathbf{k}_i} + r\psi_{+,\mathbf{k}_r} = e^{i(k_x x + k_y y)} \left( \frac{1}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}} \begin{pmatrix} k_x + ik_y \\ 1 \end{pmatrix} \right) + r e^{i(-k_x x + k_y y)} \left( \frac{1}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}} \begin{pmatrix} -k_x + ik_y \\ 1 \end{pmatrix} \right)$$

$$\chi_2(\vec{x}) = a\psi_{-,\mathbf{k}'_i} + b\psi_{-,\mathbf{k}'_r} = a e^{i(k'_x x + k_y y)} \left( \frac{1}{\sqrt{k'^2_x + k_y^2}} \begin{pmatrix} -k'_x + ik_y \\ 1 \end{pmatrix} \right) + b e^{i(-k'_x x + k_y y)} \left( \frac{1}{\sqrt{k'^2_x + k_y^2}} \begin{pmatrix} k'_x + ik_y \\ 1 \end{pmatrix} \right)$$

$$\chi_3(\vec{x}) = t\psi_{+,\mathbf{k}_t} = t e^{i(k_x x + k_y y)} \left( \frac{1}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}} \begin{pmatrix} k_x + ik_y \\ 1 \end{pmatrix} \right)$$

Para calcular los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $r$  y  $t$  imponemos las condiciones de contorno de continuidad en los puntos  $x = 0$  y  $x = L$ .



$$\underline{x = 0}: \quad \chi_1(0, y) = \chi_2(0, y)$$

$$e^{ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\phi} \end{pmatrix} + r e^{ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i(\pi-\phi)} \end{pmatrix} = a e^{ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{i\theta} \end{pmatrix} + b e^{ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{i(\pi-\theta)} \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} 1 + r = a + b \\ e^{i\phi} + r e^{i\pi} e^{-i\phi} = -a e^{i\theta} - b e^{i\pi} e^{-i\theta} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 1 + r = a + b \\ e^{i\phi} - r e^{-i\phi} = -a e^{i\theta} + b e^{-i\theta} \end{cases}$$

$$\underline{x = L}: \quad \chi_2(L, y) = \chi_3(L, y)$$

$$a e^{i(k'_x L + k_y y)} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{-i\theta} \end{pmatrix} + b e^{i(-k'_x L + k_y y)} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{-i(\pi-\theta)} \end{pmatrix} = t e^{i(k_x L + k_y y)} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{i\phi} \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} a e^{ik'_x L} + b e^{-ik'_x L} = t e^{ik_x L} \\ a e^{ik'_x L} e^{i\theta} + b e^{-ik'_x L} e^{-i\theta} = t e^{ik_x L} e^{i\phi} \end{cases}$$

Donde se han tenido en cuenta las igualdades:

$$e^{i\phi} = \frac{k_x + i k_y}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}}, \quad e^{i\theta} = \frac{k'_x + i k_y}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}}$$

Por lo que finalmente nos queda el siguiente sistema de cuatro ecuaciones:

$$\begin{cases} 1 + r = a + b \\ e^{i\phi} - r e^{-i\phi} = -a e^{i\theta} + b e^{-i\theta} \\ a e^{ik'_x L} + b e^{-ik'_x L} = t e^{ik_x L} \\ a e^{ik'_x L} e^{i\theta} + b e^{-ik'_x L} e^{-i\theta} = t e^{ik_x L} e^{i\phi} \end{cases}$$

Resolviéndolo para los coeficientes  $r$  y  $t$  obtenemos:

$$r = -\frac{4e^{i(2\phi+\theta+Lk'_x)}(\sin\phi + \sin\theta)\sin(k'_x L)}{e^{2iLk'_x}(e^{i\phi} + e^{i\theta})^2 + (-1 + e^{i(\phi+\theta)})^2}$$

$$t = \frac{e^{-ik'_x L} \cos\phi \cos\theta}{(\cos\phi \cos\theta \cos(k'_x L))^2 + i(1 + \sin\phi \sin\theta) \sin(k'_x L)}$$

$$R = |r|^2 = \frac{(\sin\phi + \sin\theta)^2 \sin^2(k'_x L)}{(\cos\phi \cos\theta \cos(k'_x L))^2 + (1 + \sin\phi \sin\theta)^2 \sin^2(k'_x L)}$$

$$T = |t|^2 = \frac{\cos^2 \phi \cos^2 \theta}{(\cos \phi \cos \theta \cos(k'_x L))^2 + (1 + \sin \phi \sin \theta)^2 \sin^2(k'_x L)}$$

En estas expresiones tenemos la dependencia de la amplitudes de reflexión y transmisión con  $\phi$ ,  $\theta$  y  $k'_x$ . Sin embargo, podemos poner todas ellas en función de  $\phi$ .

La relación entre  $k_x$  y  $k'_x$  viene dada por:

$$V_0 - \hat{\epsilon} = \sqrt{k_x'^2 + k_y^2} \Rightarrow V_0 - \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \sqrt{k_x'^2 + k_y^2}$$

Donde hemos tenido en cuenta que:  $\hat{\epsilon} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ .

Si tomamos la energía del electrón incidente como la unidad  $\hat{\epsilon} = 1$ , entonces tenemos que:

$$k_x = \cos \phi, \quad k_y = \sin \phi.$$

$$\Rightarrow V_0 - 1 = \sqrt{k_x'^2 + \sin^2 \phi} \Rightarrow k_x'^2 = V_0^2 - 2V_0 + 1 - \sin^2 \phi = V_0^2 - 2V_0 + \cos^2 \phi \Rightarrow$$

$$k_x' = \sqrt{V_0^2 - 2V_0 + \cos^2 \phi}$$

Por otra parte teníamos que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tan \phi = \frac{k_y}{k_x} \\ \tan \theta = \frac{k_y}{k_x'} \end{array} \right. \Rightarrow \tan \theta = \frac{k_x}{k_x'} \tan \phi = \frac{\cos \phi}{\sqrt{V_0^2 - 2V_0 + \cos^2 \phi}} \frac{\sin \phi}{\cos \phi} = \frac{\sin \phi}{\sqrt{V_0^2 - 2V_0 + \cos^2 \phi}} \Rightarrow$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{\sin \phi}{\sqrt{V_0^2 - 2V_0 + \cos^2 \phi}} \right)$$

En definitiva en estas relaciones tenemos a  $k_x'$  y  $\theta$  como funciones  $\phi$ . Si sustituimos en la expresión del coeficiente de transmisión  $T$  obtenemos su dependencia con  $\phi$ .

A continuación representamos unos gráficos de  $T$  en función de  $\phi$  para distintos valores de la barrera de potencial.

Como vemos en todas ellas el coeficiente de transmisión es 1 cuando el ángulo  $\phi$  es cero es decir, para el caso de scattering perpendicular. Al aumentar la anchura de la barrera de potencial  $L$ , aumenta el número de máximos y mínimos de  $T(\phi)$ . Por otra parte, al aumentar  $V_0$  disminuye en general el número de máximos que presenta  $T$  y a partir de cierto valor de  $V_0$ , que depende de  $L$ , el número de máximos de  $T$  parece oscilar entre 1 y 3. A partir de la expresión de  $T$  vemos que la barrera también se vuelve transparente ( $T = 1$ ) siempre y cuando  $k'_x L = n\pi$  con  $n$  un número entero.

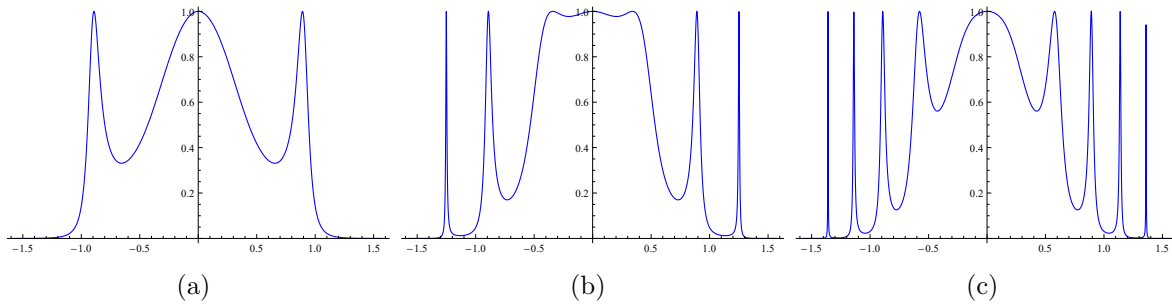


Figura 4.3: Coeficiente de transmisión  $T$  para una barrera de potencial de altura fija  $V_0 = 2$  y anchuras: (a)  $L = 5$ , (b)  $L = 10$ , (c)  $L = 15$ .

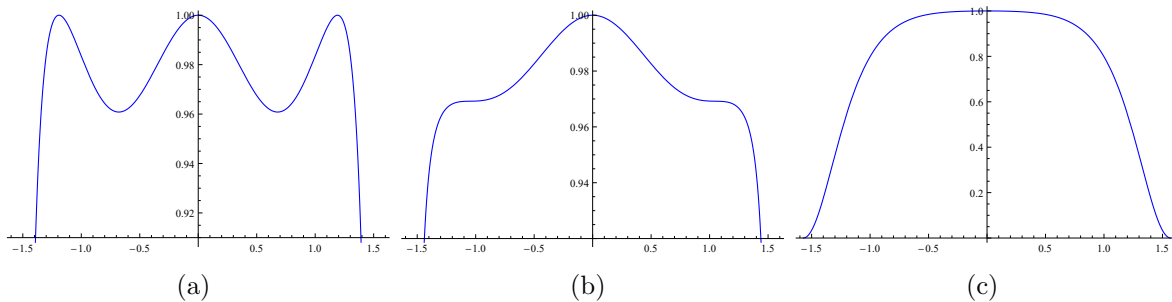


Figura 4.4: Coeficiente de transmisión  $T$  para una barrera de potencial de anchura fija  $L = 20$  y alturas: (a)  $V_0 = 20, 5$ , (b)  $L = 38, 4$ , (c)  $L = 50$ .

En este capítulo hemos tenido en cuenta un potencial perfectamente cuadrado, con los laterales totalmente verticales y en los vértices ángulos de  $90^\circ$ . Ya que experimentalmente un potencial así no se puede obtener, esta consideración está justificada si la longitud de onda de Fermi de los (cuasi)electrones en el grafeno es mucho mayor que la distancia en la que el potencial presenta una variación. Una barrera de potencial de este tipo puede ser creada por medio del efecto campo usando un aislante o por dopado local del grafeno. Para crear una barrera “bien definida” en el grafeno serían necesarios campos eléctricos del orden de  $E \approx 10^5 Vcm^{-1}$ , los cuales son once órdenes de magnitud menores que los campos necesarios para observar la paradoja de Klein en partículas elementales. [16]



# Capítulo 5

## Conclusiones

El objetivo de este TFG ha sido una introducción a las propiedades electrónicas del grafeno.

El grafeno es un material con una estructura cristalina formada por carbono. El átomo de carbono tiene seis electrones. Dos de ellos están fuertemente ligados al núcleo. Los cuatro restantes determinan la estructura y las propiedades electrónicas del grafeno. Hemos visto que los átomos de carbono cuando forman el grafeno adquieren una hibridación  $sp^2$ . Un átomo de carbono forma enlaces rígidos, los enlaces  $\sigma$ , con tres átomos vecinos mediante estos orbitales híbridos  $sp^2$ , de manera que estos tres átomos se disponen en un triángulo equilátero en el plano que incluye el átomo central. Los ángulos entre enlaces son de  $120^\circ$ , y la estructura resultante está formada por hexágonos, dispuestos de la misma forma que un panal de abejas. Para describir esta estructura usamos una red hexagonal y una base estructural con dos átomos. Siendo la correspondiente red recíproca también hexagonal pero rotada  $90^\circ$  respecto a la red directa, y correspondiéndole una primera zona de Brillouin con estructura hexagonal.

La interacción entre los electrones de los orbitales  $sp^2$  da lugar bandas electrónicas que tienen una gran energía de excitación. Las propiedades electrónicas a baja energía, o a temperatura ambiente, del grafeno están determinadas por el electrón restante, que ocupa un orbital perpendicular a los otros tres ( $2p_z$ ), y al plano que define el grafeno. Para estudiar estas propiedades electrónicas resolvemos la ecuación de Schrödinger. Para ello planteamos la aproximación monoelctrónica y hacemos uso de que el potencial generado por la red es periódico, lo que nos impone una condición en los estados electrónicos, el llamado teorema de Bloch. Para obtener una aproximación analítica del espectro de bandas utilizamos el método de Tight-Binding. El orbital  $2p_z$  está muy localizado, de forma que basta con tener en cuenta la hibridización entre orbitales que residen en átomos que son primeros vecinos. La magnitud de esta hibridización se describe por un parámetro con unidades de energía, la energía de salto  $\beta \approx 3,1eV$ . La interacción entre estos orbitales da lugar a la banda de valencia y de conducción del grafeno. Estas se tocan en los puntos correspondientes a los vértices de la primera zona

de Brillouin, también denominados puntos de Dirac. Por esta propiedad al grafeno se le define como un semimetal, se puede describir alternativamente como un metal con una densidad de estados cero a la energía de Fermi, o como un semiconductor de gap cero. Así, el grafeno parece participar de lo mejor de ambos. Con los metales, el grafeno tiene en común que la brecha energética entre las bandas es nula; lo que facilita el paso de los electrones desde la banda de valencia, por debajo del nivel de Fermi, a la banda de conducción. Con los semiconductores, que cuenta con dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos. Pudiendo generarse tanto una corriente de electrones (cargas negativas), mediante la ocupación de parte de la banda de conducción, como una corriente de huecos (cargas positivas), mediante el vaciado de los niveles más energéticos de la banda de valencia.

Después de obtener la estructura de bandas, realizamos una segunda aproximación para bajas energías que se conoce como aproximación o límite continuo. En torno a los puntos de Dirac las dos bandas presentan forma de diábolo, juntándose el vértice del cono superior con el del cono inferior justo en el nivel de Fermi. La ecuación que describe la dispersión de los estados electrónicos para energías cercanas al nivel de Fermi es la ecuación de Dirac para partículas de masa nula en 2+1 dimensiones, que viene dada por el Hamiltoniano:

$$H_k^\pm = \hbar v_F (k_x \sigma^x \pm k_y \sigma^y) \equiv v_F \vec{p} \cdot \vec{\sigma}$$

donde los signos corresponden a las dos esquinas inequivalentes de la primera zona de Brillouin,  $k_x$  y  $k_y$  son las dos componentes del momento cristalino, y  $v_F$  es la velocidad de Fermi. Los estados electrónicos tienen energías  $\epsilon = \hbar v_F |\vec{k}|$ .

Esta relación lineal entre energía y momento de los electrones en el grafeno lleva a propiedades similares a las de las partículas relativistas, como la paradoja de Klein.

En el último capítulo hemos analizado el efecto túnel con una barrera cuadrada. Hemos calculado los coeficientes de reflexión y transmisión y sus características especiales. En la física clásica, las barreras de potencial impiden la propagación de las partículas. La física cuántica admite el efecto túnel, y una partícula tiene una probabilidad finita de traspasar la barrera. Las partículas cuánticas relativistas a alta energía pueden transformarse en sus antipartículas en la región prohibida clásicamente, y la probabilidad de traspasar la barrera llega a ser uno para incidencia normal. Esta es la llamada paradoja de Klein, que en el grafeno se explica mediante la conservación de la helicidad. Este fenómeno no solo tiene interés fundamental. Manifiesta la dificultad de variar una corriente en el grafeno. La modulación es el principio del funcionamiento del transistor, que constituye la parte más básica de un circuito electrónico. La dificultad de inducir un gap en el grafeno es un obstáculo para sus aplicaciones en electrónica. Las muestras de dos capas de grafeno admiten la creación de un gap mediante un campo eléctrico, y están siendo estudiadas intensamente como sistema que permita modular corrientes.

# Bibliografía

- [1] A. K. Geim y K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nat. Mater. vol 6, (2007).
- [2] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. 71, 9 (1947)
- [3] A. K. Geim, *Graphene Prehistory*, Phys. Scr. T146 (2012) 014003 (4pp). Bibcode:2012PhST..146a4003G. doi:10.1088/0031-8949/2012/T146/014003
- [4] V. G. Martínez, *Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo*, trabajo fin de Master, Universidad de Oviedo (24-Jul-2013),
- [5] M. J. Fernández, *Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones*, Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo (Julio 2013).
- [6] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva<sup>1</sup>, A. K. Geim, *Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes*, Science (27 Enero 2012)
- [7] J. Abraham, K. S. Vasu, C. D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C. T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S. J. Haigh, I. V. Grigorieva, P. Carbone, A. K. Geim, R. R. Nair, *Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes*. Nat. nanotechnol. 12, 546–550 (2017).
- [8] *El grafeno: propiedades y aplicaciones*, Graphenano nanotechnologies, Diciembre 2016.
- [9] H.-S. Phillips Wong and Deji Akinwade, *Carbon Nanotubes and Graphene Device Physics*. Cambridge University Press 2011.
- [10] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/70/Redesbidimensionales.png/300px-Redesbidimensionales.png>
- [11] J. M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Second Edition. Cambridge University Press.
- [12] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig. *Introduction to the Physical Properties of Graphene*. Lecture Notes 2008.

- [13] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).
- [14] S. Schwarz, *Properties of Graphene in an External Magnetic Field*. Bachelor Thesis, Universidad de Berna 2011.
- [15] J. G. Carmona, M. A. H. Vozmediano, F. Guinea, *Electrónica del grafeno*, Investigación y ciencia septiembre de 2010.
- [16] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, Nat. Phys. Vol. 2, Sept. 2006.
- [17] F. Guinea. *El grafeno*, REF, Vol. 26-3, julio-septiembre 2012.