



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Modelo de amarre fuerte con terceros vecinos para  
calcular la brecha energética en grafeno deformado

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Físico

PRESENTA:

Juan Carlos Obeso Jureidini

TUTOR

Dr. Gerardo García Naumis

Ciudad Universitaria, Cd. de Mex., 2017



1. Datos del alumno  
Obeso  
Jureidini  
Juan Carlos  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física
  
2. Datos del tutor  
Doctor  
Gerardo  
García  
Naumis
  
3. Datos del sinodal 1  
Doctor  
Pablo  
de la Mora y Palomar  
Askinasy
  
4. Datos del sinodal 2  
Doctor  
Doroteo  
Mendoza  
López
  
5. Datos del sinodal 3  
Doctor  
Francisco  
Morales  
Leal
  
6. Datos del sinodal 4  
Doctor  
Luis Antonio  
Pérez  
López
  
7. Datos del trabajo escrito  
Modelo de amarre fuerte con terceros vecinos para calcular la brecha energética en grafeno deformado  
85 p.  
2017

*Con mucho cariño a mi mamá, Laila,  
y a mi hermano gemelo, Víctor.*

# Agradecimientos

Estoy profundamente agradecido con el Dr. Gerardo García Naumis por haberme guiado en la elaboración de este trabajo. Sus enseñanzas han sido enriquecedoras en mi formación. También le agradezco mucho el haberme dado la oportunidad de trabajar con él, que es un excelente investigador y una persona agradable.

Agradezco a mi mamá, por preocuparse siempre por mí, por sus innumerables consejos y lecciones, por escucharme y esperar siempre lo mejor de mí. También agradezco a mi hermano por escucharme y por compartirme su punto de vista, que me ayuda a aclarar mis ideas.

Agradezco a mis amigos de la prepa (y de la secundaria) Luis, Name (Jorge) y Oscar. Por su invaluable amistad, por escucharme y por haber hecho agradables mis vacaciones en Torreón, Coah..

Agradezco el apoyo de mis sinodales que me ayudaron a corregir deficiencias y a ver mi trabajo desde otro enfoque.

Agradezco a la UNAM, que me apoyó con todas sus facilidades y comodidades que tiene. También quiero agradecer al CONACyT que me apoyó con un estímulo económico para realizar actividades como ayudante del Dr. García Naumis.

# Resumen

Se estudia la generación de una brecha energética entre las bandas  $\pi$  de grafeno producida por deformaciones de la red. Las deformaciones estudiadas son la uniaxial y la deformación de esfuerzo cortante. Para esto se utiliza el modelo de amarre fuerte asumiendo hibridación  $sp^2$ , incluyendo las integrales de salto y de traslape de terceros vecinos. La variación de los parámetros de amarre fuerte se calcula mediante dos funciones exponenciales decrecientes con la distancia, que se ajustan a parámetros reportados para grafeno pristino. Como resultados se obtuvo que puede haber una deformación umbral uniaxial para generar una brecha de  $25\% \pm 5\%$  y una deformación umbral de esfuerzo cortante de  $16\% \pm 0.5\%$ . Las cuales dependen del parámetro de Grüneisen, que puede estar en el intervalo  $[2, 3]$ . Estos resultados sugieren que los términos hasta terceros vecinos pueden tener una contribución significativa para el cálculo de la brecha energética.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Grafeno: Un material bidimensional</b>	<b>5</b>
2.1. La red de grafeno . . . . .	5
2.2. Bandas de valencia y de conducción . . . . .	6
2.3. Deformaciones en grafeno . . . . .	8
<b>3. Modelo de amarre fuerte</b>	<b>11</b>
3.1. Modelo de amarre fuerte ideal . . . . .	11
3.2. Relación de dispersión sin deformaciones . . . . .	14
3.3. Relación de dispersión con deformaciones . . . . .	18
3.4. Valores de los parámetros de amarre fuerte . . . . .	25
3.5. Parámetros decrecientes con la distancia . . . . .	28
3.6. Densidad de estados . . . . .	33
<b>4. Grafeno deformado</b>	<b>37</b>
4.1. Deformación en la dirección de zigzag . . . . .	37
4.2. Deformación en la dirección de sillón . . . . .	40
4.3. Deformaciones tangenciales . . . . .	42
4.4. Curvas de isodeformación . . . . .	44
<b>5. Generación de una brecha por deformaciones</b>	<b>45</b>
5.1. Deformación uniaxial sin integrales de traslape . . . . .	45
5.2. Deformación uniaxial con integrales de traslape . . . . .	49
5.3. Deformación tangencial sin integrales de traslape . . . . .	53
5.4. Deformación tangencial con integrales de traslape . . . . .	56
5.5. Separación de máximos en las densidades de estados . . . . .	59
<b>6. Discusión y Conclusión</b>	<b>61</b>
6.1. Discusión . . . . .	61
6.2. Conclusión . . . . .	64
<b>A. Programa</b>	<b>67</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>77</b>





# Capítulo 1

## Introducción

El grafeno<sup>1</sup> corresponde a una de las formas alotrópicas del carbono. Consiste en una red cristalina bidimensional, de un átomo de grosor, con los átomos de carbono formando hexágonos cuando se consideran los enlaces químicos entre ellos. Fue descubierto en 2004 por A. K. Geim y K. S. Novoselov al aplicar la técnica de exfoliación mecánica sobre un pedazo de grafito. Tras realizar los primeros experimentos sobre este material y verificar sus cualidades electrónicas [2] [3], les dieron el premio Nobel de Física en 2010[4].

El descubrimiento del grafeno sorprendió a la comunidad científica porque teóricamente se negaba la existencia de los materiales bidimensionales, pues se consideraban termodinámicamente inestables. Incluso, antes de su descubrimiento, se había comprobado experimentalmente que conforme se disminuye el grosor de algunos materiales, estos se segregaban en islas o se descomponían [5]. El grafeno resultó ser de los materiales más resistentes a la rotura por deformaciones mecánicas, pudiendo sostener una deformación tensil en nanoindentación (presionar perpendicularmente la red con una cuña) de más del 20 % ( $\sim 25$  %) [6]. Esta capacidad ha permitido su aplicación en dispositivos electrónicos que sean flexibles, tales como pantallas táctiles [6], “papel electrónico” [6] y LED orgánico plegable (OLED)<sup>2</sup>[6]. También se ha propuesto para construir microestructuras con propiedades mecánicas controlables, entre otras aplicaciones [6].

Las propiedades derivadas de esta flexibilidad han motivado la invención de un nuevo campo conocido como “Straintronics” [6]. El cual, dicho de manera informal, tiene la finalidad de estudiar a nanoescala el acoplamiento de las propiedades fundamentales de un sólido con un campo de deformación [6][7]. En los últimos años, se ha hecho un esfuerzo considerable en encontrar alguna manera de hacer que el grafeno muestre una brecha energética. Si al lograrlo se conserva su propiedad de alta movilidad de los portadores de carga [8], esto permitiría emplearlo en la electrónica. Una de las formas propuestas ha sido mediante deformación [9], lo cual se ha estudiado teóricamente utilizando el modelo de amarre fuerte<sup>3</sup>, considerando solo primeros vecinos con combinaciones lineales  $sp^2$  [10][11] y con combinaciones  $sp^3$  [12] (esta combinación se usa normalmente para describir al diamante). Pero nadie ha considerado todos los parámetros hasta terceros vecinos

---

<sup>1</sup> Término promovido por la IUPAC hasta 1995 [1].

<sup>2</sup> OLED son las siglas en inglés de “Organic Light-Emitting Diode” (Diodo orgánico emisor de luz).

<sup>3</sup> “Tight-binding model” en inglés.

con combinaciones  $sp^2$ . También se ha hecho el estudio mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>4</sup>[7][13][14][15], los cuales en general requieren de mucha capacidad de cómputo.

El primero en estudiar teóricamente al grafeno, utilizando el modelo de amarre fuerte, fue Wallace en 1946 [2]. Aunque su interés era el estudio del grafito, ya que este se puede ver como un conjunto de capas de grafeno apiladas. Dado que este modelo representa una primera aproximación al estudio de las propiedades electrónicas, se han publicado diversos trabajos con él para estudiar al grafeno pristino y al deformado <sup>5</sup> [16] [17] [18] [11] [19] [20] [12] [21] [9]. En particular, se ha reportado una deformación uniaxial umbral para generar una brecha energética de 23 % considerando solo primeros vecinos con combinaciones lineales  $sp^2$  y con un parámetro de Grüneisen de 3.37. Sin embargo, este parámetro no es una constante [22] y no hay un valor convenido en la literatura para poder aproximarlos [23][24][25][22][26][27][7]. La importancia tecnológica de este parámetro radica en que su determinación permitiría el desarrollo de ingeniería de deformación<sup>6</sup> sobre grafeno.

Este trabajo se plantea el objetivo de modelar la generación de una brecha en las bandas  $\pi$  debido a deformaciones de la red utilizando parámetros de amarre fuerte hasta terceros vecinos. Motivado por el modelo de amarre fuerte ideal [28] (que se presentará en este trabajo) y por la propuesta de Pereira, Castro y Peres [10] para calcular las integrales de salto de los primeros vecinos, se propondrán dos funciones exponenciales decrecientes con la distancia para calcular los parámetros de amarre fuerte de la red deformada. Las cuales se ajustarán a los datos reportados por Reich et al. (2002) [19] y por Kundu (2011) [20]. La rapidez de decaimiento de las integrales de salto estará relacionada con el parámetro de Grüneisen, como en [10]. Las deformaciones a estudiar serán la uniaxial, asumida en un régimen lineal como en [10], y de esfuerzo cortante, como en [12].

La estructura de este trabajo es la siguiente:

- En el Capítulo 2 se presentarán las propiedades geométricas básicas para el estudio de la red hexagonal. Se describirá la estructura electrónica de los átomos de carbono que conforman la red y se ilustrarán las bandas de conducción y de valencia sobre la primera zona de Brillouin. También se mostrarán las matrices de las deformaciones a estudiar en este trabajo.
- El Capítulo 3 comienza mostrando, con detalle, cómo aplicar el modelo de amarre fuerte (ideal) para describir las bandas  $\pi$  de la red de grafeno pristino asumiendo hibridación  $sp^2$ . La función propia del Hamiltoniano se expresará haciendo una función de Bloch con las combinaciones lineales de los orbitales atómicos dentro de la celda unitaria. Se mostrarán las relaciones de dispersión con y sin integrales de

---

<sup>4</sup> DFT corresponde a las siglas en inglés de “Density Functional Theory”.

<sup>5</sup> Estas citas no pretenden ser exhaustivas, sino de particular interés para este trabajo.

<sup>6</sup> “Strain engineering” en inglés.

---

traslape, en el caso pristino y en el deformado, considerando hasta terceros vecinos. Se discutirán algunos parámetros de amarre fuerte reportados en la literatura, a los que se les ajustarán las funciones exponenciales decrecientes con la distancia. Para visualizar el tamaño de la brecha debido a deformaciones se mostrará cómo calcular numéricamente la densidad de estados. <sup>7</sup>

- En el Capítulo 4 se muestran casos particulares de deformaciones de la red de grafeno, las cuales serán ilustradas. Se analizan los vecinos por distancia para cada deformación, lo cual justifica (parcialmente) la elección de considerar solo hasta terceros vecinos para evaluar las relaciones de dispersión. Además, en cada deformación se muestran las densidades de estados obtenidas con las funciones exponenciales propuestas, para estudiar el comportamiento de la red y el tamaño de la brecha.
- En el Capítulo 5 se muestran los valores umbrales para generar una brecha energética en el caso de deformación uniaxial y en el caso de esfuerzo cortante. Estos valores se calculan cuando se desprecia la integral de traslape y cuando se considera. Con lo cual se puede apreciar el efecto de incluir hasta terceros vecinos. En particular, para el caso de deformación uniaxial se muestra cómo se modifica la región de Hasegawa [11].
- Finalmente en el Capítulo 6 se discuten los resultados y propiedades encontradas debido a considerar hasta terceros vecinos en el modelo de amarre fuerte, con lo cual se presenta una conclusión.

---

<sup>7</sup> Este capítulo contiene álgebra que podría considerarse excesiva. Pero puede leerse pasando rápidamente por las ecuaciones. La razón de incluir parte de los procedimientos es dejar lo más claro posible el modelo utilizado. Además de que en la literatura se acostumbra usar una solución de la ecuación de Schrödinger hecha con combinaciones lineales de funciones de Bloch que difiere de la utilizada aquí, que es una sola función de Bloch.



# Capítulo 2

## Grafeno: Un material bidimensional

En este capítulo se introducirán los conceptos geométricos básicos para la descripción de la red cristalina y del espacio recíproco. Se presentará de forma cualitativa e ilustrativa el primer estudio hecho sobre las bandas de valencia y de conducción. Se mostrará la estructura electrónica ideal de los átomos de carbono en la red de grafeno pristino. También se propondrán las deformaciones de la red que serán estudiadas en este trabajo.

### 2.1. La red de grafeno

Geoméricamente, la red de grafeno se estudia definiendo una red de Bravais triangular con una base diatómica [28] cuyas celdas unitarias se ilustran en la Figura 2.1. Estas celdas contienen dos tipos de sitio atómico debido a que la orientación estructural de la red cuando se mira desde cada uno de estos sitios atómicos es diferente. Para grafeno pristino, los vectores que generan la red de Bravais son:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad , \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (2.1)$$

donde  $a$  es la distancia interatómica cuyo valor aceptado es  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$  [2][16]. Los vectores que unen un sitio atómico tipo  $B$  (o tipo  $A$ ) con sus tres primeros vecinos  $\vec{\delta}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), ilustrados en la Figura 2.1, son ampliamente utilizados en la literatura, pues en una base adecuada el Hamiltoniano de la red<sup>1</sup> queda expresado con ellos explícitamente[2][19][21]. Debido a la red de Bravais subyacente, la red de panal puede generarse con los vectores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y uno de los vectores  $\vec{\delta}_i$ , lo cual permite convenir en definirlos como

$$\begin{aligned} \vec{\delta}_1 &= \vec{a}_1 + \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \\ \vec{\delta}_2 &= \vec{a}_2 + \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \\ \vec{\delta}_3 &= -a(1, 0), \end{aligned} \quad (2.2)$$

en donde se ha decidido seleccionar a  $\vec{\delta}_3$  como el vector independiente. Otra característica de la red de grafeno es que tiene dos direcciones principales caracterizadas geoméricamente por la silueta que se forma en el borde cuando se hace un corte en esas direcciones,

---

<sup>1</sup> El Hamiltoniano en el modelo de amarre fuerte que se presentará después.

ilustradas en la Figura 2.1. Estas direcciones se denotan mediante “Zigzag” y “Sillón”<sup>2</sup>, las cuales se repiten alternadamente cada 30°.

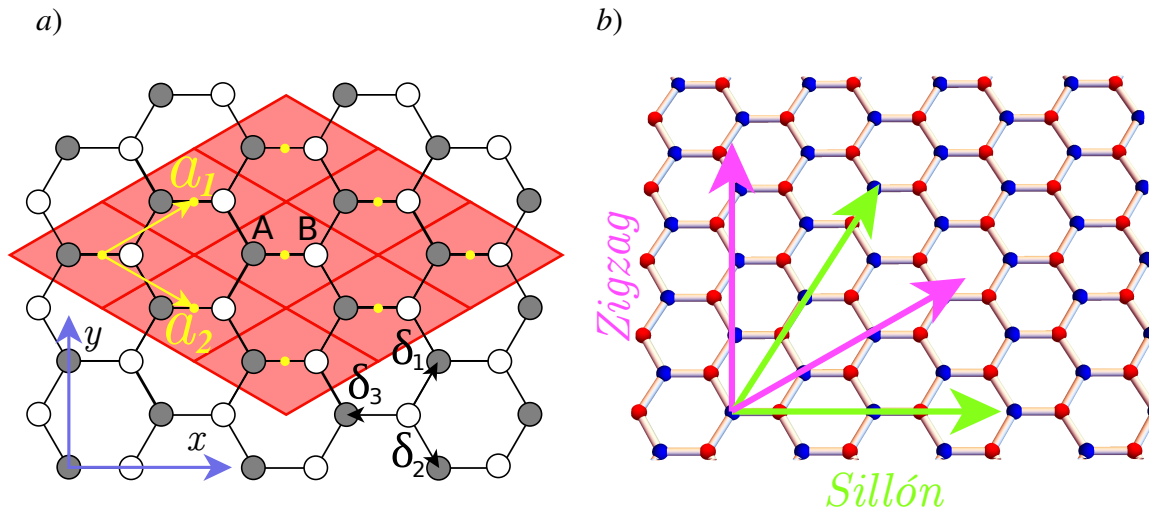


Figura 2.1: a) Red de grafeno con las celdas unitarias que contienen dos átomos (Tipo A y tipo B). En amarillo se indican los vectores que generan la red de Bravais y en negro la convención de vectores hacia los primeros vecinos  $\vec{\delta}_i$ . En azul se indica el sistema de referencia que se utilizará, cuyo origen se sitúa en un átomo tipo A. b) Se muestra un pedazo de la red de grafeno pristino que tiene forma de panal. Los sitios atómicos no constituyen una red de Bravais debido a que la orientación del arreglo no es la misma cuando se mira desde un sitio de color rojo o desde uno de color azul. También se muestran las dos direcciones principales, que son la de “Zigzag” (rosa) y la de “Sillón” (verde), las cuales se repiten cada 30°.

## 2.2. Bandas de valencia y de conducción

El concepto de orbitales atómicos, que surge de una primera aproximación al estudio de los átomos, permite describir cualitativamente bien el surgimiento de las moléculas y redes cristalinas. En grafeno los enlaces químicos se describen mediante la combinación lineal de los orbitales de valencia ( $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$ ) conocida como hibridación  $sp^2$  que resulta

<sup>2</sup> En inglés se denotan como “Zigzag” y “Armchair” respectivamente.

en tres orbitales híbridos ortonormales [17]<sup>3</sup>, excluyendo un orbital de valencia ( $|\pi\rangle$ ):

$$sp^2 \begin{cases} |\sigma_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_y\rangle \\ |\sigma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right) \\ |\sigma_3\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left( -\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right) \end{cases} \quad (2.3)$$

$$|\pi\rangle = |2p_z\rangle.$$

Asumiendo que los orbitales de valencia son funciones hidrogenoides, se tiene que en el espacio de configuración (en coordenadas esféricas) el orbital  $2p_z$  es (Figura 2.2 c))

$$\langle \vec{r} | 2p_z \rangle = \phi(\vec{r}) = \left( \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right) \left[ \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{2\sqrt{6}a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \right] = (Y(\theta, \varphi)) [R(r)], \quad (2.4)$$

donde  $r$  es la distancia radial,  $\theta$  el ángulo polar y en este caso no se escribe explícitamente el ángulo zenital  $\varphi$ . En el extremo derecho se indica explícitamente que es el producto de una parte angular  $Y(\theta, \varphi)$  y una parte radial  $R(r)$ .  $Z$  es el número atómico que tiene un valor de  $Z = 6$  para el átomo de carbono, pero a veces se utiliza otro número atómico menor por el apantallamiento de las capas internas [29][30]. En este trabajo se utilizará el adjetivo de “ideal” para referirse al uso del orbital hidrogenoide (2.4). Sin embargo, como se menciona en [31], la forma explícita del orbital será irrelevante al considerar elementos de matriz y coeficientes de combinaciones lineales, lo cual se verá en el siguiente capítulo. La simetría de este orbital indica que debe tener una mayor densidad de probabilidad en las dos direcciones perpendiculares al plano de la red de grafeno. Como no esta formando los principales enlaces químicos, se espera que los electrones con esta función de onda sean los que contribuyen a la conducción eléctrica. Mientras que los orbitales  $\sigma$  se encuentran en el plano y por tanto son los que principalmente mantienen unida la red de grafeno. Una ilustración de los orbitales  $sp^2$  y  $\pi$  se puede encontrar en [30] (p. 23 Figura 3.1).

El estudio de la estructura de bandas de conducción y de valencia de la red de grafeno fue realizado por primera vez en 1947 por Wallace [2] [16] utilizando el modelo de amarre fuerte, en el cual asumió que las propiedades de conductividad eléctrica se podían describir utilizando solo el orbital  $\pi$  de la ecuación (2.3). Estas propiedades se estudian en el espacio recíproco, en particular en la primera zona de Brillouin<sup>4</sup> (1BZ) [28]. Para grafeno pristino, esta corresponde a una región hexagonal, pues los vectores de la red recíproca  $\vec{b}_j$  estan dados por la condición  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , resultando en [16]

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad , \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}). \quad (2.5)$$

<sup>3</sup> Estas expresiones son para un solo tipo de átomo  $A$  o  $B$ , las cuales se muestran como ejemplo y sin orientación bien definida en el plano  $xy$  porque sólo se utilizará el orbital  $\pi = 2p_z$ .

<sup>4</sup> 1BZ se usa en la literatura en inglés para denotar la primera zona de Brillouin, pues corresponde a “First Brillouin zone”.

En la Figura 2.2 se ilustran algunos sitios importantes de la  $1BZ$  que son  $\Gamma(0, 0)$ ,  $M(2\pi/3a, 0)$  y los puntos de alta simetría [16]

$$K \rightarrow \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad K' \rightarrow \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right).$$

También se ilustran la banda de valencia  $\pi$  (ligante) y la de conducción  $\pi^*$  (antiligante) sobre la  $1BZ$  obtenidas por Wallace [2]. Para grafeno pristino, estas bandas se tocan en las seis esquinas de la  $1BZ$  que son los puntos de alta simetría [16], los cuales están definidos independientemente de la relación de dispersión [7].

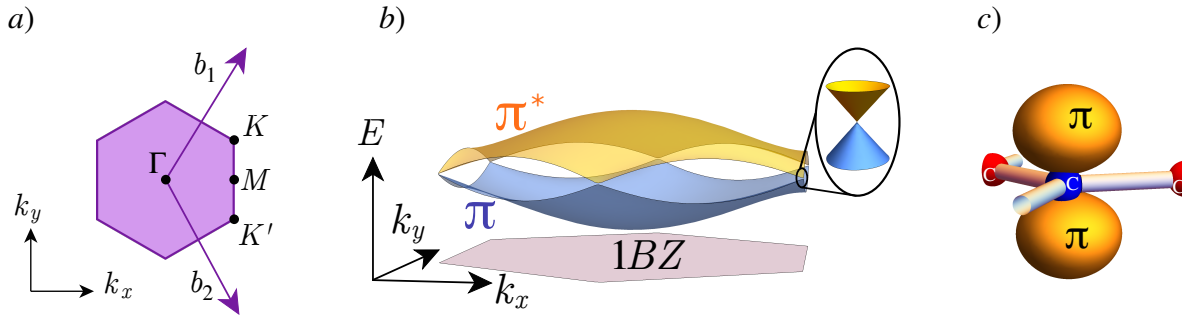


Figura 2.2: a) Primera zona de Brillouin ( $1BZ$ ) con los vectores de la red recíproca  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  y los sitios importantes de la  $1BZ$  que son  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  y  $K'$ . b) Bandas  $\pi$  obtenidas por Wallace [2] sobre la  $1BZ$ . Para grafeno pristino las dos bandas coinciden en los puntos de alta simetría  $K$  y  $K'$  en los cuales se puede aproximar la relación de dispersión como una función lineal. Esto se ilustra con un aumento en el cual se observan dos conos formados por las bandas (En realidad, en la  $1BZ$  solo hay un tercio de cono en cada esquina). c) Ilustración cualitativa del orbital  $\pi$  en la red de grafeno, es una superficie con  $\phi(\vec{r}) = cte$ .

### 2.3. Deformaciones en grafeno

La red de grafeno se puede deformar de muchas maneras [7], al igual que una hoja de papel, esta puede corrugarse, pandearse, estirarse en una y dos direcciones, etc. Si al deformar, las nuevas posiciones no dependen explícitamente del sitio antes de ser deformado, entonces se le llama deformación uniforme. En este trabajo solo se considerarán dos tipos de deformación uniforme: deformación uniaxial de elongación (estiramiento en una dirección, Figuras 4.1 y 4.3) y deformación de esfuerzo cortante (Figura 4.5). La deformación uniaxial se ha realizado experimentalmente colocando el grafeno sobre un sustrato mucho más grande. Por lo que al pandear el sustrato, se efectúa de manera aproximada una deformación uniaxial en el grafeno [6][22]. También se ha realizado, de manera más genuina, utilizando sistemas micro-electro-mecánicos<sup>5</sup> (MEMS) [32].

<sup>5</sup> MEMS corresponde a las siglas en inglés de “Micro-electro-mechanical Systems”.



Debido a la anisotropía elástica del material [33], no es posible asociar la tensión con su deformación de manera explícita con valores numéricos. Por lo que en este trabajo se utilizarán solamente matrices de deformación. Una matriz de deformación en el plano esta dada en general como

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

cuyas entradas se relacionan con el campo de desplazamientos  $\vec{u}(\vec{r})$  [34] de la siguiente manera:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_j}{\partial x^i} \right) \quad i, j = x, y. \quad (2.7)$$

Donde  $\epsilon_{ij} = cte.$  cuando se trata de deformaciones uniformes. La regla de transformación de cualquier vector en el plano  $\vec{q}$  esta dada por

$$\vec{q}' = (I_d + \tilde{\epsilon})\vec{q}, \quad (2.8)$$

donde  $I_d$  es la matriz identidad. En este trabajo se define el tensor de deformación uniaxial  $\tilde{\epsilon}$  en la dirección  $\theta$  (Figura 2.3), como en [10]

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon \begin{pmatrix} \cos^2 \theta - \nu \sin^2 \theta & (1 + \nu) \cos \theta \sin \theta \\ (1 + \nu) \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta - \nu \cos^2 \theta \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

donde  $\theta$  es el ángulo respecto a la dirección de sillón (eje  $x$ ),  $\epsilon$  es el parámetro de deformación expresado en porcentaje o con decimales ( $25\% \mapsto 0.25$ ) y  $\nu$  puede considerarse como la razón de Poisson para grafeno. A esta se le dará un valor de  $\nu = 0.165$ , que es el valor conocido para grafito [10]. Aunque no hay un valor convenido en la literatura [7] y tampoco es una constante [33]. Este tensor lo usan en [10] asumiendo una hipótesis de isotropía elástica (que permite hacer  $\nu = cte.$ ), aunque también se puede ver como una deformación biaxial parametrizada. En la Figura 2.3 se ilustra una tensión aplicada al grafeno junto con el sistema de coordenadas utilizado aquí.

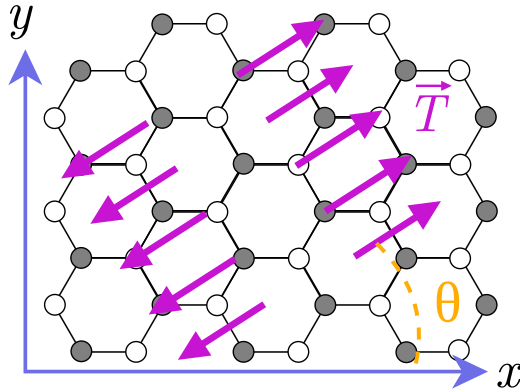


Figura 2.3: Se ilustra una tensión  $\vec{T}$  aplicada al grafeno en la dirección dada por el ángulo  $\theta$  medido respecto al eje  $x$ , el cual coincide con la dirección de sillón.

La otra deformación que se estudiará es la de esfuerzo cortante [12], o deformación tangencial, cuya matriz de deformación  $\tilde{\zeta}$  es

$$\tilde{\zeta} = \zeta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

donde  $\zeta$  es el parámetro de deformación. En este trabajo no se hará una distinción explícita de los vectores transformados, pues el contexto evitará cualquier tipo de ambigüedad. Vale la pena mencionar que experimentalmente es difícil lograr deformaciones uniaxiales [32] y tangeenciales [35] genuinas. Sin embargo, esto no afecta el tratamiento teórico que aquí se les dará [36].

# Capítulo 3

## Modelo de amarre fuerte

Se presentará el modelo de amarre fuerte “ideal” aplicado a la red de grafeno asumiendo hibridación  $sp^2$  para obtener relaciones de dispersión de las bandas  $\pi$ . Estas se mostrarán por casos cuando se consideran los términos de los primeros, segundos y terceros vecinos. Así mismo se mostrarán las relaciones de dispersión de la red deformada y se discutirá la efectividad del modelo ideal, comparando con los valores numéricos reportados en la literatura. Lo cual justificará el uso del modelo de amarre fuerte empírico. Por tanto, se propondrán parámetros de amarre fuerte exponencialmente decrecientes con la distancia. Finalmente se describirá el modo de obtener la densidad de estados.

### 3.1. Modelo de amarre fuerte ideal

Uno de los métodos más utilizados para estudiar las propiedades electrónicas de los sólidos es el modelo de amarre fuerte [37][28]. En el cual se asume que localmente, en una vecindad de un sitio atómico de la red, el Hamiltoniano del sólido cristalino  $\hat{H}$  se puede aproximar por el Hamiltoniano atómico  $\hat{H}_a$  [28]. Esto permite expresar las funciones propias del Hamiltoniano de la red como una función de Bloch  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  formada a partir de combinaciones lineales de los orbitales atómicos de los sitios dentro de la celda unitaria. Para que esta descripción sea efectiva, se necesita que los orbitales atómicos de la ecuación (2.3) sean “localizados” [28]. Es decir, que si  $\phi_n(\vec{r})$  es función propia del Hamiltoniano atómico con número cuántico principal  $n$  y energía propia  $E_n$ ,

$$\hat{H}_a \phi_n(\vec{r}) = E_n \phi_n(\vec{r}), \quad (3.1)$$

entonces  $\phi_n(\vec{r})$  decaiga lo suficientemente rápido a una distancia del orden de la separación interatómica  $a$ , para que el traslape con los orbitales de un sitio atómico vecino sea despreciable [28]. Esto permite considerar como ortogonales a todos los orbitales que se encuentren en diferentes sitios atómicos. Por tanto, se pueden obtener las bandas electrónicas (como las bandas  $\pi$ ), simplemente sacando el valor de expectación del Hamiltoniano con la función de Bloch  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ . Si el traslape entre orbitales vecinos no es despreciable, entonces al tomar el valor de expectación no se obtienen directamente las bandas. Pero aún así, se verá que en el modelo se puede introducir una corrección natural en la descripción que considere el traslape de los orbitales.

Debido a la configuración electrónica de los átomos, mostrada en la ecuación (2.3), las bandas de conducción y de valencia del grafeno pristino corresponden a las bandas  $\pi$  [2] (esto será una hipótesis para grafeno deformado). Lo cual permite concentrarse en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el grafeno, considerando funciones propias  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  hechas solo con combinaciones lineales de los orbitales  $\phi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | 2p_z \rangle$  [30]. Esto se expresa en general de la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

donde  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  es una función de Bloch dada por<sup>1</sup> [28][21]

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} [c_A(\vec{k}) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j^A) + c_B(\vec{k}) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j^B)], \quad (3.3)$$

donde  $\vec{R}_j = m\vec{a}_1 + l\vec{a}_2$  (con  $m$  y  $l$  números enteros) es un vector de la red de Bravais,  $\vec{R}_j^{A,B}$  es la posición de los átomos  $A$  o  $B$  en alguna de las  $N$  celdas determinadas por los vectores  $\vec{R}_j$  y los coeficientes  $c_A(\vec{k})$  y  $c_B(\vec{k})$  son tales que  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  es función propia del Hamiltoniano del grafeno  $\hat{H}$ . Multiplicando la ecuación (3.2) por  $\Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r})$  del lado izquierdo e integrando sobre todo el espacio real, se obtiene una ecuación que se puede ver como un polinomio de dos variables:  $c_A(\vec{k})$  y  $c_B(\vec{k})$ . La cual se satisface para ciertos valores de  $E(\vec{k})$ . Pero este polinomio se puede reescribir en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} c_A^* & c_B^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_A^* & c_B^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{AA}E & S_{AB}E \\ S_{BA}E & S_{BB}E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

donde las entradas de la matriz Hamiltoniana son

$$H_{CD} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l - \vec{R}_j)} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_j^C) \hat{H} \phi(\vec{r} - \vec{R}_l^D) d^3\vec{r} \quad (3.5)$$

y las entradas de la matriz de traslaje

$$S_{CD} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l - \vec{R}_j)} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_j^C) \phi(\vec{r} - \vec{R}_l^D) d^3\vec{r}, \quad (3.6)$$

siendo  $C$  y  $D$  etiquetas que pueden ser  $A$  o  $B$ . Nótese que la matriz de traslaje se vuelve la matriz identidad cuando el traslaje entre orbitales vecinos es despreciable, ya que los orbitales  $\phi(\vec{r})$  están normalizados. Entonces, por el principio variacional<sup>2</sup>, esta ecuación polinomial equivale al siguiente determinante conocido como ecuación secular [17][20][19],

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA}E & H_{AB} - S_{AB}E \\ H_{AB}^* - S_{AB}^*E & H_{BB} - S_{BB}E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.7)$$

<sup>1</sup> En consistencia con la descripción de una red infinita se debe tomar el límite  $N \rightarrow \infty$ .

<sup>2</sup> Derivando implícitamente (3.4) con respecto a  $c_A$  y  $c_B$  y pidiendo que  $\partial E(\vec{k})/\partial c_{A,B} = 0$  se obtiene la misma ecuación (3.4). Ejemplo:  $C^T \hat{H} \cdot (1, 0) = C^T E \vec{S} \cdot (1, 0) + (\partial E/\partial c_A) C^T \vec{S} C$ . Puede consultarse [38] (Cap. 8).

donde se utilizó el hecho de que  $H_{AA} = H_{BB}$ ,  $S_{AA} = S_{BB}$ ,  $S_{BA} = S_{AB}^*$  y  $H_{BA} = H_{AB}^*$  (Esta simetría de rotación se ilustra en la Figura 3.1). Esta forma ayuda a seleccionar aquellos términos que se consideren significativos y despreocuparse por los coeficientes  $c_A(\vec{k})$  y  $c_B(\vec{k})$  del polinomio (3.4). En la literatura se resume la ecuación (3.7) introduciendo los parámetros de amarre fuerte, los cuales son <sup>3</sup>

$$t(\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) = \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \phi(\vec{r} + \vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) d^3\vec{r} = \langle \phi(\vec{R}_j^C) | \hat{H} | \phi(\vec{R}_l^D) \rangle < 0, \quad (3.8)$$

$$s(\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) = \int \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r} + \vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) d^3\vec{r} = \langle \phi(\vec{R}_j^C) | \phi(\vec{R}_l^D) \rangle > 0. \quad (3.9)$$

Donde el parámetro  $t$  es conocido como la integral de salto<sup>4</sup>, que depende del vector entre dos sitios atómicos  $\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D$ . El parámetro  $s$  es la integral de traslape, que también depende del vector  $\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D$ . Existen dos casos particulares de los parámetros que se dan cuando  $\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D = \vec{0}$ , resultando en

$$E_{2p} = \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \phi(\vec{r}) d^3\vec{r} < 0 \quad (3.10)$$

y

$$1 = \int \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (3.11)$$

donde se espera que  $E_{2p}$  sea similar a la energía propia del Hamiltoniano atómico. Es decir,  $E_{2p} \approx \langle 2p_z | \hat{H}_a | 2p_z \rangle$ , pues en el modelo de amarre fuerte ideal se asume que  $\hat{H} \approx \hat{H}_a$  localmente en un sitio atómico. Con este mismo argumento se puede ver por qué la integral de salto es negativa, ya que  $E_{2p}$  es la energía de un sistema ligado. La última ecuación es un caso particular de la integral de traslape que indica la condición de normalización de los orbitales atómicos (2.4). En general estos parámetros se determinan mediante el ajuste de la relación de dispersión  $E(\vec{k})$  a algún experimento [39], teoría o mediante un estimado teórico. En particular para grafeno se han hecho simulaciones con DFT, a las cuales se les han ajustado estos parámetros utilizando hasta terceros vecinos por distancia [19] [20] [17].

Entonces los términos que conforman la matriz del determinante (3.7) quedan como<sup>5</sup>

$$H_{AA} = E_{2p} + \sum_{j=1, j \neq m}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)} t(\vec{R}_m^A - \vec{R}_j^A), \quad (3.12)$$

$$H_{AB} = \sum_{j=1}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)} t(\vec{R}_m^A - \vec{R}_j^B), \quad (3.13)$$

<sup>3</sup> Las integrales siempre se pueden llevar a estas expresiones mediante un cambio de variable.

<sup>4</sup> Se pueden introducir otros parámetros, como en [28] p.181, donde  $t = \gamma + \alpha$ .

<sup>5</sup> Aquí se ha tomado el límite  $N \rightarrow \infty$ , por lo que los coeficientes de las integrales en  $H_{CD}$  y  $S_{CD}$  tienden a 1.

$$S_{AA} = 1 + \sum_{j=1, j \neq m}^{\infty} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)} s(\vec{R}_m^A - \vec{R}_j^A), \quad (3.14)$$

$$S_{AB} = \sum_{j=1}^{\infty} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)} s(\vec{R}_m^A - \vec{R}_j^B), \quad (3.15)$$

donde  $m$  es un número fijo que permite calcular los parámetros respecto a cualquier sitio atómico de átomos tipo  $A$ . La misma formulación podría hacerse respecto a los átomos tipo  $B$  tomando el conjugado complejo. Para darse una idea de esto, se pueden observar los sitios atómicos etiquetados en la Figura 3.1. Los sitios  $B$ ,  $B_1$  y  $B_6$  son los primeros vecinos de  $A$ , mientras que  $A$ ,  $A_1$  y  $A_6$  son los primeros vecinos de  $B$ . Entonces ya se ve claramente la ventaja de utilizar el determinante de la ecuación (3.7). Se elige arbitrariamente un sitio atómico (si el origen de coordenadas coincide con un sitio atómico tipo  $A$ , lo más fácil es elegir  $\vec{R}_m^A = \vec{0}$ ) y se seleccionan las integrales de salto y de traslape de los sitios atómicos vecinos que se consideren significativos. Finalmente se resuelve el determinante (3.7) como un polinomio de segundo grado de  $E(\vec{k})$ . Después, si se desea, se pueden aproximar los coeficientes  $c_A(\vec{k})$  y  $c_B(\vec{k})$  resolviendo (3.4) sin el vector transpuesto  $(c_A^* \ c_B^*)$ . Una presentación de este modelo aplicado a nanotubos de carbón puede verse en [17]. En la siguiente sección se presentarán las relaciones de dispersión para grafeno pristino considerando los parámetros de amarre fuerte de diferentes sitios atómicos.

## 3.2. Relación de dispersión sin deformaciones

Aunque para obtener las relaciones de dispersión no es necesario hacer referencia a algún sistema coordinado en específico, en la Figura 3.1 se muestra la convención adoptada en este trabajo sobre las direcciones de los vectores que generan la red de Bravais y los vectores que definen a los primeros vecinos. Con el propósito de hacer coherente el lenguaje, se debe hacer una distinción entre vecinos definidos por la distancia (distancia física real) y vecinos definidos por enlace<sup>6</sup> (cantidad mínima de enlaces recorridos para llegar de un sitio a otro en la red hexagonal, i.e. distancia química). Entonces un sitio atómico en la red pristina tiene tres primeros vecinos por enlace que coinciden con los tres primeros vecinos por distancia, seis segundos vecinos por enlace que coinciden con los seis segundos vecinos por distancia y nueve terceros vecinos por enlace, los cuales contienen a los únicos tres terceros vecinos por distancia. Esto se ilustra en las siguientes imágenes de la Figura 3.1. En esta sección, la palabra “vecino” será para referirse únicamente a los vecinos por distancia. En lo siguiente, se mostrarán algunos ejemplos de la ecuación secular (3.7)

<sup>6</sup> Aquí se hace referencia a una red hexagonal bidimensional, imaginaria e infinita que tiene por nodos a los sitios atómicos. De manera que cada sitio solo tiene tres conexiones (vecinos) y estas no se cruzan en el plano. Aunque la motivación para definir esta red son los enlaces  $\sigma$  entre sitios atómicos, en un esquema riguroso todos los sitios están conectados por el traslape de sus orbitales  $\sigma$ , por más pequeño que este sea.

y la relación de dispersión obtenida al considerar primeros, segundos y terceros vecinos, con y sin integral de traslape.

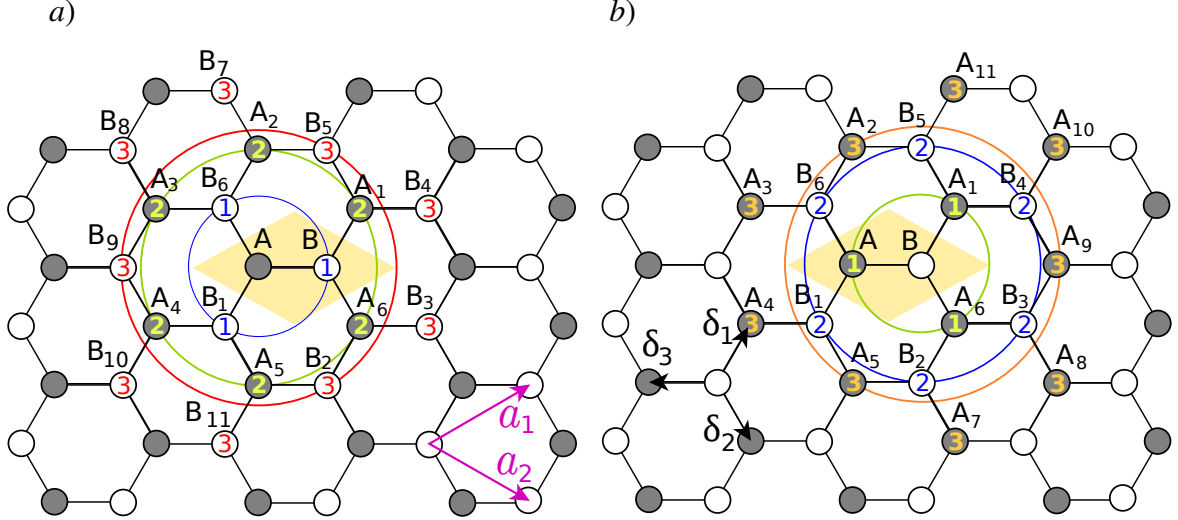


Figura 3.1: Ilustración de los vecinos por distancia (unidos con una circunferencia) y vecinos por enlaces (etiquetados con un número de color) respecto a los dos tipos de átomo que hay en una celda unitaria. Tipo A en a) y tipo B en b). Solo los terceros vecinos por enlace no coinciden con los terceros vecinos por distancia. En morado se indican los vectores  $\vec{a}_i$  que generan la subred de Bravais triangular y en negro los vectores de los primeros vecinos por enlace  $\vec{\delta}_i$ . Nótese que se puede obtener la imagen b) girando la imagen a)  $180^\circ$  e intercambiando las etiquetas AB. Esta “simetría” facilita escribir la ecuación secular (3.7). Así que no importa el tipo de sitio (A o B) respecto al cual se calculen los parámetros  $t$  y  $s$ .

### Primeros vecinos sin integral de traslape

En una primera aproximación, solo se consideran significativas las integrales de salto de los tres primeros vecinos por distancia y el traslape se desprecia. El determinante de la ecuación (3.7) queda como

$$\begin{vmatrix} E_{2p} - E & Z \\ Z^* & E_{2p} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.16)$$

donde

$$Z = t(1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) \quad (3.17)$$

y se está usando la simetría rotacional de la red de panal prístina, que permite escribir una sola integral de salto  $t = t(\vec{\delta}_1) = t(\vec{\delta}_2) = t(\vec{\delta}_3)$ . El signo negativo de la integral de

salto se pondrá explícitamente únicamente al escribir la relación de dispersión. Así que se obtiene la conocida relación de dispersión obtenida por Wallace [2]

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_{2p} \pm t|1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2}| = E_{2p} \pm |Z|. \quad (3.18)$$

En la literatura suele escribirse sin el término  $E_{2p}$  porque en este caso solo es un desplazamiento en la energía. Las bandas obtenidas son las que se ilustran en la Figura 2.2, las cuales son simétricas respecto a la energía de Fermi  $E_{2p}$ . El signo positivo corresponde a la banda antiligante  $\pi^*$  y el negativo a la ligante  $\pi$ . Estas relaciones de dispersión dan lugar a los conos de Dirac para energías cercanas a  $E_{2p}$ , los cuales se ilustran en la misma Figura 2.2.

### Primeros vecinos con integral de traslape

Normalmente los términos de traslape son despreciables, pero si se desea una mejor aproximación se deben incluir. El determinante de la ecuación (3.7) con las integrales de traslape de los primeros vecinos queda como

$$\begin{vmatrix} E_{2p} - E & Z - \tilde{Z}E \\ Z^* - \tilde{Z}^*E & E_{2p} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.19)$$

donde

$$\tilde{Z} = s(1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2}), \quad (3.20)$$

con  $s = s(\vec{\delta}_1) = s(\vec{\delta}_2) = s(\vec{\delta}_3)$  la integral de traslape, que es la misma para los primeros vecinos por distancia. La relación de dispersión queda

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{E_{2p} \pm t|1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2}|}{1 \mp s|1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2}|} = \frac{E_{2p} \pm |Z|}{1 \mp |\tilde{Z}|}. \quad (3.21)$$

Nótese que, a diferencia del caso en que se desprecia el traslape, las bandas ya no presentan simetría de reflexión respecto a la energía de Fermi [16].

### Segundos vecinos sin integral de traslape

Para mejorar el modelo de las bandas, también se puede considerar las integrales de salto hasta segundos vecinos por distancia. El determinante (3.7) queda

$$\begin{vmatrix} E_{2p} + V - E & Z \\ Z^* & E_{2p} + V - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.22)$$

donde

$$V = t' [(e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1}) + (e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2}) + (e^{i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1-\vec{d}_2)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1-\vec{d}_2)})] \quad (3.23)$$



es la suma de términos que involucran a los seis segundos vecinos por distancia que tienen la misma integral de salto  $t' = t(\vec{a}_1) = t(\vec{a}_2) = t(-\vec{a}_1) = t(-\vec{a}_2) = t(\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = t(-\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ , por lo que la relación de dispersión queda

$$\begin{aligned} E_{\pm}(\vec{k}) &= E_{2p} - 2t' [\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1))] \\ &\quad \pm t |1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}| \\ &= E_{2p} - V \pm |Z|. \end{aligned} \quad (3.24)$$

### Segundos vecinos con integral de traslape

Si se consideran las integrales de salto y de traslape de los segundos vecinos, el determinante (3.7) queda como

$$\begin{vmatrix} E_{2p} + V - (1 + \tilde{V})E & Z - \tilde{Z}E \\ Z^* - \tilde{Z}^*E & E_{2p} + V - (1 + \tilde{V})E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.25)$$

donde

$$\tilde{V} = s' [(e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1}) + (e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}) + (e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)})], \quad (3.26)$$

siendo  $s' = s(\vec{a}_1) = s(\vec{a}_2) = s(-\vec{a}_1) = s(-\vec{a}_2) = s(\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = s(-\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  la integral de traslape de los segundos vecinos. Por tanto la relación de dispersión queda<sup>7</sup>

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{E_{2p} - V \pm |Z|}{1 + \tilde{V} \mp |\tilde{Z}|}. \quad (3.27)$$

### Terceros vecinos sin integral de traslape

Considerando solo las integrales de salto hasta terceros vecinos, la ecuación secular (3.7) queda como

$$\begin{vmatrix} E_{2p} + V - E & Z + W \\ Z^* + W^* & E_{2p} + V - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.28)$$

donde

$$W = t''(e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1)} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1)} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}), \quad (3.29)$$

con  $t'' = t(\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = t(\vec{a}_2 - \vec{a}_1) = t(-\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$  la integral de salto de los terceros vecinos por distancia. Lo cual resulta en la relación de dispersión

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_{2p} - V \pm |Z + W|. \quad (3.30)$$

<sup>7</sup> Recuérdese que aquí las relaciones de dispersión se evalúan con  $t > 0$ .

### Terceros vecinos con integral de traslape

Finalmente, considerando las integrales de salto y de traslape hasta terceros vecinos por distancia, el determinante (3.7) a resolver es

$$\begin{vmatrix} E_{2p} + V - (1 + \tilde{V})E & Z + W - (\tilde{Z} + \tilde{W})E \\ Z^* + W^* - (\tilde{Z}^* + \tilde{W}^*)E & E_{2p} + V - (1 + \tilde{V})E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.31)$$

donde

$$\tilde{W} = s''(e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2-\vec{a}_1)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2-\vec{a}_1)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)}), \quad (3.32)$$

siendo la integral de traslape de los terceros vecinos  $s'' = s(\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = s(\vec{a}_2 - \vec{a}_1) = s(-\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$ . La relación de dispersión no se escribirá aquí porque será un caso particular de la siguiente sección, pero se puede ver en [19] y [20].

### 3.3. Relación de dispersión con deformaciones

En el modelo de amarre fuerte presentado, lo único que se necesita es que la red hexagonal se pueda generar por una red de Bravais con una base de dos átomos por celda unitaria. Entonces, se puede continuar a modelar la red hexagonal deformada que mantenga esta condición. Pero para mantenerse en el modelo “ideal”, adicionalmente se debe satisfacer que  $\hat{H} \approx \hat{H}_a$  localmente en un sitio atómico<sup>8</sup>. Aunque no se ha escrito explícitamente, el Hamiltoniano de la red depende de (todas) las posiciones de los sitios atómicos y, por ende, en general cambia cuando se deforma la red. Formalmente, los parámetros de amarre fuerte de la red deformada en el plano, como en las deformaciones uniaxial y tangencial anteriormente presentadas, están dados de la siguiente manera<sup>9</sup>:

$$t(\tilde{\varepsilon}, \vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) = \left\langle \phi(\tilde{\varepsilon}, (Id + \tilde{\varepsilon})\vec{R}_j^C) \left| \hat{H}(Id + \tilde{\varepsilon}) \right| \phi(\tilde{\varepsilon}, (Id + \tilde{\varepsilon})\vec{R}_l^D) \right\rangle \quad (3.33)$$

y

$$s(\tilde{\varepsilon}, \vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) = \left\langle \phi(\tilde{\varepsilon}, (Id + \tilde{\varepsilon})\vec{R}_j^C) \left| \phi(\tilde{\varepsilon}, (Id + \tilde{\varepsilon})\vec{R}_l^D) \right. \right\rangle, \quad (3.34)$$

donde  $\tilde{\varepsilon}$  es cualquier matriz de deformación uniforme en el plano e  $I_d$  es la matriz identidad. En las ecuaciones (3.33) y (3.34) se muestra explícitamente que los parámetros de amarre fuerte no pueden depender solo de la distancia entre vecinos. A no ser que siempre se cumpla que  $\hat{H} \approx \hat{H}_a$  localmente, lo cual permite considerar la misma función  $\phi(\vec{r})$  a cualquier deformación<sup>10</sup>. Esto es importante hacerlo notar porque en este trabajo se

<sup>8</sup> Para hacer énfasis en esta condición ideal y no estrictamente necesaria, se puede escribir  $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{U}$ , donde  $\hat{U}$  es la corrección del Hamiltoniano atómico, la cual debe ser pequeña en una vecindad del sitio atómico, una mayor discusión se puede ver en [28] (cap. 10).

<sup>9</sup> La dependencia de  $\phi$  con el tensor  $\tilde{\varepsilon}$  es relevante para funciones de Wannier [28], que cambian con cada  $\tilde{\varepsilon}$ .

<sup>10</sup> La dependencia de  $\tilde{\varepsilon}$  en la función  $\phi$  es solo relevante si para cada deformación se pide que la matriz  $S$  sea la identidad, como cuando se usan funciones de Wannier [28].

asumirá que los parámetros de amarre fuerte dependen de la distancia entre sitios atómicos, que es una cantidad escalar, y no de la deformación.

Entonces para las integrales de salto  $t$  de la red deformada por la matriz  $\tilde{\epsilon}$  se utilizará la siguiente notación:

$$\begin{aligned} t(\tilde{\epsilon}, \vec{\delta}_1) &= t_{1\delta}, \\ t(\tilde{\epsilon}, \vec{\delta}_2) &= t_{2\delta}, \\ t(\tilde{\epsilon}, \vec{\delta}_3) &= t_{3\delta}, \end{aligned} \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned} t(\tilde{\epsilon}, \vec{a}_1) &= t_1, \\ t(\tilde{\epsilon}, \vec{a}_2) &= t_2, \\ t(\tilde{\epsilon}, \vec{a}_1 + \vec{a}_2) &= t_{12}. \end{aligned}$$

Para las combinaciones lineales con inversos aditivos se utilizará una barra sobre el número para indicar el signo menos, por ejemplo:  $t(\tilde{\epsilon}, -\vec{\delta}_3 + \vec{a}_2 - \vec{a}_1) = t_{\bar{3}\delta\bar{1}2}$  y  $t(\tilde{\epsilon}, \vec{a}_1 - \vec{a}_2) = t_{1\bar{2}}$ . La misma notación será empleada para la integral de traslape  $s$  y se mantendrá la notación  $E_{2p} = E_{2p}(\tilde{\epsilon})$ .

Para grafeno pristino fue fácil elegir y agrupar términos de acuerdo a su posición como vecino por distancia. Para grafeno deformado se propondrá utilizar solamente los sitios cuya definición de vecino por distancia y vecino por enlace coincide para grafeno pristino. Ya que parece adecuado despreciar todas las integrales de salto y de traslape que tengan un valor menor a las de los terceros vecinos por distancia de grafeno pristino. En un modo práctico, los sitios que se utilizarán son los sitios que tienen número y se encuentran en alguna circunferencia en la Figura 3.1, independientemente de que bajo alguna deformación puedan quedar mucho más lejos que otros sitios atómicos. En el siguiente capítulo se ilustrará el comportamiento de esta elección de sitios atómicos. De mientras, en la siguiente figura (Figura 3.2) se presenta una deformación de la red de panel en una red de ladrillo, en la cual se preservan las distancias entre primeros vecinos. Es decir, con la condición:

$$\begin{aligned} \vec{\delta}_1 &= a(0, 1), \\ \vec{\delta}_2 &= a(0, -1), \\ \vec{\delta}_3 &= -a(1, 0). \end{aligned} \tag{3.36}$$

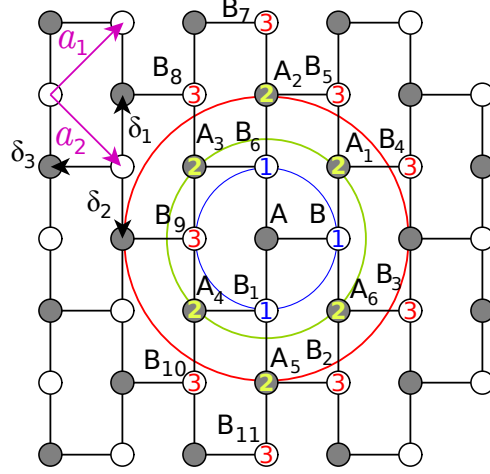


Figura 3.2: Dibujo cualitativo de la red de panal deformada en una red de ladrillo. Se observa la numeración de los vecinos por enlace y los radios de los tres vecinos cercanos por distancia de un átomo tipo A. Ahora hay cuatro primeros vecinos por distancia, que no coinciden con los primeros vecinos por enlace. Para esta deformación necesariamente hay que considerar uno de los terceros vecinos por enlace. En la parte superior izquierda se muestran los vectores de la red de Bravais  $\vec{a}_i$  y los vectores de los primeros vecinos por enlace  $\vec{\delta}_i$ .

En lo sucesivo, se seguirán utilizando los apóstrofes para continuar identificando los términos de grafeno pristino, los cuales se seguirán nombrando como primeros, segundos y terceros vecinos sin importar la deformación, a no ser que se especifique lo contrario.

### Primeros vecinos sin integral de traslape

Considerando solo las integrales de salto de los primeros vecinos como en [10], el determinante de la ecuación (3.7) queda

$$\begin{vmatrix} E_{2p} - E & Z \\ Z^* & E_{2p} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.37)$$

donde

$$Z = t_{3\delta} + t_{1\delta} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{a}_1} + t_{2\delta} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{a}_2} \quad (3.38)$$

Resultando en la relación de dispersión

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_{2p} \pm |t_{3\delta} + t_{1\delta} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{a}_1} + t_{2\delta} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{a}_2}| = E_{2p} \pm |Z|. \quad (3.39)$$

Esta relación de dispersión guarda similitud con la de grafeno pristino, pero la diferencia esta en que ya no puede considerarse una sola integral de salto. Esta es la relación de dispersión estudiada en [10], la cual no muestra brecha energética mientras se cumplan

las desigualdades de Hasegawa [11]:

$$\left| \frac{|t_{1\delta}|}{|t_{3\delta}|} - 1 \right| \leq \frac{|t_{2\delta}|}{|t_{3\delta}|} \leq \left| \frac{|t_{1\delta}|}{|t_{3\delta}|} + 1 \right|. \quad (3.40)$$

Cabe hacer notar que estas bandas tienen simetría de reflexión respecto a la energía  $E_{2p}$ . Consecuentemente, el tamaño de la brecha energética  $\Delta E_\pi$  no depende de  $E_{2p}$ , ya que esta dada por

$$\Delta E_\pi = \min_{\forall \vec{k} \in 1BZ} \left\{ 2|Z(\vec{k})| \right\}. \quad (3.41)$$

### Primeros vecinos con integral de traslape

Considerando el traslape de los primeros vecinos, la ecuación secular (3.7) queda como

$$\begin{vmatrix} E_{2p} - E & Z - \tilde{Z}E \\ Z^* - \tilde{Z}^*E & E_{2p} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.42)$$

donde

$$\tilde{Z} = s_{3\delta} + s_{1\delta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + s_{2\delta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2}. \quad (3.43)$$

La relación de dispersión queda dada en forma desarrollada como<sup>11</sup>

$$E_\pm(\vec{k}) = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (3.44)$$

donde

$$\begin{aligned} b = & -2E_{2p} - 2s_{3\delta}t_{3\delta} - 2s_{3\delta}t_{1\delta}x_2 - 2s_{1\delta}t_{3\delta}x_2 - 2s_{1\delta}t_{1\delta}x_2^2 \\ & - 2s_{3\delta}t_{2\delta}x_3 - 2s_{2\delta}t_{3\delta}x_3 - 2s_{2\delta}t_{1\delta}x_2x_3 - 2s_{1\delta}t_{2\delta}x_2x_3 \\ & - 2s_{2\delta}t_{2\delta}x_3^2 - 2s_{1\delta}t_{1\delta}y_2^2 - 2s_{2\delta}t_{1\delta}y_2y_3 - 2s_{1\delta}t_{2\delta}y_2y_3 - 2s_{2\delta}t_{2\delta}y_3^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a = & -1 + s_{3\delta}^2 + 2s_{1\delta}s_{3\delta}x_2 + s_{1\delta}^2x_2^2 + 2s_{2\delta}s_{3\delta}x_3 + 2s_{1\delta}s_{2\delta}x_2x_3 \\ & + s_{2\delta}^2x_3^2 + s_{1\delta}^2y_2^2 + 2s_{1\delta}s_{2\delta}y_2y_3 + s_{2\delta}^2y_3^2 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} c = & -E_{2p}^2 + t_{3\delta}^2 + 2t_{1\delta}t_{3\delta}x_2 + t_{1\delta}^2x_2^2 + 2t_{2\delta}t_{3\delta}x_3 + 2t_{1\delta}t_{2\delta}x_2x_3 \\ & + t_{2\delta}^2x_3^2 + t_{1\delta}^2y_2^2 + 2t_{1\delta}t_{2\delta}y_2y_3 + t_{2\delta}^2y_3^2, \end{aligned}$$

siendo  $x_i$  y  $y_i$  tales que

$$x_2 + iy_2 = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1}$$

y

$$x_3 + iy_3 = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2}.$$

<sup>11</sup> Esta solución fue obtenida mediante *Mathematica* [40].

### Terceros vecinos sin integral de traslape

El siguiente caso será considerar solo las integrales de salto de los terceros vecinos, lo cual resulta en el siguiente determinante

$$\begin{vmatrix} E_{2p} + V - E & Z + W \\ Z^* + W^* & E_{2p} + V - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.45)$$

donde

$$Z = t_{3\delta} + t_{1\delta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + t_{2\delta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}, \quad (3.46)$$

$$V = t'_1 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}) + t'_2 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) + t'_{1\bar{2}} (e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1-\vec{a}_2)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1-\vec{a}_2)}) \quad (3.47)$$

y

$$W = t''_{3\delta\bar{1}\bar{2}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2-\vec{a}_1)} + t''_{3\delta\bar{1}\bar{2}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2-\vec{a}_1)} + t''_{3\delta\bar{1}\bar{2}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)}. \quad (3.48)$$

Obsérvese que se han agrupado los términos de acuerdo a los apóstrofes.  $Z$ ,  $V$  y  $W$  serían los términos correspondientes a los primeros, segundos y terceros vecinos por distancia para grafeno pristino respectivamente. También en el término  $V$  de los segundos vecinos por enlace se agruparon términos con la misma integral de salto. Esto es gracias a que son del mismo tipo de átomo y por tanto están a distancias definidas por los vectores de la red de Bravais. La solución de la ecuación (3.45) es

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_{2p} - V \pm |W + Z|. \quad (3.49)$$

Cabe observar que estas bandas no tienen simetría de reflexión respecto a la energía  $E_{2p}$  debido a la contribución de las integrales de salto de los segundos vecinos  $V$ . Sin embargo, el tamaño de la brecha energética no depende de los segundos vecinos, ya que esta dada por

$$\Delta E_{\pi} = \min_{\forall \vec{k} \in 1BZ} \left\{ 2|W(\vec{k}) + Z(\vec{k})| \right\}. \quad (3.50)$$

### Terceros vecinos con integral de traslape

Considerando las integrales de salto y de traslape hasta terceros vecinos por distancia, el determinante (3.7) a resolver es

$$\begin{vmatrix} E_{2p} + V - (1 + \tilde{V})E & Z + W - (\tilde{Z} + \tilde{W})E \\ Z^* + W^* - (\tilde{Z}^* + \tilde{W}^*)E & E_{2p} + V - (1 + \tilde{V})E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.51)$$

donde

$$\tilde{Z} = s_{3\delta} + s_{1\delta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + s_{2\delta} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}, \quad (3.52)$$

$$\tilde{V} = s'_1 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}) + s'_2 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) + s'_{1\bar{2}} (e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1-\vec{a}_2)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1-\vec{a}_2)}) \quad (3.53)$$

y

$$\tilde{W} = s''_{3\delta\bar{1}\bar{2}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2-\vec{a}_1)} + s''_{3\delta\bar{1}\bar{2}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2-\vec{a}_1)} + s''_{3\delta\bar{1}\bar{2}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)}. \quad (3.54)$$

cuya solución  $E_{\pm}(\vec{k})$  es <sup>12</sup>

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (3.55)$$

donde

$$\begin{aligned} b = & 2E_{2p} + 2s_{3\delta}t_{3\delta} + 4E_{2p}s'_1x_1 - 4t'_1x_1 + 2s_{3\delta}t_{1\delta}x_1 + 2s_{1\delta}t_{3\delta}x_1 \\ & - 8s'_1t'_1x_1^2 + 2s_{1\delta}t_{1\delta}x_1^2 + 4E_{2p}s'_2x_2 - 4t'_2x_2 + 2s_{3\delta}t_{2\delta}x_2 \\ & + 2s_{2\delta}t_{3\delta}x_2 - 8s'_2t'_1x_1x_2 + 2s_{2\delta}t_{1\delta}x_1x_2 - 8s'_1t'_2x_1x_2 \\ & + 2s_{1\delta}t_{2\delta}x_1x_2 - 8s'_2t'_2x_2^2 + 2s_{2\delta}t_{2\delta}x_2^2 \\ & + 4E_{2p}s'_{12}x_3 - 4t'_{12}x_3 + 2s''_{3\delta 12}t_{3\delta}x_3 + 2s''_{3\delta 12}t_{3\delta}x_3 \\ & + 2s_{3\delta}t''_{3\delta 12}x_3 + 2s_{3\delta}t''_{3\delta 12}x_3 - 8s'_{12}t'_{12}x_1x_3 \\ & - 8s'_1t'_{12}x_1x_3 + 2s''_{3\delta 12}t_{1\delta}x_1x_3 + 2s''_{3\delta 12}t_{1\delta}x_1x_3 \\ & + 2s_{1\delta}t''_{3\delta 12}x_1x_3 + 2s_{1\delta}t''_{3\delta 12}x_1x_3 - 8s'_2t'_{12}x_2x_3 \\ & - 8s'_{12}t'_2x_2x_3 + 2s''_{3\delta 12}t_{2\delta}x_2x_3 + 2s''_{3\delta 12}t_{2\delta}x_2x_3 \\ & + 2s_{2\delta}t''_{3\delta 12}x_2x_3 + 2s_{2\delta}t''_{3\delta 12}x_2x_3 - 8s'_{12}t'_{12}x_3^2 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3^2 + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3^2 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3^2 + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3^2 + 2s''_{3\delta 12}t_{3\delta}x_4 \\ & + 2s_{3\delta}t''_{3\delta 12}x_4 + 2s''_{3\delta 12}t_{1\delta}x_1x_4 + 2s_{1\delta}t''_{3\delta 12}x_1x_4 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t_{2\delta}x_2x_4 + 2s_{2\delta}t''_{3\delta 12}x_2x_4 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3x_4 + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3x_4 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3x_4 + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_3x_4 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}x_4^2 + 2s_{1\delta}t_{1\delta}y_1^2 + 2s_{2\delta}t_{1\delta}y_1y_2 \\ & + 2s_{1\delta}t_{2\delta}y_1y_2 + 2s_{2\delta}t_{2\delta}y_2^2 - 2s''_{3\delta 12}t_{1\delta}y_1y_3 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t_{1\delta}y_1y_3 - 2s_{1\delta}t''_{3\delta 12}y_1y_3 + 2s_{1\delta}t''_{3\delta 12}y_1y_3 \\ & - 2s''_{3\delta 12}t_{2\delta}y_2y_3 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t_{2\delta}y_2y_3 - 2s_{2\delta}t''_{3\delta 12}y_2y_3 + 2s_{2\delta}t''_{3\delta 12}y_2y_3 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3^2 - 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3^2 - 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3^2 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3^2 + 2s''_{3\delta 12}t_{1\delta}y_1y_4 + 2s_{1\delta}t''_{3\delta 12}y_1y_4 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t_{2\delta}y_2y_4 + 2s_{2\delta}t''_{3\delta 12}y_2y_4 - 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3y_4 \\ & + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3y_4 - 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3y_4 + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_3y_4 + 2s''_{3\delta 12}t''_{3\delta 12}y_4^2, \end{aligned}$$

<sup>12</sup> Esta solución fue obtenida mediante *Mathematica* [40].

$$\begin{aligned}
c = & E_{2p}^2 - t_{3\delta}^2 - 4E_{2p}t'_1x_1 - 2t_{1\delta}t_{3\delta}x_1 + 4t_1'^2x_1^2 - t_{1\delta}^2x_1^2 \\
& - 4E_{2p}t'_2x_2 - 2t_{2\delta}t_{3\delta}x_2 + 8t_1't_2x_1x_2 - 2t_{1\delta}t_{2\delta}x_1x_2 \\
& + 4t_2'^2x_2^2 - t_{2\delta}^2x_2^2 - 4E_{2p}t'_{12}x_3 - 2t_{3\delta}t''_{3\delta12}x_3 \\
& - 2t_{3\delta}t''_{3\delta12}x_3 + 8t_1't'_{12}x_1x_3 - 2t_{1\delta}t''_{3\delta12}x_1x_3 \\
& - 2t_{1\delta}t''_{3\delta12}x_1x_3 + 8t'_{12}t'_2x_2x_3 - 2t_{2\delta}t''_{3\delta12}x_2x_3 \\
& - 2t_{2\delta}t''_{3\delta12}x_2x_3 + 4t_{12}^2x_3^2 - t_{3\delta12}''^2x_3^2 \\
& - 2t''_{3\delta12}t''_{3\delta12}x_3^2 - t_{3\delta12}''^2x_3^2 - 2t_{3\delta}t''_{3\delta12}x_4 \\
& - 2t_{1\delta}t''_{3\delta12}x_1x_4 - 2t_{2\delta}t''_{3\delta12}x_2x_4 \\
& - 2t''_{3\delta12}t''_{3\delta12}x_3x_4 - 2t''_{3\delta12}t''_{3\delta12}x_3x_4 \\
& - t_{3\delta12}''^2x_4^2 - t_{1\delta}^2y_1^2 - 2t_{1\delta}t_{2\delta}y_1y_2 - t_{2\delta}^2y_2^2 \\
& + 2t_{1\delta}t''_{3\delta12}y_1y_3 - 2t_{1\delta}t''_{3\delta12}y_1y_3 + 2t_{2\delta}t''_{3\delta12}y_2y_3 \\
& - 2t_{2\delta}t''_{3\delta12}y_2y_3 - t_{3\delta12}''^2y_3^2 + 2t''_{3\delta12}t''_{3\delta12}y_3^2 \\
& - t_{3\delta12}''^2y_3^2 - 2t_{1\delta}t''_{3\delta12}y_1y_4 - 2t_{2\delta}t''_{3\delta12}y_2y_4 \\
& + 2t''_{3\delta12}t''_{3\delta12}y_3y_4 - 2t''_{3\delta12}t''_{3\delta12}y_3y_4 - t_{3\delta12}''^2y_4^2
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
a = & 1 - s_{3\delta}^2 + 4s'_1x_1 - 2s_{1\delta}s_{3\delta}x_1 + 4s_1'^2x_1^2 - s_{1\delta}^2x_1^2 \\
& + 4s_2'x_2 - 2s_{2\delta}s_{3\delta}x_2 + 8s_1's_2x_1x_2 - 2s_{1\delta}s_{2\delta}x_1x_2 \\
& + 4s_2'^2x_2^2 - s_{2\delta}^2x_2^2 + 4s'_{12}x_3 - 2s_{3\delta}s''_{3\delta12}x_3 \\
& - 2s_{3\delta}s''_{3\delta12}x_3 + 8s_1's'_{12}x_1x_3 - 2s_{1\delta}s''_{3\delta12}x_1x_3 \\
& - 2s_{1\delta}s''_{3\delta12}x_1x_3 + 8s'_{12}s'_2x_2x_3 - 2s_{2\delta}s''_{3\delta12}x_2x_3 \\
& - 2s_{2\delta}s''_{3\delta12}x_2x_3 + 4s_{12}'^2x_3^2 - s_{3\delta12}''^2x_3^2 \\
& - 2s''_{3\delta12}s''_{3\delta12}x_3^2 - s_{3\delta12}''^2x_3^2 - 2s_{3\delta}s''_{3\delta12}x_4 \\
& - 2s_{1\delta}s''_{3\delta12}x_1x_4 - 2s_{2\delta}s''_{3\delta12}x_2x_4 \\
& - 2s''_{3\delta12}s''_{3\delta12}x_3x_4 - 2s''_{3\delta12}s''_{3\delta12}x_3x_4 \\
& - s_{3\delta12}''^2x_4^2 - s_{1\delta}^2y_1^2 - 2s_{1\delta}s_{2\delta}y_1y_2 - s_{2\delta}^2y_2^2 \\
& + 2s_{1\delta}s''_{3\delta12}y_1y_3 - 2s_{1\delta}s''_{3\delta12}y_1y_3 + 2s_{2\delta}s''_{3\delta12}y_2y_3 \\
& - 2s_{2\delta}s''_{3\delta12}y_2y_3 - s_{3\delta12}''^2y_3^2 + 2s''_{3\delta12}s''_{3\delta12}y_3^2 \\
& - s_{3\delta12}''^2y_3^2 - 2s_{1\delta}s''_{3\delta12}y_1y_4 - 2s_{2\delta}s''_{3\delta12}y_2y_4 \\
& + 2s''_{3\delta12}s''_{3\delta12}y_3y_4 - 2s''_{3\delta12}s''_{3\delta12}y_3y_4 - s_{3\delta12}''^2y_4^2,
\end{aligned}$$



con

$$\begin{aligned}x_1 + iy_1 &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}, \\x_2 + iy_2 &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}, \\x_3 + iy_3 &= e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2-\vec{a}_1)},\end{aligned}$$

y

$$x_4 + iy_4 = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_2+\vec{a}_1)}.$$

Con esto se concluye la presentación del modelo de amarre fuerte. Recuérdese que el adjetivo de “ideal” es debido a la suposición de que los orbitales considerados preservan su naturaleza atómica, junto con la hipótesis de que el Hamiltoniano de la red  $\hat{H}$  se puede aproximar localmente en un sitio atómico mediante el Hamiltoniano atómico  $\hat{H}_a$ , independientemente de la deformación. El siguiente paso natural sería asignar valores a los parámetros de amarre fuerte y decir cómo varían con la distancia (o más rigurosamente, con respecto a la deformación). Sin embargo, esta característica de “ideal” ha sido solo un capricho utilizado para presentar el modelo de amarre fuerte con argumentos físicos (muy inocentes). Acorde con lo que se dijo cuando se presentaron los parámetros de amarre fuerte, estos se pueden obtener de diversas formas. Lo cual resulta en que no es del todo necesario especificar los orbitales ni el Hamiltoniano. Así que en la siguiente sección se discutirán algunos de los valores de los parámetros de amarre fuerte reportados en la literatura y se hará una comparación con lo que se podría obtener si se continúa con el modelo de amarre fuerte “ideal”. Por último, cabe aclarar que se pueden proponer otras funciones que sustituyan a los orbitales atómicos en el desarrollo anterior, como funciones localizadas tipo Gaussianas [37] o con toda formalidad funciones (moleculares) de Wannier [28]. Incluso, como este modelo corresponde a una aproximación de electrón independiente, al utilizar explícitamente el Hamiltoniano de la red este debe aproximarse mediante un Hamiltoniano que incluya una interacción efectiva con otros electrones en la red [28].

### 3.4. Valores de los parámetros de amarre fuerte

En esta sección se estudiará la parte del problema actual del modelo de amarre fuerte, que corresponde a asignar valores a los parámetros de la red pristina. Con la creciente capacidad de cómputo y el costo de los materiales para manipular y caracterizar efectivamente al grafeno, parte de su estudio se ha hecho mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT). De donde se pueden obtener las bandas  $\pi$ . Lo que se hará en este trabajo, es dar una propuesta de cómo varían los parámetros de amarre fuerte basado en cálculos hechos con DFT para grafeno pristino.

En 2002, Reich et al. [19] reportaron los mejores parámetros de amarre fuerte que se ajustan a la relación de dispersión calculada mediante SIESTA [41], considerando hasta terceros vecinos en grafeno pristino, los cuales se nombrarán aquí como ( $MTKM$ ).

Sin embargo, a estos parámetros no se les puede atribuir significado físico porque no son decrecientes con la distancia. Esta es una propiedad esperada si se recuerda que los orbitales  $\langle \vec{r} | 2p_z \rangle$  (o cualquier función de un sistema ligado) deben decaer con la distancia debido a la condición de normalización. Pero también reportan otro conjunto de parámetros que se ajustan bien en la región, de la primera zona de Brillouin, definida por tener una diferencia menor a 4 eV entre la banda de conducción y de valencia, a los cuales se les etiquetará como “Óptico”.

Después en 2010, Kundu [20], utilizando el trabajo previo de Reich et al., reporta otros parámetros ajustando  $t$  y  $s$ . Luego fijando  $t$  y  $s$ , ajusta  $t'$  y  $s'$ . Para finalmente, dejando los anteriores fijos, ajustar  $t''$  y  $s''$ . A este conjunto se le etiquetará aquí como “Secuencial”. También hace otro ajuste en el cual deja libres todos los parámetros y que aquí se etiquetará como “Incluyente”. A diferencia de los reportados por Reich et al., el ajuste de Kundu se hace junto con la condición de que sus valores deben ser decrecientes con la distancia.

Cabe señalar que los cálculos de DFT se pueden realizar utilizando bases distintas. Por ejemplo, SIESTA [41] utiliza conjuntos de bases estrictamente localizadas. Mientras que *Quantum Espresso* [42] utiliza ondas planas. No obstante, para grafeno pristino, las bandas  $\pi$  obtenidas por ambos son muy similares [43]. Por lo que será suficiente continuar la discusión basándose en los parámetros reportados por Reich et al. [19] y Kundu [20], los cuales se muestran en la tabla 3.1. Aquí se utiliza el subíndice cero para indicar que son valores correspondientes a la red de grafeno pristino.

Tabla 3.1: Parámetros de amarre fuerte para grafeno pristino de las referencias [19] y [20] (No se considera el signo de la integral de salto).

Referencia	$E_{2p}$ [eV]	$t_0$ [eV]	$t'_0$ [eV]	$t''_0$ [eV]	$s_0$ [-]	$s'_0$ [-]	$s''_0$ [-]
Reich et al. [19] ( <i>MGKM</i> )	-0.28	2.97	0.073	0.33	0.073	0.018	0.026
Reich et al. [19] Óptico	-2.03	2.79	0.68	0.30	0.30	0.046	0.039
Kundu [20] Secuencial	-0.21	2.74	0.07	0.015	0.065	0.002	0.001
Kundu [20] Incluyente	-0.45	2.78	0.15	0.095	0.117	0.004	0.002

De haber continuado con el modelo de amarre fuerte “ideal”, con  $\phi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | 2p_z \rangle$  dado en la ecuación (2.4). Se podrían calcular los parámetros de amarre fuerte de manera

aproximada.  $E_{2p}$  sería la energía propia del átomo hidrogenoide, dada por

$$E_{2p} = E(n, Z) \approx (-13.6 \text{ eV}) \left(\frac{Z}{n}\right)^2, \quad (3.56)$$

donde  $n$  es el número cuántico principal y  $Z$  es el número atómico. Mientras que las integrales de salto se deben aproximar como

$$t(\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) = \langle \phi(\vec{R}_j^C) | \hat{H} | \phi(\vec{R}_l^D) \rangle \approx \langle \phi(\vec{R}_j^C) | \hat{H}_a(\vec{R}_l^D) | \phi(\vec{R}_l^D) \rangle, \quad (3.57)$$

donde se está asumiendo un modelo de amarre fuerte ideal, en el cual se puede aproximar el Hamiltoniano de la red  $\hat{H}$  por el Hamiltoniano del átomo hidrogenoide  $\hat{H}_a$  en el sitio  $\vec{R}_l^D$ . Como por hipótesis se satisface la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}_a(\vec{R}_l^D) | \phi(\vec{R}_l^D) \rangle = E(n, Z) | \phi(\vec{R}_l^D) \rangle, \quad (3.58)$$

entonces se obtiene

$$\begin{aligned} t(\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) &\approx E(n, Z) \langle \phi(\vec{R}_j^C) | \phi(\vec{R}_l^D) \rangle \\ &= E(n, Z) s(\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D) > E(n, Z), \end{aligned} \quad (3.59)$$

donde la última desigualdad se cumple porque la energía propia  $E(n, Z)$  es negativa y el traslape  $s(\vec{R}_j^C - \vec{R}_l^D)$  es menor que uno. El electrón  $2p_z$  debe estar en un potencial de Coulomb con  $Z < 6$ , debido a que los otros electrones apantallan al núcleo. En la siguiente tabla se presentarán algunos valores calculados para  $Z = 1$  y  $Z = 2$ .

Tabla 3.2: Parámetros de amarre fuerte “ideal” para grafeno pristino calculados numéricamente con *Mathematica* [40]. El número cuántico principal utilizado es  $n = 2$  (No se considera el signo de la integral de salto).

Número atómico $Z$	$E_{2p}$ [eV]	$t_0$ [eV]	$t'_0$ [eV]	$t''_0$ [eV]	$s_0$ [-]	$s'_0$ [-]	$s''_0$ [-]
1	-3.4	0.0578	$\approx 0.020$	$\approx 0.014$	0.017	$\approx 0.006$	$\approx 0.004$
2	-13.6	$\approx 0.054$	$\approx 4 \times 10^{-3}$	$\approx 1 \times 10^{-3}$	$\approx 0.004$	$\approx 3 \times 10^{-4}$	$\approx 1 \times 10^{-4}$

Como puede verse en las tablas 3.2 y 3.1, los órdenes de magnitud de los parámetros del modelo ideal son (en general) completamente distintos a los reportados por Reich et al. [19] y Kundu [20]. Prácticamente todas las integrales de salto calculadas difieren en un orden de magnitud de las reportadas. Algo a observar, es que las integrales de traslape disminuyen rápidamente cuando se aumenta el número atómico, por eso ya no se discuten los parámetros con otros números atómicos  $Z$ . La diferencia era de esperarse, ya que al formarse la red de grafeno las funciones de onda de los electrones deben perder su carácter atómico.

Por tanto se prescindirá de la forma explícita de la función  $\phi(\vec{r})$  del modelo de amarre fuerte (no ideal). Lo cual permite utilizar al modelo en su forma empírica [37]. Pero lo que sí es necesario asumir, es que tienen una simetría similar a la del orbital  $2p_z$ . En particular, se asumirá que tiene una mayor densidad de probabilidad en la dirección perpendicular al plano de la red, que tiene simetría rotacional en el plano y que tiene un decaimiento exponencial con la distancia. Esto permitirá seguir utilizando una sola función  $\phi(\vec{r})$  para modelar las bandas de conducción y de valencia, las cuales se considerarán como las bandas  $\pi$ . Para terminar de examinar cualitativamente los resultados reportados, en la tabla 3.3 se presentará cada conjunto de parámetros con los valores en forma adimensional, con  $t_0 = 1$ , lo cual permite darse una idea de los órdenes de magnitud.

Tabla 3.3: *Parámetros de amarre fuerte con integrales de salto adimensionales de las referencias [19] y [20]. En cada conjunto las magnitudes son tales que  $t_0 = 1$  (No se considera el signo de la integral de salto).*

Referencia	$E_{2p}$ [-]	$t_0$ [-]	$t'_0$ [-]	$t''_0$ [-]	$s_0$ [-]	$s'_0$ [-]	$s''_0$ [-]
Reich et al. ( <i>MΓKM</i> )	-0.09428	1	0.02458	0.11111	0.073	0.018	0.026
Reich et al. Óptico	-0.72760	1	0.24373	0.10753	0.30	0.046	0.039
Kundu Secuencial	-0.07664	1	0.02555	0.00547	0.065	0.002	0.001
Kundu Incluyente	-0.16188	1	0.05396	0.03417	0.117	0.004	0.002

### 3.5. Parámetros decrecientes con la distancia

Ahora se abordará la otra parte del problema del modelo de amarre fuerte, que corresponde a indicar cómo varían los parámetros cuando se deforma la red. Como los valores de los parámetros de amarre fuerte solo están reportados para grafeno prístino, se debe proponer alguna expresión para calcular los cambios en ellos cuando la red se deforma. En particular, para la integral de salto se ha propuesto utilizar la aproximación de Harrison [29][6], que depende del inverso cuadrado de la distancia  $l^{-2}$ . Sin embargo, en otros trabajos se han dado propuestas que coincidan con la aproximación de Harrison a distancias pequeñas y que decaigan exponencialmente a mayores distancias [18] [44]. En [10] Pereira, Castro y Peres argumentan que la aproximación de Harrison es válida sólo para sistemas de amarre fuerte que sean simples y en equilibrio. Por lo que en la misma referencia se propone un decaimiento exponencial dependiente de la distancia  $l$  para los primeros vecinos, que es

$$t(l) \approx t_0 e^{-\beta(l/a-1)}, \quad (3.60)$$

donde  $t(l)$  es cualquiera de las integrales de salto de los primeros vecinos por enlace,  $a$  es la distancia interatómica de grafeno pristino y  $\beta \approx 3.37$  es el parámetro de Grüneisen<sup>13</sup> [10]; para el cual no hay un valor convenido en la literatura [23][24][25][22][26][27][7]. Este valor es asumiendo que  $t_0 = 2.7$  eV. Si se asume que  $t_0 = 2.79$  eV, entonces  $\beta \approx 3.25$ . Ya que este se obtiene, de una manera informal, de la ecuación diferencial [10]

$$\frac{dt}{dl} = t(l) \left( -\frac{\beta}{a} \right) \approx -6.4 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}. \quad (3.61)$$

Por lo que no sería del todo correcto utilizar la misma  $\beta$  para distintos valores de  $t(0) = t_0$ . En este trabajo se propone utilizar el parámetro de Grüneisen  $\beta$  para ajustar la ecuación (3.60) a cada conjunto de integrales de salto reportados por Reich et al. [19] y por Kundu [20]. En particular se utilizarán los valores adimensionales mostrados en la tabla 3.3. Con estas funciones se obtendrán los valores de las integrales de salto a distintas deformaciones. Lo cual permitirá comparar los resultados cuando se consideran primeros y terceros vecinos. Los parámetros (*MΓKM*) reportados por Reich et al. no serán considerados, pues carecen de significado físico.

Para las integrales de traslape también se debe proponer una expresión. De igual manera, se espera que sus valores decaigan con la distancia. Por lo que, pensando en la ecuación (3.59), se propone utilizar una expresión similar para ajustarse a los valores de las integrales de traslape,

$$s(l) = s_0 e^{-\xi(l/a-1)}, \quad (3.62)$$

donde a diferencia de la ecuación (3.60), la integral de traslape de los primeros vecinos  $s_0$  no es normalizable a la unidad, pues es adimensional, y no se asumirá que  $\xi = \beta$ . Se ajustará esta función a cada conjunto de integrales de traslape mostrados en la tabla 3.3 para obtener el valor de  $\xi$ . Los valores ajustados de  $\beta$  y  $\xi$  se muestran en la tabla 3.4 y se ilustran en la Figura 3.3 y en la Figura 3.4, respectivamente. Con esto ya se puede evaluar casi toda la relación de dispersión  $E_{\pm}(\vec{k})$  de la ecuación (3.55), excepto por el parámetro  $E_{2p}$ . El cual también debería cambiar cuando la red se deforma, por lo discutido en la ecuación (3.33). En este trabajo se asumirá que  $E_{2p}$  no cambia con la deformación<sup>14</sup>. Se seguirán utilizando las mismas etiquetas de los conjuntos de parámetros de amarre fuerte, mostradas en la tabla 3.3 para referirse a los modelos ajustados que se propone utilizar en este trabajo. Los ajustes de cada modelo se hicieron mediante el programa Gnuplot [46] utilizando la función *fit*.

<sup>13</sup> El parámetro de Grüneisen es una medida de la razón de cambio de las propiedades vibracionales de la red bajo una deformación [7]. Es la cantidad normalizada de cambios de número de onda por unidad de deformación [45]. Sin embargo al principio se considerará solo como un parámetro a ajustar.

<sup>14</sup> Esta condición coincide con asumir que el Hamiltoniano de la red  $\hat{H}$  se puede aproximar por el Hamiltoniano atómico  $\hat{H}_a$  localmente en un sitio atómico.

Tabla 3.4: Parámetros  $\beta$  y  $\xi$  obtenidos de la referencia [10] y de ajustar las ecuaciones (3.60) y (3.62) a los datos de la tabla 3.3.

Referencia	$\beta$	$\xi$
Pereira, Castro y Peres [10]	3.37	-
Reich et al. Óptico	$2.03 \pm 0.10$	$2.35 \pm 0.19$
Kundu Secuencial	$5.03 \pm 0.04$	$4.65 \pm 0.17$
Kundu Incluyente	$3.84 \pm 0.20$	$4.51 \pm 0.16$

Las funciones exponenciales propuestas en (3.60) y (3.62) tienen la intención de modelar efectivamente deformaciones de más del 10%. Ya que en los modelos utilizados en la literatura, ninguno reporta la aparición de una brecha a deformaciones menores a este valor [45]. Por tanto, no se considera necesario que se adapte a la aproximación de Harrison para deformaciones pequeñas [29][6]. Además, tienen la intención de ajustarse lo mejor posible a los valores de grafeno pristino. Las motivaciones para extender la propuesta de Pereira, Castro y Peres [10] a terceros vecinos son la simetría con decaimiento exponencial de los orbitales  $\phi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | 2p_z \rangle$ , presentados en la ecuación (2.4), y la aproximación (3.59) (el traslape entre los orbitales decae de manera exponencial con la distancia), junto con la prueba de consistencia de esta función ofrecida en la misma referencia [10]. A pesar de la carencia de significado físico de los parámetros de Grüneisen en los modelos Kundu Secuencial y Kundu Incluyente, por ser excesivamente grandes, se seguirán considerando para encontrar consecuencias cualitativas. Esto se discutirá más adelante.

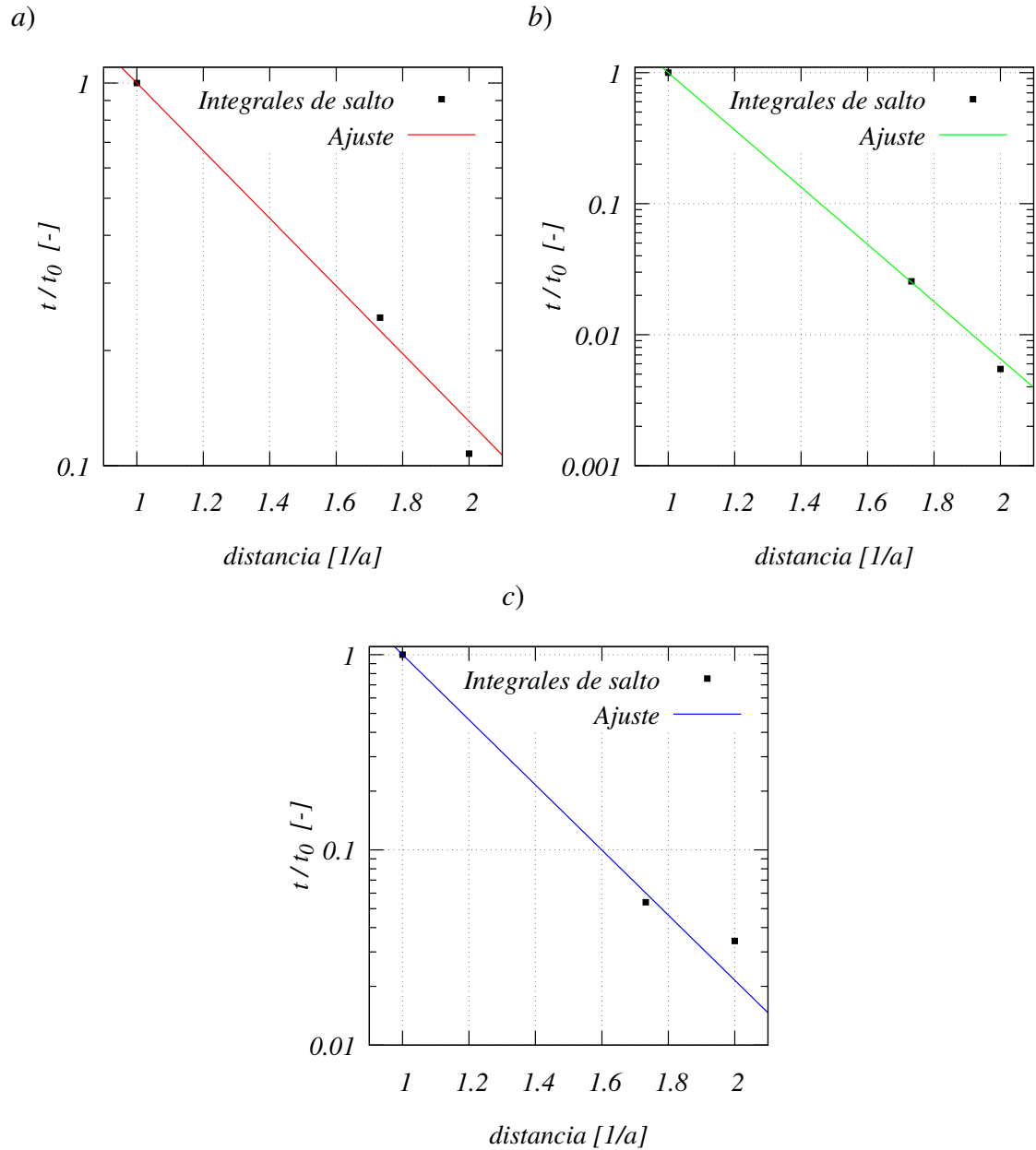


Figura 3.3: Ajustes de la ecuación exponencial (3.60) (rectas de color) a los conjuntos de integrales de salto de la tabla 3.3 (puntos negros). Los primeros vecinos se encuentran a distancia  $a$ , los segundos a  $1.732a$  y los terceros a  $2a$  ( $a = 1.42\text{\AA}$ ). Se muestran con escala logarítmica en el eje de las ordenadas. Cada gráfica corresponde a los diferentes conjuntos de integrales de salto. a) Reich et al. Óptico, b) Kundu Secuencial y c) Kundu Incluyente. Los valores ajustados de  $\beta$  se muestran en la tabla 3.4.

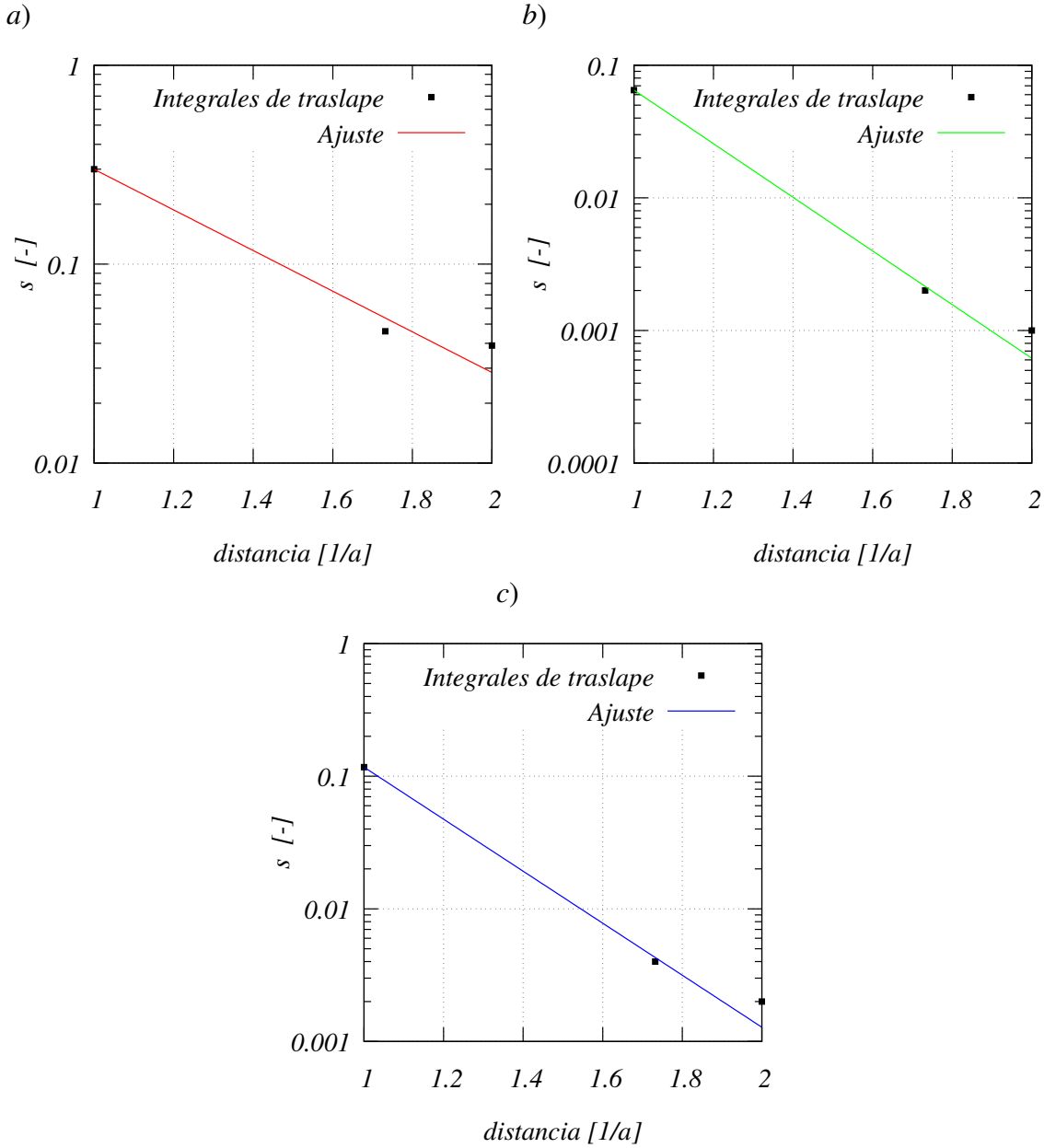


Figura 3.4: Ajustes de la ecuación exponencial (3.62) (rectas de color) a los conjuntos de integrales de traslape de la tabla 3.3 (puntos negros). Los primeros vecinos se encuentran a distancia  $a$ , los segundos a  $1.732a$  y los terceros a  $2a$  ( $a = 1.42\text{\AA}$ ). Se muestran con escala logarítmica en el eje de las ordenadas. Cada gráfica corresponde a los diferentes conjuntos de integrales de traslape. a) Reich et al. Óptico, b) Kundu Secuencial y c) Kundu Incluyente. Los valores ajustados de  $\beta$  se muestran en la tabla 3.4.



### 3.6. Densidad de estados

Una característica importante de los materiales es la densidad de estados (DOS)<sup>15</sup> en la primera zona de Brillouin  $1BZ$ , denotada aquí mediante  $\rho(E)$ . Esta se utilizará como normalizada a la unidad en el eje de energías adimensionales,

$$\rho(E) = t_0 \Delta\nu(E) \left( \Delta E \sum_{E=E_{min}}^{E=E_{max}} \Delta\nu(E) \right)^{-1}, \quad (3.63)$$

donde  $\Delta\nu(E)$  es el número de estados con energía entre  $E$  y  $E+\Delta E$ . Para visualizar la aparición de una brecha energética, es adecuado utilizar la densidad de estados porque muestra información cualitativa sobre el comportamiento de la red de grafeno. Para obtenerla, se hizo un programa computacional (se incluye un ejemplo en el anexo A) que consiste en calcular los vectores que generan la red de Bravais de la red de grafeno deformada. Para luego encontrar la frontera de la  $1BZ$ , que se define como la región compacta<sup>16</sup> formada por las seis bisectrices de los sitios más cercanos en el espacio recíproco. Se toma un conjunto de puntos en la  $1BZ$  distribuidos homogéneamente y en cada uno de ellos se evalúa la relación de dispersión de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ . Después de evaluar en todos los puntos de la  $1BZ$ , se elige una partición homogénea en el eje de la energía y se cuenta el número de puntos en la  $1BZ$  cuyas energías se encuentren en un intervalo  $[E, E + \Delta E]$  (como si fuera una proyección), obteniéndose el valor de  $\rho(E)$  sin normalizar. Para normalizar, se divide entre el producto de la suma del total de puntos y el intervalo de energía elegido  $\Delta E$ , como en la ecuación (3.63). Este proceso se ilustra en la Figura 3.5.

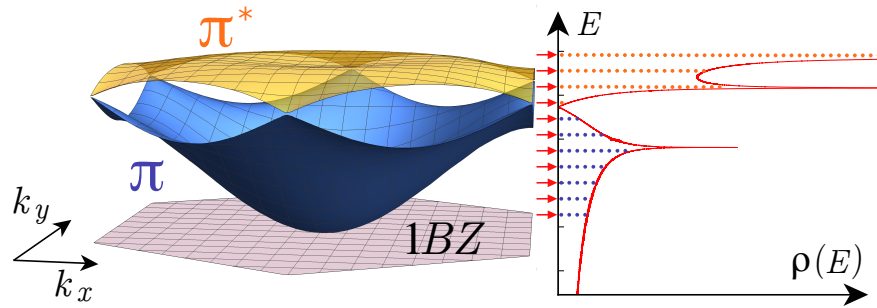


Figura 3.5: Se muestra la banda de conducción  $\pi^*$  (naranja) y la banda de valencia  $\pi$  (azul) sobre la primera zona de Brillouin  $1BZ$  (morado), la cual tiene una cuadrícula que representa el conjunto discreto de puntos que se utilizan para evaluar las relaciones de dispersión  $E_{\pm}(\vec{k})$ . La “proyección” del número de estados por intervalo  $\Delta E$  se hace sobre el eje de la energía y se normaliza, lo cual resulta en la gráfica mostrada.

En la Figura 3.6 se muestran las densidades de estados de grafeno pristino considerando solo las integrales de salto, las cuales fueron obtenidas numéricamente evaluando la

<sup>15</sup> DOS son las siglas en inglés de “Density of states”.

<sup>16</sup> Cerrada y acotada en un espacio Real.

ecuación (3.30), sin considerar el parámetro  $E_{2p}$  porque en este caso solo es un desplazamiento en la energía. Las mismas DOS considerando las integrales de traslape se pueden ver en [20], excepto la de Reich et al. Óptico.

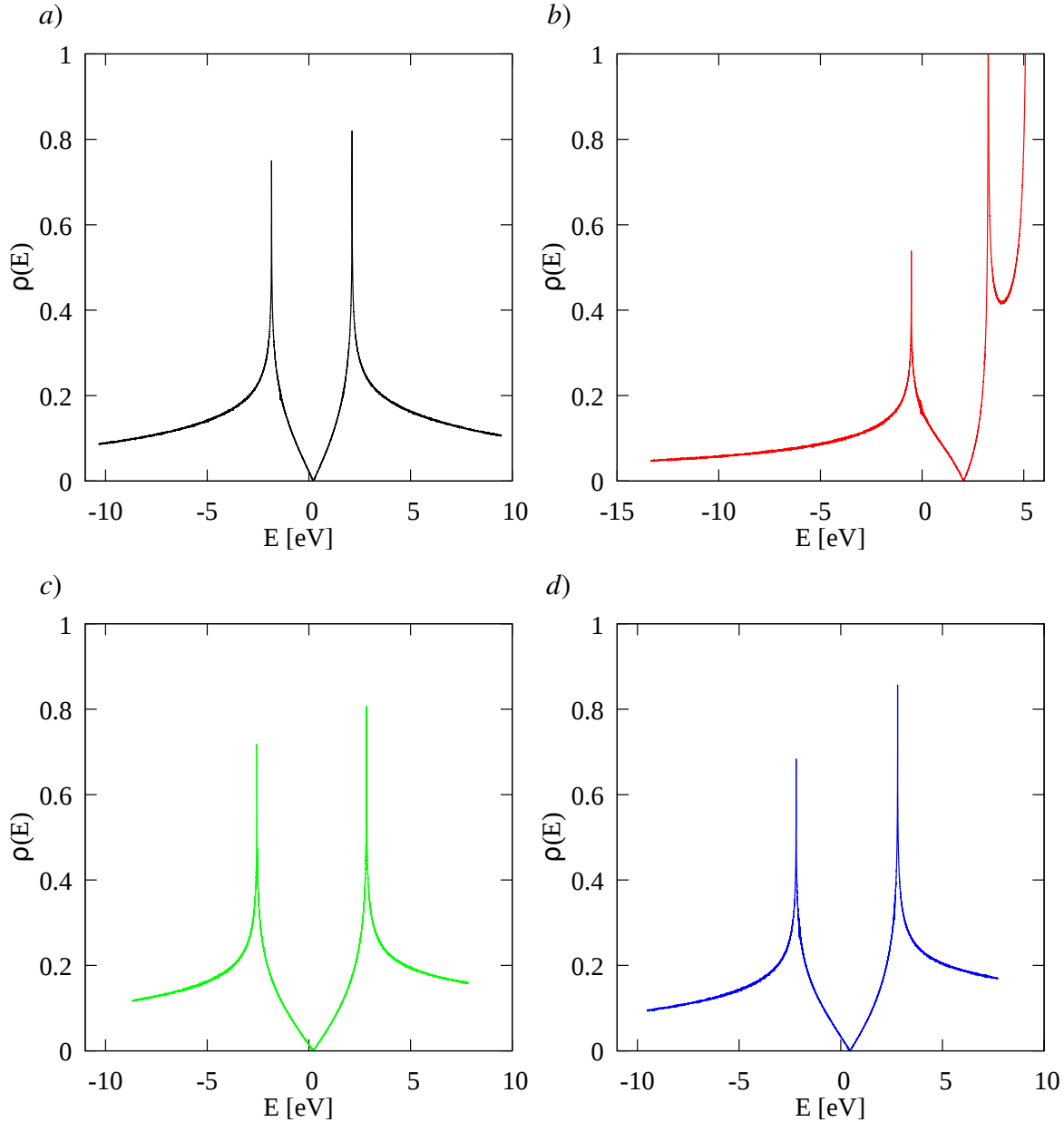


Figura 3.6: DOS obtenidas numéricamente con los datos de la tabla 3.1 usando la ecuación (3.30) sin considerar los traslapes. a) DOS obtenida mediante el mejor ajuste por Reich et al. (MFKM) [19]. b) DOS obtenida mediante el ajuste en el rango óptico (Óptico) por Reich et al. [19]. c) DOS obtenida por Kundu al ajustar y fijar ordenadamente (Secuencial) [20] y d) DOS obtenida por el ajuste de terceros vecinos de Kundu (Incluyente) [20].

En la Figura 3.6 se observa que casi todos los parámetros reportados [19][20] dan cualitativamente la misma gráfica. Excepto los de Reich et al. Óptico, ya que esta DOS solo coincide con la real cerca la energía de Fermi (alrededor de  $\rho = 0$ ). Aunque podría hacerse una discusión mayor sobre las características de las DOS, estas solo se utilizarán para ilustrar el comportamiento cualitativo de la red, igual que en [7] (p. 21).

Aunque cada conjunto de parámetros en la tabla 3.1 tiene sus ventajas y deficiencias, como la forma en que fueron obtenidos, la simetría de las bandas, el dominio de energías que tiene cada una y las energías de las singularidades de Van Hove; se considera apropiado seguir el desarrollo basándose en estos resultados reportados.

En resumen, se han obtenido las relaciones de dispersión para las bandas  $\pi$  considerando distintos sitios atómicos, con y sin traslape. Se propusieron funciones con forma exponencial para modelar la variación de los parámetros de amarre fuerte. Lo cual resultó en tres modelos, etiquetados con la fuente de donde se obtuvieron (Reich et al. Óptico, Kundu Secuencial y Kundu Incluyente).

Cuando se consideran las integrales de traslape, el tamaño de la brecha depende explícitamente de los valores de los segundos vecinos. Por tanto, la elección de parámetros hecha en este capítulo, puede corresponder a la condición de considerar, por lo menos, a todos los sitios atómicos que se hallen dentro del radio definido por los terceros vecinos por distancia para grafeno pristino. Esto se ilustrará en el siguiente capítulo.



# Capítulo 4

## Grafeno deformado

En este breve capítulo se estudiará la red de panal transformada por casos particulares de los tensores de deformación (2.9) y (2.10). Se mostrarán las densidades de estados que se obtienen en cada uno de los modelos propuestos en el capítulo anterior, con lo cual se puede visualizar el tamaño de la brecha. Para esto se considerarán solamente las integrales de salto, calculadas con la ecuación exponencial (3.60). Se mostrará que la elección de sitios, para evaluar las relaciones de dispersión, incluye por lo menos a todos los sitios de la red deformada que se encuentren dentro del radio definido por los terceros vecinos de grafeno pristino. Además se ilustrarán las curvas de isodeformación obtenidas en [10].

### 4.1. Deformación en la dirección de zigzag

Se muestra una deformación uniaxial utilizando los valores  $\varepsilon = 0.25$  y  $\theta = \pi/2$  del tensor de deformación (2.9). En la Figura 4.1 se muestra una parte de la red de grafeno deformada, junto con la cantidad de vecinos por distancia. El valor de la razón de Poisson utilizado es  $\nu = 0.165$ . Cabe mencionar que la deformación uniaxial máxima en el régimen elástico reportada en la literatura es de 14% [32]. La deformación máxima con nanoindentación ha sido del 25% [6], mientras que la deformación umbral a la cual aparece una brecha energética en el modelo de primeros vecinos es de 23% [10].

En la literatura se considera que los sitios que tienen una mayor contribución a la relación de dispersión, son los términos correspondientes hasta terceros vecinos por distancia [19] [20] [16]. Nótese que la elección de sitios atómicos, hecha en el capítulo anterior, permite considerar por lo menos a todos los sitios que se encuentren dentro del radio definido por los terceros vecinos por distancia para grafeno pristino.

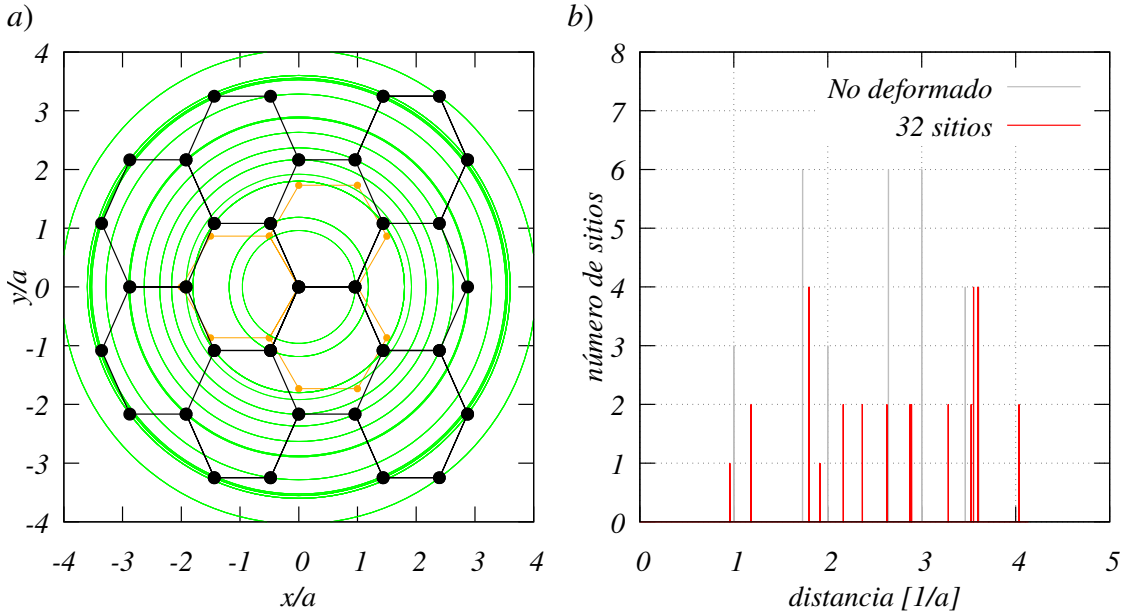


Figura 4.1: a) En negro se observa la red de grafeno deformada y en naranja se observan los sitios seleccionados para evaluar la relación de dispersión. Los círculos verdes indican los radios en los cuales se encuentra por lo menos un sitio de la red de grafeno. b) Se grafica el número de vecinos por distancia en rojo para la red deformada y en gris para la red no deformada, solo se cuentan los 32 sitios (sin incluir el centro) que se ilustran en la figura de la izquierda.

En la Figura 4.1 se muestra que en la nueva red deformada solo hay un primer vecino por distancia, dos segundos vecinos por distancia, cuatro terceros vecinos por distancia (del mismo tipo de átomo, dados por los vectores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $-\vec{a}_1$  y  $-\vec{a}_2$ ) y un cuarto vecino por distancia (dado por el vector  $-\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ ). Estos quedan dentro del radio de los terceros vecinos por distancia de grafeno pristino. El cuarto vecino por distancia pertenece a los terceros vecinos por enlace que se consideran para evaluar la relación de dispersión. Entonces, por lo menos, todos los sitios atómicos dentro del radio definido por los terceros vecinos por distancia para grafeno pristino se incluyen para evaluar la relación de dispersión (3.49). Recuérdese que cuando se considere el traslape, el tamaño de la brecha sí dependerá de los segundos vecinos.

En la Figura 4.2 se muestran las densidades de estados de cada modelo, utilizando la relación de dispersión (3.39) y sin considerar la integral de traslape. Para comparar, también se incluye la DOS obtenida con el modelo de primeros vecinos de Pereira, Castro y Peres [10]. A grosso modo la aparición de una brecha en deformaciones uniaxiales en la dirección de zigzag se da cuando la integral de salto de un solo primer vecino es considerablemente mayor que la de los otros dos, por lo que la densidad de estados tiende a la de un sistema de dímeros [7] (horizontales en la Figura 4.1).

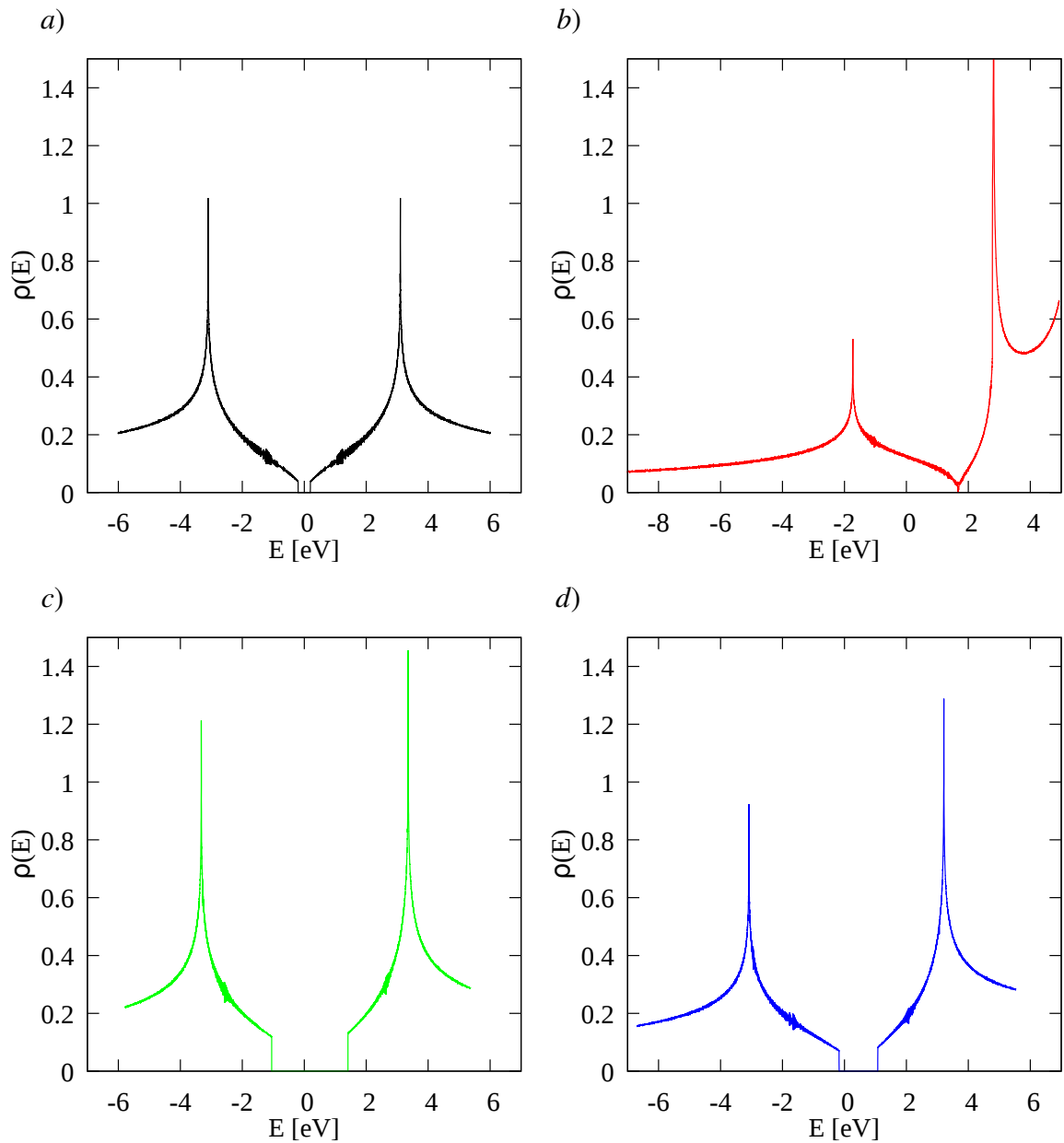


Figura 4.2: Densidades de estados de los modelos propuestos a estudiar cuando el grafeno se deforma en la dirección de zigzag. No se consideran los parámetros de traslape  $s$ . a) En negro se muestra la DOS considerando solo primeros vecinos con  $\beta = 3.37$ , igual que en [10]. b) DOS obtenida mediante el modelo Reich et al. Óptico con  $\beta = 2.03$  c) DOS obtenida mediante el modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$ . d) DOS obtenida con el modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$ . El modelo de Reich et al. Óptico no muestra brecha energética distinta de cero. Los bultos alrededor de 2 y -2 eV son errores computacionales.

## 4.2. Deformación en la dirección de sillón

Ahora se mostrará una deformación uniaxial en la dirección de sillón utilizando  $\varepsilon = 0.25$  y  $\theta = 0$  en la ecuación (2.9). La red deformada se ilustra en la siguiente figura.

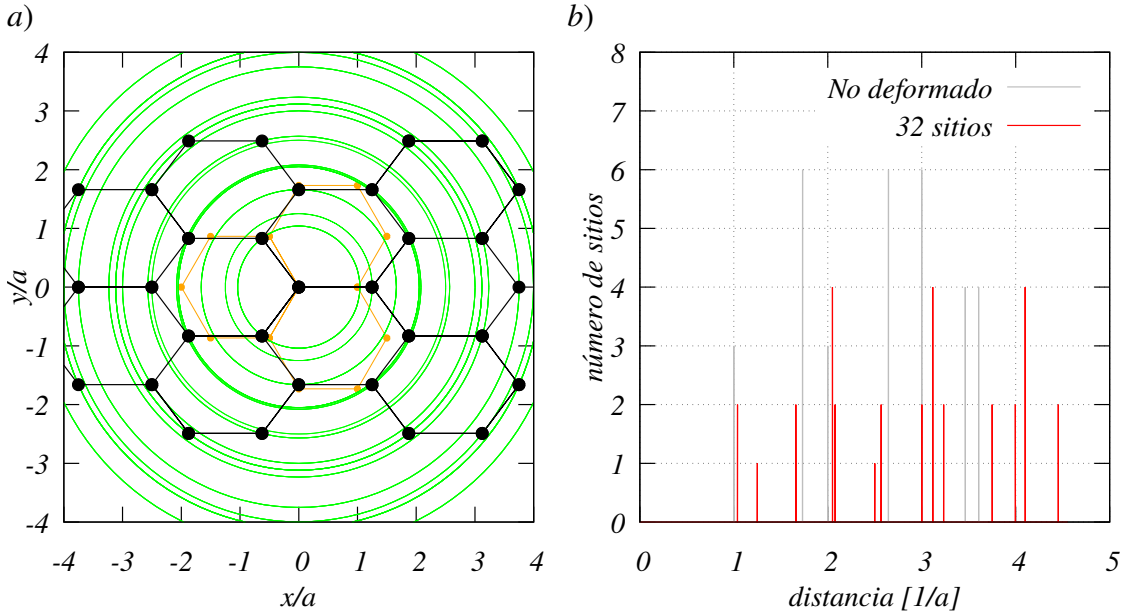


Figura 4.3: a) En negro se observa la red de grafeno deformada y en naranja se observan los sitios considerados en la relación de dispersión cuando no hay deformación. Los círculos verdes indican los radios en los cuales se encuentra por lo menos un sitio de la red de grafeno. b) Se grafica el número de vecinos por distancia en rojo para la red deformada y en gris para la red no deformada, solo se cuentan los mismos 32 sitios que en la sección anterior.

En esta deformación se tienen dos primeros vecinos por distancia (dados por los vectores  $-\vec{\delta}_1$  y  $-\vec{\delta}_2$ ), un segundo vecino por distancia (dado por el vector  $-\vec{\delta}_3$ ), dos terceros vecinos por distancia (dados por los vectores  $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$  y  $-(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$ ) y cuatro cuartos vecinos por distancia (del mismo tipo de átomo dados por  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $-\vec{a}_1$  y  $-\vec{a}_2$ ).

En la Figura 4.3 se muestra que por lo menos se están considerando los sitios dentro del radio definido por los terceros vecinos de grafeno pristino. Por lo que esto justifica la elección hecha en el capítulo anterior de los sitios atómicos a considerar para evaluar las relaciones de dispersión (3.49). En la Figura 4.4 se muestran las DOS obtenidas con los diferentes modelos. La incapacidad de generar una brecha energética en la dirección de sillón se debe a que esta deformación tiende a hacer sistemas de cadenas unidimensionales de átomos <sup>1</sup> (en dirección vertical en la Figura 4.3), cuya densidad de estados permanece

<sup>1</sup> Esta afirmación se hace en el esquema de amarre fuerte. El modelo de Kronig Penny corresponde a



sin brecha [37](p. 281) [7].

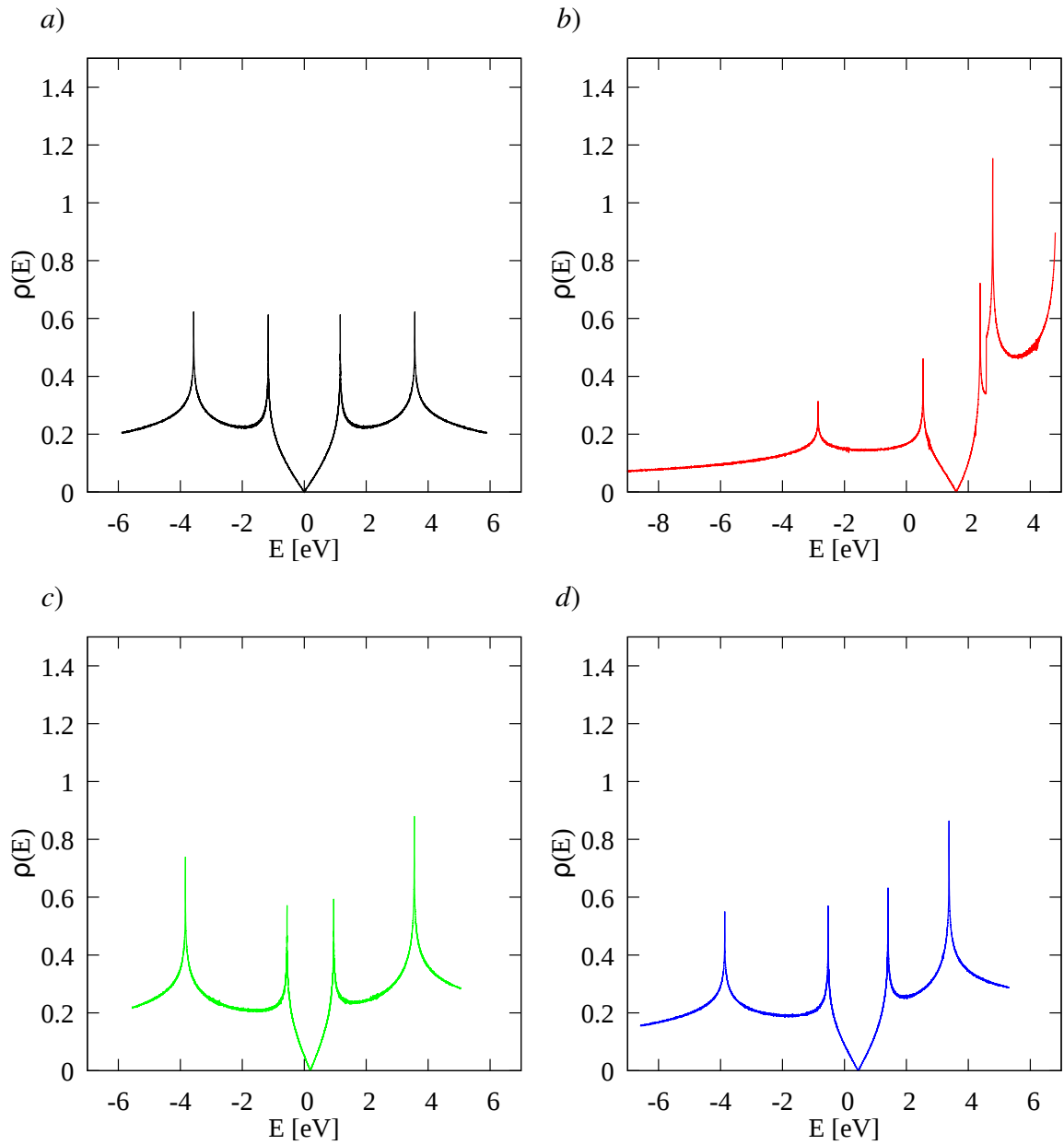


Figura 4.4: Densidades de estados de los modelos propuestos a estudiar cuando el grafeno se deforma en la dirección de sillón. No se consideran los parámetros de traslape  $s$ . a) DOS considerando solo primeros vecinos con  $\beta = 3.37$  igual que en [10]. b) DOS obtenida mediante el modelo Reich et al. Óptico con  $\beta = 2.03$ . c) DOS obtenida mediante el modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$ . d) DOS obtenida con el modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$ .

una cadena unidimensional y muestra muchas brechas [28] (p. 149). La diferencia esta en la función que se promueve a función de Bloch. La cual no puede ser cualquiera para el modelo de amarre fuerte.

### 4.3. Deformaciones tangenciales

En esta sección se mostrará la red de panal deformada por un esfuerzo cortante descrito por el tensor de la ecuación (2.10) cuando  $\zeta = 0.2$ . El cual es mayor que el valor umbral de 16 % reportado en la literatura [12] para la aparición de una brecha.

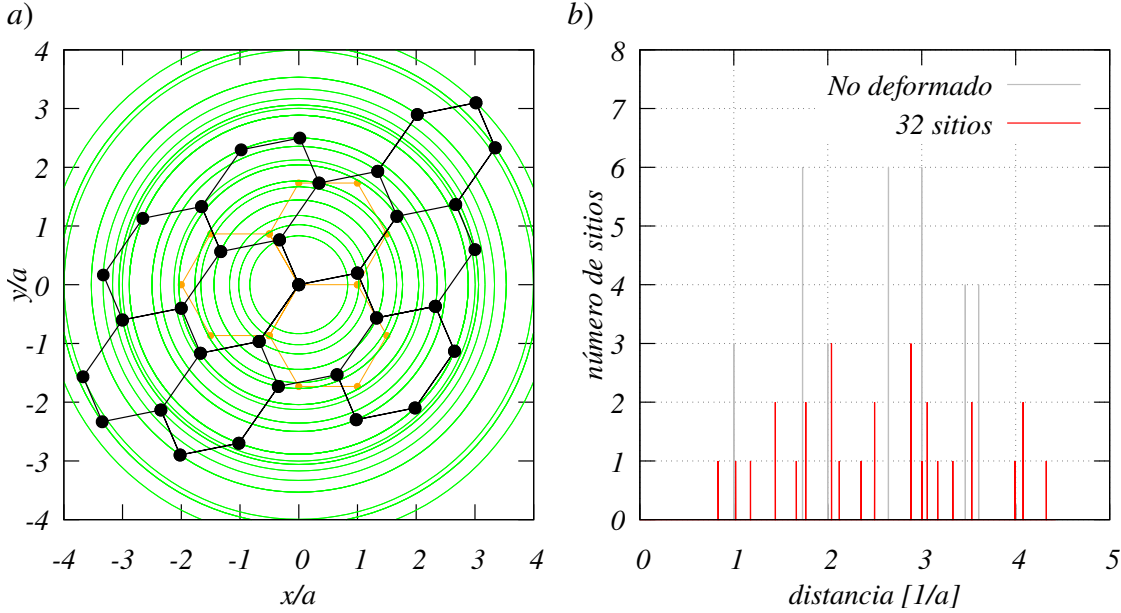


Figura 4.5: a) En negro se observa la red de grafeno deformada por un esfuerzo cortante y en naranja se observan los sitios considerados en la relación de dispersión cuando no hay deformación. Los círculos verdes indican los radios en los cuales se encuentra por lo menos un sitio de la red de grafeno. b) Se grafica el número de vecinos por distancia en rojo para la red deformada y en gris para la red no deformada.

En esta deformación se tiene un primer vecino por distancia (dado por el vector  $-\vec{\delta}_2$ ), un segundo vecino por distancia (dado por el vector  $-\vec{\delta}_3$ ), un tercer vecino por distancia (dado por el vector  $-\vec{\delta}_1$ ), dos cuartos vecinos por distancia (dados por los vectores  $\vec{a}_2$  y  $-\vec{a}_2$ ) y un quinto vecino por distancia (dado por el vector  $\vec{a}_2 - \vec{\delta}_1$ ). Como se quería, por lo menos los sitios que se encuentran dentro del radio de los terceros vecinos por distancia para grafeno pristino son considerados por la elección que se hizo para evaluar las relaciones de dispersión. Lo cual concluye la justificación de dicha elección. Nótese que si se hubiera elegido el radio de los segundos vecinos por distancia para grafeno pristino, el tercer vecino dado por el vector  $\vec{a}_2 - \vec{\delta}_1$  quedaría dentro de dicho radio.

En la Figura 4.6 se muestran las densidades de estados que se obtienen con esta deformación considerando solo integrales de salto.

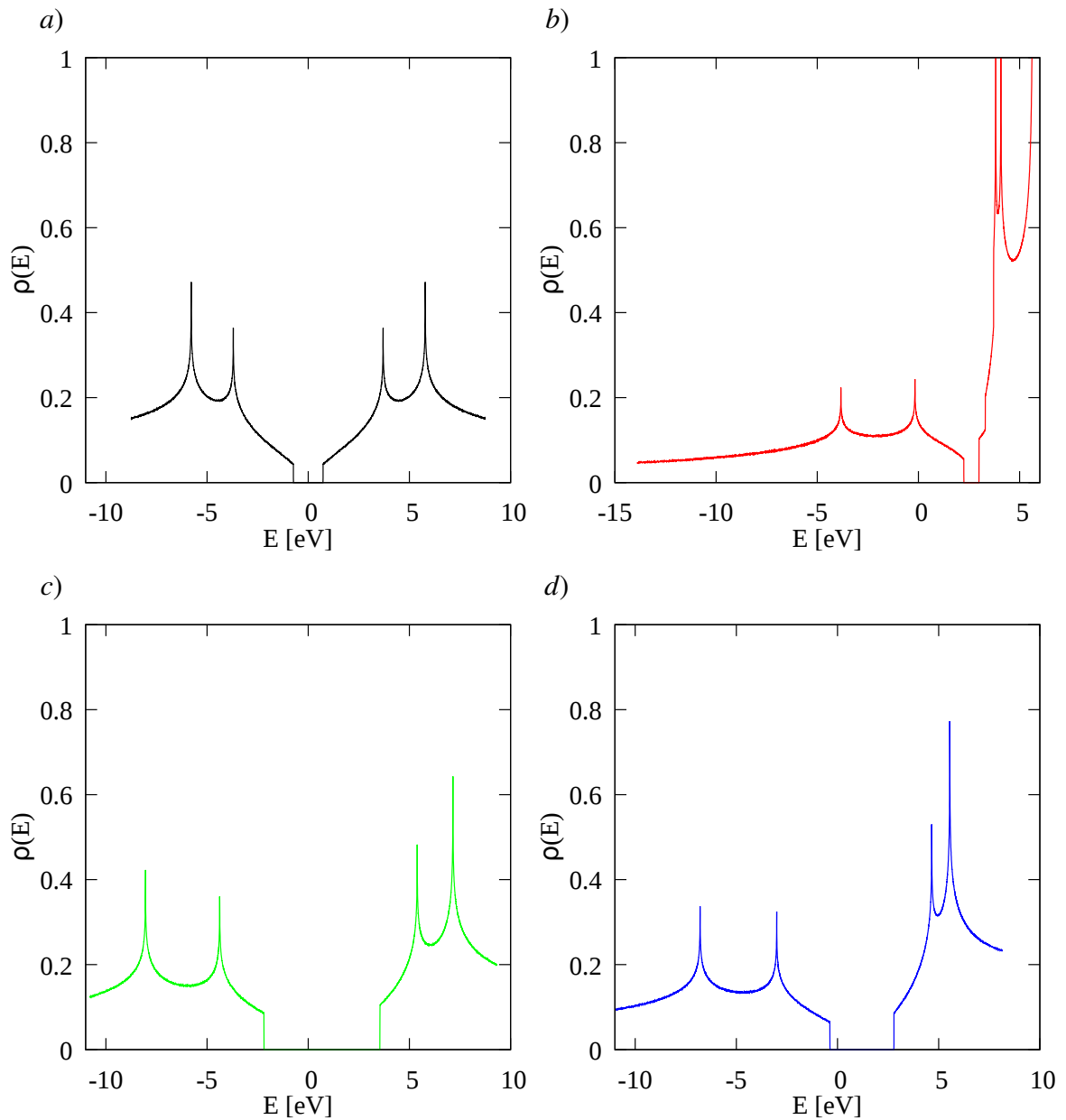


Figura 4.6: Densidades de estados de los modelos propuestos a estudiar cuando el grafeno se deforma por un esfuerzo cortante. No se consideran los parámetros de traslape  $s$ . a) DOS considerando solo primeros vecinos con  $\beta = 3.37$ . b) DOS obtenida mediante el modelo Reich et al. Óptico con  $\beta = 2.03$ . c) DOS obtenida mediante el modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$ . d) DOS obtenida mediante el modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$ .

El surgimiento de una brecha se da por el mismo mecanismo que en deformaciones uniaxiales. Observando la Figura 4.5, se ve que el dímero se “forma” con el primer vecino dado por el vector  $-\vec{\delta}_2$ .

## 4.4. Curvas de isodeformación

En estos modelos, las bandas de conducción y de valencia son determinadas principalmente por las integrales de salto de los primeros vecinos  $t_{1\delta}$ ,  $t_{2\delta}$  y  $t_{3\delta}$ . Por tanto será razonable ilustrar los valores que estos toman cuando haya una brecha energética. En [10] se muestran curvas de isodeformación en función de  $(t_{2\delta}/t_{3\delta}, t_{1\delta}/t_{3\delta})$ . Las cuales contienen información de la dirección y magnitud de la deformación para generar una brecha. Por lo que en el siguiente capítulo también se presentarán las mismas curvas para comparar entre los modelos. En la Figura 4.7 se muestra un ejemplo de estas curvas, iguales a las que se obtuvieron en [10]. Cada punto  $(t_{2\delta}/t_{3\delta}, t_{1\delta}/t_{3\delta})$  se encontrará en una curva con ángulo  $\theta$  constante (curvas de color en la Figura 4.7) y en otra con parámetro de deformación  $\varepsilon$  constante (curvas negras en la Figura 4.7). Como se vió en la Figura 2.1, las direcciones de sillón y de zigzag se repiten alternadamente en la red de grafeno, lo cual también sucede en la Figura 4.7. Algo a notar es que las direcciones de sillón y de zigzag son independientes del sistema de coordenadas que se utilice. Aunque las curvas con ángulo constante tienen información de la dirección, no se presentarán en los resultados. Esto con el fin de no saturar las imágenes.

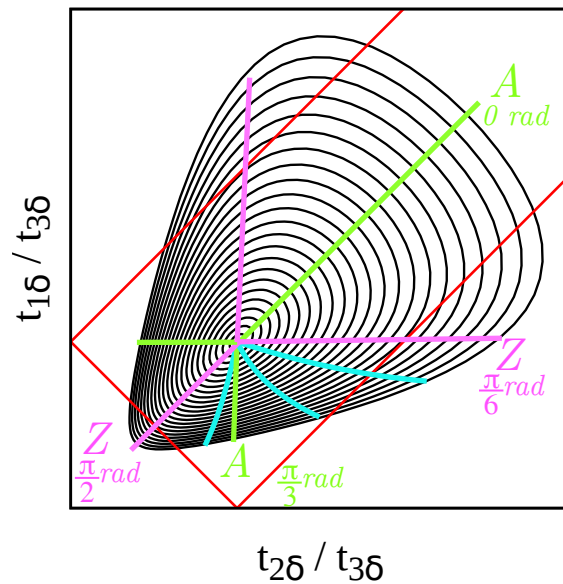


Figura 4.7: Se observan las curvas de isodeformación en negro y en color se muestran las curvas con direcciones de sillón A (verde), de zigzag Z (rosa) y de ángulos aleatorios (azul). Óbserve que las curvas de ángulos aleatorios no son rectas. Las líneas rojas encierran la región donde no hay brecha (Región de Hasegawa (3.40) [11]). Los ángulos de las direcciones de sillón y de zigzag se indican en radianes. Esta imagen es similar a la presentada en [10].

# Capítulo 5

## Generación de una brecha por deformaciones

En este capítulo se estudiará el tamaño de la brecha energética en las bandas  $\pi$  generada por deformaciones en el plano. Para el caso de deformaciones uniaxiales, se presentarán curvas de isodeformación ( $\varepsilon = cte.$ ) en función de  $(t_{2\delta}/t_{3\delta}, t_{1\delta}/t_{3\delta})$ , tal y como se hizo en [10]. Para las deformaciones tangenciales solo se graficará el tamaño de la brecha en función de la deformación  $\zeta$ . Con el propósito de mostrar el efecto de incluir las integrales de traslape, se mostrarán las mismas gráficas con y sin integrales de traslape. También se discutirá el efecto de incluir los parámetros de los terceros vecinos.

### 5.1. Deformación uniaxial sin integrales de traslape

En esta sección se presentan las curvas de isodeformación en función de  $(t_{2\delta}/t_{3\delta}, t_{1\delta}/t_{3\delta})$  considerando solo las integrales de salto. Para esto se utilizarán las relaciones de dispersión (3.39) [10] y (3.49). Lo cual podría ser una aproximación casi adecuada excepto para el modelo Reich et al. Óptico, ya que tiene la integral de traslape más grande (tabla 3.3). Los parámetros del tensor de deformación  $(\varepsilon, \theta)$  varían de manera discreta en el intervalo  $[0, 0.4] \times [0, \pi]$ .

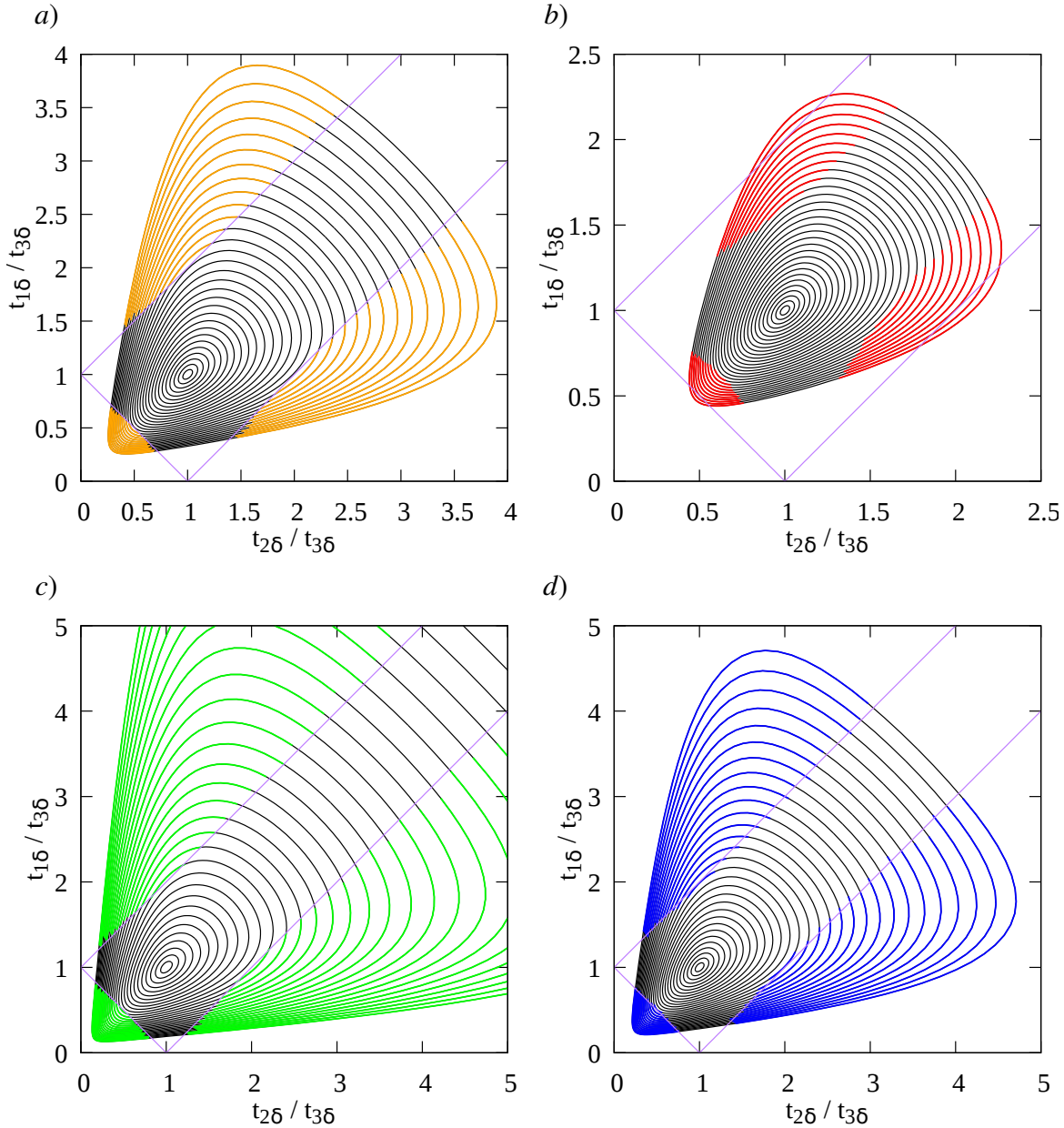


Figura 5.1: Curvas de isodeformación ( $\varepsilon = \text{cte.}$ ), con  $(\varepsilon, \theta) \in [0, 0.4] \times [0, \pi]$ , obtenidas de los modelos propuestos considerando solo integrales de salto. En color se muestran las regiones donde se encontró que hay una brecha energética distinta de cero. a) Se muestran las curvas considerando solo primeros vecinos con  $\beta = 3.37$ , tal como en [10]. b) Se muestran las curvas del modelo Reich et al. Óptico con  $\beta = 2.03$ . c) Curvas del modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$ . d) Curvas del modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$ . Cada imagen tiene la misma cantidad de curvas cerradas. En morado se muestran los límites de la región de Hasegawa (3.40) [11].

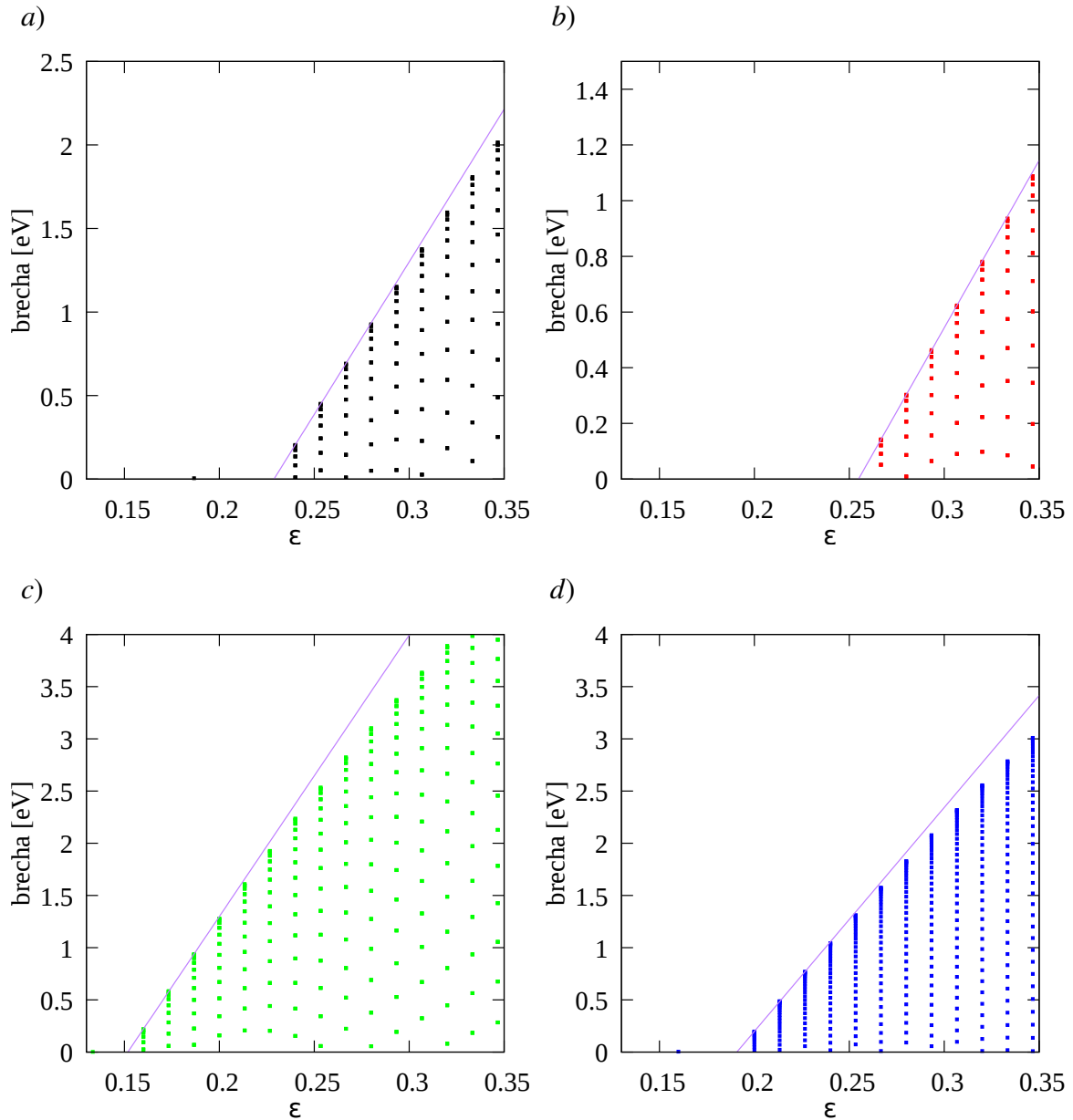


Figura 5.2: Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\varepsilon$ . Los puntos indican los valores de brecha cuando es distinta de cero a diferentes ángulos. a) Se consideran solo los primeros vecinos con  $\beta = 3.37$  [10]. b) Se muestran las brechas obtenidas mediante el modelo Reich et al. Óptico con  $\beta = 2.03$ . c) Las del modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$ . d) Las del modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$ . En morado se muestra la recta ajustada a los primeros tres valores que muestran la mayor brecha distinta de cero. Los puntos a la izquierda de la recta son errores del programa, estos son fácilmente identificables porque muestran una brecha del tamaño de  $\Delta E$  de la ecuación (3.63).

Como se esperaba, en la Figura 5.1 se observa que las curvas de isodeformación abarcan

un área mayor conforme aumenta el parámetro  $\beta$  y colapsan en el punto (1,1) para  $\beta \rightarrow 0$ . También se puede apreciar que la región definida por las desigualdades de Hasegawa (3.40) [11] se mantiene aproximadamente para todos los ajustes, excepto para los de Reich et al. Óptico. Esto es debido a que las integrales de salto de los terceros vecinos de los otros modelos son varios órdenes de magnitud menores que las integrales de salto de los primeros, por lo que su contribución para generar una brecha es aproximadamente despreciable. En el modelo Reich et al. Óptico, pareciera que la región de Hasegawa se contrajo hacia el punto (1,1), lo cual se debe a la consideración de más vecinos. Aparece una brecha antes que en el modelo de primeros vecinos con  $\beta = 2.03$ .

La diferencia entre los modelos se hizo evidente en la magnitud de la deformación umbral para generar una brecha  $\varepsilon_u$  y en los valores que esta toma cuando se deforma. La dirección en la que se genera una brecha mayor sigue siendo la dirección de zigzag. En la Figura 5.2 se muestra el trivial resultado de que al aumentar la rapidez de decaimiento de  $t(l)$  se disminuye la deformación umbral para que exista una brecha y además cambia los valores predichos de esta (esto se ve por la expansión de las curvas de isodeformación). Cualitativamente se sigue observando la variación lineal de la brecha en función de la deformación para el intervalo  $\varepsilon_u < \varepsilon < 0.26$ . Como el efecto de introducir los terceros vecinos en la relación de dispersión queda matizado por la variación de las integrales de salto, que depende de  $\beta$ , en la Figura 5.3 se muestran las mismas gráficas considerando terceros vecinos con  $\beta = 3.37$  y  $t_0 = 2.7$  eV. En la tabla 5.1 se muestran los valores de las rectas ajustadas.

Tabla 5.1: Valores ajustados a las rectas  $f(\varepsilon) = a\varepsilon + b$  de la Figura 5.2 y de la Figura 5.3. También se muestra la deformación umbral  $\varepsilon_u$ .

Modelo	$a$	$b$	$\varepsilon_u$
Primeros vecinos $\beta = 3.37$	$18.25 \pm 0.13$	$-4.17 \pm 0.03$	0.23
Reich et al. Óptico	$12.0292 \pm 0.0005$	$-3.0656 \pm 0.0002$	0.25
Kundu Secuencial	$26.95 \pm 0.22$	$-4.10 \pm 0.04$	0.15
Kundu Incluyente	$21.44 \pm 0.14$	$-4.10 \pm 0.03$	0.19
Terceros vecinos $\beta = 3.37$	$18.66 \pm 0.14$	$-3.92 \pm 0.03$	0.21



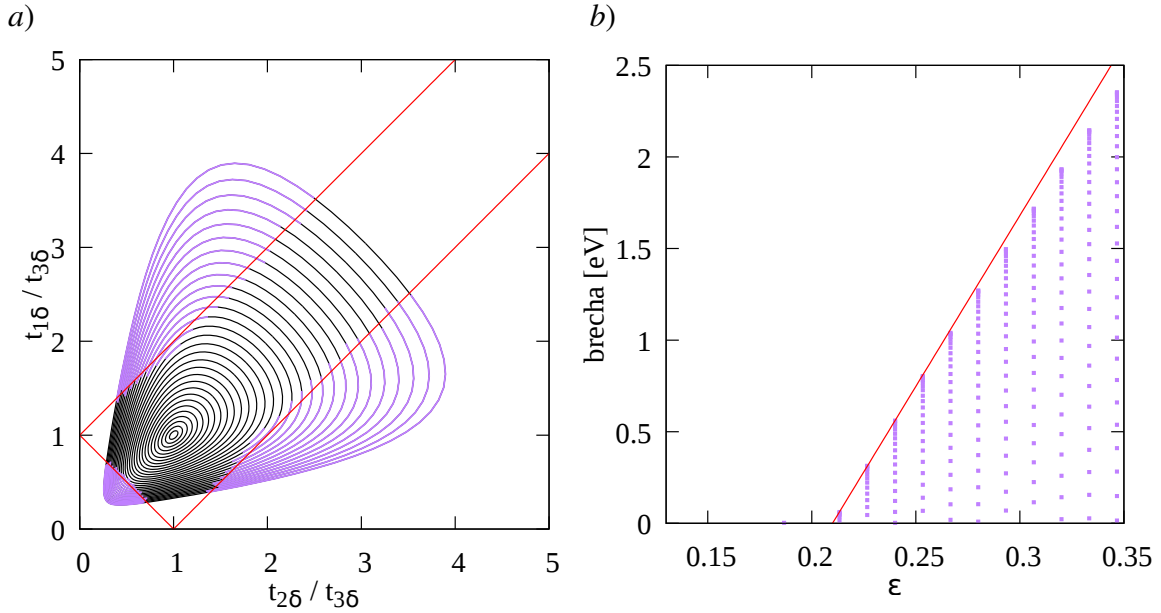


Figura 5.3: a) Curvas de isodeformación obtenidas al considerar terceros vecinos con  $\beta = 3.37$  y  $t_0 = 2.7$  eV. b) Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\varepsilon$ . En este caso, la introducción de los terceros vecinos disminuye el valor umbral de deformación para generar una brecha. En rojo se muestra la recta ajustada a los primeros tres valores que muestran la mayor brecha.

Entonces se obtuvo que la deformación umbral  $\varepsilon_u$  está en el intervalo  $[0.15, 0.25]$ . Sin importar el valor de  $\beta$ , siempre se observa que el tamaño de la brecha en la dirección de zigzag se puede modelar como una recta en un intervalo cercano al valor umbral  $\varepsilon_u$ , lo cual coincide con lo reportado en [10]. Además, el efecto de considerar las integrales de salto hasta terceros vecinos es que disminuyen el valor umbral  $\varepsilon_u$  al cual se genera la brecha, predicen una brecha más grande que si solo se consideran primeros vecinos y contraen la región de Hasegawa. Si no se consideran terceros vecinos, el modelo Reich et al. Óptico tendría una deformación umbral de  $\varepsilon_u \approx 0.37$ .

## 5.2. Deformación uniaxial con integrales de traslape

Ahora se presentarán las mismas curvas de isodeformación de la sección anterior en función de  $(t_{2\delta}/t_{3\delta}, t_{1\delta}/t_{3\delta})$  considerando las integrales de traslape. De los resultados de la sección anterior, no se espera que haya un cambio a deformaciones menores al 12% (seguirá sin haber brecha) y a grosso modo se vió que solo el modelo Reich et al. Óptico presenta un cambio en la región de Hasegawa, por lo que se utilizarán deformaciones con  $(\varepsilon, \theta) \in [0.12, 0.3] \times [0, \pi/2]$ .

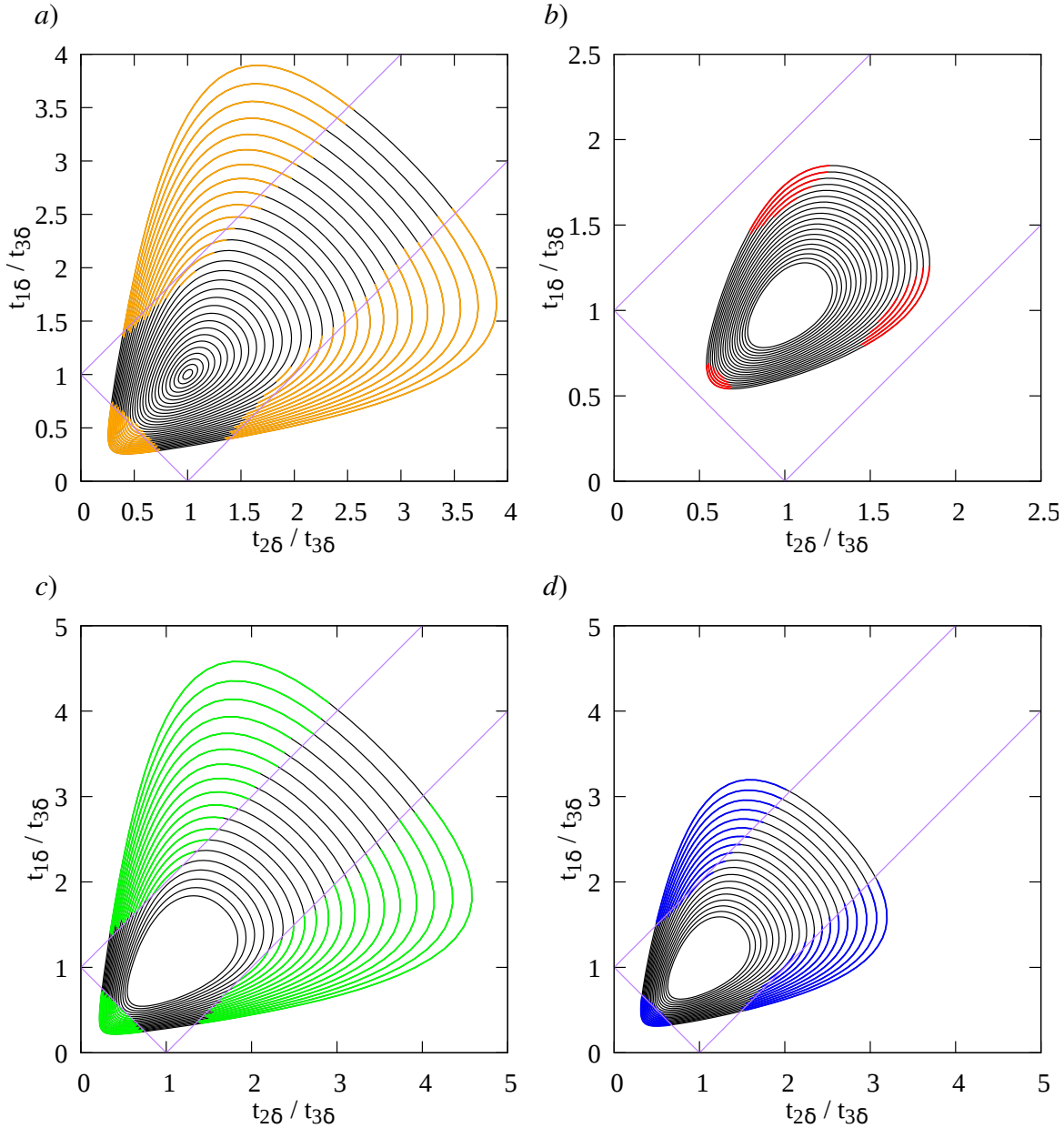


Figura 5.4: Curvas de isodeformación, con  $(\varepsilon, \theta) \in [0.12, 0.3] \times [0, \pi]$ . a) Curvas de los primeros vecinos con  $t_0 = 2.7$  eV,  $\beta = 3.37$ ,  $\xi = 2.35$  y  $E_{2p} = -0.7276t_0$  usando la relación de dispersión (3.44), aquí se usa  $\varepsilon \in [0, 0.4]$ . b) Curvas obtenidas con el modelo Reich et al. Óptico, con  $\beta = 2.03$ ,  $\xi = 2.35$  c) Curvas obtenidas con el modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$ ,  $\xi = 4.65$ . d) Curvas con el modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$  y  $\xi = 4.51$ . En b), c) y d) se utilizó la relación de dispersión (3.55). En morado se muestra la región de Hasegawa (3.40).

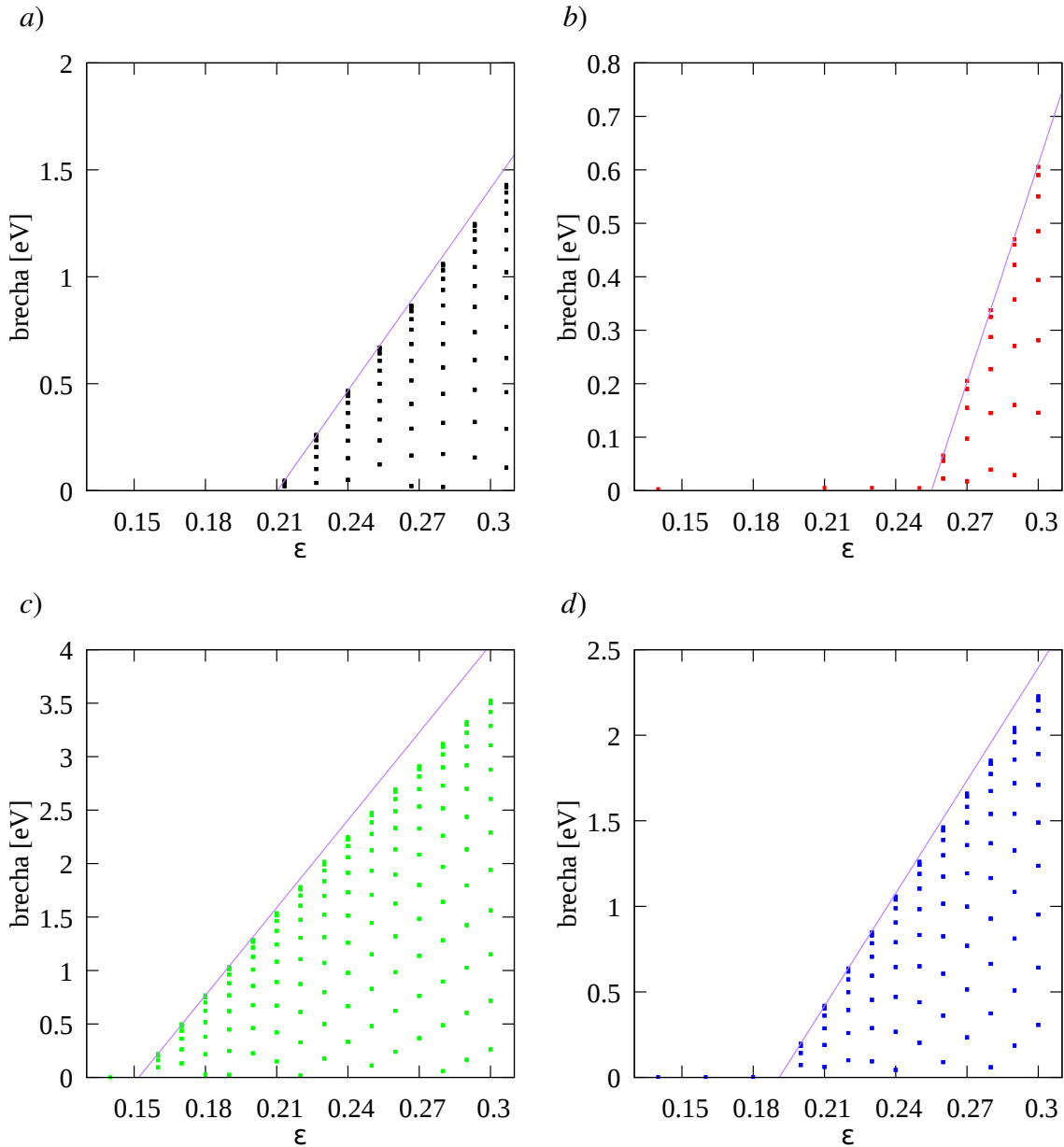


Figura 5.5: Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\varepsilon$ . Los puntos indican los valores de brecha cuando es distinta de cero a diferentes ángulos. a) Se consideran solo los primeros vecinos con  $\beta = 3.37$ ,  $\xi = 2.35$  y  $E_{2p} = -0.7276 t_0$ . b) se muestra la brecha obtenida mediante el modelo Reich et al. Óptico con  $\beta = 2.03$  y  $\xi = 2.35$ . c) Brechas en el modelo de Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$  y  $\xi = 4.65$ . d) Brechas del modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$  y  $\xi = 4.51$ . En morado se muestra la recta ajustada a los primeros tres valores que muestran la mayor brecha. Los puntos a la izquierda de la recta son errores del programa porque muestran una brecha de tamaño  $\Delta E$  (ecuación (3.63)).

En la tabla 5.2 se muestran los parámetros de las rectas ajustadas y los valores umbrales

de deformación de cada modelo.

Tabla 5.2: Valores ajustados a las rectas  $f(\varepsilon) = a\varepsilon + b$  de la Figura 5.5 y de la Figura 5.6. También se muestra la deformación umbral  $\varepsilon_u$ .

Modelo	$a$	$b$	$\varepsilon_u$
Primeros vecinos $\beta = 3.37 \quad \xi = 2.35$	$15.74 \pm 0.18$	$-3.31 \pm 0.04$	0.21
Reich et al. Óptico	$13.59 \pm 0.21$	$-3.47 \pm 0.06$	0.25
Kundu Secuencial	$27.33 \pm 0.22$	$-4.15 \pm 0.04$	0.15
Kundu Incluyente	$21.98 \pm 0.07$	$-4.20 \pm 0.02$	0.19
Terceros vecinos $\beta = 3.37 \quad \xi = 2.35$	$19.31 \pm 0.17$	$-3.94 \pm 0.03$	0.20

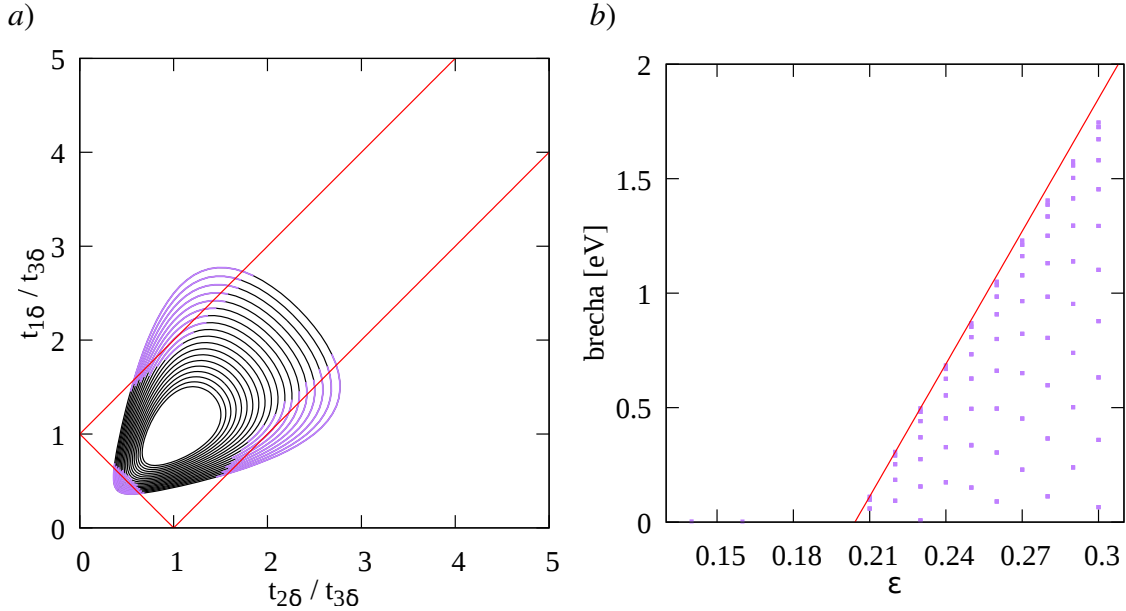


Figura 5.6: a) Curvas de isodeformación obtenidas al considerar terceros vecinos con  $t_0 = 2.7$  eV  $\beta = 3.37$ ,  $\xi = 2.35$ ,  $s_0 = 0.3$  y  $E_{2p} = -0.7276 t_0$ . En rojo se muestra la región de Hasegawa (3.40). b) Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\varepsilon$  con una recta ajustada a los primeros tres valores que muestran la mayor brecha distinta de cero. En rojo se muestra la recta ajustada a los primeros tres valores que muestran una brecha.

En general la introducción de las integrales de traslape en la relación de dispersión no cambió mucho los resultados obtenidos en la sección anterior (tabla 5.1). Comparando con la tabla 5.2 se observa el caso particular de que la deformación umbral  $\varepsilon_u$  considerando solo las integrales de salto con  $\beta = 3.37$  de los primeros vecinos ( $\varepsilon_u = 0.23$ ) es mayor que cuando se introduce el traslape de los primeros vecinos ( $\varepsilon_u = 0.21$ ) y este a su vez es mayor que cuando se introducen todos los parámetros de los terceros vecinos con  $\beta = 3.37$  y  $\xi = 2.35$  ( $\varepsilon_u = 0.20$ ). Con los modelos Kundu Secuencial y Kundu Incluyente no se esperaba ningún cambio significativo al introducir las integrales de traslape, ya que decrecen rápidamente con la distancia y son muy pequeños. El modelo Reich et al. Óptico no mostró un cambio tan significativo a pesar de ser el modelo que mayor traslape tiene y que sus parámetros cambian menos con la distancia. Cabe aclarar que para un ángulo fijo el tamaño de la brecha es creciente con el parámetro  $\varepsilon$ , tanto al considerar traslapes como al despreciarlos.

### 5.3. Deformación tangencial sin integrales de traslape

Ahora se mostrará la brecha generada por deformaciones de esfuerzo cortante (2.10) considerando solo las integrales de salto. El parámetro  $\zeta$  varía discretamente en el intervalo  $[0, 0.2]$ . En este caso se observó que cerca de la deformación umbral  $\zeta_u$  la brecha varía de manera lineal en función del parámetro de deformación  $\zeta$ , por lo que también se ajustaron rectas a los cuatro primeros valores que mostraron una brecha distinta de cero. Los ajustes se muestran en la tabla 5.3 y las gráficas en la Figura 5.7.

Tabla 5.3: Valores ajustados a las rectas  $f(\zeta) = a\zeta + b$  de la Figura 5.7 y de la Figura 5.8. También se muestra la deformación umbral  $\zeta_u$

Modelo	$a$	$b$	$\zeta_u$
Primeros vecinos $\beta = 3.37$	$36.79 \pm 0.29$	$-5.91 \pm 0.05$	0.16
Reich et al. Óptico	$24.02 \pm 0.14$	$-3.76 \pm 0.02$	0.16
Kundu Secuencial	$56.25 \pm 0.26$	$-5.97 \pm 0.03$	0.11
Kundu Incluyente	$43.86 \pm 0.33$	$-5.75 \pm 0.05$	0.13
Terceros vecinos $\beta = 3.37$	$37.81 \pm 0.23$	$-5.38 \pm 0.04$	0.14

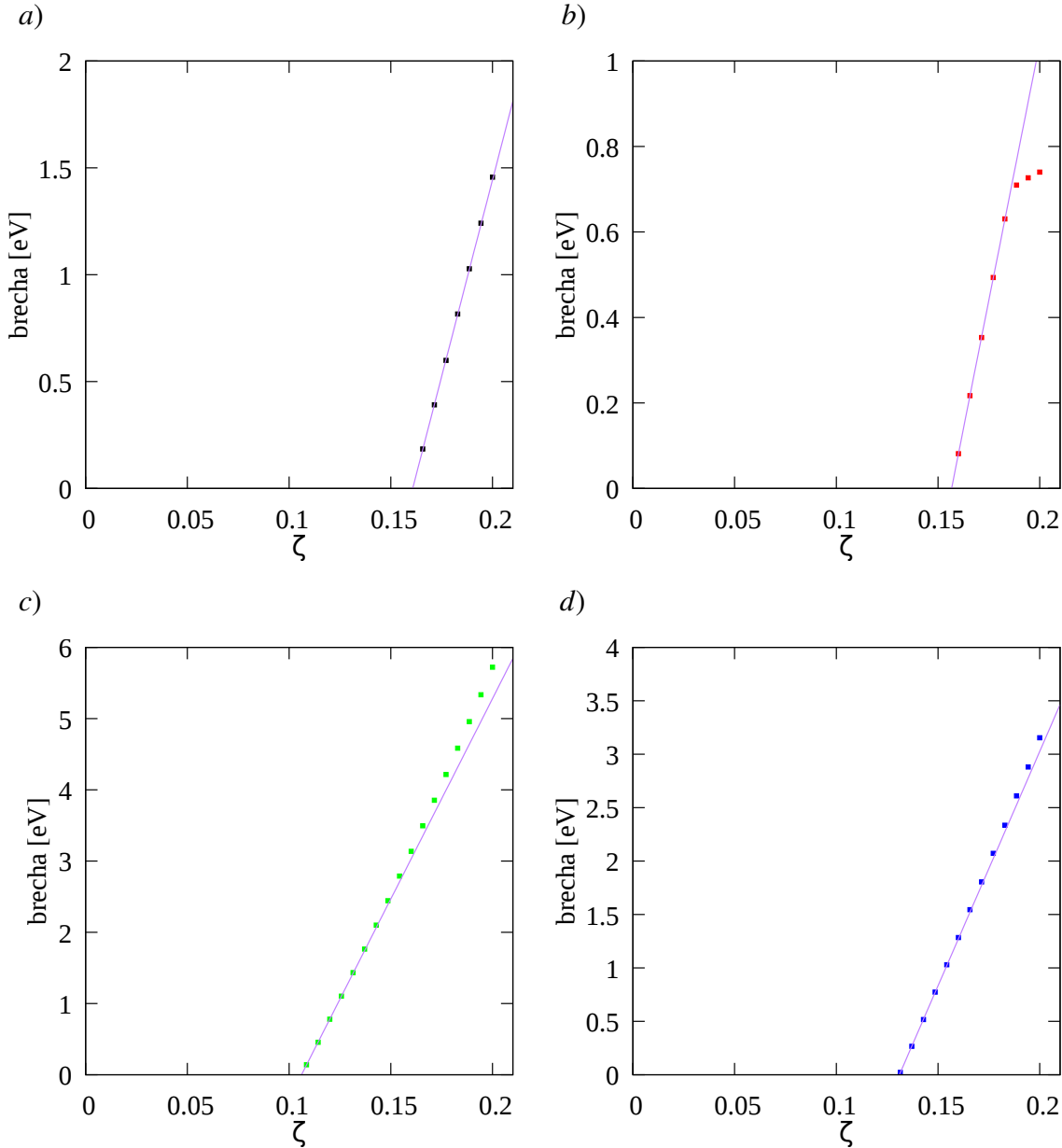


Figura 5.7: Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\zeta$ . Se muestran todos los valores de brecha cuando es distinta de cero. a) Se consideran solo los primeros vecinos con  $\beta = 3.37$  [10]. b) Se muestra la brecha obtenida en el modelo Reich et al. Óptico con  $\beta = 2.03$ . c) La brecha del modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$ . d) La brecha del modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$ .

En la Figura 5.7 se observa que en todos los casos la brecha se puede modelar mediante una recta para  $\zeta$  ligeramente mayor que la deformación umbral  $\zeta_u$ . En el modelo Reich et al. Óptico se muestra que a partir de  $\zeta = 0.185$  la razón de cambio de la brecha disminuye, manteniéndose positiva. Este comportamiento ya ha sido reportado en [12], donde utilizan un modelo de amarre fuerte semiempírico asumiendo hibridación  $sp^3$  y

en el valor de  $\zeta = 0.20$  obtienen una brecha de  $0.72 \text{ eV}$ , la cual esta muy cerca de lo obtenido aquí con el modelo Reich et al. Óptico, que fue de  $0.74 \text{ eV}$ . En la tabla 5.3 se muestran los valores umbrales de la deformación de esfuerzo cortante. Se puede notar que los parámetros  $\beta = 3.37$  y  $\beta = 2.03$  predicen casi el mismo valor umbral  $\zeta_u \approx 0.15$ . Como era de esperarse, la deformación umbral  $\zeta_u$  disminuye cuando aumenta  $\beta$  para  $\beta > 3.37$ , pero para  $\beta < 3.37$  la contribución de los terceros vecinos hace que  $\zeta_u$  disminuya cuando  $\beta$  disminuye. No obstante, se puede ver que hay un punto crítico ( $\partial\zeta_u/\partial\beta = 0$ ) entre 2 y 3. Cabe mencionar que si solo se consideran las integrales de salto de los primeros vecinos con  $\beta = 2.03$  se obtiene  $\zeta_u > 0.2$ .

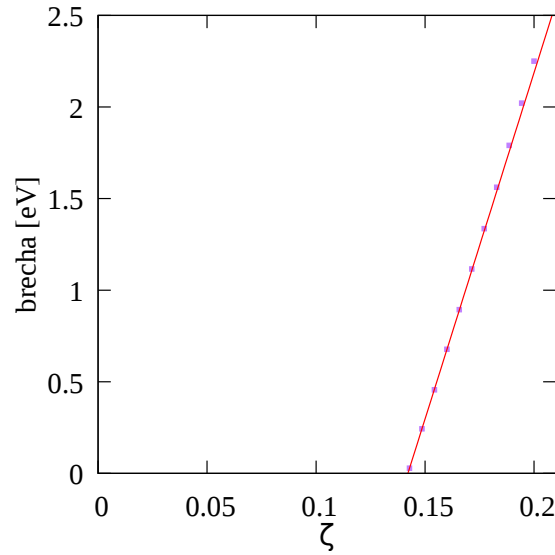


Figura 5.8: *Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\zeta$ . Se consideran solo las integrales de salto hasta terceros vecinos con  $\beta = 3.37$  y  $t_0 = 2.7 \text{ eV}$ . En rojo se muestra una recta ajustada a los primeros tres valores que muestran la mayor brecha distinta de cero.*

Dado que en la literatura se estima que  $\beta \in [2, 3]$  para grafeno pristino [7], es de interés observar el comportamiento del valor umbral  $\zeta_u(\beta)$ . Es claro que hay un  $\beta$  para el cual  $\zeta_u(\beta)$  es máximo (tabla 5.3). Pero en esta deformación, pareciera que  $\zeta_u(\beta)$  no varía tanto, lo cual vale la pena verificarlo. En la Figura 5.9 se muestran los valores umbrales  $\zeta_u(\beta)$  y se verifica que  $\zeta_u \in [0.15, 0.16]$  cuando  $\beta \in [2, 3]$ .

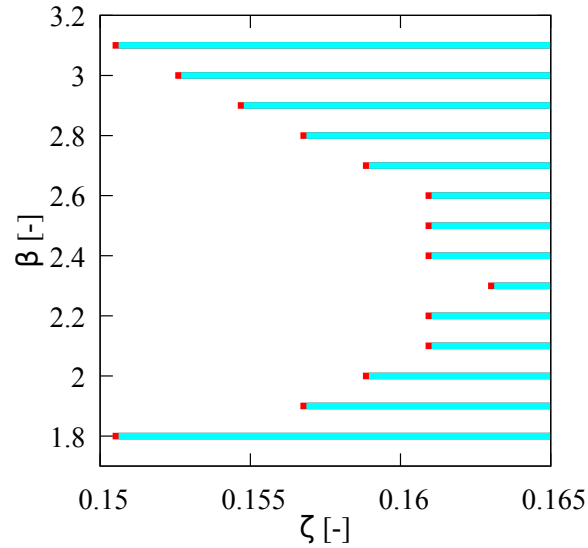


Figura 5.9: Se ilustra en color la región en la que hay brecha distinta de cero a distintos valores de  $\beta$ . Se observa que hay un punto crítico ( $\partial\zeta_u/\partial\beta = 0$ ) cerca de  $\beta = 2.3$ . Los puntos rojos indican los valores umbrales  $\zeta_u$ .

## 5.4. Deformación tangencial con integrales de traslape

Por último, en esta sección se mostrarán los cambios en la generación de una brecha por la deformación de esfuerzo cortante (2.10) debido a la introducción de los parámetros de traslape. El parámetro  $\zeta$  varía discretamente en el intervalo  $[0, 0.2]$ . En este caso se observó que cerca de la deformación umbral  $\zeta_u$  la brecha sigue variando de manera lineal en función del parámetro de deformación  $\zeta$ . Por tanto, también se ajustaron rectas a los cuatro primeros valores que mostraron una brecha distinta de cero. Los ajustes se muestran en la tabla 5.4 y las gráficas en la Figura 5.10.



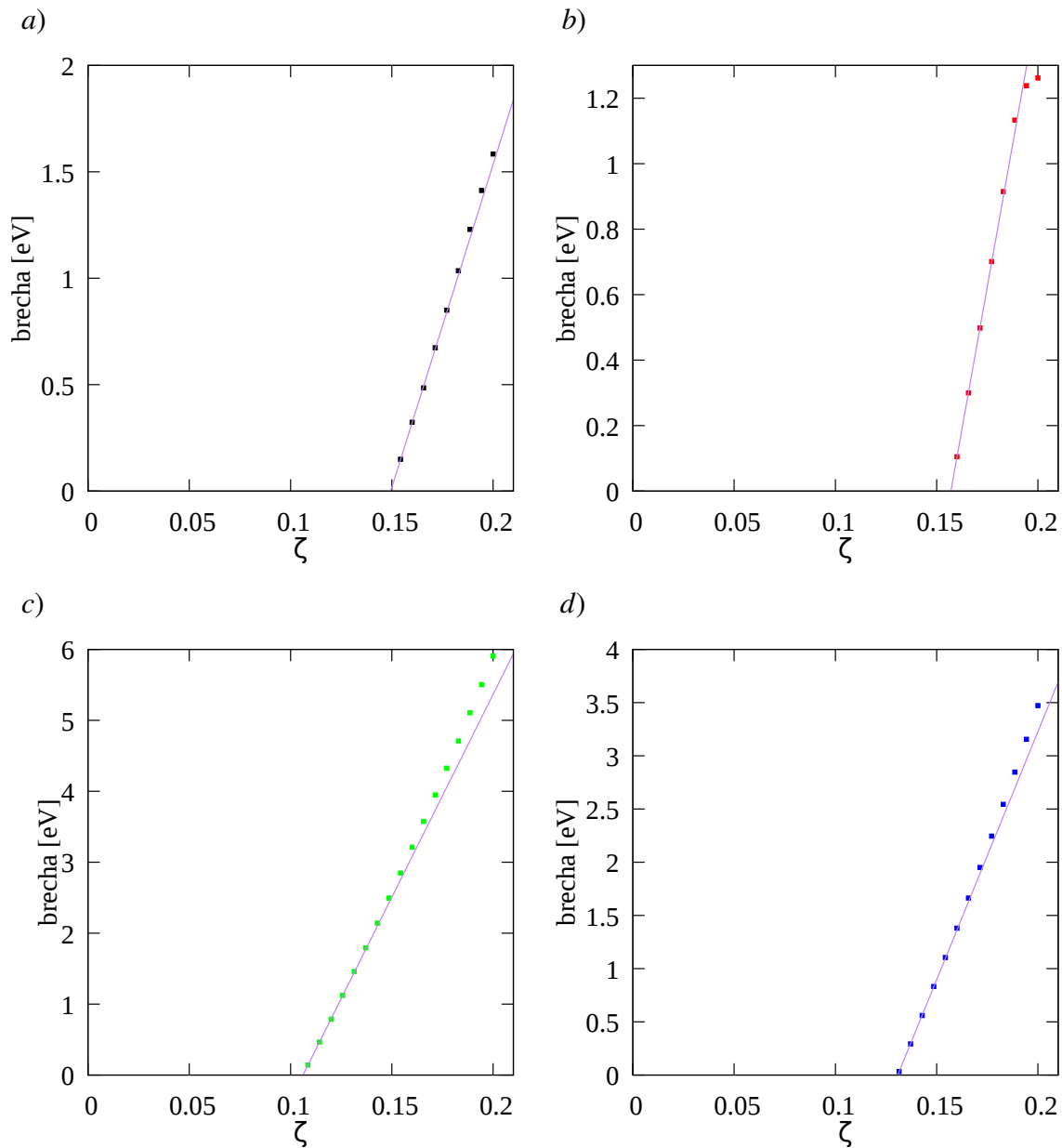


Figura 5.10: *Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\zeta$ . Se muestran todos los valores de brecha cuando es distinta de cero. En a) se consideran solo los primeros vecinos con  $\beta = 3.37$  y  $\xi = 2.35$ . b) Se muestra la brecha obtenida mediante el ajuste de las integrales de traslape con  $\beta = 2.03$  y  $\xi = 2.35$ . c) Tamaño de la brecha del modelo Kundu Secuencial con  $\beta = 5.03$  y  $\xi = 4.65$ . d) Tamaño de la brecha del modelo Kundu Incluyente con  $\beta = 3.84$  y  $\xi = 4.51$ .*

Tabla 5.4: Valores ajustados a las rectas  $f(\zeta) = a\zeta + b$  de la Figura 5.5 y de la Figura 5.6. También se muestra la deformación umbral  $\zeta_u$ .

Modelo	$a$	$b$	$\zeta_u$
Primeros vecinos $\beta = 3.37$ $\xi = 2.35$	$30.34 \pm 0.63$	$-4.53 \pm 0.10$	0.15
Reich et al. Óptico	$34.74 \pm 0.22$	$-5.45 \pm 0.04$	0.16
Kundu Secuencial	$57.17 \pm 0.39$	$-6.07 \pm 0.05$	0.11
Kundu Incluyente	$46.63 \pm 0.38$	$-6.10 \pm 0.05$	0.13
Terceros vecinos $\beta = 3.37$ $\xi = 2.35$	$45.28 \pm 0.23$	$-6.37 \pm 0.03$	0.14

Solo el modelo que incluye las integrales de salto de los primeros vecinos presentó un cambio en el valor umbral  $\zeta_u$ , pues disminuyó en un 1%. Pero las pendientes ajustadas  $a$  aumentaron significativamente respecto a la sección anterior (tabla 5.3).

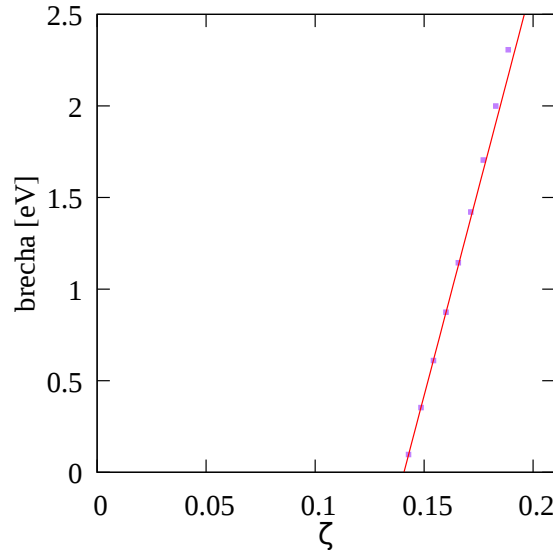


Figura 5.11: Tamaño de la brecha en función de la deformación  $\zeta$  considerando terceros vecinos con  $\beta = 3.37$ ,  $\xi = 2.35$ ,  $t_0 = 2.7$  eV y  $s_0 = 0.3$  con una recta ajustada a los primeros tres primeros valores que muestran la mayor brecha energética distinta de cero.

## 5.5. Separación de máximos en las densidades de estados

En los capítulos anteriores se mostraron las DOS de grafeno pristino y deformado, en las cuales se puede observar la existencia de máximos de densidad de estados en la banda de valencia y en la banda de conducción. Estos máximos son relevantes porque puede haber transiciones radiativas entre estados con esas energías [47]. Por tanto en la Figura 5.12 se muestra la distancia energética entre el máximo de la banda de valencia ( $\pi$ ) y el máximo de la banda de conducción ( $\pi^*$ ). Para esto solo se utilizan las relaciones de dispersión de los modelos considerando el traslape hasta terceros vecinos.

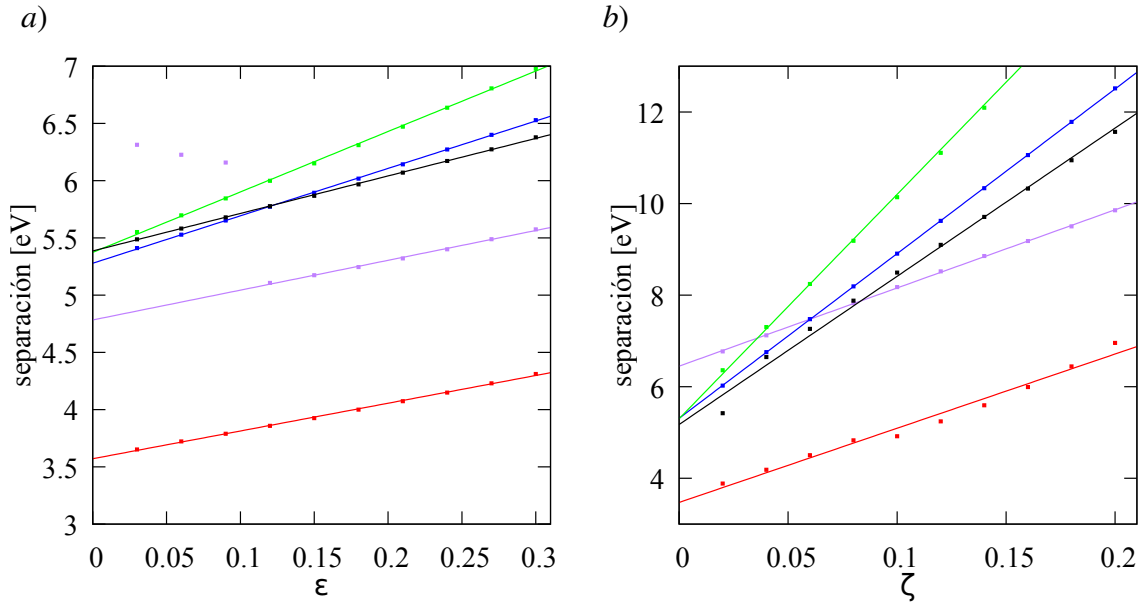


Figura 5.12: Distancia energética entre las singularidades de Van Hove máximas de la banda de conducción y de valencia en función de los parámetros de deformación. a) Separación en función de la deformación uniaxial en la dirección de zigzag. b) Separación en función de la deformación de esfuerzo cortante. Los colores son los mismos que se han asignado a cada modelo. Rojo: Modelo Reich et al. Óptico, verde: Modelo Kundu Secuencial, azul: Modelo Kundu incluyente, negro: primeros vecinos sin traslape ( $\beta = 3.37$  y  $t_0 = 2.7$  eV), morado: terceros vecinos con traslape ( $\beta = 3.37$ ,  $\xi = 2.35$ ,  $t_0 = 2.7$  eV y  $s_0 = 0.3$ ). A cada serie de datos se le hizo un ajuste lineal mostrado en la tabla 5.5 (en el siguiente párrafo se da una explicación más amplia de las figuras).

Dado que las gráficas muestran un comportamiento similar a una recta, se hizo un ajuste lineal a cada serie de datos. Sin embargo, en la Figura 5.12 a) se observa que los datos de terceros vecinos ( $\beta = 3.37$ ,  $\xi = 2.35$ ,  $t_0 = 2.7$  eV y  $s_0 = 0.3$ ) tienen datos fuera del ajuste. Esto se debe a que el máximo no era uno de los picos interiores, sino el extremo negativo (límite inferior de la banda de valencia) de la DOS. Este extremo disminuye su altura hasta que es rebasado por uno de los picos interiores. Por tanto se decidió ajustar

solo la distancia entre los picos interiores. Esto también sucedió con la misma serie de datos de terceros vecinos para deformaciones tangenciales, como se muestra en la Figura 5.12 b). Solo que en este caso uno de los máximos siempre fue el mismo extremo inferior de la banda de valencia. En la siguiente tabla se muestran las rectas ajustadas.

Tabla 5.5: Valores ajustados a las rectas  $f(\varepsilon) = a_\varepsilon \varepsilon + b_\varepsilon$  de la Figura 5.12 a) (correlación  $r > 0.9993$ ) y valores de las rectas  $f(\zeta) = a_\zeta \zeta + b_\zeta$  de la Figura 5.12 b) (correlación  $r > 0.9903$ ).

Modelo	$a_\varepsilon$	$b_\varepsilon$	$a_\zeta$	$b_\zeta$
Primeros vecinos $\beta = 3.37$ $s_0 = 0$	$3.278 \pm 0.030$	$5.3857 \pm 0.0054$	$32.36 \pm 0.97$	$5.17 \pm 0.12$
Reich et al. Óptico	$2.424 \pm 0.029$	$3.5710 \pm 0.0053$	$16.21 \pm 0.80$	$3.47 \pm 0.10$
Kundu Secuencial	$5.280 \pm 0.050$	$5.3734 \pm 0.0094$	$48.99 \pm 0.38$	$5.30 \pm 0.05$
Kundu Incluyente	$4.141 \pm 0.020$	$5.2788 \pm 0.0037$	$35.96 \pm 0.04$	$5.310 \pm 0.005$
Terceros vecinos $\beta = 3.37$ $\xi = 2.35$	$2.605 \pm 0.056$	$4.783 \pm 0.012$	$17.074 \pm 0.090$	$6.449 \pm 0.011$

Las ordenadas al origen  $b$  se acercan cualitativamente a lo obtenido en [47], que es similar a  $4.5 eV$ . Aunque aquellos resultados seguramente dependen del tipo de potencial utilizado. La ordenada  $b_\zeta$  de Terceros vecinos discrepa porque no es la distancia entre los picos internos.

# Capítulo 6

## Discusión y Conclusión

### 6.1. Discusión

Los modelos ajustados mostraron un comportamiento casi coherente con el modelo de amarre fuerte ideal, resumido en la ecuación (3.59). Si los modelos de la tabla 3.4 se ordenan de mayor a menor respecto a  $\beta$  o  $\xi$ , se obtiene el mismo orden. Lo que faltó para que sea coherente es que  $\beta \approx \xi$ . En las figuras 3.3 y 3.4 se observa que en cada uno de los ajustes la función se acerca al valor de los segundos vecinos, pero discrepa con los terceros vecinos. No obstante, al tener el objetivo de modelar deformaciones mayores al 10 % esto no representa un inconveniente grave.

Aunque no se dará una explicación de cómo es que se forma la brecha energética con la contribución de todos los vecinos, se puede notar la siguiente desigualdad válida cerca del valor umbral de deformación  $\varepsilon_u$  (sin considerar traslapes):

$$\min_{\forall \vec{k} \in 1BZ} \left\{ |Z(\vec{k})| \right\} \leq \min_{\forall \vec{k} \in 1BZ} \left\{ |W(\vec{k}) + Z(\vec{k})| \right\}. \quad (6.1)$$

La cual se mostró numéricamente en este trabajo al observar la contracción de la región de Hasegawa hacia el punto (1, 1) en las figuras 5.1 y 5.4, así como en el surgimiento temprano de una brecha por deformaciones tangenciales cuando  $\beta = 2.03$ . Otra desigualdad que podría intuirse, válida alrededor de  $\varepsilon_u$ , es

$$\min_{\forall \vec{k} \in 1BZ} \left\{ |W(\vec{k}) + Z(\vec{k})| \right\} \leq \min_{\forall \vec{k} \in 1BZ} \left\{ |W(\vec{k})| \right\}, \quad (6.2)$$

ya que  $|W(\vec{k})|$  se puede reescribir como

$$|W(\vec{k})| = \left| t''_{3\delta\bar{1}2} e^{2i \vec{k} \cdot \vec{a}_2} + t''_{3\delta 1\bar{2}} e^{2i \vec{k} \cdot \vec{a}_1} + t''_{3\delta\bar{1}2} \right|. \quad (6.3)$$

Por lo que  $|W(\vec{k})|$  es mayor que cero cuando se violan las desigualdades de Hasegawa para  $t''_{3\delta\bar{1}2}$ ,  $t''_{3\delta 1\bar{2}}$  y  $t''_{3\delta\bar{1}2}$ . Aunque estas integrales de salto de terceros vecinos son de magnitud menor, varían más rápido que las de primeros vecinos. Esto se debe a que en las expansiones, el cambio en unidades de distancia es mayor para sitios lejanos que para sitios cercanos. Por ejemplo, en una expansión de  $\varepsilon = 0.5$  en una recta infinita respecto

a un cero arbitrario se tiene  $1 \mapsto 1.5$  y  $100 \mapsto 150$ . Entonces se podría esperar que  $\min\{|W(\vec{k})|\}$  sea mayor que cero antes que  $\min\{|Z(\vec{k}) + W(\vec{k})|\}$ . Pero para esto hace falta una demostración.

La elección de sitios atómicos para evaluar las relaciones de dispersión permite considerar por lo menos a todos los sitios dentro del radio de terceros vecinos de grafeno pristino. En las figuras 4.1, 4.3 y 4.5 se observa que no hay ningún sitio que tome un valor significativamente mayor a los considerados.

En las tablas 5.1 y 5.2 se puede ver que el incluir los traslapes no cambia los valores umbrales de deformación uniaxial  $\varepsilon_u$ . Pero sí aumenta ligeramente la variación de la brecha en función de la deformación  $\varepsilon$ . Además, hace que la brecha dependa explícitamente de las integrales de salto de los segundos vecinos. Como no se observó un cambio tan significativo al incluir a estos vecinos, se justifica parcialmente no haber mostrado casos particulares considerando solo hasta segundos vecinos.

Debido a la variación discreta de los parámetros  $(\varepsilon, \theta)$ , no queda del todo bien ilustrada la región donde no hay brecha para valores de deformación  $\varepsilon$  grandes. Pero de la continuidad se puede intuir la forma completa de la región, que seguramente esta limitada por lados rectos. Esto se puede mejorar aumentando el número de ángulos. En este trabajo se utilizaron 60 en la Figura 5.1 y 45 en la Figura 5.4 distribuidos uniformemente en el intervalo  $[0, \pi/2]$ . No se utilizó el intervalo  $[0, \pi]$  porque la simetría rotacional permite reflejar la mitad de las figuras respecto a la diagonal. Como era de esperarse, la dirección para abrir una brecha con una mínima deformación  $\varepsilon$  sigue siendo la de zigzag.

Las deformaciones uniaxiales umbrales  $\varepsilon_u$  obtenidas con los modelos al considerar y despreciar las integrales de traslape se encuentran en el intervalo  $[0.15, 0.25]$ . En particular se obtuvo que la deformación umbral uniaxial en el modelo Reich et al. Óptico, con  $\beta = 2.03$ , es del 25 %. Lo cual se acerca a lo reportado en [15], que es de 26.2 %. Sin embargo, los valores del parámetro de Grüneisen utilizados en los modelos Kundu Secuencial y Kundu Incluyente estan muy por arriba de los valores reportados. Ya que los parámetros utilizados se obtienen del pico  $G$  del espectro Raman de grafeno, que adquiere valores en el intervalo  $[1.5, 3]$  [23][24][25][22][26][27][7]. Por tanto, descartando estos dos modelos, queda establecido cualitativamente que una deformación uniaxial umbral menor a 20 % no es posible, pues le correspondería un parámetro de Grüneisen muy alto. Por tanto, si  $\beta \in [2, 3]$  se puede esperar que  $\varepsilon_u \in [0.2, 0.3]$ , lo cual se justifica por la continuidad respecto a  $\beta$  (se espera un comportamiento análogo al de la Figura 5.9). Una coincidencia es que el parámetro  $\beta = 2.03 \pm 0.10$ , obtenido del ajuste a los datos de Reich et al. Óptico [19], coincide con el parámetro obtenido mediante el mismo programa SIESTA [41] por Thomsen, Reich y Ordejón [26], que fue  $\beta = 2.0$ .

Cualitativamente, la aparición de una brecha en deformaciones uniaxiales en la dirección de zigzag se da cuando la integral de salto de un solo primer vecino es considerablemente

mayor que la de los otros dos, por lo que la densidad de estados tiende a la de un sistema de dímeros [7]. La incapacidad de generar una brecha al deformar en la dirección de sillón se debe a que esta tiende a hacer cadenas unidimensionales de átomos, cuya densidad de estados permanece sin brecha [37][7]. Cuando se observan los terceros vecinos en la Figura 3.1 ( $B_5$ ,  $B_2$  y  $B_9$  en *a*) o  $A_5$ ,  $A_2$  y  $A_9$  en *b*), se nota el mismo arreglo triangular de los primeros vecinos pero expandido e invertido. Por tanto se intuye que se abre la brecha a deformaciones menores por la “formación” de un dímero entre el sitio  $A$  ( $B$ ) y el sitio  $B_9$  ( $A_9$ ). Sin embargo, esto requiere de una justificación más formal. Ya que es el hecho de incluir a  $W(\vec{k})$ , tal como esta en la ecuación (3.48), lo que permite el surgimiento de una brecha antes que en el modelo de primeros vecinos. Esta idea se opone a la justificación de la elección de sitios atómicos. Puesto que si la aparición de la brecha dependiera del agrupamiento espacial de los sitios atómicos (que los terceros vecinos formen un triángulo), entonces vuelve a surgir la duda de cuáles son los sitios más significativos.

En cuanto a las deformaciones tangenciales, el surgimiento de una brecha se da por el mismo mecanismo que en deformaciones uniaxiales. Observando la Figura 4.5 *a*), el dímero de primeros vecinos se “forma” con el sitio dado por el vector  $-\vec{\delta}_2$ . Mientras que el dímero de terceros vecinos se “forma” con el sitio dado por el vector  $\vec{a}_2 - \vec{\delta}_1$  ( $B_2$  en la Figura 3.1 *a*)). Parecería formarse una cadena unidimensional en la dirección del vector  $\vec{a}_2$ . Pero la explicación de porqué en el modelo Reich et al. Óptico la brecha deja de crecer linealmente con la deformación  $\zeta$  esta relacionada con los terceros vecinos y no con la aparente formación de dicha cadena (sin traslapes  $\Delta E_\pi$  solo depende de los primeros y terceros vecinos). Nuevamente la deformación umbral  $\zeta_u$  no cambia significativamente si se consideran las integrales de traslape, pero sí las pendientes. Esto se ve en las tablas 5.3 y 5.4. Por tanto, una conclusión para estas deformaciones, es que si el parámetro de Grüneisen  $\beta$  se puede promediar con algún valor en el intervalo [1.8, 3] y se cumple el modelo exponencial propuesto, entonces la deformación umbral tangencial será  $\zeta_u = 0.16 \pm 0.005$ . Lo cual se ilustró en la Figura 5.9. De los resultados obtenidos con los parámetros de Grüneisen de los modelos Kundu Secuencial y Kundu Incluyente se establece que la deformación tangencial umbral  $\zeta_u^{max}(\beta)$  debe ser mayor o igual que 13%. Esto es porque a menores valores umbrales  $\zeta_u$ , les corresponden parámetros de Grüneisen que no tienen significado físico de acuerdo a los experimentos. Aunque esta deformación pareciera ser prometedora para la generación de una brecha, vale la pena volver a mencionar que estas son solo deformaciones teóricas. Una discusión interesante respecto a esto se dió en [35] y [36].

Respecto a la diferencia energética entre los máximos de densidad de estados de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ , se puede ver que tienen una variación lineal, excepto por el modelo de terceros vecinos (morado en la Figura 5.12 *b*)). Las diferencias energéticas entre picos cuando se considera una deformación de esfuerzo cortante es bastante grande a comparación de la deformación uniaxial. Estas gráficas podrían servir para validar alguno de los modelos al compararlas con un cálculo de DFT o con experimentos. Sin embargo, la comparación da cabida a una discusión extensa por lo que solo se presentaron los datos.

Las conclusiones obtenidas son exclusivas del modelo de exponenciales propuesto, pero sirven para completar más los resultados del modelo de amarre fuerte. Aunque ya se han establecido resultados sólidos, como en [10] y [12], es deseable considerar la anisotropía y variación del parámetro de Grüneisen, así como las integrales de salto y de traslape de más vecinos. A lo cual contribuyó este trabajo, si es que de alguna manera se puede promediar el parámetro de Grüneisen para que sea válido el modelo propuesto. Para estos modelos exponenciales, se mostró que la contribución de los terceros vecinos puede ser significativa. Aparte, se puede intuir que no es del todo necesario incluir las integrales de salto para encontrar la deformación umbral (ya sea  $\varepsilon_u$  o  $\zeta_u$ ) haciendo variar  $\beta$ . Aunque sí lo es, si se quisiera modelar el tamaño de la brecha en función de la deformación ( $\varepsilon$  o  $\zeta$ ). Sobre todo en la deformación tangencial, ya que el cambio en las pendientes  $a$  es significativo. Lo cual se ve al comparar las tablas 5.3 y 5.4.

## 6.2. Conclusión

Se mostró la relación de dispersión de grafeno en el caso pristino y en el deformado, considerando integrales de salto y de traslape hasta terceros vecinos. Motivado por el decaimiento exponencial de los orbitales atómicos y por la propuesta de Pereira, Castro y Peres [10], se propusieron las funciones exponenciales (3.60) y (3.62) para calcular los valores de los parámetros de amarre fuerte de la red de grafeno deformada. Estas funciones se ajustaron a los parámetros de grafeno pristino reportados por Reich et al. [19] y Kundu [20]. De donde se obtuvieron parámetros de Grüneisen  $\beta$ . Estos ajustes resultaron en tres modelos (tabla 3.4), más otro que corresponde a la extensión del modelo de [10] a terceros vecinos. Con estos, se estudió la aparición de una brecha energética en las bandas  $\pi$  mediante deformaciones uniaxiales y tangenciales. En ambas deformaciones se encontró que la deformación umbral ( $\varepsilon_u$  o  $\zeta_u$ ) no depende mucho del traslape, pero la variación del tamaño de la brecha sí. En consecuencia, si se asume que  $\beta \in [2, 3]$ , el intervalo estimado en la literatura en el cual se encuentra  $\beta$  de grafeno pristino [7], se obtiene que el valor umbral de deformación uniaxial  $\varepsilon_u$  es mayor a 20%. Si bien este resultado ya está reportado en [10], su argumento asume un solo parámetro de Grüneisen. Por lo que aquí se ha complementado este resultado abarcando más valores de  $\beta$ . En particular se encontró que el modelo con  $\beta = 2.03$  (Reich et al. Óptico) es del 25%, lo cual se acerca a lo reportado en [15] que es de 26.2%. Esto permite tener una brecha energética alrededor de  $\varepsilon = 25\% \pm 5\%$  y con  $\beta \in [2, 3]$  en el modelo de amarre fuerte. De igual manera, con  $\beta \in [2, 3]$ , se obtiene que la deformación tangencial umbral  $\zeta_u$  es del  $16\% \pm 0.5\%$ . Esto también ha sido reportado en [12] utilizando un modelo de amarre fuerte asumiendo hibridación  $sp^3$ . La cual no es la que tradicionalmente se usa para grafeno, aunque parece que ese modelo ha dado buenos resultados [12]. Entonces la diferencia está en que aquí se asume hibridación  $sp^2$  y diferentes parámetros de Grüneisen. Mostrando así que la contribución de los segundos y terceros vecinos puede



ser significativa.

Para mejorar este modelo, se pueden incluir las bandas  $\sigma$ . Ya que en [15] después de una deformación  $\varepsilon \approx 26.2\%$  se predice que la brecha entre las bandas de conducción y de valencia se vuelve a cerrar, debido al comportamiento de una de las bandas  $\sigma^*$  [15]. Dado que se ha visto que la red tiene un comportamiento no lineal bajo deformaciones [33], no parece viable seguir con este modelo. Pero este trabajo sugiere tratar de ajustar el tamaño de la brecha sin considerar los traslapes, ecuación (3.50), a algún experimento o teoría como DFT para obtener un parámetro de Grüneisen promediado. Además, la distancia entre los máximos de densidad de estados puede servir como criterio para elegir algún valor de  $\beta$  promedio.



# Anexo A

## Programa

Los programas utilizados fueron escritos utilizando el lenguaje de programación *Julia* [48], aquí se muestra el programa utilizado para obtener los datos de la Figura 5.4 y de la Figura 5.5. Algunas líneas parecen mal escritas, pues en realidad son renglones más largos, pero son fáciles de identificar cuando se tiene un conocimiento básico de este lenguaje. Esto se hizo en los condicionales de la función *BZ1*, en el arreglo para definir el tensor de deformación, en los arreglos para definir las integrales de salto y de traslape y en la función energía al definir variables (los primeros cinco renglones dentro de la función). Para la deformación de esfuerzo cortante solo se tiene que modificar la matriz de deformación y quitar un contador, que puede ser “eta” u “omega”.

```
function BZ1(x,ab)
#= 6 criterios para
determinar si el punto se encuentra en la
primera zona de Brillouin
=#
c = 0.0 # variable que cambiará de valor si el punto esta en la 1BZ
if x[2] <= -ab[1,1]/ab[1,2]*x[1]+ab[1,3]/ab[1,2] &&
x[2] >= -ab[2,1]/ab[2,2]*x[1]+ab[2,3]/ab[2,2] # 1 && 2

    if x[1] <= -ab[3,2]/ab[3,1]*x[2]+ab[3,3]/ab[3,1] # 3
        if x[2] >= -ab[4,1]/ab[4,2]*x[1]+ab[4,3]/ab[4,2] &&
            x[2] <= -ab[5,1]/ab[5,2]*x[1]+ab[5,3]/ab[5,2] # 4 && 5

                if x[1] >= -ab[6,2]/ab[6,1]*x[2]+ab[6,3]/ab[6,1] # 6

                    c = 1.0
                    end # 6
                end # 4 && 5
            end # 3
        end # 1 && 2
    end # 3
return c
end # funcion BZ1

function energia(x,a,delta,t,s,P) # Relación de dispersión
# Definir los parámetros de amarre fuerte. d-->delta y
# n-->indica que el siguiente número es negativo (tiene barra en el texto)
```

```

t3d = t[1,3]  s3d = s[1,3]  t1d = t[1,1]  s1d = s[1,1]
t2d = t[1,2]  s2d = s[1,2]  tn3dn12 = t[3,1]  sn3dn12 = s[3,1]
tn3d1n2 = t[3,2]  sn3d1n2 = s[3,2]  tn3dn1n2 = t[3,3]  sn3dn1n2 = s[3,3]
t1 = t[2,1]  s1 = s[2,1]  t2 = t[2,2]  s2 = s[2,2]
t12 = t[2,3]  s12 = s[2,3]
P = P # Energía E_{2p}
x1 = cos(dot(x,a[1,:]))
x2 = cos(dot(x,a[2,:]))
x3 = cos(dot(x,a[2,:]-a[1,:]))
x4 = cos(dot(x,a[2,:]+a[1,:]))
y1 = -sin(dot(x,a[1,:]))
y2 = -sin(dot(x,a[2,:]))
y3 = sin(dot(x,a[2,:]-a[1,:]))
y4 = -sin(dot(x,a[2,:]+a[1,:]))

b = 2*P + 2*s3d*t3d + 4*P*s1*x1 - 4*t1*x1 + 2*s3d*t1d*x1 + 2*s1d*t3d*x1
b = b - 8*s1*t1*x1^2 + 2*s1d*t1d*x1^2 + 4*P*s2*x2 - 4*t2*x2 + 2*s3d*t2d*x2
b = b + 2*s2d*t3d*x2 - 8*s2*t1*x1*x2 + 2*s2d*t1d*x1*x2 - 8*s1*t2*x1*x2
b = b + 2*s1d*t2d*x1*x2 - 8*s2*t2*x2^2 + 2*s2d*t2d*x2^2 + 4*P*s12*x3
b = b - 4*t12*x3 + 2*sn3d1n2*t3d*x3 + 2*sn3dn12*t3d*x3 + 2*s3d*tn3d1n2*x3
b = b + 2*s3d*tn3dn12*x3 - 8*s12*t1*x1*x3 - 8*s1*t12*x1*x3
b = b + 2*sn3d1n2*t1d*x1*x3 + 2*sn3dn12*t1d*x1*x3 + 2*s1d*tn3d1n2*x1*x3
b = b + 2*s1d*tn3dn12*x1*x3 - 8*s2*t12*x2*x3 - 8*s12*t2*x2*x3
b = b + 2*sn3d1n2*t2d*x2*x3 + 2*sn3dn12*t2d*x2*x3 + 2*s2d*tn3d1n2*x2*x3
b = b + 2*s2d*tn3dn12*x2*x3 - 8*s12*t12*x3^2 + 2*sn3d1n2*tn3d1n2*x3^2
b = b + 2*sn3dn12*tn3d1n2*x3^2 + 2*sn3d1n2*tn3dn12*x3^2
b = b + 2*sn3dn12*tn3dn12*x3^2 + 2*sn3dn1n2*t3d*x4 + 2*s3d*tn3dn1n2*x4
b = b + 2*sn3dn1n2*t1d*x1*x4 + 2*s1d*tn3dn1n2*x1*x4 + 2*sn3dn1n2*t2d*x2*x4
b = b + 2*s2d*tn3dn1n2*x2*x4 + 2*sn3dn1n2*tn3d1n2*x3*x4
b = b + 2*sn3dn1n2*tn3dn12*x3*x4 + 2*sn3d1n2*tn3dn1n2*x3*x4
b = b + 2*sn3dn12*tn3dn1n2*x3*x4 + 2*sn3dn1n2*tn3dn1n2*x4^2
b = b + 2*s1d*t1d*y1^2 + 2*s2d*t1d*y1*y2 + 2*s1d*t2d*y1*y2
b = b + 2*s2d*t2d*y2^2 - 2*sn3d1n2*t1d*y1*y3 + 2*sn3dn12*t1d*y1*y3
b = b - 2*s1d*tn3d1n2*y1*y3 + 2*s1d*tn3dn12*y1*y3 - 2*sn3d1n2*t2d*y2*y3
b = b + 2*sn3dn12*t2d*y2*y3 - 2*s2d*tn3d1n2*y2*y3 + 2*s2d*tn3dn12*y2*y3
b = b + 2*sn3d1n2*tn3d1n2*y3^2 - 2*sn3dn12*tn3d1n2*y3^2
b = b - 2*sn3d1n2*tn3dn12*y3^2 + 2*sn3dn12*tn3dn12*y3^2
b = b + 2*sn3dn1n2*t1d*y1*y4 + 2*s1d*tn3dn1n2*y1*y4 + 2*sn3dn1n2*t2d*y2*y4
b = b + 2*s2d*tn3dn1n2*y2*y4 - 2*sn3dn1n2*tn3d1n2*y3*y4
b = b + 2*sn3dn1n2*tn3dn12*y3*y4 - 2*sn3d1n2*tn3dn1n2*y3*y4
b = b + 2*sn3dn12*tn3dn1n2*y3*y4 + 2*sn3dn1n2*tn3dn1n2*y4^2

d = 1 - s3d^2 + 4*s1*x1 - 2*s1d*s3d*x1 + 4*s1^2*x1^2 - s1d^2*x1^2
d = d + 4*s2*x2 - 2*s2d*s3d*x2 + 8*s1*s2*x1*x2 - 2*s1d*s2d*x1*x2
d = d + 4*s2^2*x2^2 - s2d^2*x2^2 + 4*s12*x3 - 2*s3d*sn3d1n2*x3
d = d - 2*s3d*sn3dn12*x3 + 8*s1*s12*x1*x3 - 2*s1d*sn3d1n2*x1*x3
d = d - 2*s1d*sn3dn12*x1*x3 + 8*s12*s2*x2*x3 - 2*s2d*sn3d1n2*x2*x3
d = d - 2*s2d*sn3dn12*x2*x3 + 4*s12^2*x3^2 - sn3d1n2^2*x3^2
d = d - 2*sn3d1n2*sn3dn12*x3^2 - sn3dn12^2*x3^2 - 2*s3d*sn3dn1n2*x4
d = d - 2*s1d*sn3dn1n2*x1*x4 - 2*s2d*sn3dn1n2*x2*x4
d = d - 2*sn3d1n2*sn3dn1n2*x3*x4 - 2*sn3dn12*sn3dn1n2*x3*x4
d = d - sn3dn1n2^2*x4^2 - s1d^2*y1^2 - 2*s1d*s2d*y1*y2 - s2d^2*y2^2

```

```

d = d + 2*s1d*sn3dn2*y1*y3 - 2*s1d*sn3dn12*y1*y3 + 2*s2d*sn3dn2*y2*y3
d = d - 2*s2d*sn3dn12*y2*y3 - sn3dn2^2*y3^2 + 2*sn3dn2*sn3dn12*y3^2
d = d - sn3dn12^2*y3^2 - 2*s1d*sn3dn1n2*y1*y4 - 2*s2d*sn3dn1n2*y2*y4
d=d + 2*sn3dn2*sn3dn1n2*y3*y4 - 2*sn3dn12*sn3dn1n2*y3*y4 - sn3dn1n2^2*y4^2

c = P^2 - t3d^2 - 4*P*t1*x1 - 2*t1d*t3d*x1 + 4*t1^2*x1^2 - t1d^2*x1^2
c = c - 4*P*t2*x2 - 2*t2d*t3d*x2 + 8*t1*t2*x1*x2 - 2*t1d*t2d*x1*x2
c = c + 4*t2^2*x2^2 - t2d^2*x2^2 - 4*P*t12*x3 - 2*t3d*tn3dn1n2*x3
c = c - 2*t3d*tn3dn12*x3 + 8*t1*t12*x1*x3 - 2*t1d*tn3dn1n2*x1*x3
c = c - 2*t1d*tn3dn12*x1*x3 + 8*t12*t2*x2*x3 - 2*t2d*tn3dn1n2*x2*x3
c = c - 2*t2d*tn3dn12*x2*x3 + 4*t12^2*x3^2 - tn3dn1n2^2*x3^2
c = c - 2*tn3dn1n2*tn3dn12*x3^2 - tn3dn12^2*x3^2 - 2*t3d*tn3dn1n2*x4
c = c - 2*t1d*tn3dn1n2*x1*x4 - 2*t2d*tn3dn1n2*x2*x4
c = c - 2*tn3dn1n2*tn3dn1n2*x3*x4 - 2*tn3dn12*tn3dn1n2*x3*x4
c = c - tn3dn1n2^2*x4^2 - t1d^2*y1^2 - 2*t1d*t2d*y1*y2 - t2d^2*y2^2
c = c + 2*t1d*tn3dn1n2*y1*y3 - 2*t1d*tn3dn12*y1*y3 + 2*t2d*tn3dn1n2*y2*y3
c = c - 2*t2d*tn3dn12*y2*y3 - tn3dn1n2^2*y3^2 + 2*tn3dn1n2*tn3dn12*y3^2
c = c - tn3dn12^2*y3^2 - 2*t1d*tn3dn1n2*y1*y4 - 2*t2d*tn3dn1n2*y2*y4
c=c + 2*tn3dn1n2*tn3dn1n2*y3*y4 - 2*tn3dn12*tn3dn1n2*y3*y4 - tn3dn1n2^2*y4^2

Epositivo = (b + sqrt(b*b-4*d*c))/(2*d)
Enegativo = (b - sqrt(b*b-4*d*c))/(2*d)

return Epositivo , Enegativo
end # energia()

#-----FUNCIONES-----
# ..... CONSTANTES DE LA DEFORMACION .....
a1 = open("densidad1BZ.dat", "w") # para guardar las densidades de estado
ts = open("int_salto.dat", "w") # para guardar la razón entre las integrales de
# salto. Son las líneas negras
tsp = open("int_saltopositivo.dat", "w") # para guardar la razón entre las
# integrales de salto con brecha. Son las líneas de color.
intensidad = open("epsilon.dat", "w") # para guardar los epsilon que generan
# una brecha, tamaño de brecha y angulo

# vectores de la subred triangular de Bravais en un arreglo a[1,:] = a1 y
# a[2,:] = a2
a = zeros(2,2)
#vectores de primeros vecinos delta1 = delta[1,:] , delta2 = delta[2,:]
# y delta3 = delta[3,:]
delta = zeros(3,2)
# matriz de deformación
varepsilon = zeros(2,2)
#matriz identidad
U = zeros(2,2)
U = [1.0 0.0 ; 0.0 1.0]
# razón de Poisson
sgm = 0.165
# numero de puntos en la magnitud del tensor de deformación
omega = 30
# numero de puntos en el intervalo de ángulos de [0,pi/2]

```

```

eta = 45
anterior = 0.0 # para saber si tengo que dividir lineas de mismo isostrain
#pero distinto ángulo
# ..... CONSTANTES DE LA DEFORMACION .....
# * * * Comenzar a calcular para cada deformación * * *
for kpa in 12:omega
  for ita in 1:eta+1
    # Entradas del tensor de deformacion
varepsilon[1,:] = [(cos(pi/(2*eta)*(ita-1)))^2-sgm*(sin(pi/(2*eta)*(ita-1)))^2,
  (1+sgm)*cos(pi/(2*eta)*(ita-1))*sin(pi/(2*eta)*(ita-1))]

varepsilon[2,:] = [(1+sgm)*cos(pi/(2*eta)*(ita-1))*sin(pi/(2*eta)*(ita-1)),
  (sin(pi/(2*eta)*(ita-1)))^2-sgm*(cos(pi/(2*eta)*(ita-1)))^2]

epsils = 0.3*kpa/omega # Magnitud de la deformacion

    #vectores de la red pristina
a[1,:] = [3/2,sqrt(3)/2]
a[2,:] = [3/2,-sqrt(3)/2]
delta[3,:] = [-1.0,0.0]
    # vectores transformados
a[1,:] = (epsils*varepsilon+U)*a[1,:]
a[2,:] = (epsils*varepsilon+U)*a[2,:]
delta[3,:] = (epsils*varepsilon+U)*delta[3,:]

# definición de los vectores delta 1 y delta 2
delta[1,:] = a[1,:] + delta[3,:]
delta[2,:] = a[2,:] + delta[3,:]

#matriz que tiene las integrales de salto
t = zeros(3,3) #las unidades de energía son tales que t=1 para grafeno no deformado.
bta = 2.03 # parámetro de Gruneisen
    # Primeros vecinos por distancia
t[1,:] = [exp(-bta*(norm(delta[1,:])-1)),
exp(-bta*(norm(delta[2,:])-1)) , exp(-bta*(norm(delta[3,:])-1))]
    #Segundos vecinos por distancia
t[2,:] = [exp(-bta*(norm(a[1,:])-1)), exp(-bta*(norm(a[2,:])-1)) ,
exp(-bta*(norm(a[1,:]-a[2,:])-1))]
    #Terceros vecinos por distancia
t[3,:] = [exp(-bta*(norm(-delta[3,:]-a[1,:]+a[2,:])-1)),
exp(-bta*(norm(-delta[3,:]+a[1,:]-a[2,:])-1)) , 0.0]

t[3,3] = exp(-bta*(norm(-delta[3,:]-a[1,:]-a[2,:])-1))

#matriz que tiene las integrales de traslape
s = zeros(3,3)
btas = 2.35 #Xi de la exponencial
tr = 0.3 #coeficiente s_{0}

s[1,:] = tr*[exp(-btas*(norm(delta[1,:])-1)),
exp(-btas*(norm(delta[2,:])-1)) , exp(-btas*(norm(delta[3,:])-1))]

```

```

s[2,:] = tr*[exp(-btas*(norm(a[1,:]-1)), exp(-btas*(norm(a[2,:]-1)) ,
exp(-btas*(norm(a[1,:]-a[2,:]-1)))

s[3,:] = tr*[exp(-btas*(norm(-delta[3,:]-a[1,:]+a[2,:]-1)),
exp(-btas*(norm(-delta[3,:]+a[1,:]-a[2,:]-1)) , 0.0]

s[3,3] = tr*exp(-btas*(norm(-delta[3,:]-a[1,:]-a[2,:]-1))

P = -0.7276 # Energía E_{2p}
#
# ESPACIO RECÍPROCO
#
#=#
Dominio de la cajita del espacio reciproco en la cual se encuentra la 1BZ
[-lx,lx] × [-ly,ly]
=#
lx = 3.1
ly = 3.1

G = zeros(2,2) # vectores en la red reciproca bidimensional

# Los siguientes vectores son para utilizar el producto cruz para obtener
# los vectores de la red recíproca

kc = zeros(1,3) # \
kc = [0.0,0.0,1.0] # } vectores en el espacio real tridimensional
kx = zeros(2,3) # /

ky = zeros(2,3) # vectores en el espacio recíproco tridimensional

for i in 1:2 , j in 1:2
    kx[i,j] = a[i,j] # pasar de un espacio bidimensional a uno tridimensional
end

# Encontrar los vectores de la red recíproca en el espacio tridimensional
ky[1,:] = 2*pi*cross(kx[2,:],kc) / (dot(kx[1:],cross(kx[2:],kc)))
ky[2,:] = 2*pi*cross(kc,kx[1,:]) / (dot(kx[2:],cross(kc,kx[1,:])))

# pasar los vectores de la red reciproca al espacio bidimensional
for i in 1:2 , j in 1:2
    G[i,j] = ky[i,j]
end

# arreglo para guardar la información de las 6 rectas secantes que definen
# la primera zona de Brillouin, en la forma a*x + b*y = c

abc = zeros(6,3)

abc[1,:] = [G[1,1],G[1,2],dot(G[1:],G[1:])/2]
abc[2,:] = [G[2,1],G[2,2],dot(G[2:],G[2:])/2]
abc[3,:] = [G[1,1]+G[2,1],G[1,2]+G[2,2],dot(G[1:]+G[2:],G[1:]+G[2:])/2]
abc[4,:] = [-G[1,1],-G[1,2],dot(G[1:],G[1:])/2]

```

```

abc[5,:] = [-G[2,1],-G[2,2],dot(G[2,:],G[2,:])/2]
abc[6,:] = [-G[1,1]-G[2,1],-G[1,2]-G[2,2],dot(G[1,:]+G[2,:],G[1,:]+G[2,:])/2]
#
# ESPACIO RECÍPROCO
#

#=
Tamaño de las particiones en cada dimensión
a0 = t1 < t2 < t3 < ... < tn = b0
La cantidad de puntos en la partición es distinta a la cantidad de
celdas en el intervalo. Una partición tiene mínimo 2 puntos
a1|-----|an
a1|-----|a2-----|an
a1|-----|a2-----|a3-----|an
Entonces la cantidad de celdas en cada dimensión será n-1
Lo siguiente son la cantidad de puntos
=#
nx = 6001 # de preferencia debe terminar en 1
ny = 6001 # de preferencia debe terminar en 1
#++++++ VARIABLES PARA EVALUAR E(k)+++++
#partición en el eje de la energía
z = 5001# tiene que ser un entero y terminar en 1
# variable para saber si esta en la primera zona de Brilloun
c = 0.0
#Dimensiones de las celdas bidimensionales
deltax = 2.0*lx/(nx-1)
deltay = 2.0*ly/(ny-1)

x = zeros(nx,ny,2) # Arreglo para guardar los puntos de la partición
E = zeros(nx*ny*2) # Arreglo para guardar las energías
norma = 0.0 # variable para normalizar la densidad de estados
#++++++ VARIABLES PARA EVALUAR E(k)+++++

m = 1 # para contar el número de puntos en la 1BZ
# encontrar los puntos en la 1BZ
for j in 1:ny , i in 1:nx
x[i,j,:] = [-lx+deltax*(i-1),-ly+deltay*(j-1)]
end

# obtener las energías
for j in 1:ny , i in 1:nx
  c = BZ1(x[i,j:],abc) # ver si el punto se encuentra en la 1BZ

  if c != 0.0 # si el punto esta en la 1BZ entonces
    # se evalua la relación de dispersión

    E[m] , E[m+1] = energia(x[i,j:],a,delta,t,s,P) # relación de dispersión
    m = m + 2

  end # c != 0.0

end#j in 1:ny , i in 1:nx

```



```

# ----- Contar y guardar la densidad de estados -----
# límites en el intervalo de energía
z0 = minimum(E)
z1 = maximum(E)

# tamaño de los intervalos de energía
dE = (z1-z0)/z

rho = zeros(z+1) # La cantidad de puntos es el número de intervalos más 1,
# estos son los puntos en el centro de cada intervalo de longitud dE,
# por eso se toma z+1.

# Para ubicar el número de intervalo en el eje de la energía en donde
# debe colocarse un estado
n = 0

# para obtener la densidad de estados sin normalizar
for i in 1:m-2 # menos dos porque se contaron dos de más al obtener
# las energías
n = convert(UInt16,floor((E[i]-z0)/dE))+1 # se ubica el número de intervalo
rho[n] = rho[n] + 1/z # se suma a los demás estados que se encontraron
# en el mismo intervalo
end

r = zeros(z)

for i in 1:z # para obtener las coordenadas en el eje de la energía
    r[i] = z0 + dE*(i-0.5)
    norma = rho[i] + norma # Para normalizar la densidad de estados
end

m = 1 # Contador de intervalos de energía que se encuentran en la
# brecha energética
aleph = 0 # indicador de brecha, su valor será cero si no hay
# brecha energética

for i in 1:z
    c = rho[i]/(norma*dE) # normalización
    write(a1, "$(r[i])\t$c\n") # guardar en un archivo la densidad de estados

    if rho[i] == 0.0 # condición necesaria pero no suficiente para
    # que haya brecha
        m = m + 1 # se cuentan los puntos de energía que no tienen estados
        aleph = 1 # indicador de que tal vez haya una brecha energética
    end #rho[i] == 0.0
end #for i in 1:z

if aleph == 1 # verificar si hay una brecha energética
gap = zeros(m-1) # para encontrar el tamaño de la brecha,
#guardará los puntos que den rho = 0

```

```

m = 1 # contador para poder guardar los puntos que no tienen estados
for i in 1:z
    # guardar los puntos sin estados
    if rho[i] == 0.0
        gap[m] = r[i]
        m = m+1
    end #rho[i] == 0.0
end #i in 1:z

# puntos en el espacio de integrales de salto como Pereira, Castro y Peres
c = t[1,2]/t[1,3]
cd = t[1,1]/t[1,3]
max = maximum(gap) # extremos de la brecha energética
min = minimum(gap)
write(ts,"$c\t$cd\t$(max-min)\n") # para poder graficar en 3D

# si hay una brecha energética, entonces las coordenadas se guardan
# en un archivo distinto para hacer las líneas de color
if max-min > 0.0
    # Esto es para guardar el tamaño de la brecha en
    # función de la deformación
    write(intensidad,"$(epsils)\t$(max-min)\t$(pi/(2*eta)*(ita-1))\n")

    # para separar datos en una sola curva de isodeformacion
    # porque hay ángulos que no abren brecha
    if abs(anterior-c) > 0.5 && anterior != 0.0
        write(tsp,"\n") # esto es para graficar lineas con gnuplot
    end
    # se guarda la coordenada en la cual hay una brecha energética
    write(tsp,"$c\t$cd\t$(max-min)\n")
    anterior = c
end

# si no hay brecha energética solamente se guarda el punto para formar la
# curva de isodeformacion
else # aleph == 0
    c = t[1,2]/t[1,3]
    cd = t[1,1]/t[1,3]
    write(ts,"$c\t$cd\t$(0.0)\n")
end # aleph == 1

write(a1, "\n\n")
end # for ita in 1:eta
write(ts,"\n") # poner espacios para graficar con gnuplot
write(tsp,"\n") #poner espacios para graficar con gnuplot
end # for kpa in 1:omega

```

# Bibliografía

- [1] IUPAC. *Recommended terminology for the description of carbon as a solid*. [Pure & Appl. Chem](#), Vol 67, No.3, pp. 473-506 (1995).
- [2] P. R. Wallace. *The Band Theory of Graphite*. [Phys. Rev.](#) 71, 622 (1947).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. [Science](#), 306, 666 (2004).
- [4] [The Nobel Prize in Physics 2010](#).  
[http : //www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/), Consultado el 2 de marzo de 2017.
- [5] A. K. Geim y K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. [Nature Materials](#) 6, 183 - 191 (2007).
- [6] S. Chen, S. Zhimei, y L. Feng. *Strain engineering of graphene: a review*. [Nanoscale](#), 8, 3207 (2016).
- [7] G. G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva, y H. Terrones. *A review of the electronic and optical properties of strained graphene and other similar 2D materials*. [arXiv preprint arXiv:1611.08627](#) (2016).
- [8] J. Jung, A. M. DaSilva, A. H. MacDonald, y S. Adam. *Origin of band gaps in graphene on hexagonal boron nitride*. [Nat. Commun.](#) 6:6308 (2015).
- [9] V. M. Pereira y A. H. Castro Neto. *Strain Engineering of Graphene's Electronic Structure*. [Phys. Rev. Lett.](#) 103, 046801 (2009).
- [10] V. M. Pereira, A. Castro Neto, y N. Peres. *Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene*. [Phys. Rev. B](#) 80, 045401 (2009).
- [11] Y. Hasegawa, R. Konno, H. Nakano, y M. Kohmoto. *Zero modes of tight-binding electrons on the honeycomb lattice*. [Phys. Rev. B](#) 74, 033413 (2006).
- [12] G. Cocco, E. Cadelano, y L. Colombo. *Gap opening in graphene by shear strain*. [Phys. Rev. B](#) 81, 241412 (2010).
- [13] R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, P. R. Briddon, y A. H. Castro Neto. *Strained graphene: tight-binding and density functional calculations*. [New J. Phys.](#) 11, 115002 (2009).
- [14] M. Farjam y H. Rafii-Tabar. *Comment on "Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations"*. [Phys. Rev. B](#) 80, 167401 (2009).

- [15] Choi, Seon-Myeong and Jhi, Seung-Hoon and Son, Young-Woo. *Effects of strain on electronic properties of graphene*. [Phys. Rev. B 81, 081407 \(2010\)](#).
- [16] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, y A. K. Geim. *The electronic properties of graphene*. [Rev. Mod. Phys. 81, 109 \(2009\)](#).
- [17] R. Saito, G. Dresselhaus, y M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [18] L. Goodwin, A. Skinner, y D. Pettifor. *Generating transferable tight-binding parameters: application to silicon*. [Europhys. Lett. 9, 701 \(1989\)](#).
- [19] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, y P. Ordejón. *Tight-binding description of graphene*. [Phys. Rev. B 66, 035412 \(2002\)](#).
- [20] R. Kundu. *Tight-binding parameters for graphene*. [Mod. Phys. Lett. B 25:163-173 \(2011\)](#).
- [21] C. Bena y G. Montambaux. *Remarks on the tight-binding model of graphene*. [New J. Phys. 11, 095003 \(2009\)](#).
- [22] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, G. S. Huang, y U. Schwingenschlögl. *Grüneisen parameter of the G mode of strained monolayer graphene*. [Phys. Rev. B 83, 115449 \(2011\)](#).
- [23] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, y A. C. Ferrari. *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation*. [Phys. Rev. B 79, 205433 \(2009\)](#).
- [24] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, y J. Hone. *Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy*. [PNAS vol. 106, no. 18 7304-7308 \(2009\)](#).
- [25] D. Yoon, Y.-W. Son, y H. Cheong. *Strain-Dependent Splitting of the Double-Resonance Raman Scattering Band in Graphene*. [Phys. Rev. Lett. 106, 155502 \(2009\)](#).
- [26] C. Thomsen, S. Reich, y P. Ordejón. *Ab initio determination of the phonon deformation potentials of graphene*. [Phys. Rev. B 65, 073403 \(2002\)](#).
- [27] C. Metzger, S. Rémi, M. Liu, S. V. Kusminskiy, A. H. Castro Neto, A. K. Swan, y B. B. Goldberg. *Biaxial Strain in Graphene Adhered to Shallow Depressions*. [Nano Lett. 2010, 10, 6-10 \(2010\)](#).
- [28] N. Ashcroft y N. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976.
- [29] W. A. Harrison. *Elementary Electronic Structure*. World Scientific, 1999.
- [30] J. E. Barrios Vargas. *Transporte electrónico en grafeno con desorden*. Tesis de Doctorado, PCF-UNAM, 2012.
- [31] W. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2012.

- 
- [32] H. H. Pérez-Garza, E. W. Kievit, G. F. Schneider, y U. Staufer. *Highly strained graphene samples of varying thickness and comparison of their behaviour*. [Nanotechnology 25, 465708 \(2014\)](#).
- [33] E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, y L. Colombo. *Nonlinear Elasticity of Monolayer Graphene*. [Phys. Rev. Lett. 102, 235502 \(2009\)](#).
- [34] F. A. Viniegra Heberlein. *Mecánica de cuerpos deformables*. las prensas de ciencias, Facultad de Ciencias, UNAM, 2011.
- [35] R. Ashwin. *Comment on “Gap opening in graphene by shear strain”*. [arXiv preprint arXiv:1007.5511 \(2010\)](#).
- [36] G. Cocco, E. Cadelano, y L. Colombo. *Reply to Comment on “Gap opening in graphene by shear strain”*. [arXiv preprint arXiv:1008.1238 \(2010\)](#).
- [37] R. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [38] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. Wiley, 1998.
- [39] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. orn, y E. Rotenberg. *Quasiparticle dynamics in graphene*. [Solid State Commun. 143, 63 \(2007\)](#).
- [40] Wolfram Research, Inc. Wolfram mathematica 11 student edition, 11.0.1.0, (2017).
- [41] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, y D. Sánchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation*. [J. Phys. Cond. Matt. 14, 2745 \(2002\)](#).
- [42] P. Giannozzi et al. *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. [J. Phys.: Condens. Matter 21, 395502\(2009\)](#).
- [43] D. Stewart. *A Cautionary Tale of Two Basis Sets and Graphene*. [Computing in Science and Engineering 14, 55 \(2012\)](#).
- [44] C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, y K. M. Ho. *A transferable tight-binding potential for carbon*. [J. Phys.: Condens. Matter 4, 6047 \(1992\)](#).
- [45] C. Galiotis, F. Otakar, E. N. Koukaras, y D. Sfyris. *Graphene Mechanics: Current status and perspectives*. [Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 6:121–40 \(2015\)](#).
- [46] T. Williams y C. K. et al. *Gnuplot 5.0 An Interactive Plotting Program*. (2016).
- [47] V. M. Pereira, R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres, y A. H. C. Neto. *Optical properties of strained graphene*. [Europhys. Lett. 92, 6 \(2010\)](#).
- [48] J. Bezanson, A. Edelman, S. Karpinski, y V. B. Shah. *Julia: A fresh approach to numerical computing*. [arXiv:1411.1607v4 \(2015\)](#).