



TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN GRAFENO CON DESORDEN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)
PRESENTA: José Eduardo Barrios Vargas

Director de la Tesis: Dr. Gerardo García Naumis
Miembro del Comité Tutorial: Dr. Luis Fernando Magaña Solís
Miembro del Comité Tutorial: Dr. Luis Antonio Pérez López

Instituto de Física

Octubre 2012

José Eduardo Barrios Vargas: *Transporte electrónico en grafeno con desorden*, Octubre 2012

A mis padres, Arcelia y Rigoberto.
A mis hermanos, Luz Jimena y Juan Martín.

*"I wish to do something Great and Wonderful,
But I must start by doing the little things like they were Great and Wonderful"*

A. Einstein

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gerardo García Naumis por su guía, apoyo, respaldo y confianza desde el inicio de esta tesis.

Al Dr. Luis Fernando Magaña Solís y Dr. Luis Antonio Pérez López por sus comentarios de aliento en el desarrollo de la investigación doctoral. En especial, al Dr. Luis por su amistad y su altruismo al compartir sus recursos computacionales.

Al Dr. Chumin Wang Chen por las sesiones de discusión tan ilustrativas, al Dr. Stephen Muhl Saunders por sus correcciones al contexto de la tesis, al Dr. Miguel Cruz Irisson por su interés en mi futuro científico, al Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca y al Dr. Miguel Ángel Solís Atala por sus correcciones de sintáxis. A todos ellos agradezco su lectura y comentarios de la tesis.

A CONACyT y DGAPA que a través del PAPIIT IN-100310 me han apoyado económicamente durante mis actividades académicas del doctorado.

A mis padres, Arcelia y Rigoberto, por sus consejos, comprensión y amor. A mi hermana Jimena (Minimoy) por todas sus demostraciones de cariño y a mi hermano Juan (Pan) por su ayuda incondicional. A mis tíos Rubí y Jorge por su preocupación en mi desarrollo académico, profesional y personal. A Ana por su estimación y por soportar al Pan.

Al Dr. Cajas, a los Radillos (Alejandro, Heinrich, Robert, Roland, Tavo, Zaira, Yaxk'in, Paco y Yoli) y a Carlos (*Grinch*) por su amistad y su asistencia a las sesiones de *Halo*. A Heinrich y al Dr. Carlos Ramírez por compartir sus conocimientos que sirvieron de ayuda en los exámenes predoctorales.

A Laura Michelle por su cariño incondicional e incommensurable, y por su paciencia, comprensión y apoyo desmedido. Gracias también a su familia, Jiménez Díaz, que me ha abierto las puertas de su hogar.

A mis *coworkers* Dr. Fernando (Simul), Dr. Pepe, Dr. Lorenzo y Jorge Arenas, y a sus respectivas esposas, por su amistad y por hacer agradable el trabajo de investigación. Al Dr. César Treviño por su apoyo y comprensión al inicio de esta tesis.

A Rebeca Cecilia, Aline Patiño y Yanalte por su amistad y por tomarse el tiempo de escuchar mis pesares.

A los vagos (Toño, Quiela, Celia, Poncho, Bertha, Don, Noemi, Álvaro, Jozra, ...), Rox, Frank y Lizardo (Yucateco) que hicieron gustosos estos años del doctorado.

A Raquel Gómez Sansón quien motivó el inicio de esta tesis, a ella le envío mis mejores deseos.

Agradezco totalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México por mi formación académica.

"Por mi raza hablará el espíritu"
Octubre 2012

ÍNDICE GENERAL

1	GRAFENO, LA CORNUCOPIA DEL ESTADO SÓLIDO	1
1.1	Propiedades	3
1.2	Hacia una nueva electrónica basada en el Carbono	4
2	HERRAMIENTAS	9
2.1	Función de Green	9
2.2	Hamiltoniano de amarre fuerte	12
2.3	Fórmula de Kubo-Greenwood	13
2.4	Resumen	18
3	GRAFENO PURO	21
3.1	Orbitales de hibridación	21
3.2	Red de panal	25
3.3	Estructura de bandas	27
3.4	Paradoja de Klein	33
3.5	Función de Green y la densidad de estados (DOS)	35
3.6	Funcion de Green y DOS (analítica)	37
3.7	Resumen	40
4	GRAFENO CON IMPUREZAS	41
4.1	Dispersión por una impureza	41
4.2	Dispersión por una impureza en grafeno	44
4.3	Dispersión por varias impurezas en grafeno	47
4.4	Determinación de las propiedades de localización	50
4.5	Renormalización	56
4.5.1	Mapeo a una red triangular para grafeno sin impurezas	57
4.5.2	Mapeo a una red triangular para grafeno con impurezas	64
4.6	Momentos de la DOS	69
5	TRANSPORTE ELÉCTRICO EN GRAFENO CON IMPUREZAS	77
5.1	Grafeno puro: conductividad	78
5.1.1	Grafeno puro: conductividad mínima	81
5.2	Grafeno con impurezas: conductividad	84
6	TRANSPORTE ELÉCTRICO EN GRAFENO FLEXIONADO	91
6.1	Grafeno corrugado: Hamiltoniano	93



6.2 Grafeno corrugado: conductividad	95
A PARÁMETROS DE AMARRE FUERTE	105
B FÓRMULA PARA CALCULAR LAS NORMAS	111
C ENFOQUE DE DIRAC EN CASO DE CORRUGAMIENTO	113
BIBLIOGRAFÍA	119



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Andre Geim (izquierda) y Konstantin Novoselov (derecha) premiados con el Premio Nobel de Física de 2010, “por sus experimentos innovadores en el material bidimensional llamado grafeno”.	2
Figura 1.2	El grafeno es la materia prima de otros alótropos del carbono. Puede plegarse para formar fullerenos (0D), enrollarse para formar nanotubos (1D) o apilarse y formar grafito (3D). Fuente de la imagen: <i>Nature Mater.</i> , 6, 183 (2007) [1].	3
Figura 1.3	El grafeno y sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas comparadas con otros materiales. Inspirada en <i>Nature</i> , 483, S30 (2012) [2].	5
Figura 3.1	Orbitales de hibridación sp^2 ; tres orbitales en el plano (σ_1 , σ_2 y σ_3) y uno perpendicular al plano (π).	23
Figura 3.2	Hibridaciones básicas para enlaces s-p. Cada hibridación básica tiene asociada una energía de enlace a) $V_{ss\sigma}$, b) $V_{sp\sigma}$, c) $V_{pp\sigma}$ y d) $V_{pp\pi}$	24
Figura 3.3	Bosquejo de enlace σ_2 con σ_2 . En la Figura se muestra una descomposición en los orbitales atómicos que forman σ_2	25
Figura 3.4	Esquema de la red de panal la cual tiene asociada una celda unitaria formada por dos átomos, etiquetados por A y B	25
Figura 3.5	Bosquejo de la red real donde se ilustran los vectores primitivos a_1 y a_2 ; y los vectores de los primeros vecinos e_1 , e_2 y e_3	26
Figura 3.6	Primera zona de Brillouin asociada a la red de panal. Se bosquejan los vectores de la red recíproca y la localización de las direcciones cristalográficas.	27
Figura 3.7	Relación de dispersión para la red de panal. Se muestra un acercamiento al cono de Dirac en una esquina de la primera zona de Brillouin.	30



Figura 3.8	Estructura de bandas a lo largo de las direcciones cristalográficas. Izquierda, usando la aproximación de amarre fuerte. Derecha, utilizando cálculos electrónicos de primeros principios con SIESTA (<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>).	31
Figura 3.9	Tunelaje de Klein en grafeno. Arriba: esquema de dispersión de los electrones de Dirac por una barrera potencial. Abajo: definición de los ángulos ϕ y θ usados en el formalismo de dispersión en las regiones I, II y III.	33
Figura 3.10	Comportamiento angular del coeficiente de transmisión para $V_0 = 200$ meV y 285 meV. En ambos casos $D = 110$ nm, $E = 80$ meV, $k_F = 2\pi/\lambda$ y $\lambda = 50$ nm.	35
Figura 3.11	Parte real e imaginaria de la función de Green; sin, (a) y con, (b), interacción a segundos vecinos.	37
Figura 3.12	Gráfica de la densidad de estados sin y cos interacción a segundos vecinos; arriba y abajo, respectivamente. Izquierda: gráfica de todo el espectro correspondiente a cada caso. Derecha: gráfica alrededor de la energía de Dirac.	38
Figura 4.1	Parte imaginaria de la función de Green del grafeno sin ($t' = 0$ eV) y con ($t' = 0.68$ eV) interacción a segundos vecinos.	45
Figura 4.2	Cálculo de la densidad de estados local en el sitio de la impureza, LDOS, para dos tipos de impurezas: $\varepsilon = 10t$ y $\varepsilon = -10t$ con $t' = 0$ y $t' = 0.68$ eV. Se observa el rompimiento de simetría por la inclusión de segundos vecinos.	46
Figura 4.3	Energía de resonancia como función del tipo de impureza, ε . Observamos cómo al incluir interacción a segundo vecinos la simetría se rompe y las impurezas con $\varepsilon > 0$ pueden dejar de producir estados resonantes alrededor de la energía de Dirac.	47
Figura 4.4	Ancho de la resonancia como función de t/ε sin y con interacción a segundos vecinos.	48



Figura 4.5	Cálculo de la DOS para una concentración $C = 0.05$, en una red de $N = 20,000$ sitios, para $t' = 0$ y $t' = 0.68 \text{ eV}$. A la izquierda, $\varepsilon = 10t$ vemos que para $t' = 0$ se observan los estados resonantes, mientras para $t' \neq 0$ el efecto es casi nulo. A la derecha, $\varepsilon = -10t$; en ambos casos se observan estados resonantes, la diferencia es que para $t' = 0$ los estados son de hueco y para $t' \neq 0$ los estados son de electrón.	49
Figura 4.6	Gráficas de ${}_2\text{PR}$ para distintos tamaños de la red, con $C = 0.05$ para una muestra; i.e., sin promediar. Notamos las grandes fluctuaciones que hicieron necesario realizar varias muestras con los mismos parámetros para promediar.	51
Figura 4.7	El ${}_2\text{PR}$ como función de N para distintas energías seleccionadas, usando diferentes tipos de impurezas (de arriba hacia abajo) y sin y con interacción a segundos vecinos (columna izquierda y derecha, respectivamente). Las energías seleccionadas son energía de Dirac (E_D , círculos azul oscuro), el estado de máxima localización (E_{IM} , triángulos rojos) y $E_e^{(d)} = E_D - 0.4t$ (cuadrados azules) para grafeno con impurezas. La concentración de impurezas es fija, $C = 5\%$. Para fines de comparación, se presenta $E_e^{(p)}$ para grafeno puro.	53
Figura 4.8	Gráfica de la integral de la distribución de exponentes para diferentes configuraciones de impurezas usando redes de $N = 16928$ sitios. Los estados extendidos están en $\gamma = -3$ y los localizados en $\gamma = 0$. Vemos que para el grafeno puro (diamantes verdes) la distribución es una función escalón en $\gamma = -3$, para el grafeno con impurezas la distribución está recorrida y deja de ser una función escalón. Cada punto se obtiene de un promedio de 35 muestras desordenadas.	55



Figura 4.9	Gráficas de la integral de la distribución de exponentes para diferentes tamaños de muestras a una concentración fija de impurezas, $C = 5\%$, con $\varepsilon = -6t$. El panel izquierdo corresponde a un modelo sin interacción a segundos vecinos y el panel derecho incluye esta interacción. Para fines de comparación, se presenta $I(\gamma)$ para grafeno puro ($\varepsilon = 0$).	56
Figura 4.10	Bosquejo de la red de panal donde se muestra una de las subredes triangulares.	57
Figura 4.11	Esquema del doblamiento del espectro correspondiente a la red de panal al espectro de la red triangular como consecuencia de la renormalización con el Hamiltoniano cuadrado. Vemos que los estados en los bordes de la banda se mapean a los niveles de máxima energía de la red triangular y los estados en E_D se mapean a los estados de mínima energía. Los símbolos $+$, $-$, 0 indican el signo de la diferencia de fase de la función de onda entre vecinos.	59
Figura 4.12	Contribuciones a la energía para el grafeno puro de C_1 la auto-energía del sitio, C_2 amarres de tipo anti-enlace y C_3 amarres de tipo enlace. Notamos que la degeneración hace que las curvas graficadas tengan un ancho.	62
Figura 4.13	Bosquejo del trenzado de la función de onda en una de las subredes triangulares para el estado de mínima energía. En el panel izquierdo se muestran tres caminos (azul, rojo y verde) los cuales recorren toda la subred por columnas. En el panel derecho se muestra la gráfica de la diferencia de fase entre sitios de la subred vecinos recorriendo los caminos bosquejados en la izquierda.	63
Figura 4.14	Contribuciones a la energía de C_1 la auto-energía del sitio, C_2 amarres de tipo anti-enlace y C_3 amarres de tipo enlace para el grafeno con impurezas. Notamos como la degeneración desaparece y las contribuciones disminuyen con respecto al grafeno puro.	66



Figura 4.15	Arriba: promedio de amarres anti-enlace (A_2) y enlaces (A_3) como función de E^2 cerca de cero para diferentes concentraciones. Notamos que las contribuciones de anti-enlace están disminuidas en mayor proporción que las de enlace, y por tanto la frustración por enlace se incrementa. Abajo: Número total de anti-enlaces ($N_{\text{anti-enlace}}$) como función de E^2 para diferentes concentraciones. Dado que $N_{\text{anti-enlace}}$ se incrementa y A_2 decrece para $E^2 \rightarrow 0$, la frustración se incrementa debido a los efectos de localización.	68
Figura 4.16	Bosquejo del cálculo de $\mu^{(2)}$ y $\mu^{(4)}$ para la red de panal. Los caminos naranjas corresponden al tipo de camino 1 y los rojos al tipo 2.	71
Figura 4.17	Bosquejo del cálculo de $\mu^{(2)}$ cuando la red de panal tiene impurezas, denotadas en la figura con un tache. En el contexto del conteo de caminos, las impurezas cortan los caminos.	72
Figura 4.18	Bosquejo de los caminos que revisitan el origen para las diferentes configuraciones. Se muestra la probabilidad de la configuración, P , y el número de caminos. Los caminos naranjas corresponden al tipo 1. y los rojos al tipo 2.. . . .	72
Figura 4.19	Bosquejo de los caminos que no revisitan el origen para las diferentes configuraciones.	73
Figura 4.20	Gráfica de $\langle s \rangle$ como función de la concentración de impurezas C . Si $\langle s \rangle \geq 1$ la distribución de energías es unimodal, mientras si $\langle s \rangle < 1$ es bimodal.	75
Figura 5.1	(a) Imagen de escaneo microscópico del dispositivo experimental (el ancho del alambre central es de 0.2 mm) para medir la conductividad eléctrica. (b) Cambios en la conductividad del grafeno como función del voltaje externo (V_g) a temperatura de 10 K Fuente de la imagen: Nature 438, 197 (2005) [3].	79



Figura 5.2	<p>Campo eléctrico en pocas capas de grafeno. (A) Dependencia de la resistividad ρ para un voltaje y diferentes temperaturas ($T = 5, 70, \text{ y } 300\text{K}$ curvas de arriba a abajo, respectivamente) (B) Ejemplo del cambio en la conductividad $1/\rho(V_g)$ obtenido al invertir la curva de 70K (puntos). (C) Coeficiente de Hall R_H contra V_g para la misma hoja de grafeno a $T = 5\text{K}$. (D) Dependencia de la temperatura de los portadores de carga n_0 en estado mezclado por la capa en (A) (círculos abiertos), algunas capas de grafeno (cuadrados), y muchas capas de grafeno ($d \approx 5\text{nm}$; círculos sólidos). Curvas rojas de (B) a (D) son la dependencia calculada de un modelo de semimetal en 2D ilustrado por la gráfica inmersa en (C) Fuente de la imagen: <i>Science</i> 306, 666 (2004) [4].</p>	80
Figura 5.3	<p>Resultados de la evaluación de la fórmula de Kubo-Greenwood (5.16) sin y con segundos vecinos. En el panel izquierdo, el tipo de impureza es $\varepsilon = 10t$, en el panel de enmedio $\varepsilon = -10t$ y en el panel derecho $\varepsilon = -3.3t$.</p>	88
Figura 5.4	<p>Diagrama explicativo de la conductividad eléctrica en grafeno con impurezas, en la cual se bosqueja el selector térmico ($\partial f/\partial E$) y el selector cuántico ($\mathcal{T}(E)$). En la parte de arriba (a) se esquematiza el efecto de una impureza $\varepsilon = 10t$ y abajo (b) de otra con $\varepsilon = -3.3t$, sin (del lado izquierdo) y con (del lado derecho) interacción a segundos vecinos.</p>	90
Figura 6.1	<p>Imagen representativa de la configuración atómica usando simulaciones de Monte Carlo para temperatura ambiente <i>Nature Mater.</i> 6, 858 (2007) [5].</p>	92
Figura 6.2	<p>Niveles de energía bajos inducidos por un corrugamiento sinusoidal en una dimensión. Se muestra como se modifica la estructura de bandas para el grafeno.</p>	92
Figura 6.3	<p>a Corrugamiento de la red debido a cambios en la red por 5 y 7 defectos de pentágono-heptágono. b Elevación por una línea de pentágonos y hexágonos Fuente: <i>Nano Lett.</i> 10, 2178 (2010) [6].</p>	93



Figura 6.4	Bosquejo de la modificación en el traslape de los orbitales π por un cambio en la distancia entre átomos de carbono debido a un pliegue.	94
Figura 6.5	Bosquejo de la modificación en el traslape de los orbitales π debido a un cambio en la orientación relativa. Vemos como el traslape se incrementa y se puede estimar descomponiendo en las hibridaciones básicas (ver Capítulo 3).	94
Figura 6.6	Figura ilustrativa del corrugamiento en la dirección x (panel izquierdo) y en y (panel derecho). Vemos que los ejes están orientados de tal forma que en la dirección x el borde es de tipo sillón (<i>armchair</i>) y en y es zigzagueante (<i>zigzag</i>).	97
Figura 6.7	Ingrediente cuántico ($\mathcal{T}(E)$) y térmico ($\partial f/\partial E$) de la fórmula de Kubo mostrados ilustrativamente. Los estados que contribuyen a la conductividad por caer dentro del selector térmico aparecen sombreados. Notemos que el eje de las ordenadas se encuentra en escala logarítmica solo para efectos comparativos.	98
Figura 6.8	Conductividad eléctrica para el grafeno corrugado en la dirección x (bordes de tipo sillón). En el panel izquierdo la conductividad en la dirección x (i.e. campo eléctrico en la dirección paralela a la corrugación) y en el lado derecho en la dirección y (i.e. campo eléctrico en la dirección perpendicular a la corrugación). Los valores utilizados fueron: $N = 14792$, $\alpha = 0.4t$, $\beta = 1.5t$ y $q_x = 0.48/a$. Nótese que α y β se hicieron alternativamente cero para poder apreciar los efectos separados de cada parámetro.	99
Figura 6.9	Conductividad eléctrica para el grafeno corrugado en la dirección y (bordes de tipo zigzagueante). En el panel izquierdo la conductividad en la dirección x (i.e. campo eléctrico en la dirección perpendicular a la corrugación) y en el lado derecho en la dirección y (i.e. campo eléctrico en la dirección paralela a la corrugación). Los valores utilizados fueron: $N = 14792$, $\alpha = 0.4t$, $\beta = 1.5t$ y $q_y = 0.42/a$	100



Figura A.1	Izquierda, estructura de bandas del orbital π en las direcciones cristalográficas utilizando SIESTA, el Hamiltoniano de amarre fuerte a terceros vecinos con el conjunto de parámetros MΓKM y optical (Fuente: <i>Phys. Rev. B</i> 66, 035412 (2002) [7]) y también con el Hamiltoniano de amarre fuerte a segundos vecinos utilizado en la tesis (Fuente: <i>Phys. Rev.</i> 71, 622 (1947) [8]). Derecha, acercamiento de la estructura de bandas del orbital π	108
------------	---	-----



RESUMEN

En esta tesis se estudia el cambio en las propiedades de transporte electrónico en grafeno al desordenar la red, ya sea por dopaje o por corrugamiento, lo cual es esencial para desarrollar una electrónica basada en dicho material. Dicho estudio se realizó con la aproximación del Hamiltoniano de amarre fuerte hasta segundos vecinos.

En el caso de grafeno dopado, encontramos que las impurezas fuera de la banda de orbitales híbridos π producen estados resonantes cerca de la energía de Dirac (o equivalentemente, en la energía de Fermi para grafeno puro), los cuales están intimamente caracterizados por la interacción a segundos vecinos. Asimismo, mostramos que estos estados son los precursores de las funciones de onda localizadas que ocurren alrededor de la energía de Dirac, las cuales fueron evidenciadas mediante un análisis de escalamiento de los momentos de dichas funciones (grados de participación PR). Del mismo análisis, dilucidamos la coexistencia de funciones localizadas y no-localizadas, estas últimas ocurren lejos de la energía de Dirac y los extremos de la banda, y pueden clasificarse como estados críticos. La existencia de diferentes grados de localización se debe a la simetría triangular subyacente, la cual es evidenciada mediante una renormalización de la red hexagonal al tomar el cuadrado del Hamiltoniano. Finalmente, utilizamos la fórmula de Kubo-Greenwood para evaluar la conductividad eléctrica que constata el comportamiento metálico a bajas concentraciones de dopaje que se observa experimentalmente.

Al corrugar la red del grafeno la orientación relativa de los orbitales híbridos π (responsables de la movilidad electrónica) entre átomos vecinos cambia, al igual que la distancia entre átomos. Ambos efectos modifican sitio a sitio el Hamiltoniano de amarre fuerte y tienen efectos no triviales en la conductividad eléctrica.



ABSTRACT

We have studied the impact of disorder on the electronic transport in graphene, by doping or corrugation, which is essential to develop graphene-based electronics. This study was performed using the tight-binding Hamiltonian up to next-nearest neighbors.

In doped graphene, resonant states near the Dirac energy, or equivalently the Fermi energy of pure graphene, emerge due to impurities outside the π carbon band, which are characterized by the next-nearest neighbor interaction. Furthermore, these states are the precursors of the localized wave functions around the Dirac energy, which were evidenced by a scaling analysis of the participation ratios. This analysis elucidate that there is a coexistence between localized and non-localized wave functions, these latter functions are far from the Dirac energy and band edges, and are clasified as critical states. The various localization degrees are due to the underlying triangular symmetry, which is evidenced using a honeycomb lattice renormalization taking the square of the Hamiltonian. Finally, by evaluating the Kubo-Greenwood formula in order to calculate the electrical conductivity it is found that at low concentrations of impurities a metallic behavior is observed, in agreement with the experimental measurements.

Finally, in corrugated graphene, the relative orientation of the π hybrid orbitals changes, and also, the distance between atoms is modified. Both site-to-site effects are included in the tight binding Hamiltonian and have nontrivial effects on the electrical conductivity.



PRÓLOGO

La literatura encontrada en la investigación del material nombrado grafeno es extremadamente abundante; aunque, en su mayoría dicha literatura está escrita en lengua inglesa. Razón por la cual, la presente tesis tendrá un objetivo adicional a los resultados de investigación doctoral, el objetivo de introducir conceptos básicos de las herramientas usuales en el estudio de la materia condensada aplicadas a grafeno.

El trabajo de investigación tiene su nicho en contribuciones teóricas que permitan el entendimiento del transporte de electrones en grafeno con desorden, base para el desarrollo de dispositivos electrónicos. A pesar del gran número de publicaciones de grafeno desordenado, los resultados de la presente tesis tienen un profundo impacto en las ideas de localización en dos dimensiones, apoyando la existencia de una transición de metal-aislante en grafeno. La existencia de dicha transición es actualmente debatible, a causa de la teoría de escalamiento de Abrahams, Anderson, Licciardello y Ramakrishnan la cual afirma que no existe un comportamiento verdaderamente metálico en dos dimensiones en presencia de desorden débil. Aunque ahora hay algunos trabajos experimentales y numéricos que evidencian su existencia no hay un consenso general. En la actualidad se habla de transición metal aislante únicamente cuando las variaciones en la conductividad, o su inverso la resistividad, sean dramáticas.

En general, el desorden de una red cristalina se puede clasificar en dos categorías, topológico y por impurezas. La mayoría del desarrollo teórico a lo largo de este trabajo es debido a impurezas, aunque se presentan algunos resultados preliminares de un desorden topológico por corrugamiento.

La estructura de la tesis tiene tres partes. En la primera parte, se presenta el grafeno y sus principales propiedades, así como la motivación general de la tesis (Capítulo 1). También, se introducirán las herramien-



tas básicas a utilizar, la función de Green para el Hamiltoniano de amarre fuerte y la fórmula de Kubo-Greenwood (Capítulo 2). En la segunda parte, se utiliza dichas herramientas para modelar la estructura electrónica del grafeno puro (Capítulo 3); continuando con la del grafeno con desorden debido a una concentración baja de impurezas, capítulo donde se discute la localización cuántica (Capítulo 4). La tercera parte corresponde al cálculo de transporte electrónico usando la fórmula de Kubo-Greenwood para grafeno con impurezas (Capítulo 5) y grafeno flexionado (Capítulo 6). Posteriormente, se encuentra una sección de conclusiones. Adicionalmente, al final de la tesis, se anexan copias de los trabajos publicados en revistas científicas de nuestras contribuciones.

Instituto de Física, México, D.F., octubre 2012

José Eduardo Barrios Vargas



GRAFENO, LA CORNUCOPIA DEL ESTADO SÓLIDO

El carbono es uno de los elementos más abundantes en el universo (el cuarto después del hidrógeno, helio y oxígeno), y al mismo tiempo, uno de los más versátiles. No sólo es básico en las moléculas que forman a los seres vivos, sino que además tiene muchas aplicaciones tecnológicas. La razón de su versatilidad es la gran cantidad de moléculas compuestas de carbono encontradas en condiciones termodinámicas usuales en la Tierra. El trasfondo se encuentra en la diversidad de enlaces químicos resultantes de la hibridación de los orbitales s con p .

Entre las formas cristalográficas más comunes del carbono puro se encuentran el diamante y el grafito. Este es un arquetipo de cómo las propiedades físicas y químicas de un material dependen de la estructura atómica. Aunque si ambos materiales están formados sólo por átomos de carbono, el diamante es aislante eléctrico, transparente y con una gran dureza; en cambio el grafito es metálico, opaco y blando. Uno es muy caro y el otro barato, justamente por su abundancia relativa. La manufactura de lápices es el uso más popular del grafito; y de hecho, de ahí toma su nombre¹.

En décadas recientes el estudio del carbono ha revelado numerosas aplicaciones potenciales consecuencia de la síntesis de tres nuevos alótropos nanométricos de carbono. En 1985, los químicos Robert Curl, Richard E. Smalley y Harry Kroto encontraron la molécula de carbono en forma de balón de fútbol (*buckyball*) [9]. Seis años después, en 1991, Sumio Iijima identificó la red de panal cilíndricamente ensamblada formada

¹ En 1789 Abraham Gottlob Werner lo llamó grafito que viene del griego $\gamma\rho\acute{\alpha}\phi\omega$ (*grapho*) que significa dibujar/escribir



por carbonos, material denominado nanotubo de carbono [10]. Para el 2004, trece años después, Geim y Novoselov (ver Figura 1.1) pudieron obtener una red de panal bidimensional formada por átomos de carbono, llamada grafeno [4]². El nombre de este último se debe al hecho de que el grafito, una estructura cristalina tridimensional, se forma por el el apilamiento de estas redes bidimensionales.



Figura 1.1: Andre Geim (izquierda) y Konstantin Novoselov (derecha) premiados con el Premio Nobel de Física de 2010, “por sus experimentos innovadores en el material bidimensional llamado grafeno”.

El grafeno era una pieza que faltaba en el mapa de los alótropos de carbono (ver Figura 1.2). Su existencia estable, en el contexto termodinámico, estaba en duda ya que la teoría apuntaba a que las fluctuaciones térmicas en redes cristalinas de baja dimensión provocan desplazamientos atómicos comparables a las distancias interatómicas a temperaturas

² La síntesis realizada por los premio Nobel es “fácilmente” reproducible. Desarrollaron la técnica de exfoliación mecánica usando cinta adhesiva. Repetidamente, adhirieron la cinta a un trozo de grafito sintético altamente orientado y la despegaron. Así se formaron fragmentos de un átomo (o algunos átomos) de espesor en la cinta. La cinta la pegaron y despegaron sobre SiO_2 , y sobre esa superficie conectaron los electrodos. Este método artesanal no permite una producción en masa.

finitas, evitando la estabilidad de la red [11, 12]³.

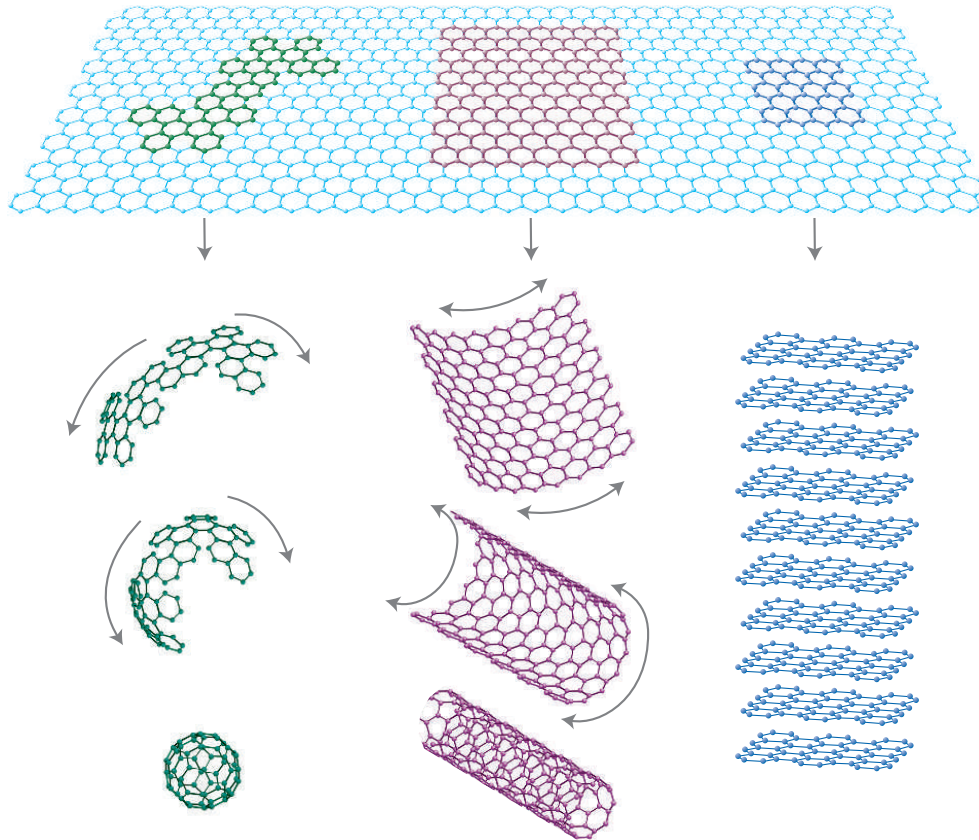


Figura 1.2: El grafeno es la materia prima de otros alótopos del carbono. Puede plegarse para formar fullerenos (0D), enrollarse para formar nanotubos (1D) o apilarse y formar grafito (3D). Fuente de la imagen: *Nature Mater.*, 6, 183 (2007) [1]

1.1 PROPIEDADES

Concretamente, el grafeno es el primer cristal bidimensional [13]. Está formado por átomos de carbono situados en una red cristalina en forma de panal y ligados por la hibridación orbital sp^2 . Dicha hibridación corresponde a tres enlaces covalentes coplanares y un cuarto más débil que sale del plano. Tal estructura electrónica da como resultado el material

³ En el caso de grafeno este argumento se encuentra incompleto debido a que la red presenta un ligero corrugamiento fuera del plano el cual está permitido por estar inmerso en un espacio tridimensional.



con mayor dureza medida hasta ahora [14] (ver Figura 1.3) e impermeable ante cualquier molécula [15], debido al empaquetamiento de la red cristalina. En cuestión de transporte, el grafeno tiene una alta conductividad eléctrica [16] y térmica [17]. Además, los portadores de carga se comportan como fermiones sin masa descritos por la ecuación de Dirac, en lugar de la ecuación de Schrödinger [3]; dicho comportamiento es el responsable de:

- un efecto Hall cuántico anómalo a temperatura ambiente [18],
- la imposibilidad de frenado de los portadores de carga por barreras de potencial⁴, efecto conocido como paradoja de Klein [19, 20] ya observado experimentalmente [21],
- un estado de electrón confinado, en su evolución temporal puede pasar momentáneamente a un estado de hueco; lo mismo sucede con un estado de hueco (*Zitterbewegung*) [22],
- y un largo camino libre medio del orden de micras, $\ell \sim 1.2 \mu\text{m}$ en grafeno suspendido [23].

Debido a tal comportamiento de los portadores de carga, el grafeno se ha ganado el apodo de “CERN de escritorio”⁵.

Es necesario resaltar que todas las propiedades antes mencionadas se presentan en el grafeno a temperatura ambiente, las cuales lo posicionan como una fuente abundante de aplicaciones⁶ (ver Figura 1.3).

1.2 HACIA UNA NUEVA ELECTRÓNICA BASADA EN EL CARBONO

La tecnología actual predominante en los circuitos integrados se basa en CMOSs⁷. A su vez, un CMOS está conformado por dos MOSFETs⁸ com-

4 Barreras de potencial con ancho menor al camino libre medio.

5 Haciendo referencia a el Gran Colisionador de Hadrones (LHC por sus siglas en inglés) ubicado en Suiza.

6 Las aplicaciones actuales del grafeno incluyen: pantallas de cristal líquido (*LCD*) [24], mezcladores de radio frecuencias en circuitos integrados [25], celdas solares [26], supercapacitores [27] e impresoras de circuitos a base de grafeno [28].

7 *Complementary metal-oxide-semiconductor*

8 *Metal-oxide-semiconductor Field Effect Transistor*



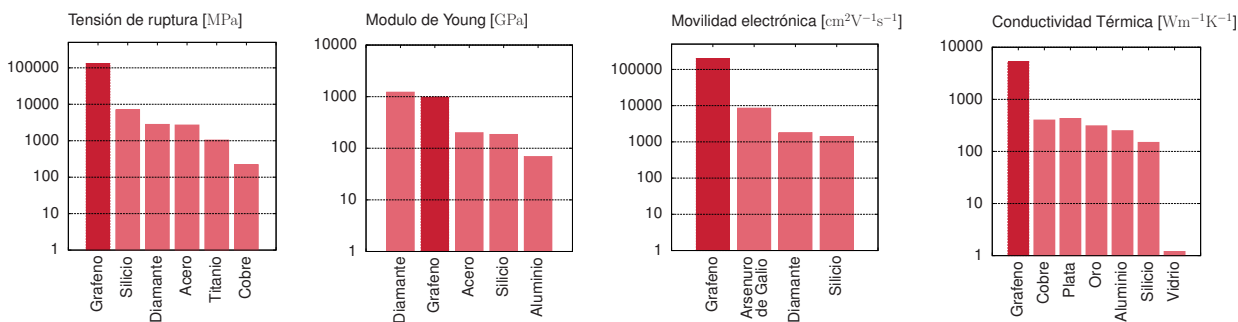


Figura 1.3: El grafeno y sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas comparadas con otros materiales. Inspirada en *Nature*, 483, S30 (2012) [2].

plementarios, en uno el semiconductor es de tipo-p⁹ y en el otro es de tipo-n¹⁰; el semiconductor base utilizado es el silicio. El funcionamiento de los MOSFETs se basa en la manipulación de los portadores de carga mediante una brecha energética (*bandgap*) controlable por un potencial externo. Sin embargo, dicha tecnología se encuentra en el límite de lo posible usando Si u otro tipo de semiconductor¹¹ debido a las dimensiones tan pequeñas del transistor¹² (~ 20 nm). En esa escala, los problemas que se presentan son:

- el comportamiento del transistor depende de las características del dopaje tales como el número, localización y ordenamiento de las impurezas, dificultando la producción masiva [29, 30],
- la disipación de calor producido debe ser más rápida ya que el incremento de temperatura puede ser tal que los enlaces en las conexiones se rompan [31],
- el ancho del óxido en el MOSFET (SiO_2) tiene un límite de cuatro o cinco átomos de ancho [32],
- y la limitante física de la litografía [33].

9 El semiconductor de tipo-p se obtiene dopando con átomos que incrementan estados de hueco al semiconductor.

10 El semiconductor de tipo-n se obtiene dopando con átomos que incrementan los estados de electrones al semiconductor.

11 Otros semiconductores usuales son el Ge y el GaAs.

12 La última generación (*Ivy Bridge*) de los procesadores Intel® se basan en transistores de tres puertas de 22 nm



Se piensa que el grafeno puede resolver todas estas dificultades a un costo relativamente bajo y con una tecnología similar a la usada por otros sistemas [34]; ello se debe a su estabilidad química, alta conductividad térmica, alta movilidad electrónica y flexibilidad ante esfuerzos. Sin embargo, el grafeno es un material semi-metálico, o equivalentemente, un semiconductor de brecha cero [35], i.e, experimentalmente presenta un comportamiento metálico inclusive en el límite de cero portadores de carga [1], por lo que no se puede utilizar directamente en los dispositivos lógicos¹³. En vista de esto, para poder manipular los portadores de carga se pueden desarrollar nanoalambres de grafeno [36], bicapas de grafeno [37], tres capas de grafeno [38], bicapas de grafeno intercaladas por boro-nitrógeno [39]; introducir desorden mediante defectos topológicos como bordes de grano [40, 41] o huecos en la red de grafeno [42] y mediante dopaje [43]; y usando agentes externos como láseres [44] o barreras magnéticas [45, 46]. Desafortunadamente, al tratar de controlar los electrones en el grafeno se pone en riesgo la movilidad de los mismos¹⁴, en este contexto “ Es muy complicado luchar en contra de la naturaleza ” mencionó Tomás Palacio¹⁵ [47].

El medio menos intrusivo para desordenar el grafeno y así poder manipular los portadores de carga es el dopaje. A pesar de su facilidad de unirse a otros materiales, el grafeno es químicamente estable, es decir, tiene una dificultad de absorber y una gran facilidad de adsorber otros átomos o moléculas. Es posible dopar el grafeno completamente, creando así a nuevos materiales como el grafano (grafeno con hidrógeno adsorbido en cada sitio de carbono [48]) y el fluorografeno (grafeno con flúor

13 La ausencia de brecha energética es un problema para la electrónica, pero es un acierto para la óptica: la brecha energética cero significa que el material absorbe la luz a lo largo del espectro, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo. Explotando las propiedades ópticas y habilidades electrónicas junto con su resistencia mecánica y flexibilidad se pueden desarrollar teléfonos inteligentes flexibles, celdas solares baratas, sensores que pueden detectar moléculas gaseosas o identificar secuencias de ADN.

14 Adicionalmente, se encuentra la dificultad de producir hojas de grafeno sin defectos y de gran calidad electrónica como materia prima. Actualmente, el proceso más viable para la producción de hojas de grafeno es mediante la técnica de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés; *Chemical Vapor Deposition*). No es una técnica nueva, desde 1970s monocapas de grafeno se han sintetizado. Típicamente, en un horno se introduce una mezcla de metano e hidrógeno que se hace pasar sobre una superficie de cobre a 800 – 1000°C, y una capa de carbono se deposita en la superficie; por procesos químicos se puede remover la superficie de cobre y así es posible depositarlo en algún otro sustrato más útil, como dióxido de silicio.

15 Profesor Asociado del Departamento de Ingeniería Eléctrica y Ciencia Computacional en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) y el primer director del Centro de Dispositivos y Sistemas de Grafeno en el MIT.



adsorbido en cada sitio de la red [49]). Teóricamente, el problema de grafeno con impurezas nos lleva al problema de percolación cuántica en dos dimensiones, el cual ha estado sujeto a debate desde hace varios años [50, 51]. En la literatura es usual encontrar la afirmación de que “no existe un comportamiento metálico verdadero en dos dimensiones” como consecuencia del hecho de que todos los eigenestados son localizados aún cuando el desorden es débil [52]. En grafeno, hay un gran debate alrededor de este punto [53, 54, 55]. Existe evidencia experimental de una transición metal-aislante cuando el grafeno es con impurezas con H [56, 57]. Recientemente, el desorden en grafeno ha sido clasificado usando argumentos de simetría en los estados alrededor del punto de Dirac [58], esta clasificación permite un comportamiento de conductividad eléctrica mínima. Experimentalmente, la conductividad mínima ha sido medida para grafeno con átomos de potasio depositados en la superficie [59, 60]. Más aún, desde la aproximación teórica a este problema, usando modelos de electrón libre enriquecidos con cálculos de primeros principios, se ha observado un fenómeno parecido a una transición metal-aislante [61, 62, 63]. Así pues, existe un debate acerca de las propiedades electrónicas en grafeno. La mayor parte de los grupos teóricos han realizado cálculos de transporte electrónico en donde no explican la física de porqué se observan estados localizados a la energía de Fermi [64], además de no abordar la naturaleza de los estados restantes, que también son fundamentales en el transporte.

En este contexto, la presente tesis doctoral plantea justamente la resolución de estas interrogantes en grafeno con desorden. En particular, mostraremos que gran parte de estos efectos se deben a que existe una simetría triangular subyacente, la cual puede ser evidenciada mediante una renormalización de la red hexagonal, que equivale a tomar el cuadrado del Hamiltoniano. Así, los efectos de frustración electrónica, es decir, la imposibilidad de tener estados que cambien de fase por un factor de π en una red triangular, son los responsables de dichos efectos. Para ello, se modela el grafeno con impurezas por un Hamiltoniano de amarre fuerte con impurezas sustitucionales a bajas concentraciones y no correlacionadas. Con el fin de obtener un resultado más realista, se incluyó la aproximación hasta segundos vecinos y se compararon resultados con la



aproximación a primeros vecinos¹⁶. Mostraremos que la inclusión de impurezas puede hacer aparecer estados resonantes cerca de la energía de Dirac¹⁷ en la aproximación a primeros vecinos y segundos vecinos; dichos estados cerca de la energía de Fermi son justamente los precursores de la aparición de estados localizados a mayor dopaje, y los responsables de la transición metal-aislante.

Para caracterizar los estados cerca de la energía de Dirac, realizaremos un análisis de escalamiento de esos estados y así determinar si éstos son localizados o extendidos, ya que los estados localizados se asocian con un comportamiento de aislante y los extendidos con un comportamiento metálico. Este resultado está directamente conectado con la teoría de escalamiento presentado en el artículo de los G-IV y su afirmación de la ausencia de difusión cuántica en dos dimensiones [52]. Finalmente, se estudiarán los efectos de los estados resonantes debido a impurezas en la conductividad electrónica, utilizando para ello un modelo de respuesta lineal ante perturbaciones eléctricas.

En el siguiente capítulo, introduciremos las herramientas básicas utilizadas para la evaluación de las propiedades del espectro y la localización de estados.

16 En el grafeno la diferencia principal entre la aproximación de amarre fuerte a primeros y a segundos vecinos es el rompimiento de simetría entre los estados de electrón y de hueco.

17 La energía de Dirac corresponde al punto en que se tocan las banda de valencia y conducción; en el caso del grafeno puro es igual a la energía de Fermi.



HERRAMIENTAS BÁSICAS

Una de las herramientas básicas a utilizar a lo largo del trabajo es la función de Green para un Hamiltoniano de amarre fuerte. Este Hamiltoniano es usual al abordar los problemas de materia condensada, ya que a pesar de no considerar la interacción electrón-electrón modela aspectos generales de la estructura electrónica. Aún más, el Hamiltoniano de amarre fuerte en grafeno reproduce la estructura de bandas [65]. En cambio, la función de Green es una herramienta no tan recurrente en la literatura. La elección de su uso a lo largo de la tesis se debe a que las distribuciones de energía se pueden obtener de manera directa y por tanto las transiciones entre estados energéticos, información esencial para calcular el transporte electrónico. En el presente capítulo solo se mostrarán resultados generales de la función de Green y el Hamiltoniano de amarre fuerte, así como la fórmula de Kubo-Greenwood utilizada para el cálculo de conductividad eléctrica.

2.1 FUNCIÓN DE GREEN

Formalmente, la función de Green (G) se define como la solución de la siguiente ecuación diferencial inhomogénea,

$$(z - L)G(z) = 1,$$

donde L es un operador hermitiano, lineal e independiente del tiempo, y z es un número complejo. La ecuación se encuentra definida en un dominio Ω y sujeta a condiciones en la frontera de Ω .



Si todos los eigenvalores de $z - L$ son diferentes de cero, i.e., si $z \neq \lambda_n$, donde λ_n son los eigenvalores de L , entonces la solución formal para G es

$$G(z) = \frac{1}{z - L}.$$

Utilizando la ortogonalidad de los eigenestados se tiene

$$G(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n}, \quad (2.1)$$

donde $|\phi_n\rangle$ son los eigenestados asociados a λ_n . Como L es hermitiano, todos los eigenvalores λ_n son reales. Por tanto, la función $G(z)$ es analítica en el plano complejo excepto en ciertas regiones del eje real, donde la función exhibe polos simples.

Consideremos $\text{Re}\{z\} = E$ e $\text{Im}\{z\} = s$. En la continuación analítica en los polos resulta útil definir las funciones de Green,

$$G^+(E) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(E + is),$$

$$G^-(E) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(E - is).$$

Mediante estas definiciones podemos expresar la discontinuidad, $\tilde{G}(E)$, en términos de la función delta

$$\tilde{G}(E) \equiv G^+(E) - G^-(E) = -2\pi i \delta(E - L). \quad (2.2)$$

Ahora elegimos la base de sitios de una red cristalina bidimensional. Entonces nuestra función de Green se escribe como $G(\mathbf{i}, \mathbf{j}; z)$, donde \mathbf{i} y \mathbf{j} denota sitios de la red. Siguiendo con la elección de la base podemos evaluar los términos diagonales de $G^\pm(\mathbf{i}, \mathbf{i}; E)$, obtenido,

$$G^\pm(\mathbf{i}, \mathbf{i}; E) = \mathcal{P} \sum_n \frac{|\mathbf{i}\rangle\langle\mathbf{i}|}{E - \lambda_n} \mp \sum_n \delta(E - \lambda_n) |\mathbf{i}\rangle\langle\mathbf{i}|, \quad (2.3)$$

los kets $|\mathbf{i}\rangle$ corresponden a los eigenestados en la base de sitios, que cumplen con ser ortogonales entre sí, y \mathcal{P} denota la parte principal.



Al evaluar la traza de la matriz tenemos,

$$\text{Tr} \{G^\pm(E)\} = \mathcal{P} \sum_n \frac{1}{E - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(E - \lambda_n). \quad (2.4)$$

Notamos que la cantidad $\sum_n \delta(E - \lambda_n)$ es la densidad de estados (DOS) por unidad de volumen en E . Esto nos permite definir la densidad de estados local por unidad de volumen (LDOS), i.e., en un sitio

$$\rho(\mathbf{i}; E) \equiv \sum_n \delta(E - \lambda_n). \quad (2.5)$$

Si sumamos sobre todos los sitios tenemos el número total de estados

$$N(E) = \sum_{\mathbf{i}} \rho(\mathbf{i}; E). \quad (2.6)$$

Usando las expresión (2.2)-(2.6) tenemos,

$$\rho(\mathbf{i}; E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{G^\pm(\mathbf{i}, \mathbf{i}; E)\} = -\frac{1}{2\pi i} \tilde{G}(\mathbf{i}, \mathbf{i}; E), \quad (2.7)$$

y

$$N(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \text{Tr} \{G^\pm(E)\} \}. \quad (2.8)$$

El tratamiento anterior considera una independencia del tiempo, en caso contrario introducimos la función de Green causal. Esta función, g , se define como la solución de la siguiente ecuación diferencial parcial de primer orden en el tiempo siguiente,

$$\left[\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} - L \right] g(t - t') = 1, \quad (2.9)$$

sujeta a las condiciones de frontera del dominio Ω , donde c es una constante positiva. L es el operador hermitiano antes introducido. Ahora, expresamos g en términos de su transformada de Fourier,

$$g(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw'}{2\pi} e^{-iw'\tau} g(w'), \quad (2.10)$$



donde $\tau = t - t'$. Sustituyendo en la definición tenemos,

$$\left(\frac{w}{c} - L\right) g(w) = 1. \quad (2.11)$$

Por tanto identificamos,

$$g(w) = G\left(\frac{w}{c}\right). \quad (2.12)$$

2.2 HAMILTONIANO DE AMARRE FUERTE

En este punto, es necesario introducir el operador L que utilizaremos. El grafeno se forma de una red hexagonal de carbonos; cada carbono se encuentra enlazado con otros tres carbonos, mediante enlaces covalentes tipo σ . Para tener una valencia cero, necesita compartir un electrón más, el cual forma un enlace tipo π con un carbono vecino. La energía de enlace del tipo π es considerablemente menor a la energía del enlace σ . Por tanto, este último electrón es fácilmente movable (ver detalles en el Capítulo 3). Como hemos señalado anteriormente, y como lo muestra la literatura relacionada con el estudio de propiedades de transporte en grafeno, resulta aceptable como primera aproximación considerar cada carbono como un átomo con un electrón libre [65], i.e., expresar la función de onda de la red como una combinación lineal de orbitales atómicos de un solo electrón.

Una vez más consideramos $\{|i\rangle\}$, como el conjunto de eigenestados en la base de sitios, i.e., $|i\rangle$ es el estado de un orbital atómico en el sitio i . Estos estados son ortonormales, i.e., $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$. Ahora, podemos escribir nuestro operador Hamiltoniano bajo las suposiciones anteriores,

$$\mathcal{H} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{ij} |i\rangle V_{ij} \langle j|, \quad (2.13)$$

donde ε_i es la energía del electrón en ausencia de los sitios vecinos. La cantidad V_{ij} es el elemento de matriz para la transferencia de un electrón de i a j . Más explícitamente,

$$V_{ij} = \begin{cases} V, & i, j \text{ sitios vecinos cercanos,} \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases} \quad (2.14)$$



En la asignación de valores de V_{ij} anterior, hemos considerado invariancia ante translaciones en la red. Además, la misma invariancia implica que $\varepsilon_i = \varepsilon_0$ para todo i .

El Hamiltoniano arriba introducido, se conoce como de amarre fuerte. El movimiento electrónico asociado es matemáticamente equivalente al movimiento de un conjunto de péndulos unidimensionales acoplados [66].

2.3 FÓRMULA DE KUBO-GREENWOOD

En esta sección se presenta una forma de deducir la fórmula de Kubo-Greenwood, usando la teoría cuántica de fluctuaciones desarrollada por Callen y Welton [67]. La fórmula de Kubo-Greenwood se basa en la teoría de respuesta lineal. Tiene como ingrediente principal la función de Green, para nuestro caso, de un Hamiltoniano de amarre fuerte. Así pues, nuestro cálculo de conductividad será para la respuesta lineal de un electrón ante un campo eléctrico¹.

Consideraremos un sistema sometido a una diferencia de potencial. La presencia del campo eléctrico \mathcal{E} induce una densidad de corriente, \mathbf{j} . La respuesta lineal de \mathbf{j} en presencia de \mathcal{E} se define como la conductividad. Traduciendo matemáticamente esta respuesta se tiene

$$j_x(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty d\tau \int d\mathbf{r}' \sigma_{xy}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) \mathcal{E}_y(\mathbf{r}', t - \tau), \quad (2.15)$$

donde x y y denotan las coordenadas cartesianas, la suma sobre y se indica por la repetición del subíndice, y σ_{xy} es la componente del tensor de conductividad. Consideraremos que \mathcal{E} y \mathbf{j} se encuentran a lo largo del eje x , tal que solo necesitamos considerar σ_{xx} ; por simplicidad omitimos el subíndice. Al final resulta fácil deducir de σ_{xx} la forma de las otras componentes de σ . Usualmente \mathcal{E} y \mathbf{j} varían poco en una distancia del orden de l_0 , donde l_0 se determina por la condición $\sigma \approx 0$ para $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg l_0$.

¹ La siguiente deducción se puede consultar en la referencia [68] y el Capítulo 8 del libro de Economou [66].



En este caso uno puede realizar la integración sobre \mathbf{r}' y el promedio sobre \mathbf{r} , lo cual resulta en

$$j(t) = \int_0^{\infty} d\tau \sigma(\tau) \mathcal{E}(t - \tau), \quad (2.16)$$

donde se tiene que

$$\sigma(\tau) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau). \quad (2.17)$$

A partir de este punto consideraremos $\sigma(\tau)$, o más precisamente, su transformada de Fourier,

$$\sigma(w) = \int_0^{\infty} d\tau \sigma(\tau) e^{i w \tau}. \quad (2.18)$$

Si $\mathcal{E}(t)$ está dado por,

$$\mathcal{E}(t) = F e^{-i w t} + F^* e^{i w t}, \quad (2.19)$$

tenemos de las ecuaciones (2.16) y (2.17) que

$$j(t) = \sigma(w) F e^{-i w t} + \sigma(-w) F^* e^{i w t}. \quad (2.20)$$

Para que j sea real se requiere que $\sigma(-w) = \sigma^*(w)$, por lo cual se sigue que la parte real (imaginaria) σ_1 (σ_2), de σ sea par (impar) como función de w . Además σ_1 y σ_2 obedecen las relaciones de Kramers-Kröning:

$$\sigma_1(w) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} dw' \frac{\sigma_2(w')}{w' - w}, \quad (2.21)$$

$$\sigma_2(w) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} dw' \frac{\sigma_1(w')}{w' - w} + \frac{A}{w}, \quad (2.22)$$

donde iA es el residuo (si es distinto de cero) de $\sigma(w)$ en $w = 0$. Por tanto, conociendo $\sigma_1(w)$ para $w \neq 0$, uno puede calcular $\sigma_2(w)$, y consecuentemente, $\sigma(w)$; la constante A se puede obtener del comportamiento de $\sigma(w)$ en infinito.

Para obtener el comportamiento de $\sigma(w) \rightarrow \infty$ consideremos un modelo fenomenológico. Empleando la ecuación de Newton para la velocidad



de desplazamiento electrónica, v , en presencia de un campo, $F e^{-i\omega t}$, y de una fuerza de fricción, $-mv/\tau_{\text{tr}}$ (τ_{tr} es el tiempo de relajación de transporte):

$$-i\omega m v = -\frac{mv}{\tau_{\text{tr}}} + qF, \quad (2.23)$$

donde $q = -e$ es la carga electrónica.

Como la corriente está dada por $j = nqv$, donde n es la densidad electrónica, tenemos que

$$\sigma(\omega) \approx \frac{ne^2\tau_{\text{tr}}}{m(1 - i\omega\tau_{\text{tr}})}. \quad (2.24)$$

Para $\omega \rightarrow \infty$ el movimiento electrónico es clásico, toda la dispersión es despreciable y solo se tiene inercia electrónica (medida por su masa m). De (2.24) (sin término de fricción),

$$\sigma(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} i \frac{ne^2}{m\omega}. \quad (2.25)$$

Procedemos a encontrar una ecuación cuántica para $\sigma_1(\omega)$ con $\omega \neq 0$. Recordando que $\sigma(\omega)$ se puede calcular usando (2.21) y (2.25) y usando (2.19) y (2.20) obtenemos, para la potencia consumida promediada en el tiempo, $P = \Omega \overline{\mathcal{E}j}$;

$$P = 2\Omega |F|^2 \sigma_1(\omega), \quad \omega \neq 0. \quad (2.26)$$

La potencia promedio, P , también puede ser calculada multiplicando, la energía absorbida por el sistema durante la transición inducida por el campo $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} \equiv \hbar\omega_{\alpha\beta} = E_\beta - E_\alpha, \quad (2.27)$$

por la tasa de transición $p_{\alpha\beta}$ y sumando sobre todas las posibles transiciones ($|\alpha\rangle \neq |\beta\rangle$). Obtenemos

$$P = \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} (p_{\alpha\beta} - p_{\beta\alpha}). \quad (2.28)$$



La suma incluye la degeneración por spin igual a 2; la probabilidad por unidad de tiempo $p_{\alpha\beta}$ está dada por,

$$p_{\alpha\beta} = f_{\alpha}(1 - f_{\beta})W_{\alpha\beta}, \quad (2.29)$$

donde $f_{\nu} = f(E_{\nu})$, ($\nu = \alpha, \beta$), es la distribución de Fermi y $W_{\alpha\beta}$ se obtiene (como la regla de oro de Fermi) mediante

$$W_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \alpha | \mathcal{H}_1 | \beta \rangle|^2 \delta(E_{\alpha} - E_{\beta}), \quad (2.30)$$

donde \mathcal{H}_1 es la perturbación, en este caso está dada por

$$\mathcal{H}_1(t) = ex\mathcal{E}(t), \quad (2.31)$$

donde el campo está dado por (2.19). El resultado es

$$W_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 |F|^2 |\langle \alpha | x | \beta \rangle|^2 [\delta(\hbar\omega - \varepsilon_{\beta\alpha}) + \delta(\hbar\omega + \varepsilon_{\beta\alpha})]. \quad (2.32)$$

Combinando (2.28), (2.29) y (2.30), y comparando con (2.26), obtenemos

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi e^2}{\Omega} \sum_{\alpha\beta} |\langle \alpha | x | \beta \rangle|^2 w_{\alpha\beta} (f_{\alpha} - f_{\beta}) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\alpha\beta}). \quad (2.33)$$

Podemos reescribir la expresión anterior en términos del operador de momento p_x ,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi e^2}{\Omega m^2} \sum_{\alpha\beta} |\langle \alpha | p_x | \beta \rangle|^2 \frac{f_{\alpha} - f_{\beta}}{w_{\alpha\beta}} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\alpha\beta}), \quad (2.34)$$

teniendo en cuenta que,

$$p_x = m \frac{dx}{dt} = im \frac{\mathcal{H}x - x\mathcal{H}}{\hbar}, \quad (2.35)$$

$$\langle \alpha | p_x | \beta \rangle = im w_{\alpha\beta} \langle \alpha | x | \beta \rangle. \quad (2.36)$$



Dada la función δ en (2.34) es trivial realizar la integración (2.22); la constante A se obtiene comparando con (2.24), y de este modo se tiene $\sigma_2(w)$. Combinando la expresión para $\sigma_1(w)$ y $\sigma_2(w)$ tenemos finalmente

$$\begin{aligned} \sigma(w + is) = & \left(\frac{e^2 n}{m} - \frac{e^2}{\Omega m^2} \sum_{\alpha\beta} |\langle \alpha | p_x | \beta \rangle|^2 \frac{f_\alpha - f_\beta}{\hbar w_{\alpha\beta}} \right) \frac{i}{w + is} \\ & - i \frac{e^2}{\Omega m^2} \sum_{\alpha\beta} |\langle \alpha | p_x | \beta \rangle|^2 \frac{f_\alpha - f_\beta}{\hbar w_{\alpha\beta}} \frac{1}{w_{\alpha\beta} - w - is}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

El término $ie^2 n / mw \equiv \sigma_d(w)$ se llama la contribución diamagnética a $\sigma(w)$ y el resto, $\sigma_p(w)$ es la paramagnética, el cual se puede reescribir como

$$\sigma_p(w) = -i \frac{e^2}{\Omega m^2 \hbar w} \sum_{\alpha\beta} |\langle \alpha | p_x | \beta \rangle|^2 \frac{f_\alpha - f_\beta}{w_{\alpha\beta} - w - is}. \quad (2.38)$$

Ahora reescribimos la expresión general para $\sigma_1(w)$ o $\sigma(w)$ en forma invariante, introduciendo la función de Green causal, $g(E)$. Para la presente propuesta (donde los electrones se mueven independientemente entre ellos), $g(E)$ se define como $G^-(E)$ para $E < E_F$ y $G^+(E)$ para $E > E_F$ (donde E_F es la energía de Fermi), i.e.,

$$g(E) \equiv [E + is\bar{\varepsilon}(E - E_F) - \mathcal{H}]^{-1}, \quad (2.39)$$

de lo cual se sigue que

$$\langle \alpha | g(E) | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} [E + is\bar{\varepsilon}(E - E_F) - E_\alpha]^{-1}, \quad (2.40)$$

donde $\bar{\varepsilon} = 1$ ($\bar{\varepsilon} = -1$) si $E > E_F$ ($E < E_F$). En $T = 0$ se tiene

$$\frac{f_\alpha - f_\beta}{\varepsilon_{\alpha\beta} - \hbar w - is} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE \langle \alpha | g(E) | \alpha \rangle \langle \beta | g(E + \hbar w) | \beta \rangle. \quad (2.41)$$

Sustituyendo (2.41) en (2.38), y realizando la suma sobre los estados y empleando la ortogonalidad, se obtiene

$$\sigma(w) = \frac{ie^2 n}{mw} + \frac{e^2}{\Omega m^2 w} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} \text{Tr} \{ p_x g(E) p_x g(E + \hbar w) \}. \quad (2.42)$$



donde Tr incluye un factor de 2 debido a la suma sobre spin.

Es más conveniente expresar $\sigma_1(w)$ en términos de $\tilde{G} = G^+ - G^-$. Para tal propósito notamos primero que

$$\begin{aligned} \frac{f_\alpha - f_\beta}{w_{\alpha\beta}} \delta(\hbar w - \varepsilon_{\alpha\beta}) \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dE \delta(E - E_\alpha) \delta(E - E_\beta + \hbar w) \frac{f(E) - f(E + \hbar w)}{w}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

sustituyendo (2.43) en (2.34) tenemos

$$\begin{aligned} \sigma_1(w) = \frac{e^2 \hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar w)}{\hbar w} \\ \times \text{Tr} \{ p_x \text{Im} \{ G^+(E + \hbar w) \} p_x \text{Im} \{ G^+(E) \} \}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

2.4 RESUMEN

El Hamiltoniano de amarre fuerte tiene la expresión,

$$\mathcal{H} = \varepsilon_0 \sum_i |i\rangle \langle i| + \sum_{ij} |i\rangle V_{ij} \langle j|, \quad (2.45)$$

donde ε_0 es la energía del electrón en ausencia de los sitios vecinos y V_{ij} es el elemento de matriz para la transferencia de un electrón del sitio i al j ,

$$V_{ij} = \begin{cases} V, & i, j \text{ sitios vecinos cercanos,} \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases} \quad (2.46)$$

La función de Green del Hamiltoniano de amarre fuerte es,

$$G^\pm(E \pm is) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|}{E \pm is - E(\mathbf{k})}, \quad (2.47)$$



donde $E(\mathbf{k})$ y $|\mathbf{k}\rangle$ son el eigenvalor y eigenvector, respectivamente, de la ecuación de eigenvalores Schrödinger, $\mathcal{H}|\mathbf{k}\rangle = E(\mathbf{k})|\mathbf{k}\rangle$. s es una cantidad real positiva. Los elementos de matriz de $G(E \pm is)$ son,

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{j}; E \pm is) \equiv \langle \mathbf{i} | G(E \pm is) | \mathbf{j} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{i} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{j} \rangle}{E \pm is - E(\mathbf{k})} \quad (2.48)$$

$$= \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{1\text{BZ}} d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{i}-\mathbf{j})}}{E \pm is - E(\mathbf{k})} \quad (2.49)$$

donde 1BZ denota el dominio de integración restringido a la primera zona de Brillouin. El volumen de la primera zona de Brillouin es igual a $(2\pi)^d/\Omega_0$, donde $\Omega_0 = \Omega/N$ es el volumen de la celda primitiva de la red y d es la dimensión de la red.

De la función de Green obtenemos, la densidad de estados por sitio de la red (LDOS) y la densidad de estados (DOS):

$$\text{LDOS} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G^\pm(\mathbf{i}, \mathbf{i}; E) \}, \quad (2.50)$$

$$\text{DOS} = \mp \frac{1}{N\pi} \text{Im} \{ \text{Tr} \{ G^\pm(E) \} \}. \quad (2.51)$$

La parte real de la conductividad para corriente directa; i.e, el límite de $w \rightarrow 0$ de la ecuación (2.44), toma la forma,

$$\sigma_{1xx} = \frac{e^2 \hbar}{\pi \Omega m^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \text{Tr} \{ p_x \text{Im} \{ G^+(E) \} p_x \text{Im} \{ G^+(E) \} \}. \quad (2.52)$$

donde Tr incluye un factor de 2 por la degeneración de espín.

En el siguiente capítulo utilizaremos estas herramientas para modelar el grafeno puro y calcular su espectro energético.



GRAFENO PURO

El primer paso para el análisis del transporte electrónico es conocer la estructura de bandas para los electrones, razón por la cual a lo largo del capítulo analizaremos el Hamiltoniano de amarre fuerte para el grafeno. La metodología es estándar: describir el Hamiltoniano de amarre fuerte en la celda unitaria asociada a la red cristalina. En el caso de grafeno, la red cristalina asociada es la red de panal bidimensional. Entonces, se aplica el teorema de Bloch para cambiar el Hamiltoniano de amarre fuerte al espacio recíproco, donde se encontrarán las relaciones de dispersión para los electrones y por tanto la estructura de bandas. Dada la relación de dispersión, aproximaremos en los llamados puntos de Dirac y encontraremos la descripción de fermiones de Dirac para los portadores de carga, descripción que será complementada con la Paradoja de Klein. Como se mencionó en el Capítulo 2, utilizaremos el Hamiltoniano para obtener la función de Green y la densidad de estados.

3.1 ORBITALES DE HIBRIDACIÓN

La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$, por lo cual necesita de cuatro enlaces para completar su última capa electrónica. En grafeno, los electrones en los orbitales $2s$ y $2p$ presentan una hibridación de tipo sp^2 , mientras el orbital $1s$ se mantiene cerrado; por lo cual, esencialmente, las propiedades pueden describirse en términos de los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Utilizando la parametrización del estado



híbrido propuesta por Pauling [69], los cuatro estados de la hibridación sp^2 están dados por:

$$|\pi\rangle = |p_z\rangle, \quad (3.1)$$

$$|\sigma_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|p_x\rangle, \quad (3.2)$$

$$|\sigma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y\rangle, \quad (3.3)$$

$$|\sigma_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y\rangle, \quad (3.4)$$

donde $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ y $|p_z\rangle$ son estados propios del Hamiltoniano para el átomo de hidrógeno. En el espacio de posiciones, los estados toman la forma,

$$\langle \mathbf{r} | \pi \rangle = \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta, \quad (3.5)$$

$$\langle \mathbf{r} | \sigma_1 \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) + \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{r}{a_0} \sin \theta \cos \phi \right] e^{-r/2a_0}, \quad (3.6)$$

$$\langle \mathbf{r} | \sigma_2 \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) - \left(\frac{1}{\sqrt{6}} \cos \phi + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \phi \right) \frac{r}{a_0} \sin \theta \sin \phi \right] e^{-r/2a_0}, \quad (3.7)$$

$$\langle \mathbf{r} | \sigma_3 \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) - \left(\frac{1}{\sqrt{6}} \cos \phi - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \phi \right) \frac{r}{a_0} \sin \theta \sin \phi \right] e^{-r/2a_0}, \quad (3.8)$$

donde (r, θ, ϕ) son coordenadas esféricas y a_0 ($= 0.53 \text{ \AA}$) es el radio de Bohr. En la Figura 3.1 se ilustra la amplitud de la función de onda en el espacio de posiciones; donde identificamos tres orbitales que se mantienen en el plano ($|\sigma_1\rangle$, $|\sigma_2\rangle$ y $|\sigma_3\rangle$) y un cuarto perpendicular al plano ($|\pi\rangle$).

La energía asociada a los orbitales se puede calcular utilizando el espectro de energía del átomo de hidrógeno:

$$\varepsilon_\pi = \langle \pi | \mathcal{H}_H | \pi \rangle = E_p, \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_\sigma = \langle \sigma_1 | \mathcal{H}_H | \sigma_1 \rangle = \langle \sigma_2 | \mathcal{H}_H | \sigma_2 \rangle = \langle \sigma_3 | \mathcal{H}_H | \sigma_3 \rangle = \frac{1}{3} E_s + \frac{2}{3} E_p, \quad (3.10)$$



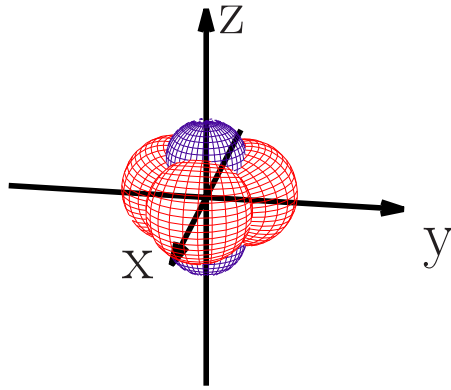


Figura 3.1: Orbitales de hibridación sp^2 ; tres orbitales en el plano (σ_1 , σ_2 y σ_3) y uno perpendicular al plano (π).

donde \mathcal{H}_H es el Hamiltoniano del átomo de Hidrógeno por lo cual $E_s \approx -19.38 \text{ eV}$ y $E_p \approx -11.07 \text{ eV}$. Sustituyendo encontramos los valores, $\varepsilon_\pi \approx -11.07 \text{ eV}$ y $\varepsilon_\sigma \approx -13.84 \text{ eV}$.

La presencia de otro átomo de carbono induce hibridación entre los diferentes orbitales dependiendo de la distancia, d , y de la orientación relativa entre orbitales. En términos de orientación, tenemos cuatro diferentes tipos de hibridación básicas para los orbitales s y p (Figura 3.2) [70]:

$$V_{ss\sigma} = -1.32 \frac{\hbar^2}{m_e d^2}, \quad (3.11)$$

$$V_{sp\sigma} = 1.42 \frac{\hbar^2}{m_e d^2}, \quad (3.12)$$

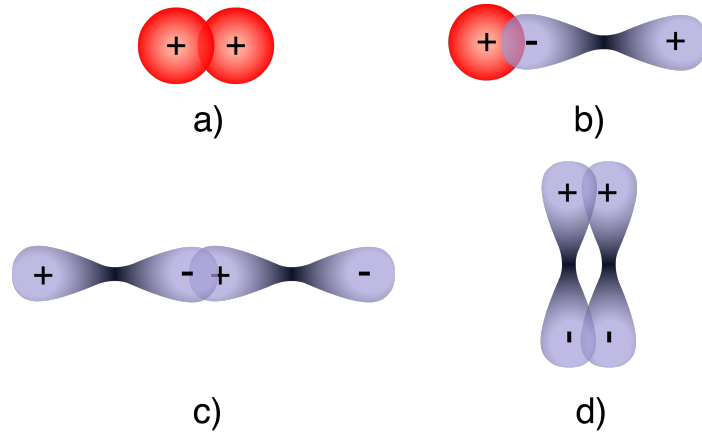
$$V_{pp\sigma} = 2.22 \frac{\hbar^2}{m_e d^2}, \quad (3.13)$$

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d^2}. \quad (3.14)$$

Utilizando el hecho de que la distancia interatómica en el grafeno es de $d = 1.42 \text{ \AA}$, obtenemos: $V_{ss\sigma} \approx -4.9 \text{ eV}$, $V_{sp\sigma} \approx 5.3 \text{ eV}$, $V_{pp\sigma} \approx 8.2 \text{ eV}$ y $V_{pp\pi} = -2.3 \text{ eV}$.



Figura 3.2: Hibridaciones básicas para enlaces s-p. Cada hibridación básica tiene asociada una energía de enlace a) $V_{ss\sigma}$, b) $V_{sp\sigma}$, c) $V_{pp\sigma}$ y d) $V_{pp\pi}$.



Cualquier energía de hibridación se puede estimar a partir de la combinación lineal de las hibridaciones básicas. Por ejemplo, la hibridación entre $|\sigma_2\rangle$ y $|\sigma_3\rangle$ en el mismo sitio,

$$V_{\text{intra}} = \langle \sigma_2 | \mathcal{H}_H | \sigma_3 \rangle = \frac{1}{3} (E_s - E_p). \quad (3.15)$$

También podemos estimar la energía de hibridación entre dos átomos vecinos, hibridación interatómica, entre dos estados $|\sigma_2\rangle$ orientados en el mismo plano. Recordamos que el orbital σ_2 se compone de los orbitales s , p_x y p_y ; entonces, de acuerdo con las hibridaciones básicas, se toman en cuenta las energías de hibridación $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$ y $V_{pp\sigma}$. Estas energías pueden ser positivas o negativas de acuerdo con la distribución de carga en los lóbulos que forman el enlace. Por tanto, tomando en consideración los aspectos anteriores (Figura 3.3), se tiene,

$$\begin{aligned} V_\sigma &= \langle \sigma_2 | \left[|s\rangle (V_{ss\sigma}) \langle s| \right] | \sigma_2 \rangle \\ &+ \langle \sigma_2 | \left[|p_x\rangle (-V_{pp\sigma}) \langle p_x| + |p_y\rangle (-V_{pp\sigma}) \langle p_y| \right] | \sigma_2 \rangle \\ &+ \langle \sigma_2 | \left[\cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) |p_x\rangle (-V_{sp\sigma}) \langle s| + \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) |p_y\rangle (-V_{sp\sigma}) \langle s| \right] | \sigma_2 \rangle \\ &+ \langle \sigma_2 | \left[\cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) |s\rangle (-V_{sp\sigma}) \langle p_x| + \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) |s\rangle (-V_{sp\sigma}) \langle p_y| \right] | \sigma_2 \rangle, \\ &= -\frac{2}{3} V_{pp\sigma} + \frac{1}{3} V_{ss\sigma} - \frac{2\sqrt{2}}{3} V_{sp\sigma}, \end{aligned} \quad (3.16)$$



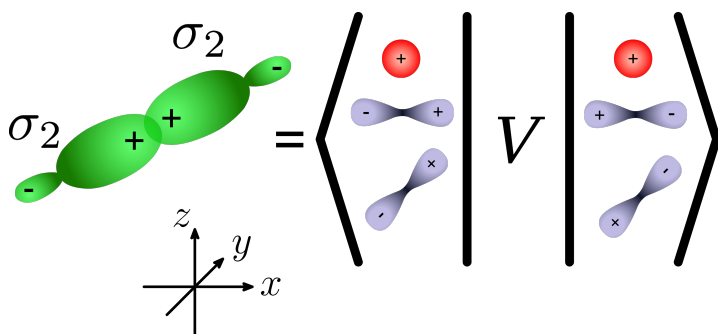


Figura 3.3: Bosquejo de enlace σ_2 con σ_2 . En la Figura se muestra una descomposición en los orbitales atómicos que forman σ_2 .

donde $\cos(4\pi/3)$ y $\sin(4\pi/3)$ son factores debidos a la orientación en

$$|\sigma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\cos\left(\frac{4\pi}{3}\right)|p_x\rangle \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right)|p_y\rangle \right). \quad (3.17)$$

3.2 RED DE PANAL

En el grafeno, los átomos de carbono se encuentran enlazados por orbitales de hibridación sp^2 . Estos átomos forman una red cristalina hexagonal plana nombrada de panal de abeja, *honeycomb* en la literatura inglesa (Figura 3.4). Dicha red tiene una celda unitaria formada por dos átomos, los cuales se etiquetan con las letras A y B . Los átomos de tipo A forman una red triangular interpenetrada en otra red triangular formada por los átomos de tipo B , Figura 3.4.

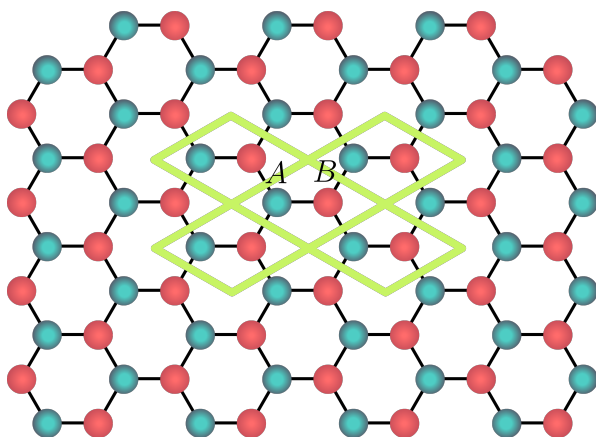


Figura 3.4: Esquema de la red de panal la cual tiene asociada una celda unitaria formada por dos átomos, etiquetados por A y B .



Los vectores primitivos de la red de panal son:

$$\mathbf{a}_1 = \sqrt{3}a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad (3.18)$$

$$\mathbf{a}_2 = \sqrt{3}a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (3.19)$$

donde a ($\approx 1.42 \text{ \AA}$) es la distancia entre átomos de carbono. Los vectores de los primeros vecinos para los átomos tipo A son:

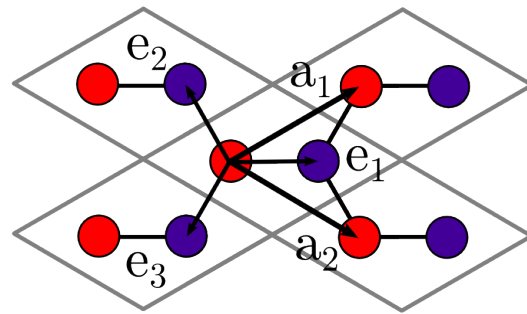
$$\mathbf{e}_1 = a(1, 0), \quad (3.20)$$

$$\mathbf{e}_2 = a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.21)$$

$$\mathbf{e}_3 = a \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.22)$$

mientras que los vectores de los primeros de tipo B son $\{-\mathbf{e}_1, -\mathbf{e}_2, -\mathbf{e}_3\}$, dichos vectores se ilustran en la Figura 3.5.

Figura 3.5: Bosquejo de la red real donde se ilustran los vectores primitivos \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 ; y los vectores de los primeros vecinos \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 y \mathbf{e}_3 .



La primera zona de Brillouin (1BZ) se muestra en la Figura 3.6 junto con los vectores recíprocos asociados, los cuales son:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.23)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (3.24)$$

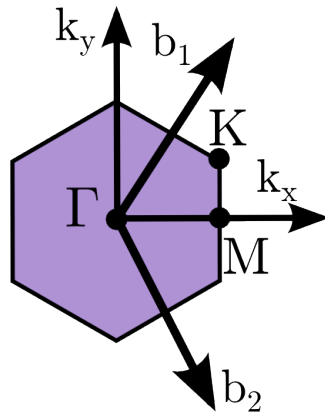


Figura 3.6: Primera zona de Brillouin asociada a la red de panal. Se bosquejan los vectores de la red recíproca y la localización de las direcciones cristalográficas.

También en la Figura 3.6 se muestran las direcciones cristalográficas en el espacio recíproco, estas están dadas por:

$$\Gamma = (0, 0), \quad (3.25)$$

$$\mathbf{M} = \frac{2\pi}{3a}(1, 0), \quad (3.26)$$

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad (3.27)$$

donde \mathbf{K} se conoce como punto de Dirac, más adelante se explicará el porque de este nombre.

3.3 ESTRUCTURA DE BANDAS

Los estados de los carbonos en la red se pueden etiquetar por su localización en la red, su estado de hibridación y su espín, es decir, $|n, a, i, s\rangle$, donde $n = 1, \dots, N$ es el número de celda unitaria, $a = A, B$ es el tipo, $i = \pi, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ es el orbital de hibridación y $s = \uparrow, \downarrow$ es el espín. Para escribir el Hamiltoniano de la red de panal usamos la aproximación de amarre fuerte, en dicha aproximación los electrones pueden:

- pasar entre diferentes orbitales σ del mismo átomo (intra-banda), con energía asociada V_{intra} ,
- pasar a átomos vecinos desde un orbital en el plano a otro orbital en el plano (inter-banda), con energía asociada V_{σ} ,



- y pasar a átomos vecinos desde un orbital perpendicular al plano a otro orbital perpendicular al plano (inter-banda), con energía asociada $V_{pp\pi}$.

En este caso el Hamiltoniano de amarre fuerte se escribe como,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_0 = & \varepsilon_\pi \sum_{n,a,s} |n, a, \pi, s\rangle \langle n, a, \pi, s| \\
& + \varepsilon_\sigma \sum_{n,a,i \neq \pi, s} |n, a, i, s\rangle \langle n, a, i, s| \\
& + V_{\text{intra}} \sum_{n,a,i \neq j \neq \pi} (|n, a, i, s\rangle \langle n, a, j, s| + |n, a, j, s\rangle \langle n, a, i, s|) \\
& + V_{pp\pi} \sum_{\langle n,m \rangle} (|n, A, \pi, s\rangle \langle n, B, \pi, s| + |n, B, \pi, s\rangle \langle n, A, \pi, s|) \\
& + V_\sigma \sum_{\langle n,m \rangle, i \neq \pi} (|n, A, i, s\rangle \langle n, B, i, s| + |n, B, i, s\rangle \langle n, A, i, s|) . \quad (3.28)
\end{aligned}$$

Utilizando operadores de aniquilación (c) y creación (c^\dagger) tenemos,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_0 = & \varepsilon_\pi \sum_{n,a,s} c_{n,a,\pi,s}^\dagger c_{n,a,\pi,s} \\
& + \varepsilon_\sigma \sum_{n,a,i \neq \pi, s} c_{n,a,i,s}^\dagger c_{n,a,i,s} \\
& + V_{\text{intra}} \sum_{n,a,i \neq j \neq \pi} \left(c_{n,a,i,s}^\dagger c_{n,a,j,s} + c_{n,a,j,s}^\dagger c_{n,a,i,s} \right) \\
& + V_{pp\pi} \sum_{\langle n,m \rangle} \left(c_{n,A,\pi,s}^\dagger c_{n,B,\pi,s} + c_{n,B,\pi,s}^\dagger c_{n,A,\pi,s} \right) \\
& + V_\sigma \sum_{\langle n,m \rangle, i \neq \pi} \left(c_{n,A,i,s}^\dagger c_{n,B,i,s} + c_{n,B,i,s}^\dagger c_{n,A,i,s} \right) . \quad (3.29)
\end{aligned}$$

Notamos que el sistema es invariante bajo traslaciones discretas en el espacio de posiciones lo cual nos permite obtener información al cambiar al espacio recíproco mediante,

$$c_{n,a,i,s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{\mathbf{k},a,i,s} , \quad (3.30)$$



donde N es el número de celdas unitarias. Entonces el Hamiltoniano toma la forma,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},s} \left\{ \varepsilon_\pi \sum_a c_{\mathbf{k},a,\pi,s}^\dagger c_{\mathbf{k},a,\pi,s} + \varepsilon_\pi \sum_{a,i \neq \pi} c_{\mathbf{k},a,i,s}^\dagger c_{\mathbf{k},a,i,s} \right. \\ + V_{\text{intra}} \sum_{a,i \neq j \neq \pi} (c_{\mathbf{k},a,i,s}^\dagger c_{\mathbf{k},a,j} + \text{h.c.}) + V_{\text{pp}\pi} \gamma_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k},A,\pi,s}^\dagger c_{\mathbf{k},B,\pi,s} + \text{h.c.}) \\ \left. + V_\sigma \left[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_1} c_{\mathbf{k},A,\sigma_1,s}^\dagger c_{\mathbf{k},B,\sigma_1,s} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_2} c_{\mathbf{k},A,\sigma_2,s}^\dagger c_{\mathbf{k},B,\sigma_2,s} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_3} c_{\mathbf{k},A,\sigma_3,s}^\dagger c_{\mathbf{k},B,\sigma_3,s} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

donde,

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1,2,3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_i}, \quad (3.32)$$

$$|\gamma_{\mathbf{k}}| = \sqrt{3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2)) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3)) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3))}. \quad (3.33)$$

El Hamiltoniano se puede escribir de la forma,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},s} \Psi_{\mathbf{k},s}^\dagger \cdot [\mathcal{H}_0] \cdot \Psi_{\mathbf{k},s}, \quad (3.34)$$

donde $\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = (c_{\mathbf{k},A,\pi,s}^\dagger, c_{\mathbf{k},B,\pi,s}^\dagger, c_{\mathbf{k},A,\sigma_1,s}^\dagger, c_{\mathbf{k},B,\sigma_1,s}^\dagger, c_{\mathbf{k},A,\sigma_3,s}^\dagger, c_{\mathbf{k},B,\sigma_3,s}^\dagger, c_{\mathbf{k},A,\sigma_4,s}^\dagger, c_{\mathbf{k},B,\sigma_4,s}^\dagger)$
y

$$[\mathcal{H}_0] = \begin{bmatrix} \varepsilon_\pi & V_{\text{pp}\pi} \gamma_{\mathbf{k}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{\text{pp},\pi} \gamma_{\mathbf{k}}^* & \varepsilon_\pi & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\sigma & V_\sigma e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_1} & V_{\text{intra}} & 0 & V_{\text{intra}} & 0 \\ 0 & 0 & V_\sigma e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_1} & \varepsilon_\sigma & 0 & V_{\text{intra}} & 0 & V_{\text{intra}} \\ 0 & 0 & V_{\text{intra}} & 0 & \varepsilon_\sigma & V_\sigma e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_2} & V_{\text{intra}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{\text{intra}} & V_\sigma e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_2} & \varepsilon_\sigma & V_{\text{intra}} & 0 \\ 0 & 0 & V_{\text{intra}} & 0 & V_{\text{intra}} & 0 & \varepsilon_\sigma & V_\sigma e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_3} \\ 0 & 0 & 0 & V_{\text{intra}} & 0 & V_{\text{intra}} & V_\sigma e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_3} & \varepsilon_\sigma \end{bmatrix}. \quad (3.35)$$



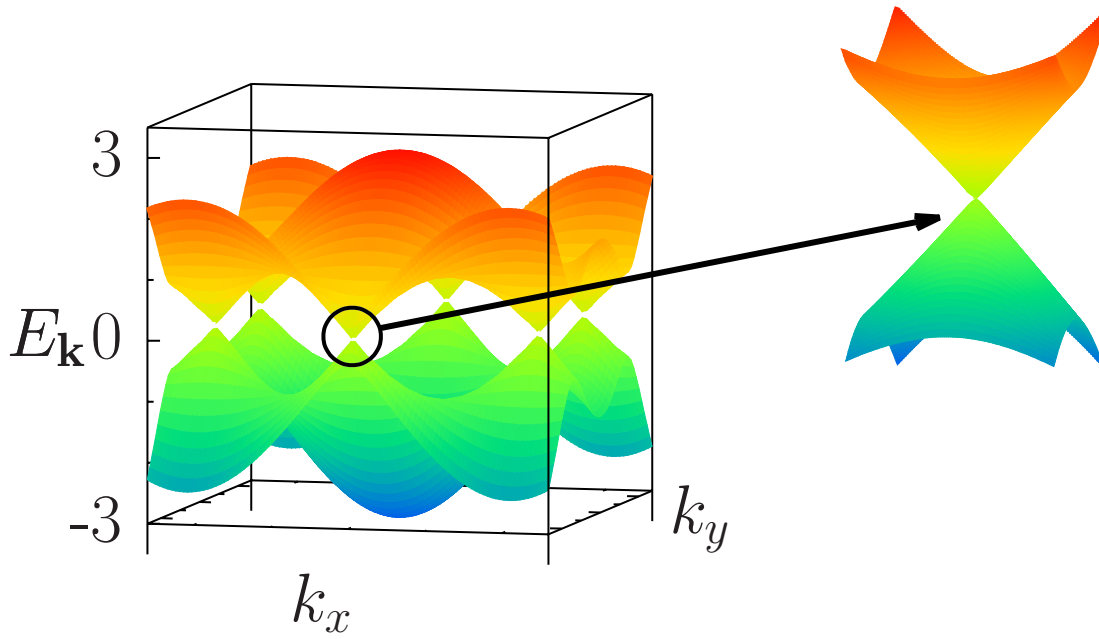


Figura 3.7: Relación de dispersión para la red de panal. Se muestra un acercamiento al cono de Dirac en una esquina de la primera zona de Brillouin.

El Hamiltoniano para la banda π se desacopla de la banda σ y por tanto puede tratarse de forma separada. Además, la matriz se puede diagonalizar analíticamente dando como resultado 8 bandas de energía:

$$E_{\pi,\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\pi} \pm |V_{pp\pi}| |\gamma_{\mathbf{k}}|, \quad (3.36)$$

$$E_{\sigma,1,\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\sigma} - V_{\text{intra}} \pm V_{\sigma}, \quad (3.37)$$

$$E_{\sigma,2,\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\sigma} + \frac{V_{\text{intra}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{3V_{\text{intra}}}{2}\right)^2 + V_{\sigma}^2} \pm |V_{\text{intra}} V_{\sigma}| |\gamma_{\mathbf{k}}|, \quad (3.38)$$

$$E_{\sigma,3,\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\sigma} + \frac{V_{\text{intra}}}{2} - \sqrt{\left(\frac{3V_{\text{intra}}}{2}\right)^2 + V_{\sigma}^2} \pm |V_{\text{intra}} V_{\sigma}| |\gamma_{\mathbf{k}}|. \quad (3.39)$$

La relación de dispersión π se muestra en la Figura 3.7 con un acercamiento a una esquina de la primera zona de Brillouin.

En la Figura 3.8 se muestran las bandas graficadas utilizando las direcciones cristalográficas, tanto para las expresiones anteriores resultado de la aproximación de amarre fuerte como usando la teoría del funcional de la densidad dentro de la aproximación LDA (para este cálculo se usó

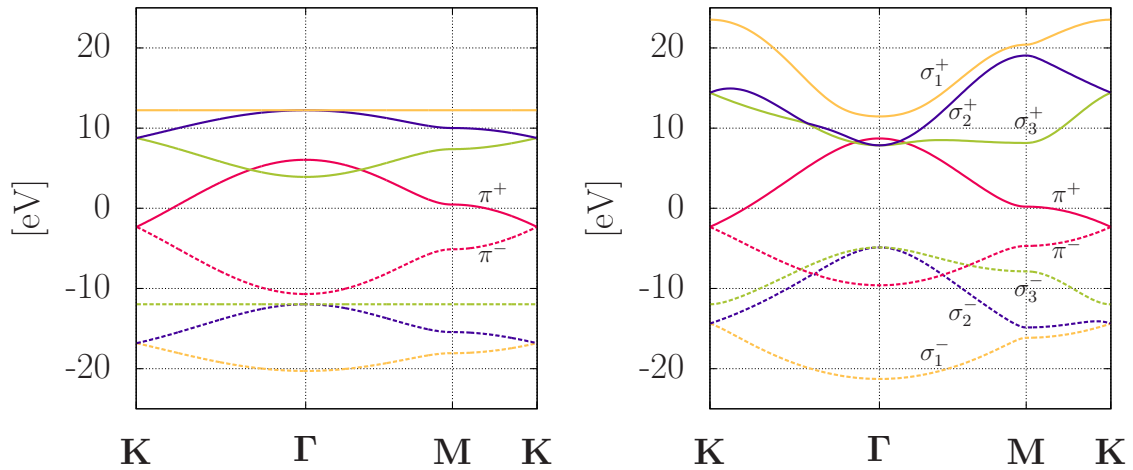


Figura 3.8: Estructura de bandas a lo largo de las direcciones cristalográficas. Izquierda, usando la aproximación de amarre fuerte. Derecha, utilizando cálculos electrónicos de primeros principios con SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*).

el programa SIESTA [71]). Observamos que las únicas bandas que están considerablemente bien reproducidas por la aproximación de amarre fuerte son π^\pm , las cuales serán las utilizadas a lo largo de la tesis.

Las 8 bandas permiten 16 estados por celda unitaria, a causa de la degeneración de espín. En cada celda unitaria hay 8 electrones para llenar las bandas, por tanto se encuentran 4 bandas totalmente llenas localizando la energía de Fermi del grafeno puro justo a la mitad, cruzando exactamente los puntos \mathbf{K} que corresponden a las esquinas de la primera zona de Brillouin. Estos puntos tienen las coordenadas:

$$\mathbf{Q}_1 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(0, 1 \right), \quad (3.40)$$

$$\mathbf{Q}_2 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad (3.41)$$

$$\mathbf{Q}_3 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (3.42)$$



y los otros tres están dados por $-\mathbf{Q}_i$ con $i = 1, 2, 3$. Cerca de los puntos puede encontrarse la expresión para la relación de dispersión expandiendo $\gamma_{\mathbf{k}}$ como:

$$\gamma_{\mathbf{Q}_1+\mathbf{q}} \approx \frac{3a}{2} \left(k_x + ik_y \right), \quad (3.43)$$

para $q \ll Q$. Utilizando la relación de dispersión el espectro toma la forma:

$$E_{\pm}(q_x, q_y) = \pm \hbar v_F q = \pm \hbar v_F \sqrt{q_x^2 + q_y^2}, \quad (3.44)$$

donde $v_F = 3|V_{pp\pi}|a/2$ es la velocidad de Fermi. Por tanto el espectro electrónico parece una relación de dispersión relativista, para una partícula sin masa de Dirac, de ahí el nombre de puntos de Dirac. Cerca de \mathbf{Q}_1 se puede reescribir el Hamiltoniano como:

$$\mathcal{H}_0 \approx \hbar v_F \sum_{\mathbf{q}} [\Psi_{A,\mathbf{q}}^\dagger \quad \Psi_{B,\mathbf{q}}^\dagger] \cdot \begin{bmatrix} 0 & q_x + iq_y \\ q_x - iq_y & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Psi_{A,\mathbf{q}} \\ \Psi_{B,\mathbf{q}} \end{bmatrix}, \quad (3.45)$$

donde $\Psi_{A,\mathbf{q}} = a_{\mathbf{Q}_1+\mathbf{q}}$ y similar para la subred B . Regresando al espacio de real obtenemos el Hamiltoniano bidimensional de Dirac:

$$\mathcal{H}_0 = \int d^2r \Psi_{\mathbf{q}}^\dagger(\mathbf{r}) (i\hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla - \mu) \Psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}), \quad (3.46)$$

donde μ es el potencial químico medido desde el punto de Dirac, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ son las matrices de Pauli, y

$$\Psi^\dagger(\mathbf{r}) = [\Psi_A^\dagger(\mathbf{r}) \quad \Psi_B^\dagger(\mathbf{r})]. \quad (3.47)$$

La solución analítica para este Hamiltoniano existe y está dada por el espinor,

$$\Psi_{\pm, \mathbf{K}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{q}}/2} \\ \pm e^{i\theta_{\mathbf{q}}/2} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\pm, \mathbf{K}'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta_{\mathbf{q}}/2} \\ \pm e^{-i\theta_{\mathbf{q}}/2} \end{pmatrix}, \quad (3.48)$$

donde $\theta_{\mathbf{q}} = \arctan(q_x/q_y)$. Las funciones de onda en \mathbf{K} y \mathbf{K}' están relacionadas por una simetría de tiempo reversible.



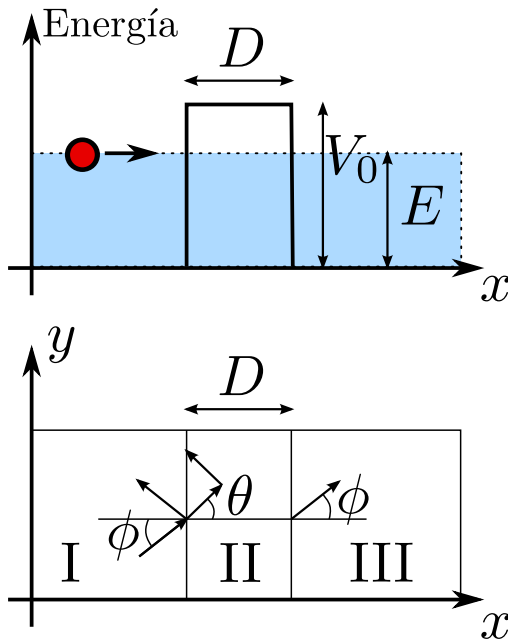


Figura 3.9: Tunelaje de Klein en grafeno. Arriba: esquema de dispersión de los electrones de Dirac por una barrera potencial. Abajo: definición de los ángulos ϕ y θ usados en el formalismo de dispersión en las regiones I, II y III.

3.4 PARADOJA DE KLEIN

Utilizando las soluciones anteriores podemos calcular el coeficiente de transmisión cuando se tiene una barrera [72] (ver Figura 3.9), dicho problema es importante ya que no permite frenar electrones por barreras potenciales. Mediante una transformación de norma la función de onda se puede escribir como,

$$\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix}. \quad (3.49)$$

Suponemos que la dispersión no mezcla los momentos alrededor de los puntos \mathbf{K} y \mathbf{K}' . En la Figura 3.9, se esquematiza el proceso de dispersión debido a una barrera cuadrada de ancho D .

La función de onda en las diferentes regiones puede escribirse en términos de las ondas incidentes y reflejadas. En la región I, tenemos,

$$\Psi_I(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\phi} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)} + \frac{r}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i(\pi - \phi)} \end{pmatrix} e^{i(-k_x x + k_y y)}, \quad (3.50)$$



con

$$\phi = \arctan\left(\frac{k_y}{k_x}\right), \quad (3.51)$$

$k_x = k_F \cos \phi$, $k_y = k_F \sin \phi$, y k_F es el momento de Fermi. En la región II tenemos,

$$\Psi_{\text{II}}(\mathbf{r}) = \frac{a}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i(q_x x + k_y y)} + \frac{b}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i(\pi-\theta)} \end{pmatrix} e^{i(-q_x x + k_y y)}, \quad (3.52)$$

con

$$\theta = \arctan\left(\frac{k_y}{q_x}\right), \quad (3.53)$$

y

$$q_x = \sqrt{\frac{(V_0 - E)^2}{(\hbar v_F)^2} - k_y^2}, \quad (3.54)$$

y finalmente en la región III tenemos únicamente transmisión,

$$\Psi_{\text{III}}(\mathbf{r}) = \frac{t}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\psi} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (3.55)$$

con $s = \text{sgn}(E)$ y $s' = \text{sgn}(E - V_0)$. Los coeficientes r , a , b y t se determinan de la continuidad de la función de onda, la cual implica que la función de onda respeta las siguientes condiciones

$$\Psi_{\text{I}}(x = 0, y) = \Psi_{\text{II}}(x = 0, y), \quad (3.56)$$

$$\Psi_{\text{II}}(x = D, y) = \Psi_{\text{III}}(x = D, y). \quad (3.57)$$

A diferencia de la ecuación de Schrödinger, solo necesitamos empalmar la función de onda pero no sus derivadas. El coeficiente de transmisión a través de la barrera se obtiene de $T(\phi) = tt^*$ y tiene la forma,

$$T(\phi) = \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{[\cos(Dq_x) \cos \phi \cos \theta]^2 + \sin^2(Dq_x)(1 - ss' \sin \phi \sin \theta)^2}. \quad (3.58)$$



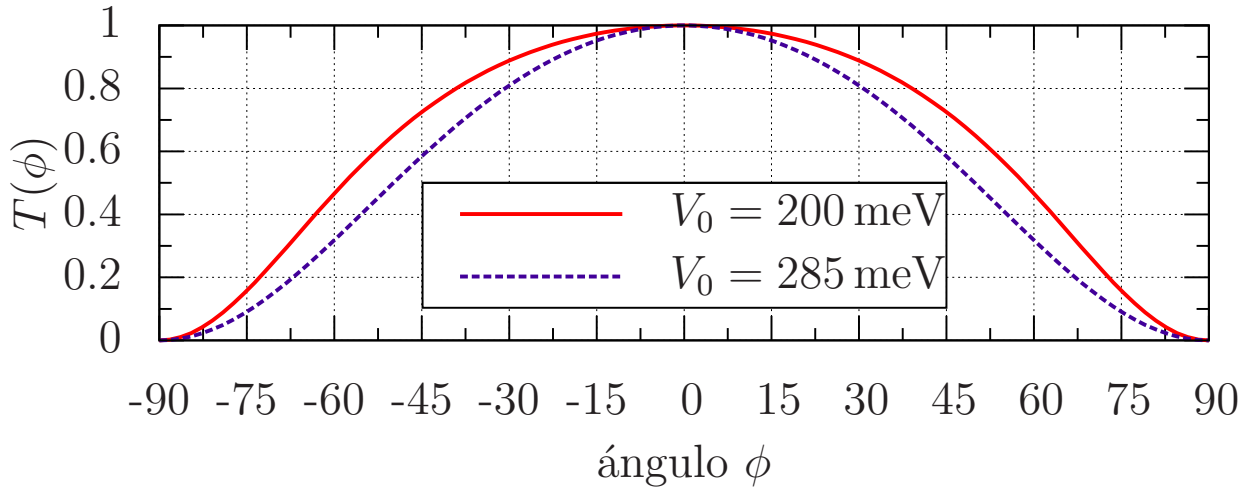


Figura 3.10: Comportamiento angular del coeficiente de transmisión para $V_0 = 200$ meV y 285 meV. En ambos casos $D = 110$ nm, $E = 80$ meV, $k_F = 2\pi/\lambda$ y $\lambda = 50$ nm.

La expresión anterior no toma en cuenta una contribución por ondas evanescentes en la región II, lo cual usualmente es despreciable, a menos que el potencial químico en la región II esté en la energía de Dirac. En la Figura 3.10 se grafica el coeficiente de transmisión, para diferentes alturas, V_0 , de la barrera. El resultado principal es que cuando $\phi = 0$ la transmisión es total; i.e., la barrera es transparente para las partículas de Dirac sin masa cuando su incidencia es perpendicular a la barrera.

3.5 FUNCIÓN DE GREEN Y LA DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)

Regresando al Hamiltoniano de amarre fuerte, hemos visto cómo las bandas π y σ se puede separar. Los enlaces σ son los responsables de la geometría de la red y de la dureza de este material, mientras los enlaces π , más débiles que los σ , son los responsables de la alta movilidad electrónica. Dado que nuestro estudio se concentra principalmente en el transporte electrónico, nos concentramos solo en las bandas π . Ahora, extendemos nuestro Hamiltoniano de amarre fuerte hasta segundos vecinos,

$$\mathcal{H}_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i^\dagger b_j + \text{h.c.}) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + \text{h.c.}), \quad (3.59)$$



donde h.c. es el conjugado del término precedente, la primera suma es solo con los primeros vecinos ($\langle\langle i, j \rangle\rangle$) y la segunda es sobre los segundos vecinos ($\langle\langle i, j \rangle\rangle$). Además, eliminamos la suma sobre el espín ya que al moverse entre átomos vecinos consideramos no cambia su espín. Los valores de t y t' han sido calculados y fijados usando cálculos de *ab-initio*, $t = 2.79$ eV y $t' = 0.68$ eV [7, 73]¹ (ver Apéndice A para mayor detalle de los parámetros). Para este Hamiltoniano la energía de bandas está dada por,

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (3.60)$$

donde²,

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (3.61)$$

Si tomamos una vez más la aproximación alrededor de los puntos de Dirac tenemos,

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx 3t' \pm \hbar v_{\text{F}} q - \left(\frac{9t'a^2}{4} \pm \frac{3ta^2}{8} \sin(3\theta_{\mathbf{q}}) \right) q^2. \quad (3.62)$$

Notamos que la presencia de la interacción a segundos vecinos, t' , mueve la posición del punto de Dirac y rompe la simetría de electrón hueco.

Usando (3.60) podemos calcular la función de Green,

$$G(E) = \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in 1\text{BZ}} \frac{1}{E + i s - E_{\pm}(\mathbf{k})} \right], \quad (3.63)$$

donde $s \ll 1$. La metodología del cálculo es tomar una malla uniforme de puntos \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin y evaluar la suma. En la Figura 3.11 se muestra graficada la parte real e imaginaria de la función de Green. Ahí vemos claramente el rompimiento de simetría al incluir la interacción a segundos vecinos.

¹ t es el valor ajustado correspondiente a $V_{\text{pp}\pi}$ de la parametrización antes presentada.

² Reescribimos para una mejor concordancia con la literatura $|\gamma_{\mathbf{k}}| = \sqrt{3 + f(\mathbf{k})}$.



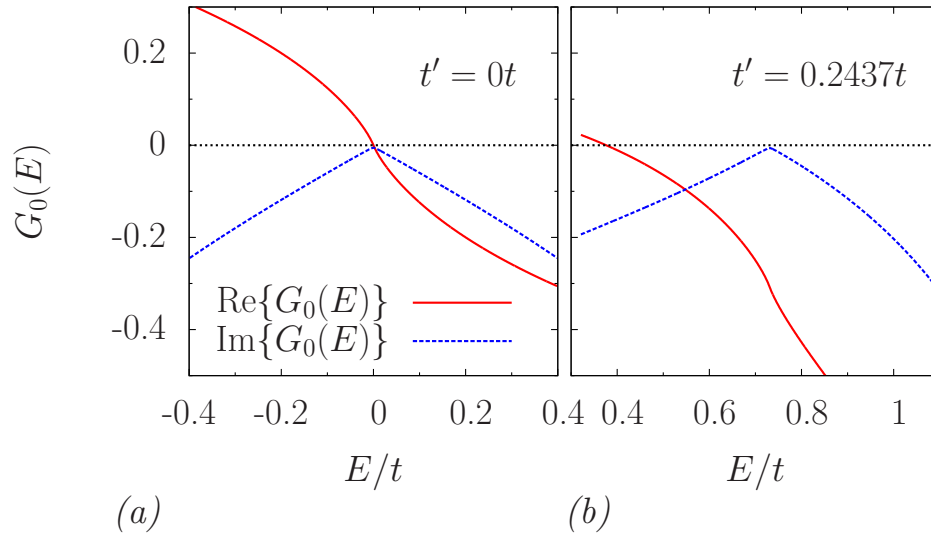


Figura 3.11: Parte real e imaginaria de la función de Green; sin, (a) y con, (b), interacción a segundos vecinos.

Adicionalmente, es posible calcular la función de Green en el espacio real mediante,

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{j}; E) = \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in 1BZ} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{i} - \mathbf{j})}}{E + i s -_{\pm} E(\mathbf{k})} \right]. \quad (3.64)$$

Conociendo la función de Green podemos calcular la densidad de estados, (DOS), usando el hecho de que,

$$\text{DOS} = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \{ \text{Im} \{ G(E) \} \}. \quad (3.65)$$

La DOS se encuentra graficada en la Figura 3.12. Notamos que cuando no hay interacción a segundos vecinos el espectro de energía va de $-3t$ a $3t$ y la DOS cae a cero justo en el centro; a esta energía se le llama de Dirac, E_D ; que en el caso de la red sin impurezas coincide con la energía de Fermi, E_F . Al incluir segundos vecinos, la energía de Dirac se recorre a $3t'$ y el espectro de energías pierde su simetría.

3.6 FUNCION DE GREEN Y DOS (ANALÍTICA)

En el caso de $t' = 0$, la función de Green tiene una expresión analítica, calculada a partir del hecho que la red de panal de abeja se puede ver co-



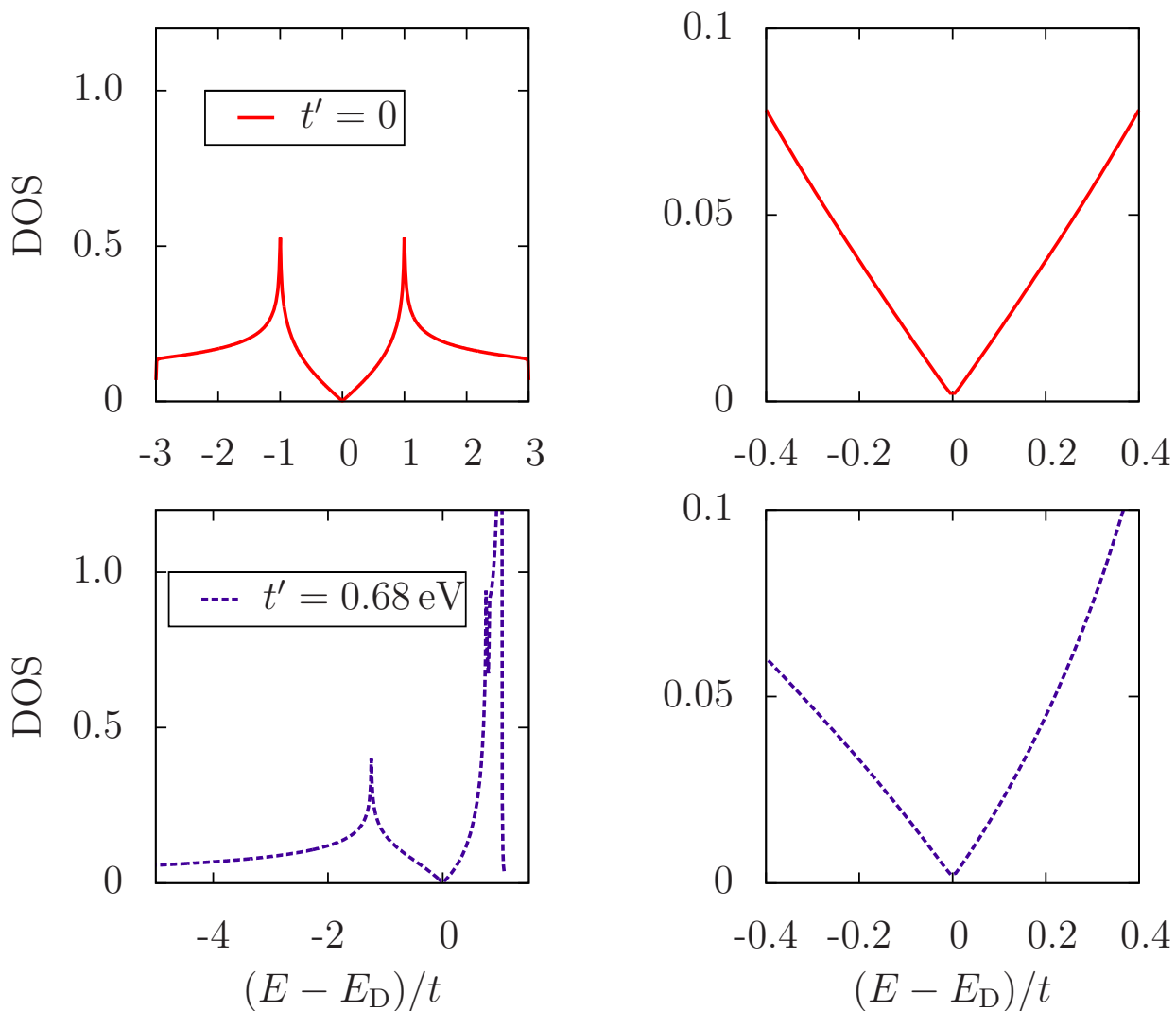


Figura 3.12: Gráfica de la densidad de estados sin y con interacción a segundos vecinos; arriba y abajo, respectivamente. Izquierda: gráfica de todo el espectro correspondiente a cada caso. Derecha: gráfica alrededor de la energía de Dirac.

mo una superposición de dos redes triangulares; y por tanto, igualmente la función de Green para la red de panal se puede expresar en términos de la función de Green para la red triangular [74]. En la referencia [74] se encuentra la función de Green para la red triangular en términos de integrales elípticas completas con su módulo complemento. Allí también se muestran fórmulas de recurrencia para calcular la función de Green en cualquier sitio únicamente conociéndola sólo en tres sitios.

Nos interesa conocer la función de Green en $z = E + is$ con $0 < s \ll 1$, para después tomar el límite $s \rightarrow 0$. Ahora mediante el uso de las propiedades y resultados reportados [74], podemos escribir de forma cerrada la función de Green para grafeno puro, $G_0(0, 0; z)$, de la siguiente forma

$$G_0(0, 0; z) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi} zg\mathcal{K}(k) & \text{si } \operatorname{Re}\{z\} > 3 \\ \frac{1}{4\pi} zg \left[\mathcal{K}\left(\frac{1}{k}\right) - i\mathcal{K}\left(\frac{\sqrt{k^2-1}}{k}\right) \right] / k & \text{si } 1 < \operatorname{Re}\{z\} < 3 \\ \frac{1}{4\pi} zg \left[-\mathcal{K}\left(\frac{k}{\sqrt{1+k^2}}\right) + 2i\mathcal{K}\left(\frac{1}{\sqrt{1+k^2}}\right) \right] / \sqrt{1+k^2} & \text{si } 0 < \operatorname{Re}\{z\} < 1 \\ \frac{1}{4\pi} zg \left[-\mathcal{K}\left(\frac{k}{\sqrt{1+k^2}}\right) - 2i\mathcal{K}\left(\frac{1}{\sqrt{1+k^2}}\right) \right] / \sqrt{1+k^2} & \text{si } -1 < \operatorname{Re}\{z\} < 0 \\ \frac{1}{4\pi} zg \left[\mathcal{K}\left(\frac{1}{k}\right) + i\mathcal{K}\left(\frac{\sqrt{k^2-1}}{k}\right) \right] / k & \text{si } -3 < \operatorname{Re}\{z\} < -1 \\ \frac{1}{4\pi} zg\mathcal{K}(k) & \text{si } \operatorname{Re}\{z\} < -3 \end{cases} \quad (3.66)$$

donde

$$k = \frac{4(z^2)^{1/4}}{[(z^2)^{1/2} - 1]^{3/2} [(z^2)^{1/2} + 3]^{1/2}}, \quad (3.67)$$

$$g = \frac{8}{[(z^2)^{1/2} - 1]^{3/2} [(z^2)^{1/2} + 3]^{1/2}}, \quad (3.68)$$

$$\mathcal{K}(x) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \theta}}. \quad (3.69)$$

Alrededor de $E \sim 0$ ($E \sim E_D$) se tiene que la función de Green toma la forma,

$$G_0(0, 0; E) = \frac{2}{\sqrt{3}\pi} E \ln E - \frac{i}{\sqrt{3}} E. \quad (3.70)$$



3.7 RESUMEN

La tesis se centra en el estudio electrónico de las bandas π ya que éstas contienen información de la movilidad de los portadores de carga, por lo que nuestro Hamiltoniano de amarre fuerte a usar será,

$$\mathcal{H}_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i^\dagger b_j + \text{h.c.}) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (a_i^\dagger a_j + b_i^\dagger b_j + \text{h.c.}), \quad (3.71)$$

donde la primera suma es solo con los primeros vecinos ($\langle i, j \rangle$) y la segunda es sobre los segundos vecinos ($\langle\langle i, j \rangle\rangle$), los valores de t y t' han sido calculados y fijados usando cálculos *ab-initio*, $t = 2.79$ eV y $t' = 0.68$ eV [7, 73]. La relación de dispersión obtenida del Hamiltoniano anterior es,

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (3.72)$$

donde,

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (3.73)$$

Usando (3.72) se puede calcular la función de Green,

$$G(E) = \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in 1\text{BZ}} \frac{1}{E + i\epsilon - E(\mathbf{k})} \right]. \quad (3.74)$$

Es importante remarcar el valor de la energía de Dirac, $E_D = 3t'$. Dicha energía coincide con la energía de Fermi para el caso de grafeno puro.

En el siguiente capítulo introduciremos impurezas en la red de panal y utilizaremos las herramientas ahora usadas para la red sin defectos, y así caracterizar el espectro del grafeno dopado.



GRAFENO CON IMPUREZAS

El ingrediente principal para los cálculos de transporte es el espectro energético. Inicialmente, en este capítulo se analiza la modificación de dicho espectro por una impureza; donde, si la impureza se encuentra fuera de la banda, aparecen estados resonantes cerca del punto de Dirac. Este problema se puede resolver de manera analítica. El siguiente paso es agregar una concentración de impurezas; en este caso, se muestra el análisis de escalamiento de los momentos de la función de onda. El comportamiento de dichas funciones de onda muestra que, a pesar de ser un sistema electrónico desordenado en dos dimensiones, los estados no necesariamente se localizan de manera exponencial; en contradicción con el artículo de G-IV [52]. El incremento de la localización de dichas funciones como función de la concentración de impurezas es gradual y se explica, en este capítulo, de forma elegante mediante una renormalización del Hamiltoniano. Se encuentra que los traslapes de la función de onda que disminuyen la energía (anti-enlaces, nombre tomado de una analogía con la interacción de espines) se ven frustrados por la simetría triangular subyacente de la red de panal.

4.1 DISPERSIÓN POR UNA IMPUREZA

Para modelar una impureza en una red cristalina, consideramos el Hamiltoniano de amarre fuerte con un rompimiento de periodicidad en un solo sitio (en el sitio de la impureza ℓ); donde, cambiamos el elemento diagonal del Hamiltoniano en el sitio por $\varepsilon_\ell = \varepsilon_0 + \varepsilon$ (ver Apéndice A para ver valores típicos). Lo cual representa la sustitución en el sitio ℓ por un



átomo diferente, con una diferencia de energía ε mayor/menor respecto a la energía ε_0 de los otros átomos. Entonces, nuestro Hamiltoniano se puede escribir como,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (4.1)$$

donde \mathcal{H}_0 se elige como en la ecuación (2.45),

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i |\mathbf{i}\rangle \varepsilon_0 \langle \mathbf{i}| + V \sum_{\langle \mathbf{i}, \mathbf{j} \rangle} |\mathbf{i}\rangle \langle \mathbf{j}|, \quad (4.2)$$

y \mathcal{H}_1 es la perturbación que surge de la impureza. Por simplicidad, suponemos que no afecta los elementos fuera de la diagonal

$$\mathcal{H}_1 = |\ell\rangle \varepsilon \langle \ell|. \quad (4.3)$$

Si conocemos la función de Green, G_0 , correspondiente a \mathcal{H}_0 , entonces podemos escribir la función de Green, G , correspondiente a $\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$; haciendo uso de una serie de Dyson [75], i.e.,

$$G = G_0 + G_0 \mathcal{H}_1 G_0 + G_0 \mathcal{H}_1 G_0 \mathcal{H}_1 G_0 + \dots, \quad (4.4)$$

equivalentemente la matriz-t de dispersión se escribe como,

$$\mathcal{T} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 G_0 \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 G_0 \mathcal{H}_1 G_0 \mathcal{H}_1 + \dots. \quad (4.5)$$

Sustituyendo (4.3) en (4.4) obtenemos una forma cerrada para G ,

$$G = G_0 + G_0 \mathcal{T} G_0 = G_0 + G_0 |\ell\rangle \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon G_0(\ell, \ell)} \langle \ell| G_0, \quad (4.6)$$

donde

$$\mathcal{T} = |\ell\rangle \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon G_0(\ell, \ell)} \langle \ell|. \quad (4.7)$$

Los polos de $G_0(E)$ corresponden a valores discretos de \mathcal{H} . En este caso los polos de están dados por

$$G_0(\ell, \ell; E_P) = \frac{1}{\varepsilon}, \quad (4.8)$$



esta ecuación se conoce como de Lifshitz [76].

Vemos que el polo E_P se mantiene fuera de la banda \mathcal{H}_0 , ya que dentro la parte imaginaria de $G_0(\ell, \ell; E_P)$ es distinta de cero, entonces (4.8) no se satisface.

Examinemos los efectos de la perturbación en el espectro continuo de \mathcal{H}_0 (i.e. E dentro de la banda). La densidad de estados local en el sitio i está dada por $\rho(i; E) = -\text{Im} \{ \langle i | G^+(E) | i \rangle \} / \pi$ la cual, usando (4.6), está dada por,

$$\rho(i; E) = \rho_0(i; E) - \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon \langle i | G_0^+(E) | \ell \rangle \langle \ell | G_0^+(E) | i \rangle}{1 - \varepsilon G_0^+(\ell, \ell; E)} \right\}. \quad (4.9)$$

En particular, la densidad de estados electrónicos local en el sitio ℓ de la impureza se puede escribir, después de una manipulación algebraica, como,

$$\text{LDOS} = \rho(\ell; E) = \frac{\rho_0(\ell; E)}{|1 - \varepsilon G_0^\pm(\ell, \ell; E)|^2}. \quad (4.10)$$

Notamos que $1 - \varepsilon G_0^\pm(\ell, \ell; E)$ no puede ser cero para E dentro de la banda dado que G contendría una parte imaginaria. Sin embargo, es posible, bajo ciertas condiciones que la magnitud $|1 - \varepsilon G_0^+(\ell, \ell; E)|^2$ sea pequeña para $E \approx E_r$. Entonces, en $E \approx E_r$ la amplitud del eigenestado en el sitio ℓ será grande, a este estado se le llama estado resonante con energía asociada E_r . Si $\text{Im} \{ G_0(\ell, \ell; E) \}$ varía poco como función de E (para E alrededor de E_r), entonces la energía de resonancia está dada por la condición,

$$1 - \varepsilon \text{Re} \{ G_0(\ell, \ell; E_r) \} \approx 0. \quad (4.11)$$

Además, si la derivada de $\text{Re} \{ G_0(\ell, \ell; E) \}$ no tiene una fuerte dependencia de E cerca de E_r , entonces,

$$\frac{1}{|1 - \varepsilon G_0^\pm(\ell, \ell; E)|^2} \sim \frac{\Gamma^2}{(E - E_r) + \Gamma^2}, \quad (4.12)$$



donde Γ corresponde al ancho de la resonancia dado por,

$$\Gamma = \frac{|\text{Im} \{G_0(\ell, \ell; E_r)\}|}{\text{Re} \{G'_0(\ell, \ell; E_r)\}}. \quad (4.13)$$

Por lo que el efecto del estado resonante está bosquejado por la localización, E_r , (4.8) y el ancho de la resonancia, Γ (4.13).

4.2 DISPERSIÓN POR UNA IMPUREZA EN GRAFENO

En la sección previa, se desarrolló la teoría general para estudiar los efectos de una impureza en el espectro. En la presente sección aplicaremos dicha teoría para el caso particular del grafeno, para ello se necesita calcular la función de Green a primeros y segundos vecinos en grafeno puro. Podemos evaluar numéricamente dicha función usando la relación de dispersión (3.72),

$$G_0(E) = \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in 1\text{BZ}} \frac{1}{E + is - E(\mathbf{k})} \right]. \quad (4.14)$$

Para evaluar la sumatoria sobre el espacio recíproco que aparece en la fórmula anterior, en esta tesis realizamos una malla cuadrada uniforme¹ de N puntos \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin, 1BZ, y evaluamos sin olvidar normalizar al final². En la Figura 4.1 se encuentra graficada la parte imaginaria de la función de Green, donde podemos notar que $\text{Im} \{G_0(E)\} \rightarrow 0$ al acercarse a la energía de Dirac, E_D , lo cual es una condición necesaria para la aparición de estados resonantes.

Una vez calculada G_0 se puede encontrar G para el grafeno con impurezas. En particular, sustituyendo G_0 y ρ_0 en (4.10) podemos ver los efectos de la impureza en la densidad de estados local en el sitio de la impureza. En la Figura 4.2 se ve la aparición de un pico cerca de la energía de Dirac $E_D = 3t'$, para impurezas fuera de la banda. En nuestro caso elegimos un caso simétrico en la energía de impureza, $\varepsilon = \pm 10t$. Vemos

¹ También, se calculó la función de Green utilizando una malla de puntos aleatorios en la 1BZ. El inconveniente con este método era que tomaba mayor tiempo de cómputo; además, la resolución en la curva no era tan suave con el mismo número de puntos.

² En todas la figuras de esta sección, 4.2, $N = 75,000,000$.



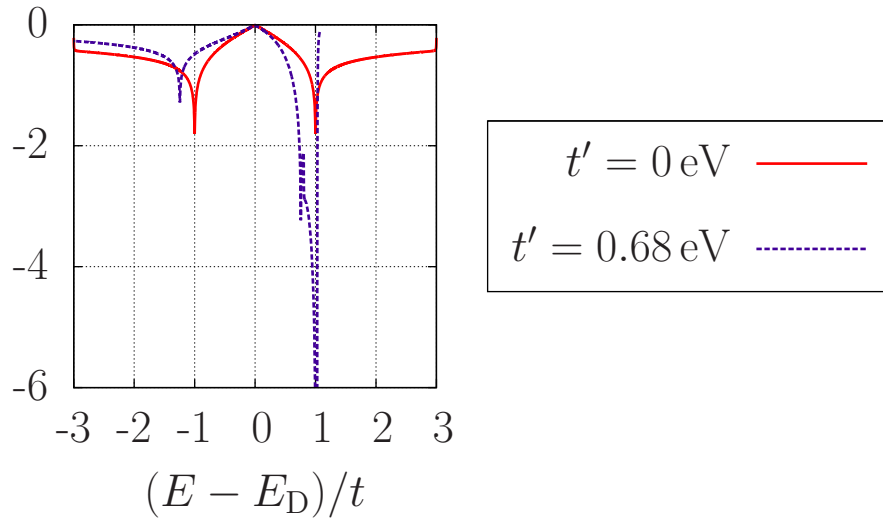


Figura 4.1: Parte imaginaria de la función de Green del grafeno sin ($t' = 0$ eV) y con ($t' = 0.68$ eV) interacción a segundos vecinos.

que cuando $t' = 0$ (i.e. no hay interacción a segundo vecinos), la LDOS es simétrica, donde el eje de simetría está en la energía de Dirac. Cuando la interacción a segundos vecinos está presente se rompe la simetría; más aún el “pico”³ queda del lado izquierdo de la E_D .

Físicamente, nuestro modelo de impureza corresponde a la inclusión de estados de hueco cuando $\varepsilon > 0$ y de estados electrónicos cuando $\varepsilon < 0$. Podemos reinterpretar los resultados anteriores como:

- cuando $t' = 0$, al incluir estados de hueco (electrón) se inducen estados resonantes de electrón (hueco),
- y cuando $t' \neq 0$, los efectos por impurezas que incluyen estados de hueco se ven disminuidos a comparación de los efectos por impurezas que agregan estados de electrón.

Para obtener E_r , se necesita resolver la condición que viene de la ecuación de Lifshitz (4.8),

$$1 - \varepsilon \text{Re} \{G_0(\ell, \ell; E_r)\} \approx 0, \quad (4.15)$$

³ En el caso de $\varepsilon = 10t$ el “pico” no es pronunciado.



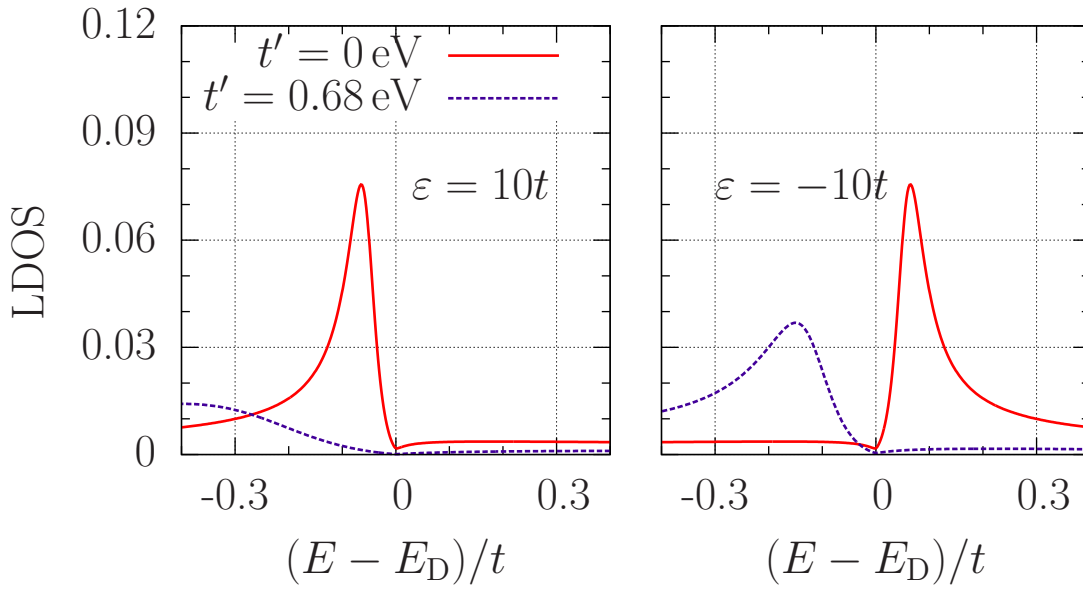


Figura 4.2: Cálculo de la densidad de estados local en el sitio de la impureza, LDOS, para dos tipos de impurezas: $\varepsilon = 10t$ y $\varepsilon = -10t$ con $t' = 0$ y $t' = 0.68 \text{ eV}$. Se observa el rompimiento de simetría por la inclusión de segundos vecinos.

Numéricamente es posible resolverla. La solución se muestra gráficamente en la Figura 4.3 como función de ε , sin y con interacción a segundos vecinos. Claramente notamos el rompimiento de simetría en el efecto de la impureza al incluir la interacción a segundos vecinos. Utilizando el comportamiento asintótico de la parte real de la función de Green, obtenemos la expresión asintótica de la condición de resonancia,

$$\frac{t}{\varepsilon} \propto \left(\frac{E_r - 3t'}{t} \right) \ln \left| \frac{E_r - 3t'}{t} \right|. \quad (4.16)$$

Esta resulta ser una versión mejorada, en el sentido de que contiene la interacción de segundos vecinos a diferencia de lo obtenido por otros grupos en las referencias [76, 77]. Debe decirse que la expresión (4.16) reproduce exactamente lo obtenido en las referencias anteriores si se considera solamente interacción a primeros vecinos, i.e., $t' \rightarrow 0$.

Otra cantidad que nos da información del efecto de la impureza es el ancho de la resonancia, Γ . En la Figura 4.4 se presenta la influencia de la interacción t' en el ancho de la resonancia Γ como función de t/ε . Al



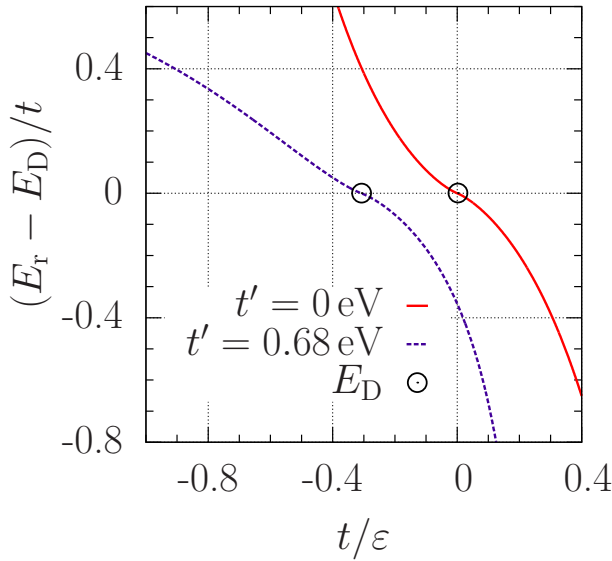


Figura 4.3: Energía de resonancia como función del tipo de impureza, ε . Observamos cómo al incluir interacción a segundo vecinos la simetría se rompe y las impurezas con $\varepsilon > 0$ pueden dejar de producir estados resonantes alrededor de la energía de Dirac.

considerar t' se rompe la simetría de las curvas. Así observamos que el ancho de la resonancia es menor para $\varepsilon < 0$ cuando $t' \neq 0$, esto significa que el pico es más pronunciado y por tanto el tiempo de vida de la resonancia se incrementa. El efecto contrario se observa cuando $\varepsilon > 0$; i.e., el tiempo de vida del electrón cerca de la impureza decrece por la interacción a segundos vecinos. Finalmente, observamos que el tipo de impureza con mayor efecto se da cuando $\Gamma \rightarrow 0$, por lo tanto:

- para $t' = 0$, las impurezas que mayor efecto en la LDOS tienen son para $t/\varepsilon \rightarrow 0$, i.e., $\varepsilon \rightarrow \pm\infty$ ⁴;
- y para $t' = 0.68 \text{ eV}$ las impurezas que mayor efecto tienen son cuando $t/\varepsilon \sim -0.3$, i.e., $\varepsilon \sim -3.3t$. Dicha impureza equivale a dopar con estados de electrón (un dopaje tipo n), como el que haría el nitrógeno en el grafeno.

4.3 DISPERSIÓN POR VARIAS IMPUREZAS EN GRAFENO

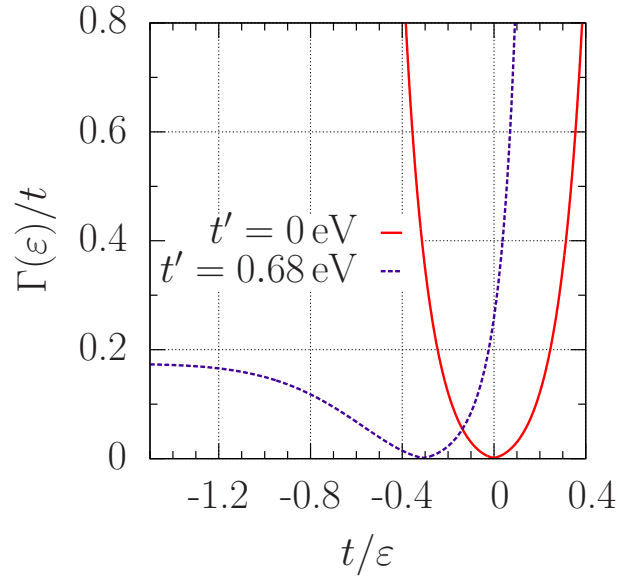
En la sección anterior caracterizamos el efecto de una impureza en grafeno; desde luego es un caso útil ya que encontramos:

- al introducir estados fuera de la banda por impurezas se observan estados resonantes cerca de la energía de Dirac,

⁴ El caso $\varepsilon \rightarrow -\infty$ se puede interpretar como un sitio vacante, mientras $\varepsilon \rightarrow \infty$ como una barrera.



Figura 4.4: Ancho de la resonancia como función de t/ε sin y con interacción a segundos vecinos.



- al incluir la interacción de segundos vecinos las impurezas con mayor efecto son las que agregan estados electrónicos fuera de la banda,
- y encontramos una expresión asintótica entre la energía de resonancia, E_r , y el tipo de impureza, ε , ver (4.16).

En la práctica es claro que siempre hay más de una impureza. Así que debemos introducir en nuestro modelo una concentración de impurezas, C , definida como el cociente del número de impurezas por el número total de sitios de la red. Si la concentración de impurezas es baja y están distribuidas aleatoriamente en la red con una distribución uniforme, entonces la probabilidad de que se encuentren cerca es muy baja (esta decrece como $e^{(-L \ln C)}$ donde L es la distancia entre dos impurezas), y por tanto podemos considerar que no interactúan mucho entre ellas. Esperamos de este modo que el único efecto de incluir varias impurezas respecto al caso estudiado en la sección anterior, sea cambiar el número de estados en el pico de resonancia, de modo que ahora éste tenga un peso proporcional a C . Esto puede confirmarse del siguiente modo. A nuestro Hamiltoniano de amarre fuerte (3.71) de grafeno puro le agregamos el Hamiltoniano de impurezas,

$$\mathcal{H}_1 = \varepsilon \sum_{i=1}^{N_{\text{imp}}} |\ell_i\rangle \langle \ell_i|, \quad (4.17)$$



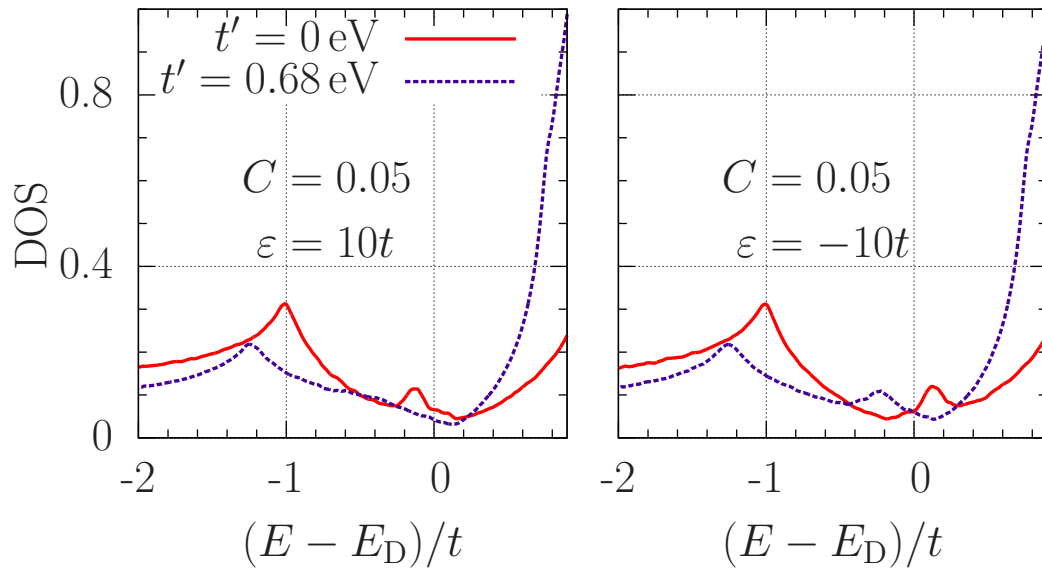


Figura 4.5: Cálculo de la DOS para una concentración $C = 0.05$, en una red de $N = 20,000$ sitios, para $t' = 0$ y $t' = 0.68$ eV. A la izquierda, $\varepsilon = 10t$ vemos que para $t' = 0$ se observan los estados resonantes, mientras para $t' \neq 0$ el efecto es casi nulo. A la derecha, $\varepsilon = -10t$; en ambos casos se observan estados resonantes, la diferencia es que para $t' = 0$ los estados son de hueco y para $t' \neq 0$ los estados son de electrón.

donde $C = N_{\text{imp}}/N$. Por tanto, el Hamiltoniano a resolver es,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1. \quad (4.18)$$

En este punto, para describir el espectro energético nos interesa encontrar los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger estacionaria,

$$\mathcal{H}|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}}|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (4.19)$$

Conociendo los $E_{\mathbf{k}}$ de una diagonalización numérica directa de Hamiltoniano, podemos evaluar la función de Green y determinar la densidad de estados, DOS, mostrada gráficamente en la Figura 4.5. En dicha figura, se observan los picos cercanos a la energía de Dirac para primeros vecinos; mientras, para segundos vecinos el efecto se ve disminuido para $\varepsilon = 10t$, en concordancia con los picos observados en la sección anterior para una sola impureza.



4.4 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOCALIZACIÓN

Nos interesa aquí dilucidar la cuestión de las propiedades de localización de las funciones de onda, dado que este estudio es la base para entender la naturaleza metálica o aislante de los estados electrónicos. La forma usual de determinar si un estado electrónico es localizado o extendido es mediante un análisis de escalamiento, para lo cual se introduce una cantidad conocida como ${}_p\text{PR}$ por sus siglas en inglés (*Participation Ratio*):

$$\|\Psi\|_{2p}(E) = \sum_i \left(\sum_g \frac{|\Psi_{\mathbf{k}_g}(\mathbf{r}_i)|^2}{N_g} \right)^p, \quad (4.20)$$

donde la suma se realiza sobre todos los sitios (i) de la red, y sobre la degeneración (g). N_g es la degeneración del estado $E_{\mathbf{k}}$ en cuestión (ver Apéndice B para más detalles de la fórmula). Esta cantidad, PR, estima el “volumen” que ocupa el estado electrónico [78, 79]. Cuando $p = 1$, $\|\Psi\|^2(E) = 1$ como resultado de la condición de normalización. Si la función de un eigenestado sigue una ley de potencias, $\Psi(\mathbf{r}) \sim |\mathbf{r}|^{-\alpha}$, los ${}_p\text{PRs}$ se escalan como [80],

$$\|\Psi\|_{2p}(E) = \begin{cases} N^{-(p-1)} & (0 \leq \alpha < \frac{1}{p}) \\ N^{-p(1-\alpha)} & (\frac{1}{p} \leq \alpha < 1) \\ N^0 & (1 \leq \alpha) \end{cases}, \quad (4.21)$$

cuando $p > 1$. El escalamiento que va como N^{-1} corresponde a un comportamiento metálico, mientras N^0 corresponde a un comportamiento de aislante. En nuestro caso bidimensional, $N \propto L^2$ donde L es la escala de longitud de la muestra.

En la Figura 4.6 se muestran ejemplos del ${}_2\text{PR}$ para una concentración de impurezas de $C = 0.05$ como función de las eigenenergías para diferentes tamaños de las muestras.

Para realizar un análisis correcto de escalamiento es necesario promediar sobre varias configuraciones de impurezas. El procedimiento utilizado es el siguiente:



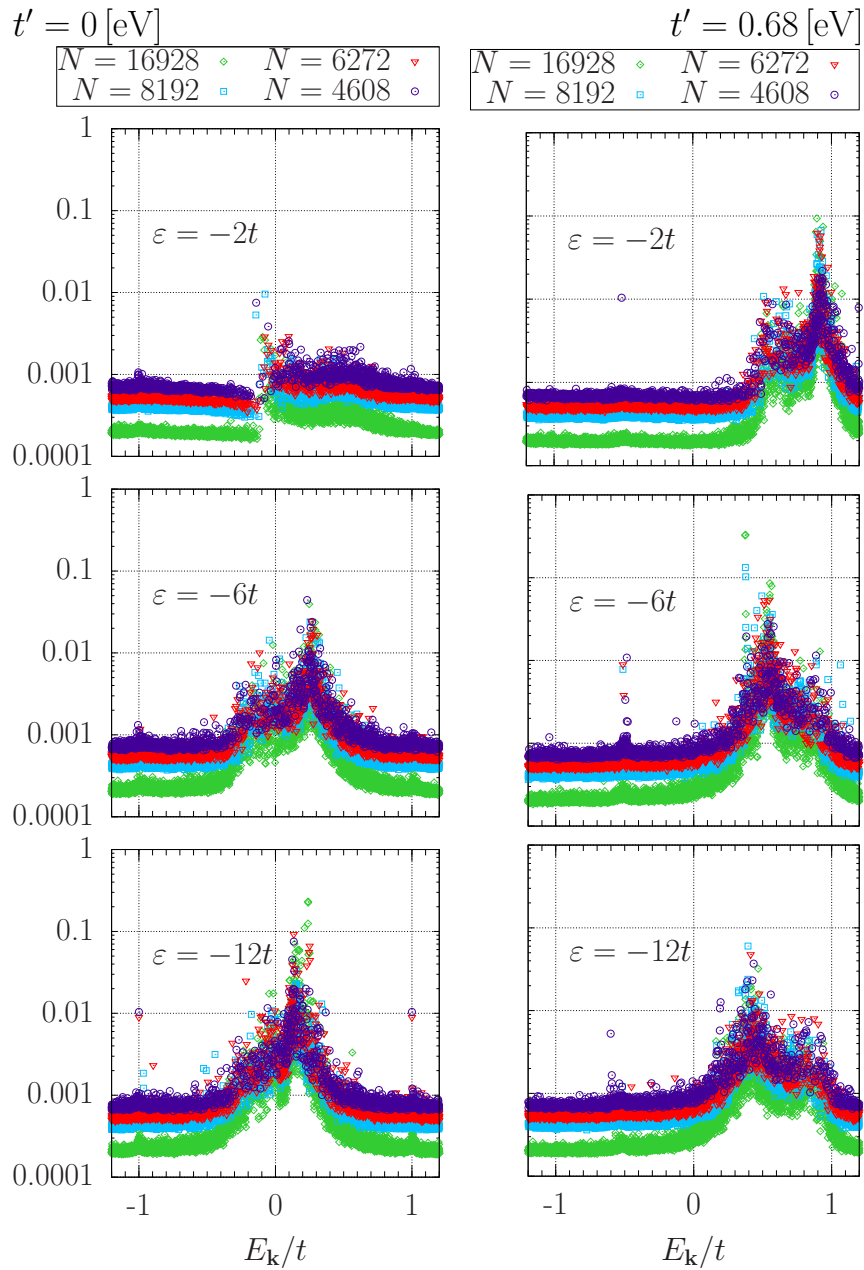


Figura 4.6: Gráficas de ${}_2\text{PR}$ para distintos tamaños de la red, con $C = 0.05$ para una muestra; i.e., sin promediar. Notamos las grandes fluctuaciones que hicieron necesario realizar varias muestras con los mismos parámetros para promediar.



- Para una combinación fija de parámetros, N , ε , C , se encuentran los eigenvalores, E_k , y eigenvectores, $\Psi_k(\mathbf{r})$, y se calculan los p PR; usaremos $p = 2$ y $p = 4$. Este procedimiento se realiza varias veces, en nuestro caso, con 95 configuraciones.
- Se seleccionan energías características. La energía de Dirac $E_D = 3t'$, $E_e = E_D - 0.4t$ y $E_{IM} \sim E_r$, ver Figura 4.6.
- Alrededor de las energías E_D y E_e se define una ventana de energía de $0.02t$, y todos los p PR dentro de la ventana se promedian⁵.
- Alrededor de la energía E_{IM} también se define una ventana de energía de $0.02t$, y dentro de esa ventana se obtiene el valor máximo del p PR.
- Al final, los p PRs para las diferentes energías se promedian sobre las 95 configuraciones para un tamaño fijo⁶.

En la Figura 4.7, utilizando el procedimiento anterior, se muestra el comportamiento del escalamiento del ${}_2$ PR. Notamos que para el grafeno puro, $E_e^{(p)}$, $\|\Psi\|_4(E) \propto N^{-1}$ como es de esperarse para un sistema cristalino descrito por ondas de Bloch. Para la energía $E_e^{(d)}$ del grafeno con impurezas, el ${}_2$ PR puede ser ajustado linealmente, lo cual sugiere un comportamiento de ley de potencias no localizado; los estados con funciones de onda que siguen este escalamiento se llaman críticos. Este hecho encontrado durante el desarrollo de esta tesis doctoral por primera vez, es de suma importancia debido a que comunmente se cree que todos los estados en 2D deben ser localizados [52]. En cambio, a la energía E_{IM} tenemos que $\|\Psi\|_4(E) \propto N^0$ sugiriendo esto un estado localizado⁷.

Una vez elucidados los estados críticos, es necesario pasar a caracterizarlos de manera más detallada. En particular, es de gran interés estudiar

5 Observamos que para el número de configuraciones, 95, no había distinción entre un promedio aritmético y uno geométrico.

6 Una vez mas observamos que no había diferencia entre el promedio aritmético y geométrico.

7 Notemos que para $\varepsilon = -2t$, la solución de la ecuación de Lifshitz no necesariamente es un estado resonante



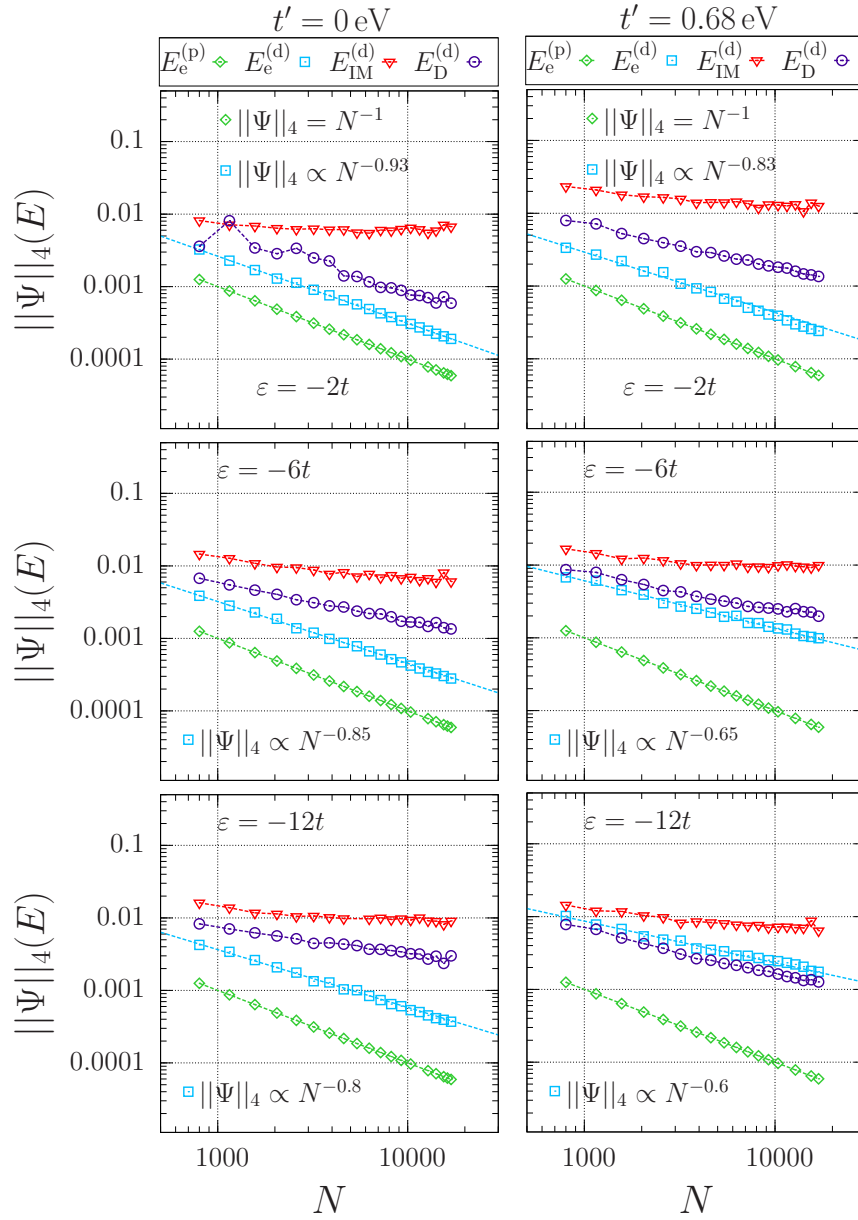


Figura 4.7: El ${}_2\text{PR}$ como función de N para distintas energías seleccionadas, usando diferentes tipos de impurezas (de arriba hacia abajo) y sin y con interacción a segundos vecinos (columna izquierda y derecha, respectivamente). Las energías seleccionadas son energía de Dirac (E_D , círculos azul oscuro), el estado de máxima localización (E_{IM} , triángulos rojos) y $E_e^{(d)} = E_D - 0.4t$ (cuadrados azules) para grafeno con impurezas. La concentración de impurezas es fija, $C = 5\%$. Para fines de comparación, se presenta $E_e^{(p)}$ para grafeno puro.



la población de exponentes de la ley de potencias. Introduciremos para ello la integral de la distribución de exponentes [80],

$$I(\gamma) \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \Theta\left(\gamma - \log_N \|\Psi\|_8(E_k)\right), \quad (4.22)$$

donde Θ es la función escalón y N es el número de eigenvalores E_k diferentes. Es adecuado mencionar que $I(\gamma)$ puede definirse para cualquier valor de p . Sin embargo, entre más grande sea p se obtiene una mejor aproximación de α (4.21). Por razones de estabilidad numérica usamos $p = 4$. Es importante tener en mente que el valor $\gamma = 3$ corresponde a un estado extendido, mientras el valor $\gamma = 0$ corresponde a un estado localizado.

Para las redes más grandes, con $N = 16,928$, realizamos promedios sobre 35 configuraciones desordenadas. La distribución de exponentes correspondiente se ilustra en la Figura 4.8. Notamos que para grafeno puro, $I(\gamma)$ es una función escalón en $\gamma = 3$, lo cual es de esperarse para funciones extendidas por el Teorema de Bloch. Al introducir desorden, $I(\gamma)$ deja de ser un escalón y aumenta el mínimo valor de γ respecto al grafeno puro. La mayor población se encuentra alrededor de $\gamma \approx 5/2$, lo cual corresponde a un ley de potencia $r^{3/8}$. Al incluir la interacción a segundos vecinos, el comportamiento se mantiene lo cual es muy relevante si se pretende que este efecto pueda ser observado experimentalmente.

Para verificar que el comportamiento se mantiene mientras el sistema crece, en la Figura 4.9 se presenta $I(\gamma)$ a diferentes tamaños de redes. Observamos, que el comportamiento es similar para todos los tamaños; y que existe un corrimiento hacia la izquierda, correspondiente a un alejamiento de los estados localizados conforme el tamaño de la muestra crece. De este análisis podemos concluir que hay muchos estados no localizados, y el comportamiento de ley de potencias no es un efecto de una red de tamaño finito.

En conclusión, nuestro análisis de escalamiento del PR muestra que la presencia de desorden en grafeno no localiza exponencialmente todos los estados; en vez de eso los estados tienen una distribución de exponentes. Creemos que esto se debe a que la red de panal tiene simetrías



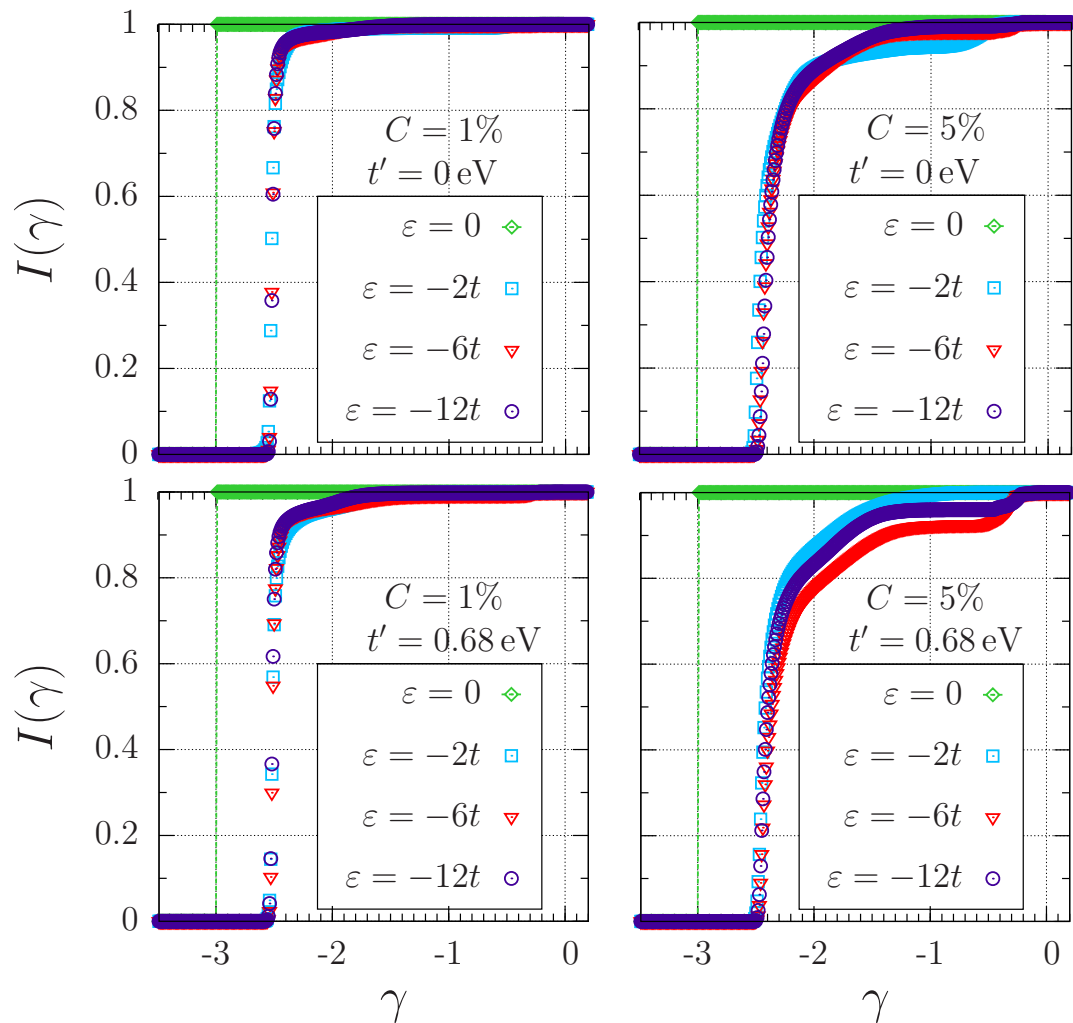


Figura 4.8: Gráfica de la integral de la distribución de exponentes para diferentes configuraciones de impurezas usando redes de $N = 16928$ sitios. Los estados extendidos están en $\gamma = -3$ y los localizados en $\gamma = 0$. Vemos que para el grafeno puro (diamantes verdes) la distribución es una función escalón en $\gamma = -3$, para el grafeno con impurezas la distribución está recorrida y deja de ser una función escalón. Cada punto se obtiene de un promedio de 35 muestras desordenadas.



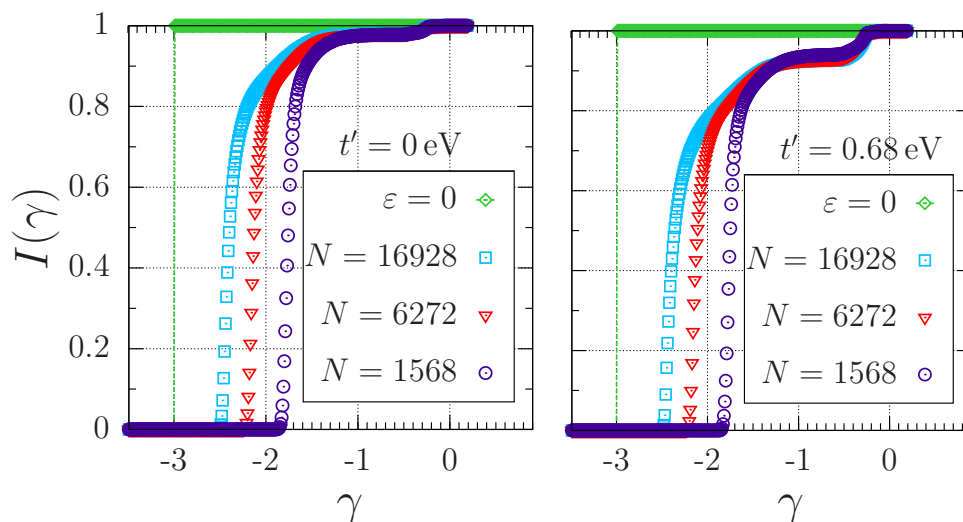


Figura 4.9: Gráficas de la integral de la distribución de exponentes para diferentes tamaños de muestras a una concentración fija de impurezas, $C = 5\%$, con $\varepsilon = -6t$. El panel izquierdo corresponde a un modelo sin interacción a segundos vecinos y el panel derecho incluye esta interacción. Para fines de comparación, se presenta $I(\gamma)$ para grafeno puro ($\varepsilon = 0$).

específicas las cuales hacen el problema esencialmente diferente con respecto a un gas de electrones bidimensional, aunque esta cuestión deberá dilucidarse en trabajos futuros.

4.5 RENORMALIZACIÓN

En la sección anterior observamos que al dopar el grafeno, las funciones de onda correspondientes a los estados cercanos a la energía de Dirac presentan localización mientras que los estados lejanos a ellos son críticos. Aquí, presentamos una explicación de este fenómeno haciendo uso de la simetría subyacente de la red de panal, la cual resulta ser de naturaleza triangular. Esto se pone de relieve mediante una renormalización de una de las subredes, tal y como se verá a continuación. Dividiremos este análisis en dos subsecciones, una para el grafeno sin impurezas y otra con impurezas.



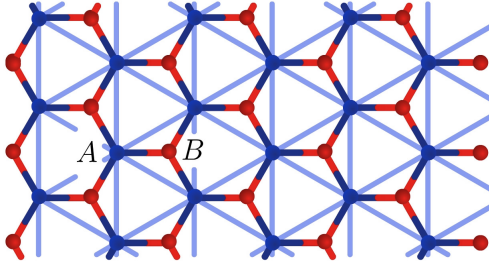


Figura 4.10: Bosquejo de la red de panal donde se muestra una de las subredes triangulares.

4.5.1 Mapeo a una red triangular para grafeno sin impurezas

Empezamos por notar que la red de panal de abeja es bipartita; es decir, la podemos ver como dos redes triangulares entrelazadas, donde los primeros vecinos de una red triangular pertenecen a la otra red triangular (ver Figura 4.10). Podemos mapear la red de panal en estas dos redes cuyo Hamiltoniano asociado es el cuadrado del Hamiltoniano de la red original, tal y como se demostró en la referencia [81] usando operadores de proyección. Estos operadores,

$$P_A = \sum_{i \in A} |i\rangle\langle i|, \quad (4.23)$$

$$P_B = \sum_{j \in B} |j\rangle\langle j|, \quad (4.24)$$

son ortogonales y proyectan cada estado en alguna subred A o B . Cualquier eigenestado $|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle$ de

$$\mathcal{H}_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle} |i\rangle\langle j|, \quad (4.25)$$

puede escribirse en términos de los operadores de proyección⁸. Dado que \mathcal{H}_0 produce un salto de la función de onda entre las subredes A y B , es claro que

$$\mathcal{H}_0 P_A |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} P_B |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (4.26)$$

$$\mathcal{H}_0 P_B |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} P_A |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (4.27)$$

⁸ Los argumentos siguientes son solo para el Hamiltoniano a primeros vecinos, ya que es necesaria la simetría en el espectro energético.



Combinando obtenemos,

$$\mathcal{H}_0(P_A + P_B)|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}}(P_A + P_B)|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (4.28)$$

$$\mathcal{H}_0(P_A - P_B)|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = -E_{\mathbf{k}}(P_A - P_B)|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (4.29)$$

es decir, el espectro es simétrico ya que si existe el estado con energía $E_{\mathbf{k}}$, entonces también el espectro contiene $-E_{\mathbf{k}}$. Ahora, se pueden desacoplar las subredes al aplicar \mathcal{H}_0 ,

$$\mathcal{H}_0 \left[\mathcal{H}_0 \left(P_A |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \right) \right] = \mathcal{H}_0^2 \left(P_A |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \right) = E_{\mathbf{k}}^2 \left(P_A |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \right), \quad (4.30)$$

$$\mathcal{H}_0 \left[\mathcal{H}_0 \left(P_B |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \right) \right] = \mathcal{H}_0^2 \left(P_B |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \right) = E_{\mathbf{k}}^2 \left(P_B |\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \right). \quad (4.31)$$

Por tanto, la proyección de un eigenestado en cada subred es una solución del Hamiltoniano cuadrado. Los eigenvalores de \mathcal{H}_0^2 son positivos definidos y los eigenestados son doblemente degenerados. Notamos que ambos Hamiltonianos, \mathcal{H}_0 y \mathcal{H}_0^2 , comparten los eigenestados, sin embargo, el espectro contiene los elementos del espectro original pero al cuadrado. Gráficamente, el efecto se puede visualizar como un doblamiento del espectro (ver Figura 4.11), donde,

- los estados de mínima y máxima energía de la red de panal pasan a los estados de máxima energía en la red triangular,
- los estados cercanos a la energía de Dirac en la red de panal pasan a los estados de mínima energía de la red triangular.
- del punto anterior, se deduce que los estados cercanos al punto de Dirac en grafeno corresponden en realidad a estados de máxima diferencia de fase en una red triangular. Sin embargo, es bien sabido que estos estados pueden presentar frustración, en el sentido de que la geometría no permite la máxima diferencia de fase posible, a saber $\delta\phi = \pi$. En el caso de grafeno puro, veremos a continuación que la simetría solo permite un cambio máximo de fase dado por $\delta\phi = 2\pi/3$. Posteriormente, en la siguiente subsección mostraremos que las impurezas rompen esa simetría induciendo regiones de baja y alta frustración, que localizan la función de onda.



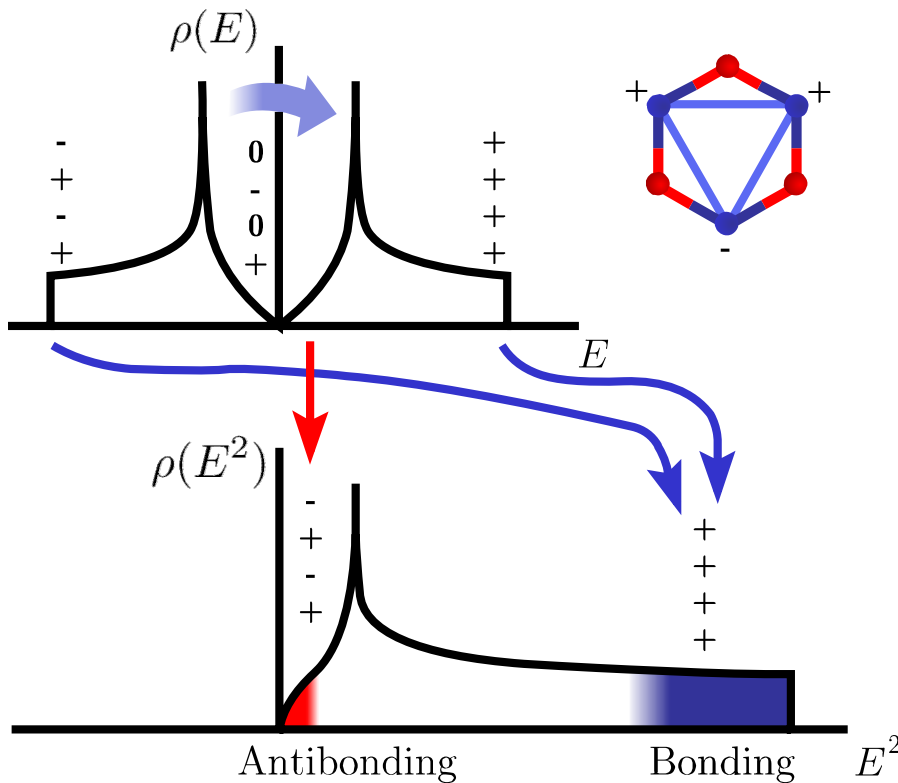


Figura 4.11: Esquema del doblamiento del espectro correspondiente a la red de panal al espectro de la red triangular como consecuencia de la renormalización con el Hamiltoniano cuadrado. Vemos que los estados en los bordes de la banda se mapean a los niveles de máxima energía de la red triangular y los estados en E_D se mapean a los estados de mínima energía. Los símbolos $+$, $-$, 0 indican el signo de la diferencia de fase de la función de onda entre vecinos.

- de hecho, el punto anterior es fundamental para entender en retrospectiva la estructura del DOS de la red de grafeno. En general, la frustración tiende a producir una DOS que tiende a cero hacia la región de frustración mientras que los estados tienden a agruparse en un pico, ya que la frustración generalmente implica degeneración. Así, el pico de Van Hove y la reducción de la DOS cerca de E_D en grafeno puro puede entenderse como resultado de esa simetría subyacente. Creemos que este punto no ha sido suficientemente discutido por la comunidad dedicada al estudio del grafeno.



Para poner de manifiesto la existencia de estados frustrados, haremos un análisis en \mathcal{H}_0^2 de las contribuciones de cada tipo de enlace. Empezaremos observando que el Hamiltoniano cuadrado toma la forma,

$$\mathcal{H}_0^2 = 3t^2 \left(\sum_{i \in A} |i\rangle\langle i| + \sum_{j \in B} |j\rangle\langle j| \right) + t^2 \left(\sum_{\langle i,j \rangle \in A} |i\rangle\langle j| + \sum_{\langle i,j \rangle \in B} |i\rangle\langle j| \right). \quad (4.32)$$

donde $\langle i,j \rangle \in A$ indica los primeros vecinos en la misma subred A , y equivalentemente $\langle i,j \rangle \in B$ en la subred B . Ahora, podemos calcular el valor esperado de la energía $E_{\mathbf{k}}^2$ usando la ecuación de Schrödinger estacionaria y la condición de normalización de la función de onda,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathcal{H}_0^2 | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle &= 3t^2 \sum_{i \in A} \langle \Psi_{\mathbf{k}} | i \rangle \langle i | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle + t^2 \sum_{\langle i,j \rangle \in A} \langle \Psi_{\mathbf{k}} | i \rangle \langle j | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle \\ &+ 3t^2 \sum_{i \in B} \langle \Psi_{\mathbf{k}} | i \rangle \langle i | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle + t^2 \sum_{\langle i,j \rangle \in B} \langle \Psi_{\mathbf{k}} | i \rangle \langle j | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = E_{\mathbf{k}}^2. \end{aligned} \quad (4.33)$$

De esta manera la eigenenergía $E_{\mathbf{k}}^2$ en términos de la amplitud de la función, es decir, $c_i(E_{\mathbf{k}}) \equiv \langle i | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle$ es la amplitud de la función de onda en el sitio i para la eigenenergía $E_{\mathbf{k}}$. Por tanto, las contribuciones a la energía las podemos dividir en,

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}}^2 &= 3t^2 \sum_i |c_i(E_{\mathbf{k}})|^2 + t^2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^*(E_{\mathbf{k}}) c_j(E_{\mathbf{k}}), \\ &= C_1(E_{\mathbf{k}}^2) - C_2(E_{\mathbf{k}}^2) + C_3(E_{\mathbf{k}}^2), \end{aligned} \quad (4.34)$$

donde $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ indica la suma sobre segundos vecinos de la red de panel o equivalentemente suma sobre primeros vecinos en la subred A o B ,

$$C_1(E_{\mathbf{k}}^2) = 3t^2 \sum_i |c_i(E_{\mathbf{k}})|^2, \quad (4.35)$$

es la contribución a la auto-energía de los sitios. Notamos que $\sum_i |c_i(E_{\mathbf{k}})|^2 = 1$ dada la condición de normalización de la función de onda. La contribución anterior es simplemente una autoenergía que aparece en H_0^2 y cuyo



valor es exactamente la coordinación de la red multiplicada por t^2 . Las otras dos contribuciones dependen de dos sitios. Así,

$$C_2(E_{\mathbf{k}}^2) = t^2 \sum'_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} |c_i^*(E_{\mathbf{k}})c_j(E_{\mathbf{k}})|, \quad (4.36)$$

donde la prima significa que solo se consideran las contribuciones por enlaces cuyo producto $c_i^*(E_{\mathbf{k}})c_j(E_{\mathbf{k}})$ es negativo (contribuciones de anti-enlaces⁹), y

$$C_3(E_{\mathbf{k}}^2) = t^2 \sum''_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^*(E_{\mathbf{k}})c_j(E_{\mathbf{k}}), \quad (4.37)$$

donde la doble prima significa que solo se consideran las contribuciones por enlaces cuyo producto $c_i^*(E_{\mathbf{k}})c_j(E_{\mathbf{k}}) > 0$ (contribuciones de enlaces¹⁰).

Un punto muy importante es que para estados cerca de $E = 0$ se requiere que $C_3(E_{\mathbf{k}}^2) - C_2(E_{\mathbf{k}}^2)$ sea mínima, ya que la contribución $C_1(E_{\mathbf{k}})$ es siempre positiva. Por tanto, podemos considerar que el estado de mínima energía de H_0^2 será el que minimize la frustración. En este punto es importante notar que la renormalización no es válida en $E = 0$ ya que ocurre hay una ambigüedad en las ecuaciones (4.28) y (4.29).

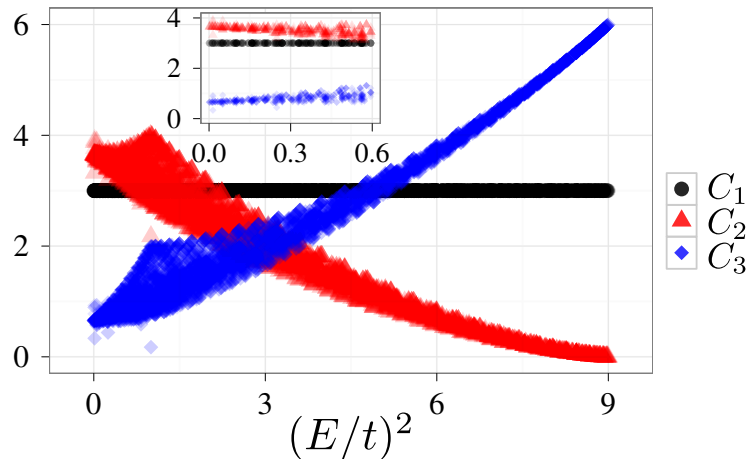
Numéricamente se pueden calcular las contribuciones a la eigenenergía C_1 , C_2 y C_3 , mediante una diagonalización directa del Hamiltoniano \mathcal{H}_0 ; estas se muestran en la Figura 4.12. Notamos que $C_1(E_{\mathbf{k}}) = 3t^2$ para todo el espectro como consecuencia de la condición de normalización de la función de onda. Vemos que hay grandes variaciones en C_2 y C_3 como función de la energía, estas se deben a la degeneración del espectro. Especialmente, en la Figura 4.12, se presenta la mayor variación en la singularidad de Van Hove de la red de panal, $E_{\mathbf{k}}^2 = t^2$. También, se observa que para la mayor eigenenergía, $E_{\mathbf{k}}^2 = 9t^2$, todas las contribuciones a la energía son debidas por los enlaces.

⁹ La inspiración del nombre anti-enlace es en la razón de la analogía con espines, ya que los enlaces entre espines antiparalelos disminuyen la energía.

¹⁰ Ver nota al pie ⁹.



Figura 4.12: Contribuciones a la energía para el grafeno puro de C_1 la auto-energía del sitio, C_2 amarres de tipo anti-enlace y C_3 amarres de tipo enlace. Notamos que la degeneración hace que las curvas graficadas tengan un ancho.



La región de interés para el transporte eléctrico es cerca de la energía de Dirac, $E_{\mathbf{k}}/t \sim 0$, en dicha región podemos visualizar el comportamiento de la función de onda como un trenzado en la red (ver Figura 4.13). Para demostrar que la diferencia de fase en la función de onda es de $2\pi/3$ correspondiente a la mínima posible en la red triangular, analizaremos la función de onda en el estado base, i.e. $E \approx 0$. En la Figura 4.13(a) se muestran tres caminos (azul, verde y rojo) que recorren todos los sitios de la subred triangular por columnas y dada los ejes de simetría por columna marcados en la misma por líneas punteadas recorren toda la subred. Al ir recorriendo los caminos y al mismo tiempo graficar los traslapes de la función de onda entre los sitios vecinos se obtiene la gráfica mostrada en la Figura 4.13(b). Específicamente, tomemos el sitio marcado con 0; en nuestro ejemplo los amarres 0-3 y 0-5 son simétricos, al igual que 0-2 y 0-6. Siguiendo el camino 0-1 es mayor que 0-5 y ambos son positivos; y el amarre 0-6 es menor que 0-4 y ambos negativos. Haciendo la correspondencia, la diferencia entre 0-1 (camino azul) y 0-6 (camino verde) es de $2\pi/3$ como se ve en Figura 4.13(b).

Haciendo la integral del trenzado, i.e, la integral bajo la curva negativa se suma a la contribución de anti-enlace C_2 y la integral bajo la curva



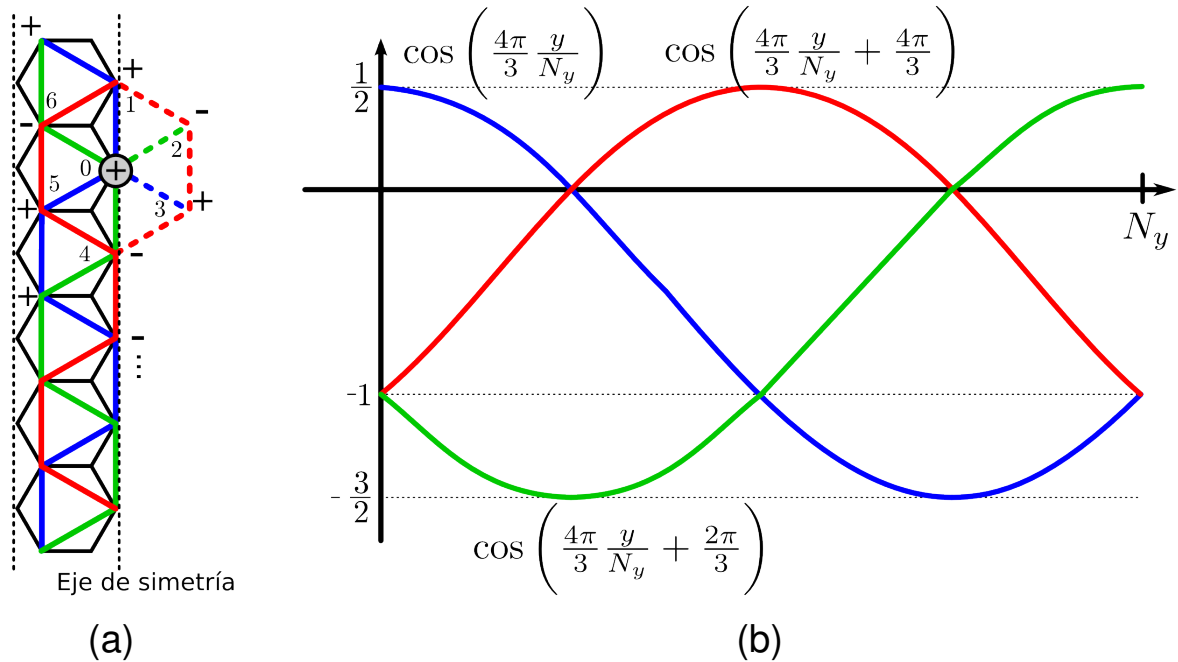


Figura 4.13: Bosquejo del trenzado de la función de onda en una de las subredes triangulares para el estado de mínima energía. En el panel izquierdo se muestran tres caminos (azul, rojo y verde) los cuales recorren toda la subred por columnas. En el panel derecho se muestra la gráfica de la diferencia de fase entre sitios de la subred vecinos recorriendo los caminos bosquejados en la izquierda.

positiva se suma a C_3 ; se obtienen los valores exactos de la contribución de enlace y anti-enlace a la energía en $E = 0$,

$$C_2 = \left(\frac{3}{2\pi}\right) \left(2\sqrt{3} + \frac{4\pi}{3}\right) \approx 3.65, \quad (4.38)$$

$$C_3 = \left(\frac{3}{2\pi}\right) \left(2\sqrt{3} - \frac{4\pi}{3}\right) \approx 0.65. \quad (4.39)$$

Estos valores concuerdan con los resultados numéricos mostrados en la Figura 4.12. El hecho de que C_3 no es cero en $E/t = 0$ se debe a la frustración de la red triangular.



4.5.2 Mapeo a una red triangular para grafeno con impurezas

Hasta ahora hemos visto que la frustración de los enlaces debido a la red triangular subyacente no permite que la función de onda se acomode de tal forma que todos sus enlaces sea del tipo anti-enlace (C_2), i.e., hay una “conspiración” entre C_3 y C_2 para disminuir la energía y así la función de onda se mantenga extendida. En esta subsección mostraremos como la inclusión de impurezas incrementa la frustración, y por tanto, al tratar de evitar las regiones de mayor frustración, la función de onda se localizará en las regiones de menor frustración.

Consideramos el Hamiltoniano de amarre fuerte (4.18) a primeros vecinos con una concentración de impurezas C del tipo $\epsilon/t \gg 1$. En el límite de $\epsilon/t \gg 1$ podemos suponer que la banda de carbono e impurezas están suficientemente separadas de tal forma que la amplitud de la función de onda de una eigenenergía en la banda de impureza en los sitios de carbono es cero, y recíprocamente la amplitud función de onda de una eigenenergía en la banda de carbono es cero en los sitios de impureza. Es decir, las impurezas son consideradas huecos que rompen los enlaces que preservan la red como bipartita. Esto nos permite renormalizar el Hamiltoniano con su cuadrado como en la subsección anterior. Este toma la forma para los eigenestados dentro de la banda de carbono,

$$\mathcal{H}^2 \approx t^2 \left(\sum_{i \in C} Z_i |i\rangle \langle i| \right) + t^2 \left(\sum_{\langle i,j \rangle \in C} |i\rangle \langle j| \right), \quad (4.40)$$

donde C representa los sitios de carbonos, i.e., las sumas y por tanto las contribuciones a la energía serán únicamente por sitios con átomos de carbono. Z_i es la coordinación del sitio, es decir, cuantos vecinos de no-impurezas tiene el sitio i . Ahora, las contribuciones a la energía son

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}}^2 &= t^2 \sum_i Z_i |c_i(E_{\mathbf{k}})|^2 + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \in C} c_i^*(E_{\mathbf{k}}) c_j(E_{\mathbf{k}}) \\ &= C_1(E_{\mathbf{k}}^2) - C_2(E_{\mathbf{k}}^2) + C_3(E_{\mathbf{k}}^2), \end{aligned} \quad (4.41)$$

donde,

$$C_1(E_{\mathbf{k}}^2) = t^2 \sum_i Z_i |c_i(E_{\mathbf{k}})|^2, \quad (4.42)$$



es la contribución a la auto-energía de los sitios,

$$C_2(E_k^2) = t^2 \sum'_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \in C} |c_i^*(E_k)c_j(E_k)|, \quad (4.43)$$

es la contribución por los anti-enlaces, y

$$C_3(E_k^2) = t^2 \sum''_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \in C} c_i^*(E_k)c_j(E_k), \quad (4.44)$$

es la contribución por los enlaces; tal y como se hizo en la subsección anterior. Es importante recalcar que la etiqueta k no corresponde a un vector de onda cuando hay impurezas, solo se está utilizando como etiqueta del nivel de energía.

Ahora, calculamos numéricamente las contribuciones a la eigenenergía C_1 , C_2 y C_3 , mediante una diagonalización directa del Hamiltoniano \mathcal{H} (4.18); estas se muestran en la Figura 4.14. Notamos como la degeneración de los sitios desaparece, esto por la presencia de las impurezas. En la Figura 4.14(b), se muestra como las contribuciones tanto de anti-enlace, C_2 , y enlace, C_3 , disminuyen, ya que los enlaces se van rompiendo para evitar regiones de alta frustración. También, hay puntos que caen a cero, los cuales corresponden a estados resonantes.

El comportamiento de $C_1(E^2)$ cerca de E_D sugiere una reducción de la amplitud de la función de onda en los sitios, para estimar dicho efecto escribimos la coordinación y la amplitud de la función de onda en el sitio i como una parte promedio mas una fluctuación, $Z_i \equiv \langle Z \rangle + \delta Z_i$ y $|c_i(E)|^2 \equiv \langle |c(E)|^2 \rangle + \delta |c_i(E)|^2$. Cada configuración de impurezas y carbonos tiene un número de coordinación, Z , asociado. Dicha configuración tiene una probabilidad dada por una distribución binomial $P(Z) = \binom{3}{Z} C^Z (1-C)^{3-Z}$, donde $\binom{3}{Z}$ son las combinaciones de 3 en Z y C es la concentración de impurezas. Entonces podemos calcular $\langle Z \rangle$ como,

$$\langle Z \rangle = \sum_{Z=0}^{Z=3} Z P(Z) = 3(1-C). \quad (4.45)$$



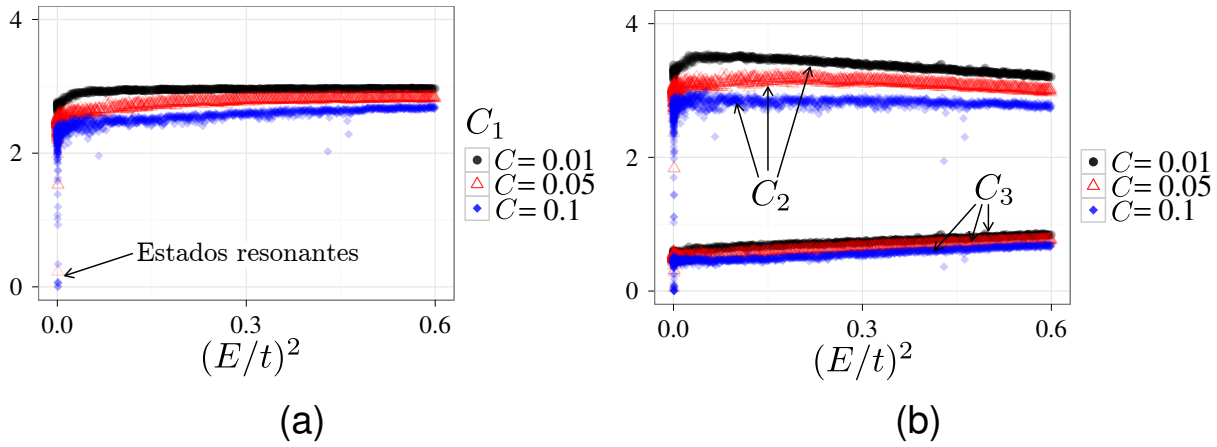


Figura 4.14: Contribuciones a la energía de C_1 la auto-energía del sitio, C_2 amarres de tipo anti-enlace y C_3 amarres de tipo enlace para el grafeno con impurezas. Notamos como la degeneración desaparece y las contribuciones disminuyen con respecto al grafeno puro.

Por tanto,

$$C_1(E_k^2) = 3(1 - C) + \sum_{j \neq i} \delta Z_i \delta |c_i(E)|^2. \quad (4.46)$$

En el límite $E \rightarrow 9t^2$ se muestra en la Figura 4.14(a) que $C_1(E_k) \sim 3(1 - C)$, valor que corresponde a un estado amarre puro. Mientras en el límite $E \rightarrow 0$, la cantidad $\delta Z_i \delta |c_i(E)|^2 < 0$ aumenta en magnitud. Esto lo podemos interpretar notando que $\delta Z_i < 0$ para los sitios con impurezas vecinas (dado que en nuestra aproximación la concentración de impurezas es pequeña) y que en estos sitios la variación de la amplitud de la función de onda es mayor, por lo que la función de onda tiende a evitar los sitios que tienen como vecinos impurezas.

Hemos visto que las contribuciones a la energía cerca de E_D de C_2 y C_3 disminuyen debido al rompimiento de los amarres por impurezas, ya que las impurezas producen regiones de alta frustración. Pero, aún queda la duda si la disminución de C_2 y C_3 es solo consecuencia del rompimiento de los amarres o en verdad la amplitud está cambiando en los amarres.



Para comparar las caídas de las contribuciones de enlace y anti-enlace introducimos la contribución promedio por enlace,

$$A_2 = \frac{C_2(E^2)}{N_{\text{anti-enlace}}/N_T}, \quad A_3 = \frac{C_3(E^2)}{N_{\text{enlace}}/N_T}, \quad (4.47)$$

donde $N_{\text{anti-enlace}}$ es el número de amarres con anti-enlaces N_{enlace} es el número de amarres de enlace y N_T es el número total de amarres sin considerar las ligas con sitios de impureza.

En la Figura 4.15 se muestran las cantidades A_2 y A_3 . En esta nueva escala resulta evidente que la contribución de anti-enlace tiene una variación mayor comparada con la contribución de enlace conforme la concentración aumenta. Este hecho indica el incremento de frustración de la red cuando las impurezas se agregan, resultando en una disminución de los anti-enlaces, los cuales son los responsables del transporte eléctrico.

Para concluir,

- hemos demostrado que las impurezas inducen regiones de alta frustración y por tanto las funciones de onda de energías cercanas a E_D tienden a localizarse para evitar esas regiones,
- junto con el punto anterior y recordando que en el análisis de escalamiento mostramos que no todas las funciones de onda eran exponencialmente localizadas, podemos hablar de una convivencia de una región de estados localizados con otra de estados no-localizados; lo cual nos lleva a la aparición de una pseudo-brecha en el centro de la banda, i.e., $E \sim 0$.



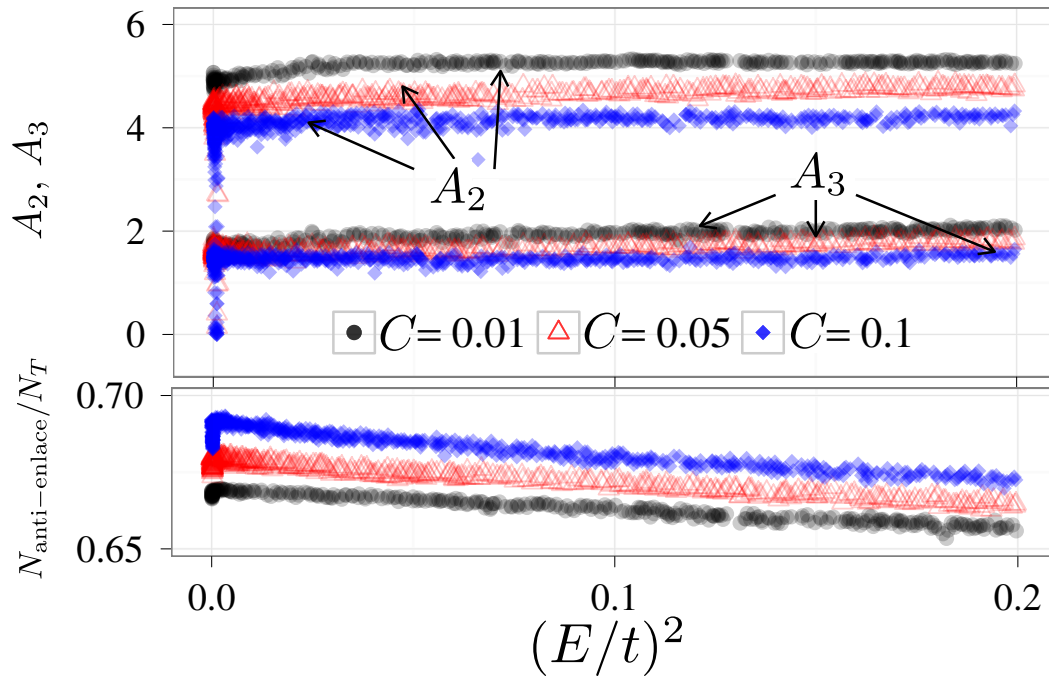


Figura 4.15: Arriba: promedio de amarres anti-enlace (A_2) y enlaces (A_3) como función de E^2 cerca de cero para diferentes concentraciones. Notamos que las contribuciones de anti-enlace están disminuidas en mayor proporción que las de enlace, y por tanto la frustración por enlace se incrementa. Abajo: Número total de anti-enlaces ($N_{\text{anti-enlace}}$) como función de E^2 para diferentes concentraciones. Dado que $N_{\text{anti-enlace}}$ se incrementa y A_2 decrece para $E^2 \rightarrow 0$, la frustración se incrementa debido a los efectos de localización.

4.6 MOMENTOS DE LA DOS

De hecho, la aparición de un pseudo-brecha alrededor de $E = 0$ puede ser dilucidada mediante un análisis de los momentos del espectro de energías, la cual pone en relieve que ello se debe a la topología local de la red. Veremos como la densidad de estados que de entrada es bimodal (singularidades de Van Hove) tenderá a ser más bimodal, ya que los picos serán más pronunciados y menos anchos. Este resultado se interpreta con la aparición de una pseudo-brecha de energía que los separa.

Los momentos de la densidad de estados se pueden calcular mediante un conteo de caminos tal y como lo muestra el teorema de Cyrot-Lackman.

Teorema 1. *Cyrot-Lackmann* El n -momento de la LDOS, dado por

$$\mu_i^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mathcal{H}_{ii})^n \rho_i(E) dE, \quad (4.48)$$

es igual a:

$$\mu_i^{(n)} = \langle i | (\mathcal{H} - \mathcal{H}_{ii})^n | i \rangle, \quad (4.49)$$

y corresponde al número de caminos de n pasos que regresan al sitio i .

Los primeros valores de los momentos son:

$$\mu_i^{(0)} = 1, \quad (4.50)$$

$$\mu_i^{(1)} = 0 \quad \text{si la red es bipartita}, \quad (4.51)$$

$$\mu_i^{(2)} : \text{ describe el ancho de la DOS (como la desviación estándar) }, \quad (4.52)$$

$$\mu_i^{(3)} : \text{ describe la falta de simetría alrededor de } \mu^{(1)}, \quad (4.53)$$

$$\mu_i^{(4)} : \text{ es la curtosis de la DOS.} \quad (4.54)$$

Combinando los momentos se encuentra un parámetro adimensional para medir la tendencia a abrir una pseudobrecha en el centro del espec-



tro [82]

$$s_i = \frac{\mu_i^{(4)} \mu_i^{(2)} - (\mu_i^{(2)})^3 - (\mu_i^{(3)})^2}{(\mu_i^{(2)})^3}. \quad (4.55)$$

Si $s_i \geq 1$ la LDOS es unimodal (i.e. tiene un pico que domina la distribución), mientras si $s < 1$ es bimodal (i.e. tiene dos picos separados que domina la distribución).

Para el caso de la red de panal los sitios son indistintos (i.e. DOS es igual a la LDOS) y por tanto podemos obviar el índice que denota el sitio,

$$\mu^{(3)} = 0 \quad \Longrightarrow \quad s = \frac{\mu^{(4)}}{(\mu^{(2)})^2} - 1. \quad (4.56)$$

Por un lado el número de caminos que en dos saltos van y regresan al mismo punto son 3, $\mu^{(2)} = 3$ (ver Figura 4.16)¹¹. Por otro lado los caminos de cuatro pasos que van y regresan al mismo sitio los podemos dividir en dos categorías: los que revisitan el sitio origen y los que no. Los que revisitan son de dos tipos:

1. los que van del origen a un sitio vecino y regresan y visitan otro sitio vecino distinto,
2. y los que van del origen a un sitio vecinos y regresan y visitan el mismo sitio vecino.

Los primeros son $3 \times 2 = 6$ y los segundos son 3 (ver Figura 4.16). Los que no revisitan el origen son el número de segundos vecinos que son 6. Por tanto,

$$\mu^{(4)} = \text{Revisitan} + \text{No Revisitan} = 3 \times 2 + 3 + 6 = 15, \quad (4.57)$$

y finalmente se tiene $s = 2/3$, valor que indica la bimodalidad de la DOS.

Consideramos ahora una concentración de impurezas C . En el límite de “dispersión fuerte” ($|\varepsilon| \gg 1$) los estados en la banda de carbonos se

¹¹ Dada la definición en realidad $\mu^{(2)} = 3t$, i.e., falta el factor de t ; pero este lo tomaremos unidad por simplicidad del conteo. Además nótese que t no aparece explícitamente en el factor s



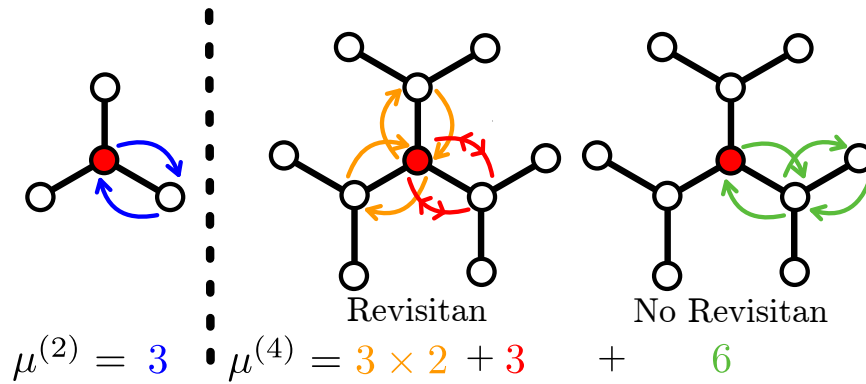


Figura 4.16: Bosquejo del cálculo de $\mu^{(2)}$ y $\mu^{(4)}$ para la red de panel. Los caminos naranjas corresponden al tipo de camino 1 y los rojos al tipo 2.

encuentran confinados a los sitios de carbono. Entonces, los sitios de impurezas pueden separarse del Hamiltoniano como se muestra en la referencia [83]. Por tanto, podemos definir el promedio configuracional de los momentos del espectro solo para los sitios de no impureza,

$$\langle \mu^{(n)} \rangle = \sum_{j_1, \dots, j_{n-1} \in (\text{No Impurezas})} P(i, j_1, \dots, j_{n-1}) \times \mathcal{H}_{i, j_1} \mathcal{H}_{j_1, j_2} \dots \mathcal{H}_{j_{n-1}, i}, \quad (4.58)$$

donde $P(i, j_1, \dots, j_{n-1})$ es la probabilidad de un camino dado. En el caso de la red de panel todos los momentos impares son cero ya que no es posible regresar al mismo punto de inicio con pasos impares.

El segundo momento, $\langle \mu^{(2)} \rangle$, puede contarse notando que se tienen cuatro configuraciones posibles de impurezas y no impurezas a primeros vecinos (ver Figura 4.17). Siguiendo el diagrama de la figura se tiene,

$$\langle \mu^{(2)} \rangle = \sum_{Z=0}^3 \binom{3}{Z} C^{3-Z} (1-C)^Z Z = 3(1-C). \quad (4.59)$$

Denotamos por Z ya que esta es la coordinación del sitio.

Ahora pasemos al cuarto momento, una vez más dividamos nuestro conteo en los caminos que revisitan el sitio de partida y los que no. Los que revisitan a su vez, otra vez, se pueden dividir en las dos categorías



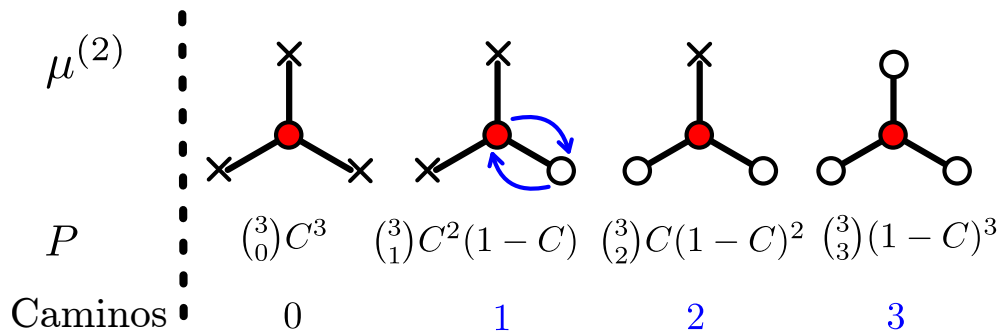


Figura 4.17: Bosquejo del cálculo de $\mu^{(2)}$ cuando la red de panal tiene impurezas, denotadas en la figura con un tache. En el contexto del conteo de caminos, las impurezas cortan los caminos.

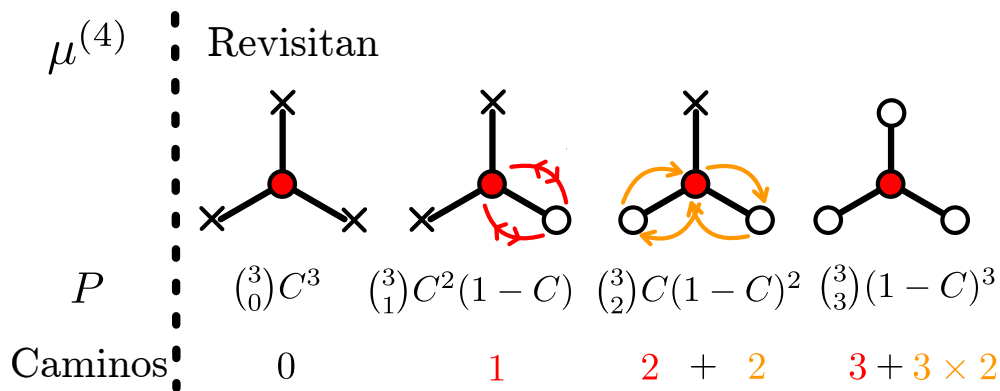


Figura 4.18: Bosquejo de los caminos que revisitan el origen para las diferentes configuraciones. Se muestra la probabilidad de la configuración, P , y el número de caminos. Los caminos naranjas corresponden al tipo 1. y los rojos al tipo 2..

enumeradas anteriormente (1. y 2.). En la Figura 4.18 se muestra esquemáticamente el conteo de caminos, y de acuerdo con la figura se tiene,

$$\text{Revisitan} = \sum_{Z=0}^3 \binom{3}{Z} C^{3-Z} (1-C)^Z Z^2 = 3(1-C)(3-2C). \quad (4.60)$$

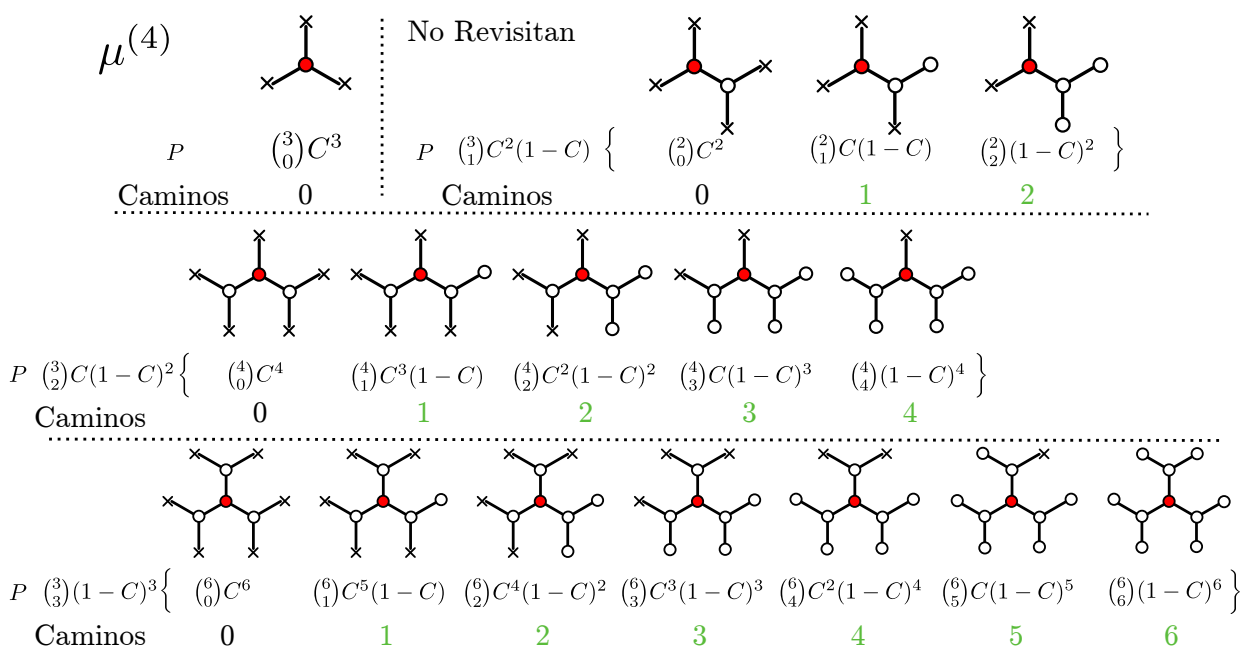


Figura 4.19: Bosquejo de los caminos que no revisitan el origen para las diferentes configuraciones.

Los caminos que no revisitan se ilustran en la Figura 4.19, en la cual ya se tienen varias posibles configuraciones de impurezas y carbonos. Siguiendo el bosquejo presentado se tiene,

$$\begin{aligned}
 \text{No Revisitan} &= 3C^2(1-C) \left[\sum_{Z=0}^2 \binom{2}{Z} C^{2-Z} (1-C)^Z Z \right] \\
 &+ 3C(1-C)^2 \left[\sum_{Z=0}^2 \binom{4}{Z} C^{4-Z} (1-C)^Z Z \right] \\
 &+ (1-C)^3 \left[\sum_{Z=0}^2 \binom{6}{Z} C^{6-Z} (1-C)^Z Z \right] \\
 &= 3C^2(1-C)[2(1-C)] + 3C(1-C)^2[4(1-C)] \\
 &+ (1-C)^3[6(1-C)] \\
 &= 6(1-C)^2. \tag{4.61}
 \end{aligned}$$



Así, $\langle \mu^{(4)} \rangle$ toma la forma,

$$\begin{aligned} \langle \mu^{(4)} \rangle &= \text{Revisitan} + \text{No Revisitan} \\ &= 3(1 - C)(3 - 2C) + 6(1 - C)^2 \\ &= 3(1 - C)(5 - 4C). \end{aligned} \quad (4.62)$$

Por lo tanto, ahora es posible calcular el parámetro s promedio,

$$\begin{aligned} \langle s \rangle &= \frac{3(1 - C)(5 - 4C)}{(3(1 - C))^2} - 1 \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{2 - C}{1 - C} \right). \end{aligned} \quad (4.63)$$

En la Figura 4.20 se muestra $\langle s \rangle$ como función de la concentración de impurezas. Vemos como $\langle s \rangle$ tiende a aumentar conforme se aumenta la concentración de impurezas, esto es debido a que los estados resonantes generan un pico que domina en la DOS en el centro de la banda de carbonos. También, en la gráfica se muestra $\langle s \rangle_{\text{num}}$ obtenida al evaluar numéricamente los momentos de la DOS para diferentes concentraciones de impurezas C (con autenergía $\varepsilon = -100$ y redes de $N = 14792$). Numéricamente, los momentos de la DOS se calculan de la forma,

$$\mu^{(n)} = \frac{1}{N} \sum_m^N E_m^n, \quad (4.64)$$

donde el índice m es tal que E_m está en la banda de energías del carbono (en el intervalo $(-3t, 3t)$). Hemos encontrado que la DOS se vuelve unimodal, resultado paradójico dada nuestra predicción de la aparición de una pseudo-brecha en la sección anterior por los efectos de frustración. Para resolver este conflicto consideramos una densidad de estados modificada, DOS^* , la cual no tome en cuenta los estados de energía cero, los cuales corresponden a estados confinados como veremos a continuación. Sus momentos se pueden calcular mediante,

$$\mu^{(n)*} = \frac{1}{N^*} \sum_m^{N^*} E_m^n, \quad (4.65)$$



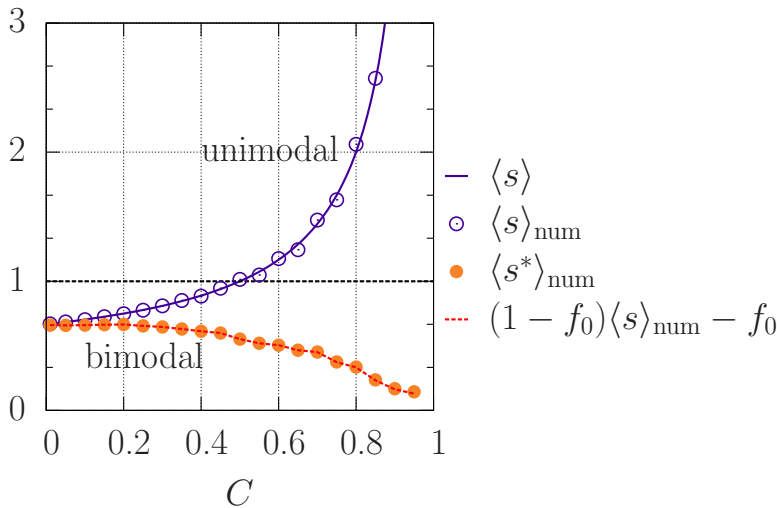


Figura 4.20: Gráfica de $\langle s \rangle$ como función de la concentración de impurezas C . Si $\langle s \rangle \geq 1$ la distribución de energías es unimodal, mientras si $\langle s \rangle < 1$ es bimodal.

donde N^* es el número total de sitios de energía distinta de cero. Este momento se puede relacionar con el anterior mediante,

$$\mu^{(n)*} = \frac{N}{N^*} \mu^{(n)} = \frac{1}{1 - f_0} \mu^{(n)}, \quad (4.66)$$

donde $f_0 \equiv (N - N^*)/N$ es la densidad de estados con energía cero. Notamos que f_0 es función de la concentración de impurezas. A su vez, podemos evaluar el parámetro $\langle s^* \rangle$, el cual se encuentra relacionado con $\langle s \rangle$ de la siguiente forma,

$$\langle s^* \rangle = (1 - f_0)\langle s \rangle - f_0. \quad (4.67)$$

$\langle s^* \rangle$ se muestra graficada también en la Figura 4.20 como función de la concentración. Notamos como $\langle s^* \rangle \rightarrow 0$ conforme $C \rightarrow 1$, lo cual indica que la DOS* tiende a tener dos picos dominantes que están localizados en las singularidades de Van Hove. Estos picos se mantienen separados y tienden a agudizarse disminuyendo el número de estados a sus alrededores y por tanto aparece una brecha en DOS* que finalmente conduce a una pseudo-brecha en la DOS.



TRANSPORTE ELÉCTRICO EN GRAFENO CON IMPUREZAS

En este capítulo presentamos nuestros resultados concernientes al cálculo de la conductividad eléctrica del grafeno con impurezas a bajas concentraciones usando para ello la fórmula de Kubo-Greenwood. El presente capítulo está complementado con una discusión del problema de la conductividad mínima. Una discusión del comportamiento metálico del grafeno con impurezas es presentada así como los efectos de los estados resonantes en la conductividad.

Los electrones en grafeno presentan una gran movilidad, la cual se deriva del largo camino medio y tiene asociada una velocidad a la energía de Fermi $v_F \approx 10^8 \text{ cm/s}$, siendo del orden de la observada en los mejores metales conductores, como la plata. Actualmente, las diferentes formas de sintetizar grafeno tienen un gran impacto en la variación de concentración de portadores de carga, típicamente los valores oscilan entre $n \approx 1 \times 10^9$ a $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [64]; estas concentraciones son superiores a las observadas en los semiconductores comunes y son tan altas como las de un metal. Dichas variaciones de concentración para cada muestra de grafeno resulta en una limitante para una comparación directa de los resultados teóricos; y a su vez limita la aplicación tecnológica para transistores¹. A pesar de esta problemática, el transporte electrónico en grafeno sigue siendo un tema bastante activo, a tal grado que es el tópico principal en las publicaciones de grafeno desde 2004 [85, 86].

¹ Los logros actuales por CVD han confirmado reproducibilidad en muestras de grafeno a escalas de centímetros que pueden transferirse a otros sustratos como Si, vidrios y PMDS. Sin embargo, el control eficiente del crecimiento de número de capas y tamaños del grafeno aún tiene que demostrarse [84].

El proceso de transporte depende del tipo de dispersores de los electrones en el material. En primera instancia, los electrones son dispersados por los puntos de la red de panal, lo cual lleva a funciones de onda de tipo Bloch. Este caso se conoce como transporte balístico en el cual las condiciones de frontera son relevantes. También puede haber otro tipo de dispersores (impurezas, defectos de la red y deformaciones) que producen una red no periódica. Esto lleva a una difusión de los electrones, y bajo ciertas condiciones a localización.

La base para calcular las propiedades de transporte cuántico es la teoría de respuesta lineal que invoca el formalismo de Kubo o la evaluación de los coeficientes de transmisión (Landauer-Büttiker[87, 88]). Ambos enfoques han sido usados para grafeno obteniendo resultados similares [89, 90, 91]. Otra forma de calcular el transporte es mediante el uso de un enfoque semiclásico (Boltzmann), pero éste no reproduce el transporte en la energía de Dirac [92].

En las siguientes secciones, abordaremos de manera detallada la conductividad en grafeno puro y con impurezas. El caso de grafeno puro ha sido recurrentemente abordado por varios autores [35, 93, 94, 64]. Mientras en grafeno con impurezas ha sido menos estudiado [95, 96, 61], y en particular no ha sido estudiado el efecto de los estados resonantes y la interacción a segundos vecinos en la aproximación de amarre fuerte. Por esta razón, presentaremos aquí los resultados obtenidos en esta tesis, los cuales muestran que una delicada interacción entre estados resonantes, interacción a segundos vecinos, temperatura y potencial químico.

5.1 GRAFENO PURO: CONDUCTIVIDAD

La conductividad en grafeno puro ha sido medida por diversos grupos [4, 3, 97] usando el dispositivo mostrado en la Fig 5.1. Los resultados típicos aparecen en la Fig 5.2, donde se muestra la conductividad σ y resistividad ρ en función del voltaje al que se somete al grafeno. Como puede observarse, éstas presentan un comportamiento lineal, donde la pendiente depende de la temperatura. Una cuestión muy relevante, es el hecho de que cuando el voltaje es cero, se observa que σ no es cero a bajas temperaturas, y por lo tanto ρ no es infinita. A este fenómeno



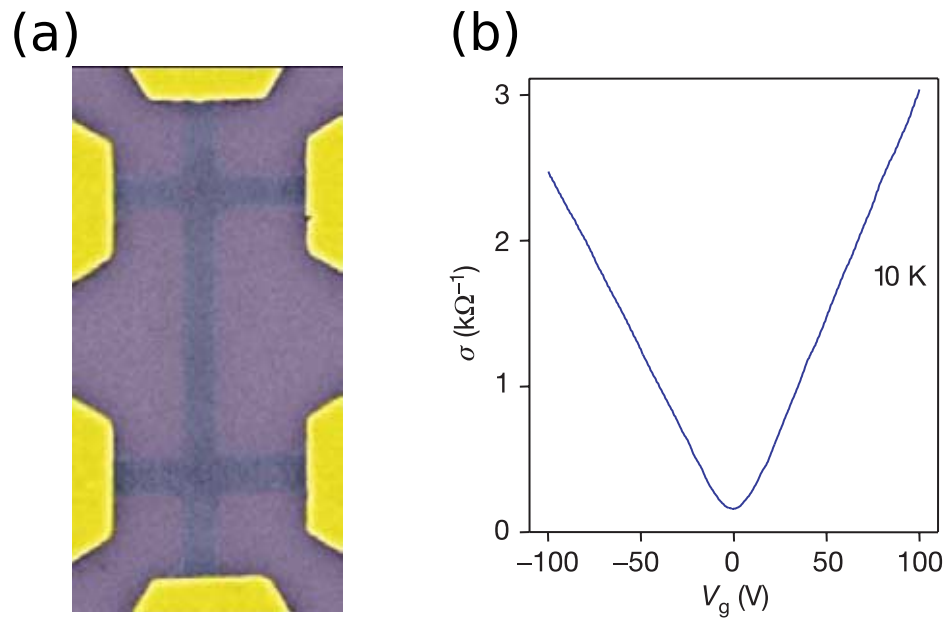


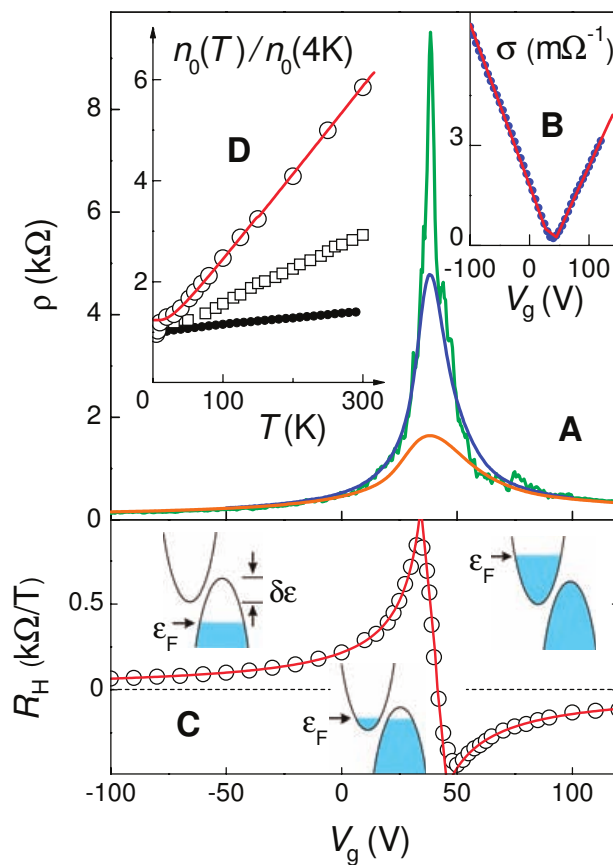
Figura 5.1: (a) Imagen de escaneo microscópico del dispositivo experimental (el ancho del alambre central es de 0.2 mm) para medir la conductividad eléctrica. (b) Cambios en la conductividad del grafeno como función del voltaje externo (V_g) a temperatura de 10 K Fuente de la imagen: Nature 438, 197 (2005) [3].

se le conoce como conductividad mínima metálica, la cual ha sido objeto de numerosas discusiones ya que los desarrollos teóricos producen varios resultados diferentes que no coinciden exactamente con el experimental. En la misma Fig 5.2, podemos apreciar el comportamiento de la concentración de portadores de carga como función de la temperatura; aquí también se aprecia un comportamiento lineal, la cual se debe a la naturaleza lineal de la relación de dispersión alrededor del punto de Dirac. Finalmente, en la Fig 5.2 se presenta el comportamiento de la magnetorresistencia (R_H) en función del voltaje Hall. R_H muestra un cambio de signo preservando la simetría, lo cual indica la existencia de simetría en el cono de Dirac, y muestra que la conducción por huecos y electrones es muy similar.

Ahora pasaremos a estudiar desde punto de vista teórico el problema de la conductividad en grafeno. Usualmente, en la literatura se encuentran dos vías para calcular la conductividad: una aproximación semiclásica haciendo uso de la ecuación de Boltzmann y una aproximación cuántica



Figura 5.2: Campo eléctrico en pocas capas de grafeno. (A) Dependencia de la resistividad ρ para un voltaje y diferentes temperaturas ($T = 5, 70,$ y 300K curvas de arriba a abajo, respectivamente) (B) Ejemplo del cambio en la conductividad $1/\rho(V_g)$ obtenido al invertir la curva de 70K (puntos). (C) Coeficiente de Hall R_H contra V_g para la misma hoja de grafeno a $T = 5\text{K}$. (D) Dependencia de la temperatura de los portadores de carga n_0 en estado mezclado por la capa en (A) (círculos abiertos), algunas capas de grafeno ($d \approx 5\text{nm}$; círculos sólidos), y muchas capas de grafeno ($d \approx 5\text{nm}$; círculos sólidos). Curvas rojas de (B) a (D) son la dependencia calculada de un modelo de semimetal en 2D ilustrado por la gráfica inmersa en (C) Fuente de la imagen: Science 306, 666 (2004) [4].



tica usando la fórmula de Kubo. En general, la metodología utilizada con Boltzmann se basa en el ajuste de parámetros para recuperar el comportamiento de resistencia. En nuestro caso emplearemos un enfoque cuántico usando la fórmula de Kubo-Greenwood (desarrollo en el Capítulo 2), el cual tiene interiormente la convolución de la movilidad cuántica en la geometría de la red con un selector térmico producto de la estadística. Como veremos, dicha fórmula presenta una problemática al tratar de reproducir la conductividad mínima que presenta el grafeno en el límite de temperatura a cero. Veremos más a detalle este punto en la siguiente sección, donde encontraremos la conductividad en grafeno puro usando la fórmula de Kubo-Greenwood, siguiendo de cerca el desarrollo propuesto por Ziegler [98].

5.1.1 Grafeno puro: conductividad mínima

Consideremos el Hamiltoniano para un fermión de Dirac en dos dimensiones con vector de onda $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$,

$$\mathcal{H} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} = \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

donde $\boldsymbol{\sigma}$ son las matrices de Pauli. Realizamos el cambio de variable a la base de eigenvectores, con sus eigenvalores correspondientes. El Hamiltoniano transformado es

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} k & 0 \\ 0 & -k \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

donde $k^2 \equiv k_x^2 + k_y^2$. Resulta ilustrativo definir:

$$\cos \theta \equiv \frac{k_x}{k}, \quad (5.3)$$

$$\sin \theta \equiv \frac{k_y}{k}. \quad (5.4)$$



Dadas las definiciones anteriores, la matriz de cambio de base se puede escribir como²,

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{i\theta} & -e^{i\theta} \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

Recalcamos que U^{-1} es la matriz transpuesta conjugada de U .

Por otra parte el operador de corriente

$$j_y = -ie[\mathcal{H}, r_y] = e \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial k_y}, \quad (5.6)$$

se transforma de la siguiente forma

$$j_y = \frac{e}{k} \begin{pmatrix} k_y & ik_x \\ -ik_x & -k_y \end{pmatrix} = e \begin{pmatrix} \sin \theta & i \cos \theta \\ -i \cos \theta & -\sin \theta \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Introducimos la función *delta suave* para escribir de forma más compacta la parte imaginaria de la función de Green en la base de eigenvectores, donde ésta resulta diagonal,

$$\delta_s(x) = \frac{1}{\pi} \frac{s}{x^2 + s^2} = -\frac{1}{2i\pi} \left[\frac{1}{x + is} - \frac{1}{x - is} \right], \quad (5.8)$$

s toma el papel de la parte imaginaria de la eigenenergía.

Ahora, nuestra parte imaginaria de la función de Green se escribe como

$$\text{Im} \{G(E)\} = \delta_s(E - \mathcal{H}), \quad (5.9)$$

$$\text{Im} \{G(E + \hbar\omega)\} = \delta_s(E + \hbar\omega - \mathcal{H}). \quad (5.10)$$

Recordando que el operador de momento $p_x = im[\mathcal{H}, x]$, (2.35), y utilizando la notación antes mencionada la fórmula de Kubo-Greenwood se ve de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \sigma_{1xx}(\omega) = & -\frac{\pi e^2}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \{ [H, x] \delta_s(E + \hbar\omega - \mathcal{H}) [H, x] \delta_s(E - \mathcal{H}) \} \\ & \times \frac{f(E + \hbar\omega) - f(E)}{\omega} dE. \end{aligned} \quad (5.11)$$

² Notamos que las eigenfunciones son las mismas que en (3.49).



El planteamiento, como se mencionó anteriormente, busca calcular la conductividad mínima, i.e., en el límite $\hbar w/k_B T \rightarrow 0$. En nuestro planteamiento se encuentra de forma implícita otro límite, $s/k_B T \rightarrow 0$. Ambos deben de ser tomados en cuenta.

Realizando el álgebra se llega a la siguiente expresión de la conductividad en el límite de temperaturas bajas,

$$\sigma_{1xx} \sim \frac{\pi e^2}{8h} \tanh\left(\frac{\beta w}{4}\right) + \frac{e^2}{h} \frac{\beta s}{(\beta w)^2} \ln \left[\frac{1 + \tanh^2(\beta w/4)}{1 - \tanh^2(\beta w/4)} \right], \quad (5.12)$$

donde $\beta = 1/k_B T$. Notamos la dependencia explícita en βw y βs . Dependiendo de la forma de tomar el límite de la expresión anterior, se pueden obtener resultados distintos, como ejemplo si $s \ll w$ la conductividad mínima es

$$\sigma^{\min} \approx \frac{\pi e^2}{8h}, \quad (5.13)$$

y si $s \approx w$ se tiene

$$\sigma^{\min} \approx \frac{\pi}{4} e^2 h. \quad (5.14)$$

La dependencia en la forma de tomar el límite en la conductividad mínima denota el transcurso inmerso en la aparición de dicha conductividad, veamos los detalles. Experimentalmente, la mayoría de las mediciones indican que el valor de la conductividad en la energía de Dirac tiene el valor finito [1],

$$\sigma_{\min} = \frac{4e^2}{\pi h}. \quad (5.15)$$

Hay dos formas de llegar a este valor. Uno se basa en la hipótesis de que hay una concentración finita de dispersores unitarios en la red [99]. La otra es suponiendo que el transporte se debe a ondas evanescentes en el grafeno puro [100], la cual está apoyada experimentalmente [101]. Tales funciones de onda pasan de la banda de valencia a la banda de conducción y viceversa alrededor de la energía de Dirac.

En resumen, la razón de que la fórmula de Kubo-Greenwood no reproduzca el resultado de la conductividad mínima se debe a que como



hipótesis se considera desorden en la red de grafeno debido a un agente externo (el campo eléctrico), lo cual impide la existencia de las ondas evanescentes de la conductividad mínima. Pero, al momento de introducir impurezas también hay desorden y entonces dichas ondas no aparecen, justificando así el uso de la fórmula de Kubo-Greenwood en grafeno con impurezas.

5.2 GRAFENO CON IMPUREZAS: CONDUCTIVIDAD

Como se vió en la sección anterior, varios grupos han abordado el caso de grafeno puro. Sin embargo, en los diversos trabajos existen varios problemas, uno de ellos es que no se considera el efecto del desorden, el cual siempre está presente, y por otro lado, no se incluyen segundos vecinos. Así, en el desarrollo de esta tesis, nos propusimos resolver estos problemas para entender su efecto en la conductividad. Pasemos entonces a estudiar el efecto de las impurezas sustitucionales. En el capítulo anterior, observamos el efecto de este tipo de impurezas en la densidad de estados. Vimos cómo éstas deforman y producen un pico en la DOS centrado en la energía de resonancia, E_r . La localización se determina por el tipo de impureza, ε , y la interacción a segundos vecinos, t' . Al momento de introducir impurezas, también, se observa un corrimiento en la energía de Fermi, dicha energía se puede recorrer por un campo externo, i.e., un potencial químico, μ . La fórmula de Kubo-Greenwood es (2.52),

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \Omega_0} \int_{-\infty}^{\infty} dE \mathcal{T}(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) \Big|_{E+\mu}, \quad (5.16)$$

donde,

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr} \{ p_x \text{Im} \{ G(E) \} p_x \text{Im} \{ G(E) \} \}, \quad (5.17)$$

y $\Omega_0 = 3a^2$ es el área de la celda primitiva, f es la distribución de Fermi-Dirac y μ es el potencial químico, el cual puede manipularse externamente con un campo eléctrico (por ejemplo con un voltaje aplicado). p_x es el operador de momento.

En vista del objetivo de evaluar la fórmula de Kubo-Greenwood (5.16), necesitamos calcular la función de Green y el operador de momento en



dirección x en la base de sitios. Recordamos que el operador de momento se escribe como,

$$\mathbf{p} = im \frac{\mathcal{H}\mathbf{r} - \mathbf{r}\mathcal{H}}{\hbar}, \quad (5.18)$$

donde el \mathcal{H} es el Hamiltoniano de amarre fuerte. Sustituyendo la expresión de \mathcal{H} (4.18), el operador de momento se escribe como

$$p_x = \frac{ima}{\hbar} \sum_{i=1}^N \left\{ t \sum_{\langle i,j \rangle} [x(\mathbf{i}) - x(\mathbf{j})] |\mathbf{i}\rangle \langle \mathbf{j}| + t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} [x(\mathbf{i}) - x(\mathbf{j})] |\mathbf{i}\rangle \langle \mathbf{j}| \right\}, \quad (5.19)$$

donde $x(\mathbf{i})$ es la coordenada cartesiana x del sitio \mathbf{i} .

Para realizar los cálculos numéricos es adecuado transformar tanto el operador Hamiltoniano, y por tanto la función Green, y el operador de momento a la base de eigenvectores. La fórmula de Kubo es invariante ante esta transformación, dado que la traza es una cantidad invariante. La principal ventaja se ve en la determinación de la función de Green, la cual toma la forma

$$\mathcal{G}(E) = U^{-1}GU = \sum_{\mathbf{k}=1}^N \frac{|\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|}{E + is - E_{\mathbf{k}}}, \quad (5.20)$$

donde $E_{\mathbf{k}}$ y $|\mathbf{k}\rangle$ son los eigenvalores y eigenvectores del Hamiltoniano, respectivamente. U es la matriz ortogonal de transformación, cuyas entradas se forman por los eigenvectores. En especial la parte imaginaria de la función de Green se escribe como

$$\text{Im} \{ \mathcal{G}(E) \} = \sum_{\mathbf{k}=1}^N \frac{s|\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|}{(E - E_{\mathbf{k}})^2 + s^2}. \quad (5.21)$$

De la misma forma transformamos el operador de momento

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_x = U^{-1}p_xU = \frac{iam}{\hbar} t \sum_{i=1}^N \left\{ t \sum_{\langle i,j \rangle} [x(\mathbf{i}) - x(\mathbf{j})] U^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{i}) U(\mathbf{j}, \mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| \right. \\ \left. + t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} [x(\mathbf{i}) - x(\mathbf{j})] U^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{i}) U(\mathbf{j}, \mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| \right\}. \end{aligned} \quad (5.22)$$



Resumiendo, tenemos que

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \{ p_x \text{Im} \{ G^+(E + \hbar\omega) \} p_x \text{Im} \{ G^+(E) \} \} \\ &= \text{Tr} \{ \mathcal{P}_x \text{Im} \{ \mathcal{G}^+(E + \hbar\omega) \} \mathcal{P}_x \text{Im} \{ \mathcal{G}^+(E) \} \} , \end{aligned} \quad (5.23)$$

lo cual resulta numéricamente más fácil de calcular.

Además se tiene la siguiente afirmación, en la base de eigenvectores la función de Green es diagonal entonces

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \{ \mathcal{P}_x \text{Im} \{ \mathcal{G}^+(E + \hbar\omega) \} \mathcal{P}_x \text{Im} \{ \mathcal{G}^+(E) \} \} = \\ & \text{Tr} \{ \mathcal{P}_x \mathcal{P}_x^T \text{Im} \{ \mathcal{G}^+(E + \hbar\omega) \} \text{Im} \{ \mathcal{G}^+(E) \} \} \end{aligned} \quad (5.24)$$

donde el supraíndice T denota la transpuesta. Dicha fórmula conduce a los cálculos numéricos más eficientes.

Durante el desarrollo de los cálculos del operador de momento se encontró una fórmula recursiva para calcular dicho operador a segundos vecinos en términos del operador a primeros vecinos, veamos a detalle la deducción.

Denotamos la interacción a primeros vecinos con NN y a segundos vecinos con NNN por sus siglas en inglés³. El operador de momento a primeros vecinos se puede escribir como,

$$\begin{aligned} p_x^{\text{NN}} &= \frac{imt}{\hbar} [x, \mathcal{W}] , \\ &= \frac{imt}{\hbar} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [x(i) - x(j)] \mathcal{W}(i, j) , \end{aligned} \quad (5.25)$$

donde introducimos la matriz de conectividad definida como,

$$\mathcal{W}(i, j) = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ y } j \text{ son NN} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} . \quad (5.26)$$

Usando esta matriz de conectividad, el Hamiltoniano sin impurezas incluyendo la interacción a segundos vecinos se puede escribir como,

$$\mathcal{H}_0 = -t\mathcal{W} - t'(\mathcal{W}^2 - 3\mathcal{I}) , \quad (5.27)$$

³ Nearest-neighbors (NN) y next-nearest-neighbors (NNN)



donde \mathcal{I} es la matriz identidad. Tomando la expresión previa y usando (5.25), obtenemos el operador correspondiente para el caso NNN,

$$\begin{aligned}
 p_x^{\text{NNN}} &= \frac{im}{\hbar} [-t\mathcal{W} - t'(\mathcal{W}^2 - 3\mathcal{I}), x] \\
 &= \frac{imt}{\hbar} [x, \mathcal{W}] + \frac{imt'}{\hbar} [x, \mathcal{W}^2 - 3\mathcal{I}] \\
 &= p_x^{\text{NN}} + \frac{imt'}{\hbar} [x, \mathcal{W}^2] \\
 &= p_x^{\text{NN}} + \frac{imt'}{\hbar} (x\mathcal{W}\mathcal{W} - \mathcal{W}\mathcal{W}x + \mathcal{W}x\mathcal{W} - \mathcal{W}x\mathcal{W}) \\
 &= p_x^{\text{NN}} + \frac{imt'}{\hbar} \frac{1}{t} (t[x, \mathcal{W}]\mathcal{W} + t\mathcal{W}[x, \mathcal{W}]) \\
 &= p_x^{\text{NN}} + \frac{t'}{t} \left(p_x^{\text{NN}}\mathcal{W} + \mathcal{W}p_x^{\text{NN}} \right). \tag{5.28}
 \end{aligned}$$

Ahora tenemos todos los ingredientes para evaluar la fórmula de Kubo-Greenwood. Los pasos seguidos en la evaluación de la fórmula de Kubo-Greenwood numéricamente son:

- generar el arreglo que contiene la matriz de conexiones, \mathcal{W} , con el cual se puede evaluar dicha matriz al cuadrado, \mathcal{W}^2 , y por tanto el Hamiltoniano de amarre fuerte a primeros y segundos vecinos (5.27);
- agregar términos de impurezas en el Hamiltoniano, en nuestro caso solo se modifica la diagonal de la matriz;
- diagonalizar la matriz Hamiltoniana para encontrar los eigenvalores y las eigenenergías, el método utilizado es el de ‘divide y vencerás’⁴;
- calcular la parte imaginaria de la función de Green y con ésta la DOS;
- generar la matriz del operador de momento y transformarlo multiplicando por la matriz de eigenvectores y su transpuesta;

⁴ La subrutina utilizada se encuentra disponible en el la librería matemática de Intel® (*Intel® Math Kernel Library*)



- evaluar la traza mostrada en (5.24);
- por último, elegir una temperatura y potencial químico para evaluar la derivada de la distribución de Fermi e integrar (5.16).

La energía de Fermi, E_F , se calcula tomando el centro de los eigenvalores encontrados.

Ahora, realizando la evaluación numérica de la fórmula obtenemos las gráficas mostradas en la Figura 5.3, cuando variamos el potencial químico. Notamos que la curva correspondiente al Hamiltoniano sin interacción a segundos vecinos es casi simétrica cuando $\varepsilon = \pm 10t$, y hay un ligero corrimiento del mínimo de la conductividad debido al corrimiento de la diferencia $E_F - E_D$ dependiendo del tipo de impureza.

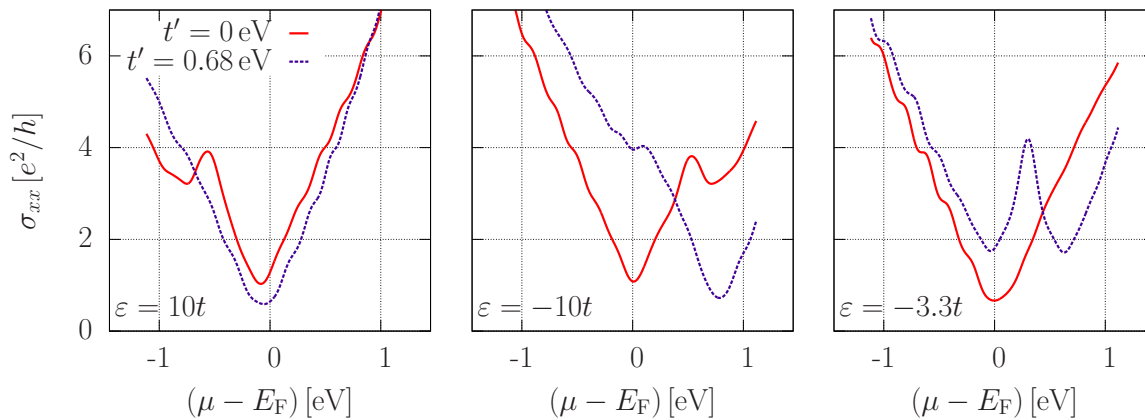


Figura 5.3: Resultados de la evaluación de la fórmula de Kubo-Greenwood (5.16) sin y con segundos vecinos. En el panel izquierdo, el tipo de impureza es $\varepsilon = 10t$, en el panel de enmedio $\varepsilon = -10t$ y en el panel derecho $\varepsilon = -3.3t$.

El caso de interacción a segundos vecinos es un poco más sutil. Para entenderlo podemos esquematizar la fórmula de Kubo-Greenwood. En la Figura 5.4 se muestra la esquematización gráfica de los constituyentes de (5.16); los cuales son el efecto cuántico, $\mathcal{T}(E)$, y un selector térmico (o estadístico), $\partial f/\partial E$. Estos dos constituyentes, se multiplican e integran para dar lugar a una conductividad dada. El selector térmico selecciona básicamente estados alrededor de la energía de Fermi, con un ancho



que depende de la temperatura. En cambio, el selector cuántico no depende de la temperatura. Consideremos ahora el efecto del desorden en ambos constituyentes. En el selector cuántico, aparece un pico por estados resonantes en una energía dada por la ecuación de Lifshitz que no involucra ningún factor estadístico. Al mismo tiempo, el selector térmico puede moverse mediante dopaje por un campo eléctrico externo. De este modo, el pico del selector térmico puede hacerse coincidir o no con el pico resonante, de manera que puede manejarse la conductividad usando estos parámetros. Veamos a más detalle este hecho para el caso de $\varepsilon = 10t$, mostrado en Figura 5.4 notamos que la energía de Fermi (E_F) se desplaza hacia arriba con respecto a la energía de Dirac (E_D), i.e., hacia los estados de hueco (obviamente, ya que se agregan estados de hueco por el tipo de impureza); el corrimiento no es igual sin ($t' = 0$) y con ($t' \neq 0$) segundos vecinos. En la misma figura se representa el efecto de las impurezas en el término cuántico mediante un pico en la energía de resonancia (E_D), menos pronunciado para $t' \neq 0$ como se mostró en el capítulo anterior. También, en dicha figura vemos como el desplazamiento del selector térmico mediante un cambio de potencial químico puede sintonizarse con el pico de la resonancia y por tanto producir un aumento en la conductividad eléctrica. En Figura 5.4(b) se bosqueja el caso de $\varepsilon = -3.3t$ donde el efecto de la impureza es más pronunciado y por tanto el efecto en la conductividad es mayor como se ve en Figura 5.3. Ahora, el corrimiento de la E_F es hacia abajo (hacia estados de electrones) y por tanto para poder sintonizar el efecto de los estados resonantes se necesita un potencial químico mayor a cero.

En general, al incluir impurezas en el grafeno

- se produce un corrimiento en la energía de Fermi, si la impureza es de tipo hueco o electrón hacia estados de hueco o electrón, respectivamente;
- estas impurezas pueden producir estados resonantes cerca de la energía de Dirac que producen un pico en el elemento cuántico de la fórmula de Kubo-Greenwood ($\mathcal{T}(E)$);
- y finalmente, mediante un potencial externo se puede mover el selector térmico ($\partial f / \partial E$) y así ver un pico en la conductividad. Comparativamente se ha observado experimentalmente un comportamien-



to similar al dopar con cobalto [102] y mediante dopaje por cargas [103]⁵.

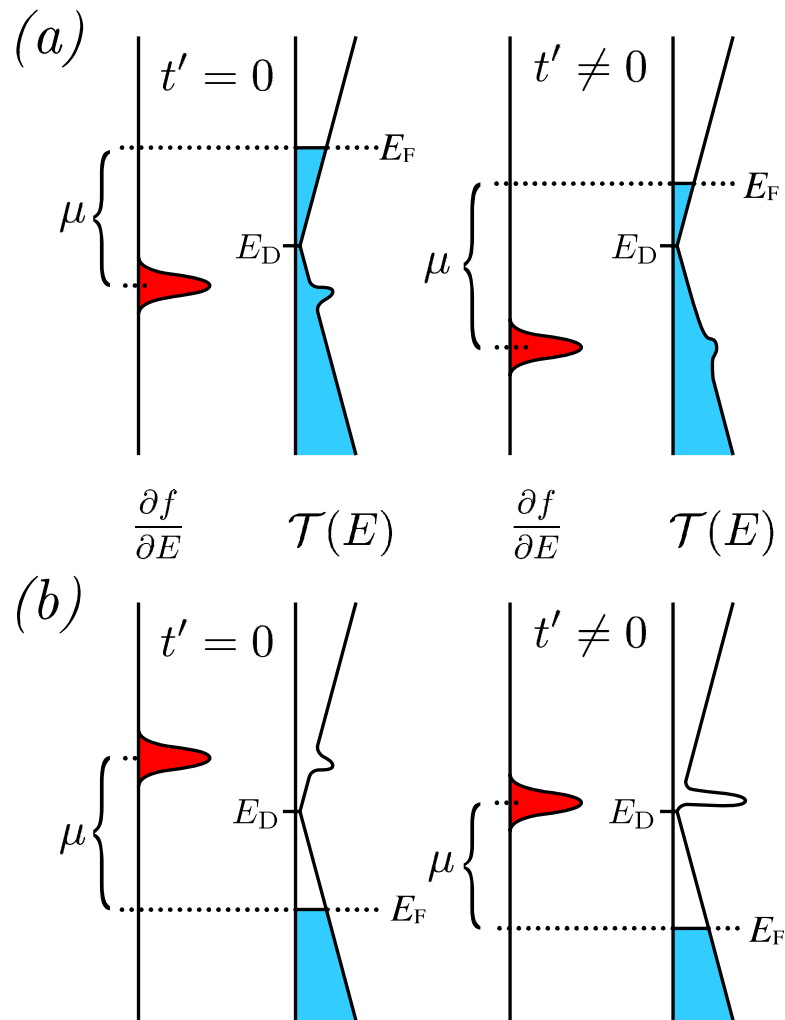


Figura 5.4: Diagrama explicativo de la conductividad eléctrica en grafeno con impurezas, en la cual se bosqueja el selector térmico ($\partial f/\partial E$) y el selector cuántico ($\mathcal{T}(E)$). En la parte de arriba (a) se esquematiza el efecto de una impureza $\varepsilon = 10t$ y abajo (b) de otra con $\varepsilon = -3.3t$, sin (del lado izquierdo) y con (del lado derecho) interacción a segundos vecinos.

⁵ Aunque el artículo [103] estudia los efectos debido a un campo magnético externo, presenta resultados a campo magnético cero a los cuales se hace referencia.

TRANSPORTE ELÉCTRICO EN GRAFENO FLEXIONADO

La estructura del grafeno suspendido presenta corrugamiento. Dicho corrugamiento produce un cambio en la distancia entre los átomos de la red y un cambio de orientación en los orbitales de hibridación π , responsables principalmente de la conductividad eléctrica en grafeno. En este capítulo se presentan resultados preliminares de los efectos de ambos cambios estructurales en la conductividad eléctrica tanto perpendicular como paralela a la corrugación de la superficie para primeros y segundos vecinos.

La estructura del grafeno suspendido no es perfectamente plana, ella presenta un corrugamiento tal que el vector normal a la superficie varía y la amplitud de la deformación llega a alcanzar hasta 1 nm, de acuerdo con mediciones tomadas con microscopios de transmisión electrónica a temperatura ambiente [104]. Dicho corrugamiento permite la estabilidad para mantener la estructura cristalina y resuelve el problema del por qué el grafeno es estable, siendo que teóricamente se creía imposible tener una estructura cristalina en 2D. También permite movimientos vibracionales fuera del plano, asociados a modos fonónicos flexurales, que junto con los modos fonónicos longitudinales y transversales dentro del plano; resultan en una alta conductividad térmica del grafeno. Debido al hecho de poder mover los átomos de carbono fuera del plano, se piensa en una ingeniería de deformación aplicada a semiconductores para modificar las propiedades de transporte eléctrico y térmico por efecto de, además de estirarlo y comprimirlo, en corrugarlo [105, 106]. La superficie rugosa en el grafeno suspendido (Figura 6.1) se encuentra directamente ligada a la temperatura. Para temperaturas $T \gtrsim 10$ K, se cree que el mecanismo de

Figura 6.1: Imagen representativa de la configuración atómica usando simulaciones de Monte Carlo para temperatura ambiente *Nature Mater.* 6, 858 (2007) [5].

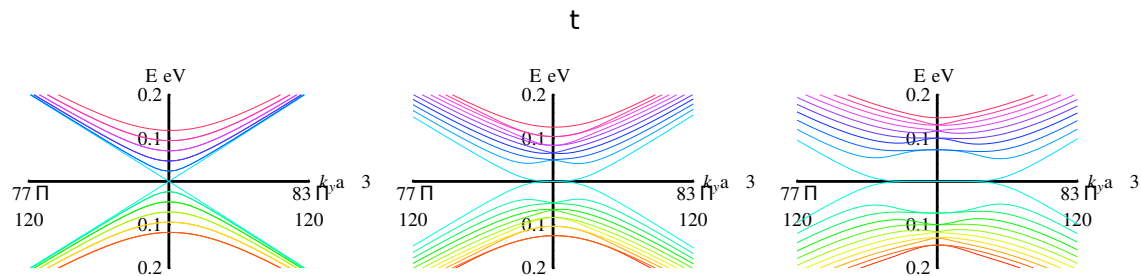
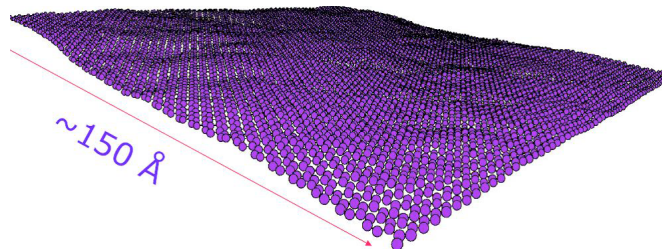


Figura 6.2: Niveles de energía bajos inducidos por un corrugamiento sinusoidal en una dimensión. Se muestra como se modifica la estructura de bandas para el grafeno.

dispersión dominante son los fonones flexurales, esto hace que al “alisar” la superficie la conductividad pueda aumentar totalmente [107].

Por otro lado, haciendo uso de cálculos de primeros principios para una red de grafeno deformada sinusoidalmente se encontró que el espectro energético podría presentar una brecha energética o una brecha plana [108, 109] (ver Figura 6.2). Adicionalmente, en el intento de describir el grafeno con pliegues se ha realizado una analogía con la cosmología al escribir las ecuaciones de Dirac en un espacio curvo, i.e., con una métrica no plana [110, 111].

Alternativamente, la red de grafeno puede corrugarse por las imperfecciones topológicas conocidas como bordes de grano (ver Figura 6.3). Las imperfecciones se ven caracterizadas por el cambio en la red de hexágonos a una combinación de pentágonos y heptágonos. Utilizando dinámica molecular (LAMMPS [112]) con potenciales adecuado para hidrocarburos (AIREBO [113]) se estima que la altura de la deformación se escala inversamente proporcional a la concentración de defectos $h \sim n^{-1/2}$ [6].

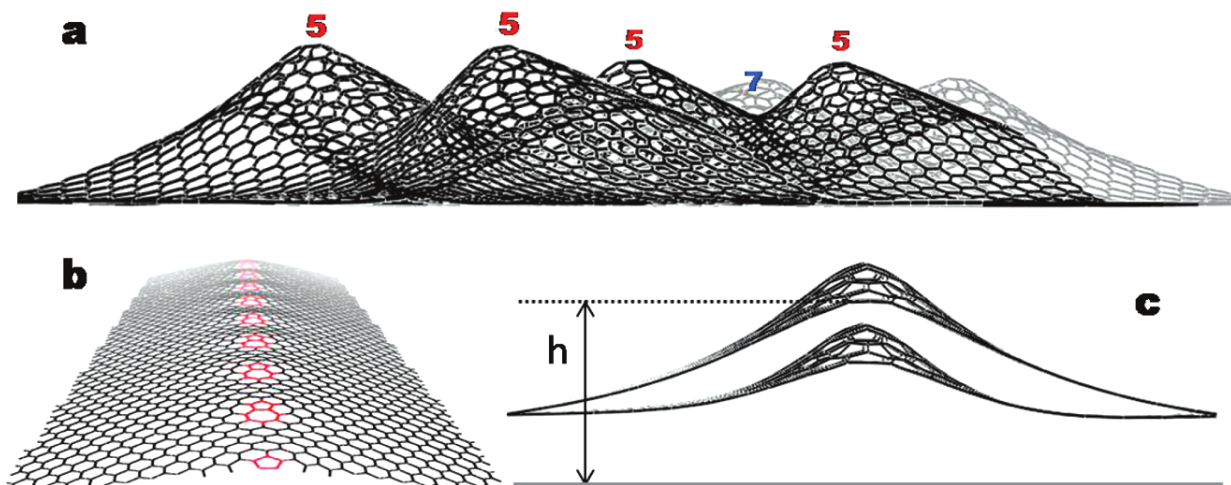


Figura 6.3: **a** Corrugamiento de la red debido a cambios en la red por 5 y 7 defectos de pentágono-heptágono. **b** Elevación por una línea de pentágonos y hexágonos Fuente: Nano Lett. 10, 2178 (2010) [6].

En el contexto de conductividad eléctrica es posible que estos bordes de grano pueden producir una brecha energética [114] o pueden servir como alambres metálicos [115]. El estudio de este tipo de desorden quedó fuera de la tesis, aunque las herramientas desarrolladas pueden en un futuro utilizarse para describirlo.

El tema del corrugamiento en grafeno es extenso, pero en general la conductividad eléctrica no se ha estudiado. Aquí solo se presentará un modelo simple para obtener un panorama general para futuras investigaciones.

6.1 GRAFENO CORRUGADO: HAMILTONIANO

Pensando en el contexto de transporte eléctrico, i.e. solo nos interesa considerar los orbitales π , al flexionar o corrugar el grafeno se tienen dos efectos: el cambio de distancia entre átomos de carbono (ver Figura 6.4) y el cambio en el traslape de los lóbulos de los orbitales π debido al cambio de orientación (ver Figura 6.5). Ambos efectos se modelarán de modo efectivo como un cambio en el parámetro de salto en el Hamiltoniano de amarre fuerte. Además del cambio en el parámetro de salto, se encuentra un corrimiento en la energía base del sistema por la flexión el cual será



Figura 6.4: Bosquejo de la modificación en el traslape de los orbitales π por un cambio en la distancia entre átomos de carbono debido a un pliegue.

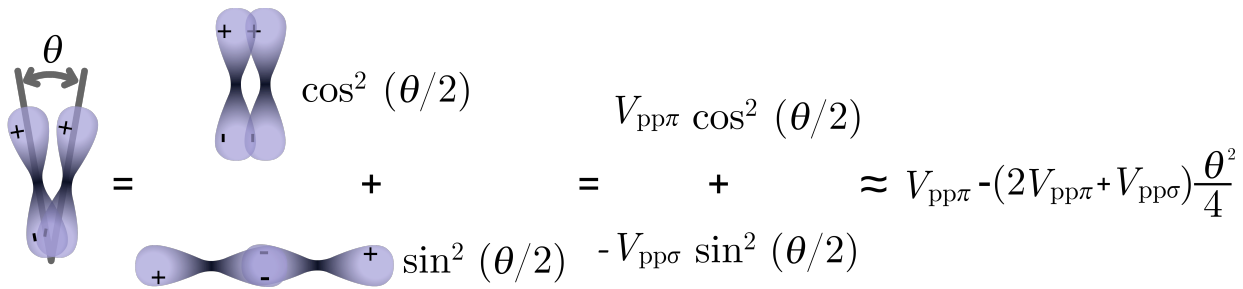
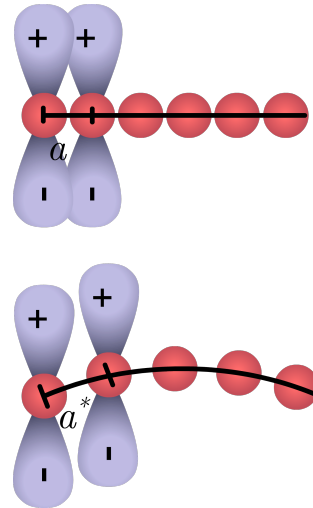


Figura 6.5: Bosquejo de la modificación en el traslape de los orbitales π debido a un cambio en la orientación relativa. Vemos como el traslape se incrementa y se puede estimar descomponiendo en las hibridaciones básicas (ver Capítulo 3).

ahora nuestro cero de energía.

Por tanto, el Hamiltoniano de amarre fuerte ante una deformación lo podemos escribir como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i|j \rangle} t_{ij} |i\rangle \langle j| - \sum_{\langle\langle i|j \rangle\rangle} t'_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad (6.1)$$

donde la suma es sobre los primeros y segundos vecinos. Es importante tener en mente que el Hamiltoniano debe de preservar la propiedad de ser un operador Hermitiano, por tanto se restringe a $t_{ij} = t_{ji}$. Con-

sideramos que podemos separar los efectos de cambio de distancia y orientación,

$$t_{i,j} = t + \delta t(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \delta t(\theta_{i,j}), \quad (6.2)$$

$$t'_{i,j} = t' + \delta t'(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \delta t'(\theta_{i,j}). \quad (6.3)$$

donde $\theta_{i,j}$ es el ángulo entre los vectores normales a la superficie en los sitio i y j .

Tal y como se muestra en el Apéndice C, existe una manera alternativa de abordar este problema consistente en resolver la ecuación de Dirac usando un potencial vectorial efectivo. Este tema está siendo muy estudiado actualmente dado que permite realizar analogías entre grafeno sujeto a campos electromagnéticos y grafeno corrugado [110].

6.2 GRAFENO CORRUGADO: CONDUCTIVIDAD

Es necesario para evaluar la conductividad via la fórmula de Kubo-Greenwood una expresión para el Hamiltoniano dado un cierto corrugamiento. Este tema, aún no ha sido abordado en la literatura, por lo cual se consideró adecuado realizar algunos cálculos preliminares al respecto, ya que el estudio del dopaje permitió desarrollar las herramientas necesarias para hacerlo. En particular, se decidió usar el caso más sencillo que consiste en un corrugamiento sinusoidal; tanto en la dirección paralela y perpendicular al campo eléctrico externo, y así de este modo realizar un estudio comparativo. Debe decirse que experimentalmente ha sido observado este caso en grafeno crecido epitaxialmente sobre hierro [116]. De hecho, el perfil del corrugamiento es casi sinusoidal, por lo cual, nuestro modelo es una excelente aproximación.

Explícitamente, consideramos un corrugamiento de la red que únicamente cambia la altura como función de la posición (ver Figura 6.6), entonces la coordenada z de los sitios de la red tienen la forma,

$$z(\mathbf{i}) = h_0 \left[\cos(q_x \mathbf{i}_x) + \cos(q_y \mathbf{i}_y) \right]. \quad (6.4)$$

Con esta forma de corrugamiento, vemos que hay cambios de orientación relativa de los orbitales π y hay un cambio en la distancia entre los mismos orbitales, podemos estimarlos de la siguiente forma.



- El cambio de orientación se encuentra esquematizado en la Figura 6.5, vemos que el traslape siempre aumenta, i.e., $\delta t(\theta_{i,j}) > 0$. Para estimar el valor numérico, en la misma figura se esquematiza la descomposición del traslape en términos de los orbitales base (ver Capítulo 3). Sustituimos los valores $V_{pp\pi} \approx -t = -2.79 \text{ eV}$ y $V_{pp\sigma} \approx 8.2 \text{ eV}$ y entonces

$$\delta t(\theta_{i,j}) \approx 1.31 \text{ eV} \frac{\theta^2}{2}, \quad (6.5)$$

resultado en la aproximación de ángulos pequeños. En forma general se puede escribir como [117],

$$\begin{aligned} \delta t(\theta_{i,j}) &\approx 1.31 \text{ eV} (1 - \mathbf{N}_i \cdot \mathbf{N}_j) \\ &\approx \alpha (1 - \mathbf{N}_i \cdot \mathbf{N}_j), \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde $\alpha \approx 0.4t$, y \mathbf{N}_i y \mathbf{N}_j son los vectores normales unitarios a la superficie del grafeno en los sitios i y j , respectivamente. Notamos que para ángulos pequeños se recupera el resultado anterior dado que $(1 - \mathbf{N}_i \cdot \mathbf{N}_j) \approx \theta^2/2$. Dada la ecuación (6.4) se tiene,

$$\mathbf{N}_i = \frac{\left(h_0 q_x \cos(q_x \mathbf{i}_x), h_0 q_y \cos(q_y \mathbf{i}_y), 1 \right)}{\sqrt{1 + h_0^2 q_x^2 \cos^2(q_x \mathbf{i}_x) + h_0^2 q_y^2 \cos^2(q_y \mathbf{i}_y)}}. \quad (6.7)$$

- Con el corrugamiento propuesto (6.4) el traslape de los orbitales disminuye dado que estamos estirando la red (ver Figura 6.4) y por lo tanto $\delta t(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) < 0$. En la misma figura se esquematiza que la distancia entre carbonos vecinos cambia de a a a^* , en primera aproximación la corrección a la energía decae como una exponencial [35],

$$\begin{aligned} V_{pp\pi}(a^*) &\approx V_{pp\pi}(a) e^{-\beta(a^*-a)} \\ &\approx -t e^{-\beta(a^*-a)}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

donde $\beta = d(\ln t)/da$. De acuerdo con Castro Neto [35] $\beta/\hbar v_F \approx a^{-1}$ y como $\hbar v_F = 3ta/2$, se tiene que $\beta \approx 1.5t$.



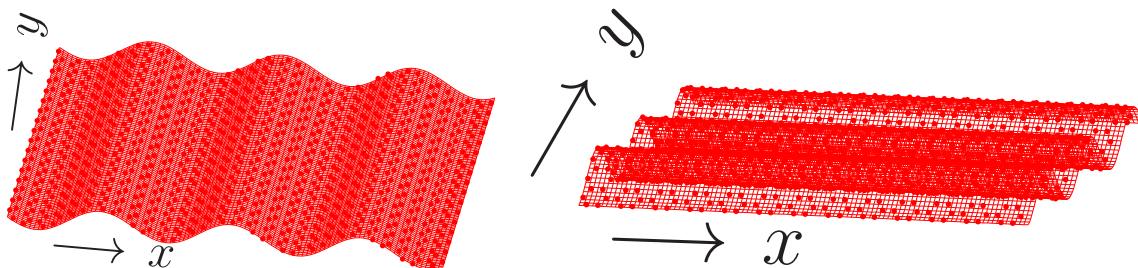


Figura 6.6: Figura ilustrativa del corrugamiento en la dirección x (panel izquierdo) y en y (panel derecho). Vemos que los ejes están orientados de tal forma que en la dirección x el borde es de tipo sillón (*armchair*) y en y es zigzagueante (*zigzag*).

Por tanto, nuestra modelación del Hamiltoniano de amarre fuerte a primeros vecinos se escribe como,

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i|j \rangle} \left[-t \left(1 + \alpha (1 - \mathbf{N}_i \mathbf{N}_j) \right) e^{-\beta |z_i - z_j|} \right] |i\rangle \langle j|, \quad (6.9)$$

con $\alpha = 0.4t$ y $\beta = 1.5t$. Mantenemos en mente que α aumenta el parámetro de salto y β lo disminuye, i.e., α ensancha el espectro energético y β lo estrecha.

Ajustamos nuestros ejes de tal forma que en la dirección x el borde de la muestra tiene la forma sillón y a lo largo de y el borde es zigzagueante. Consideraremos en la tesis únicamente corrugamiento en una dirección, ya sea x o y , i.e., en la dirección del borde de sillón o zigzagueante (ver Figura 6.6).

Numéricamente, se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con el Hamiltoniano (6.9) y se evalúa la fórmula de Kubo-Greenwood. En la Figura 6.7 se muestra ilustrativamente los ingredientes de la fórmula de Kubo-Greenwood cerca de la energía de Fermi, el ingrediente cuántico junto con el selector térmico. Para efectos ilustrativos el eje de las ordenadas se encuentra en escala logarítmica ya que el selector térmico es casi una función delta en $E = 0$ (es de ancho $kT \approx 1/40$ eV, correspondiente a $T = 300$ K).



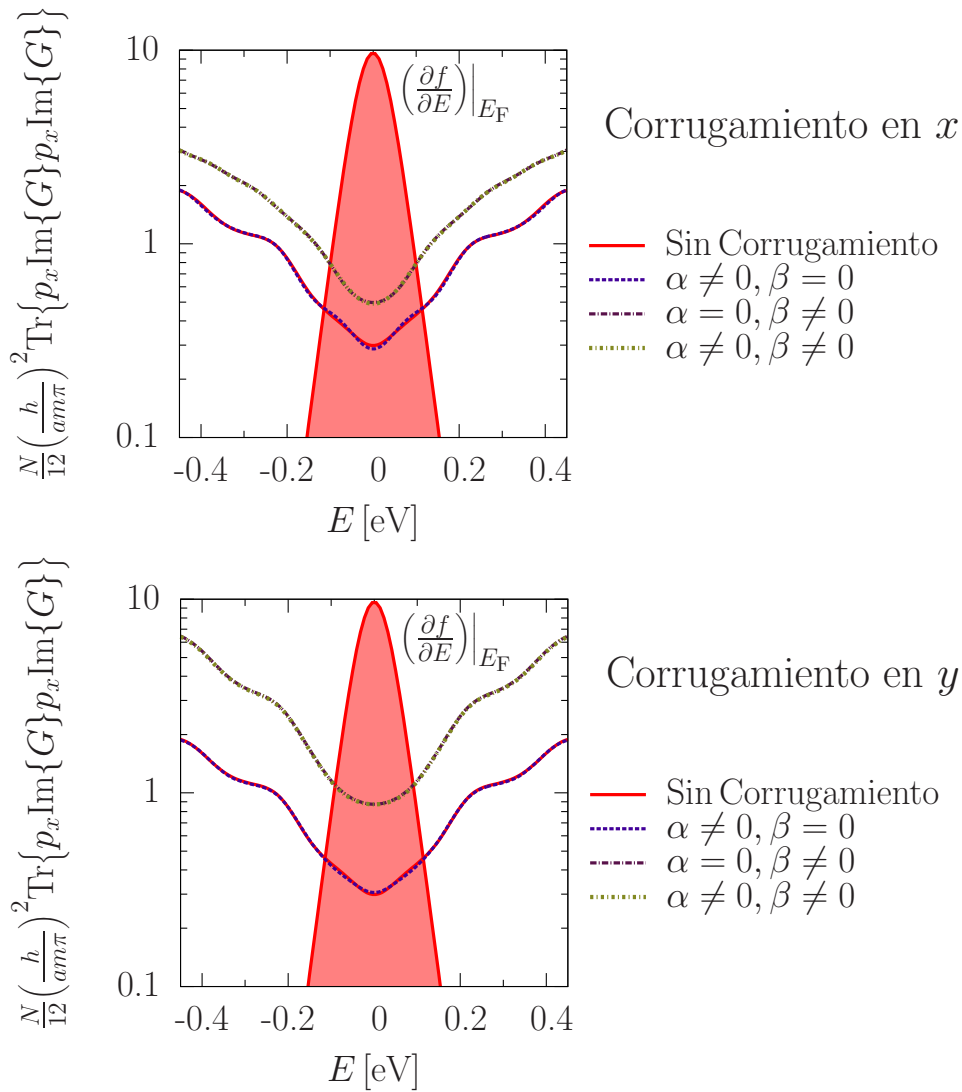


Figura 6.7: Ingrediente cuántico ($\mathcal{T}(E)$) y térmico ($\partial f/\partial E$) de la fórmula de Kubo mostrados ilustrativamente. Los estados que contribuyen a la conductividad por caer dentro del selector térmico aparecen sombreados. Notemos que el eje de las ordenadas se encuentra en escala logarítmica solo para efectos comparativos.

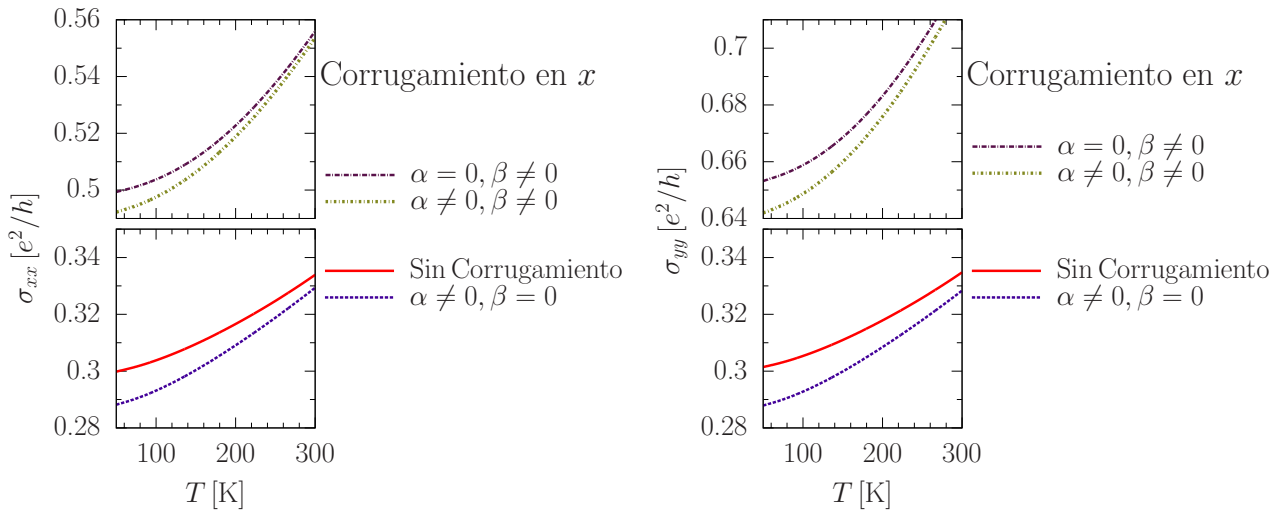


Figura 6.8: Conductividad eléctrica para el grafeno corrugado en la dirección x (bordes de tipo sillón). En el panel izquierdo la conductividad en la dirección x (i.e. campo eléctrico en la dirección paralela a la corrugación) y en el lado derecho en la dirección y (i.e. campo eléctrico en la dirección perpendicular a la corrugación). Los valores utilizados fueron: $N = 14792$, $\alpha = 0.4t$, $\beta = 1.5t$ y $q_x = 0.48/a$. Nótese que α y β se hicieron alternativamente cero para poder apreciar los efectos separados de cada parámetro.

Consideremos el corrugamiento en la dirección x (ver Figure 6.8). En este caso las conductividades eléctricas σ_{xx} y σ_{yy} presentan las siguientes características.

- Si únicamente se considera α (cambios de t por cambios en la orientación relativa entre átomos vecinos), tanto σ_{xx} como σ_{yy} disminuyen con respecto a la red sin corrugamiento.
- Si únicamente se considera β (cambios de t por cambios en la distancia entre átomos vecinos), tanto σ_{xx} como σ_{yy} aumentan con respecto a la red sin corrugamiento, pero $\sigma_{xx} < \sigma_{yy}$.
- Si se toma en cuenta α y β , σ_{xx} como σ_{yy} aumentan con respecto a la red sin corrugamiento y se conserva que $\sigma_{xx} < \sigma_{yy}$ como en el caso de $\beta \neq 0$.



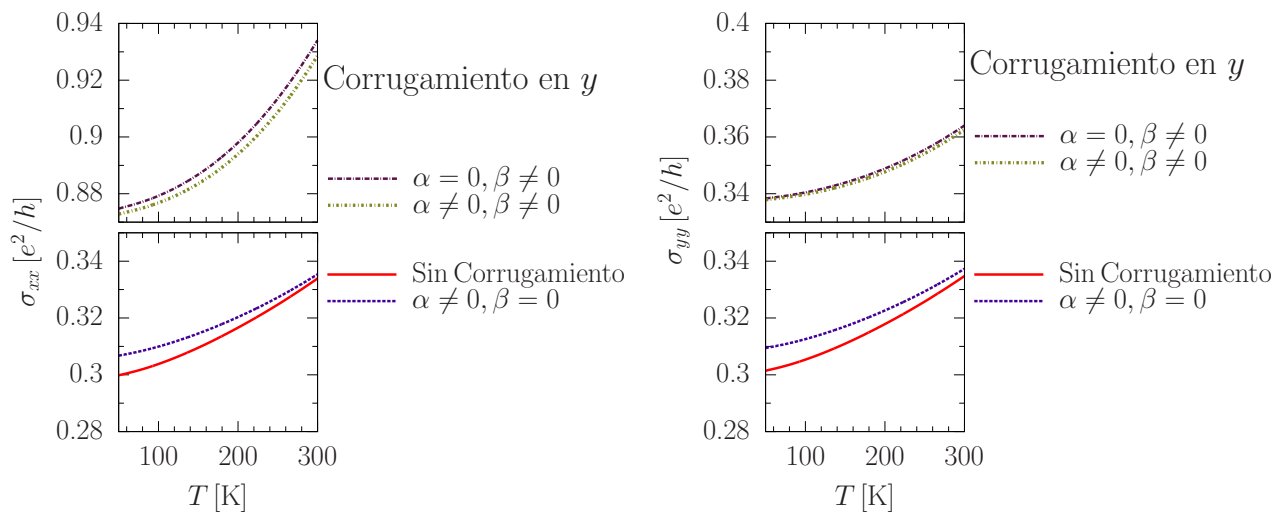


Figura 6.9: Conductividad eléctrica para el grafeno corrugado en la dirección y (bordes de tipo zigzag). En el panel izquierdo la conductividad en la dirección x (i.e. campo eléctrico en la dirección perpendicular a la corrugación) y en el lado derecho en la dirección y (i.e. campo eléctrico en la dirección paralela a la corrugación). Los valores utilizados fueron: $N = 14792$, $\alpha = 0.4t$, $\beta = 1.5t$ y $q_y = 0.42/a$.

Ahora si el corrugamiento se encuentra en la dirección y (ver Figura 6.9), las conductividades σ_{xx} y σ_{yy} presentan las siguientes características.

- Si se considera solo α , σ_{xx} y σ_{yy} aumentan con respecto a la red sin corrugamiento.
- Si se considera solo β , también aumenta con respecto a la red sin corrugar, pero $\sigma_{xx} > \sigma_{yy}$.
- Si se considera tanto α como β , la conductividad es mayor que en el caso sin corrugar pero $\sigma_{xx} > \sigma_{yy}$.

Finalmente, los resultados no son trivialmente explicables y es necesario realizar un análisis más profundo para explicarlos, aunque en general las conductividades aumentan porque la DOS crece cerca de la energía de Fermi.



CONCLUSIONES

El objetivo principal de la tesis se centra en estudiar cómo cambian las propiedades electrónicas del grafeno al introducir desorden, lo cual es fundamental para lograr construir una electrónica basada en dicho material.

Para ello, utilizamos la aproximación del Hamiltoniano de amarre fuerte de una sola banda¹ con interacción a primeros y segundos vecinos para describir las propiedades de transporte eléctrico del grafeno desordenado. El modelo de desorden utilizado es de impurezas sustitucionales no correlacionadas con una concentración baja, el cual es el desorden menos intrusivo. Este modelo modifica los niveles de energía agregando estados de electrón (si el tipo de impureza es tal que su auto-energía del sitio es $\varepsilon < E_D$) o estados de hueco ($\varepsilon > E_D$); los cuales a su vez pueden producir estados resonantes cerca de la E_D . Sin embargo, en esta tesis encontramos que las características de los estados resonantes (y sus efectos) están íntimamente ligadas con la inclusión de la interacción a segundos vecinos, la cual no había sido incluida en otros estudios. En particular, encontramos que:

- cuando no hay interacción a segundos vecinos, al incluir estados de hueco (electrón) se inducen estados resonantes de electrón (hueco),
- y cuando hay interacción a segundos vecinos, los efectos por impurezas que incluyen estados de hueco se ven disminuidos a comparación de los efectos por impurezas que agregan estados de electrón.

Especialmente, para determinar el tipo de funciones de onda (extendidas o localizadas asociadas a un comportamiento metálico o aislante, respectivamente) realizamos un análisis exhaustivo de escalamien-

¹ En nuestra aproximación solo consideramos el orbital de hibridación π , que es el responsable de la alta conductividad eléctrica.



to de sus momentos (llamados grados de participación PR); el cual nos permitió evidenciar que coexisten funciones de onda localizadas y no-localizadas. Las funciones localizadas ocurren alrededor de la energía de Fermi y tienen su origen en los estados resonantes. Para las no localizadas, logramos demostrar numéricamente que,

- ocurren lejos de la energía de Fermi y de los extremos de la banda.
- su envolvente decae como una ley de potencias, siendo entonces clasificados como estados críticos. Muy probablemente, estos estados tienen propiedades multifractales².
- la existencia de estos estados no viola el análisis de escalamiento previo del G-IV [52].

La existencia de diferentes grados de localización pudo explicarse en esta tesis introduciendo una renormalización del Hamiltoniano por su cuadrado, la cual mapea los estados de la red de panal en estados de la red triangular doblemente degenerados. Mediante esta transformación los bordes de la banda de la red original pasan a los estados de máxima energía de la red renormalizada, y los estados cercanos a E_D pasan a los estados de mínima energía. Con esta renormalización podemos evidenciar que:

- las impurezas inducen regiones de alta frustración (ya que “rompen” los enlaces con los carbonos) produciendo localización de la función de onda principalmente en los estados de mínima energía, i.e., en los estados cerca de la E_D ;
- la aparición de una pseudo-brecha de energía debido a que la frustración produce la disminución en la DOS, como sucede en el caso de grafeno puro con la singularidad de Van-Hove y la energía de Dirac.

Finalmente, haciendo uso de la fórmula de Kubo-Greenwood para la conductividad eléctrica, evidenciamos el comportamiento metálico previamente pregonado para concentraciones bajas de dopaje. Para su análisis dividimos dicha fórmula en la convolución de un selector térmico ($\partial f / \partial E$)

² Este es un posible trabajo en el futuro.



y un selector cuántico ($\mathcal{T}(E)$, (5.24)), dicha convolución puede variar dependiendo de un potencial químico externo. Los cálculos de conductividad presentados se centran en analizar los efectos de los estados resonantes cerca de la energía de Dirac, producto del dopaje por impurezas fuera del espectro de energías del grafeno puro. Al incluir las impurezas:

- se produce un corrimiento en la energía de Fermi, si la impureza es de tipo hueco o electrón hacia estados de hueco o electrón, respectivamente;
- los estados resonantes cerca de la E_D producen un pico en el elemento cuántico de la fórmula de Kubo-Greenwood ($\mathcal{T}(E)$);
- y por lo tanto, mediante un potencial externo se puede mover el selector térmico ($\partial f / \partial E$) y así ver un pico en la conductividad. Cualitativamente las curvas de conductividad mostradas se han observado experimentalmente [102, 103].

Algunas de estas ideas, se pueden extender al estudio del grafeno corrugado, tal y como se mostró en el último capítulo. Ello es un tema actual de investigación que deberá seguirse en trabajos posteriores.



PARÁMETROS DE AMARRE FUERTE

En general, el Hamiltoniano de amarre fuerte es una primera aproximación para el modelar la estructura eslectrónica de un material, sin embargo está aproximación no reproduce completamente dicha estructura. Aquí se presenta una comparación numérica de el modelo utilizado en esta tesis y resultados de cálculos más precisos.

La aproximación de amarre fuerte se encuentra descrita por Saito *et al.* [118] considerando el traslape de las funciones base entre primeros vecinos. La extrensión hasta terceros vecinos es presentada por Reich *et al* [7], referencia en la cual calcula la relación de dispersión tomando como punto de partida la ecuación secular,

$$\det|\mathcal{H} - ES| = \begin{vmatrix} \mathcal{H}_{AA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k}) & \mathcal{H}_{AB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AB}(\mathbf{k}) \\ \mathcal{H}_{AB}^*(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AB}^*(\mathbf{k}) & \mathcal{H}_{AA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{A.1})$$

donde \mathcal{H} es el Hamiltoniano de amarre fuerte, S es la matriz de traslape y $E(\mathbf{k})$ son los eigenvalores electrónicos. Se utilizó la equivalencia de los átomos de carbono A y B para escribir la ecuación. La solución es,

$$E(\mathbf{k})_{\pm} = \frac{-(-2E_0 + E_1) \pm \sqrt{(-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2E_3}}{2E_3} \quad (\text{A.2})$$

con

$$\begin{aligned} E_0 &= H_{AA}S_{AA}, & E_1 &= S_{AB}\mathcal{H}_{AB}^* + \mathcal{H}_{AB}S_{AB}^*, \\ E_2 &= H_{AA}^2 - \mathcal{H}_{AB}\mathcal{H}_{AB}^*, & E_3 &= S_{AA}^2 - S_{AB}S_{AB}^*. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Explícitamente,

$$E_0 = [\varepsilon_\pi + \gamma_1 u(\mathbf{k})][1 + s_1 u(\mathbf{k})], \quad (\text{A.4})$$

$$E_1 = 2s_0\gamma_0 f(\mathbf{k}) + (s_0\gamma_2 + s_2\gamma_0)g(\mathbf{k}) + 2s_2\gamma_2 f(2\mathbf{k}), \quad (\text{A.5})$$

$$E_2 = [\varepsilon_\pi + \gamma_1 u(\mathbf{k})]^2 - \gamma_0^2 f(\mathbf{k}) - \gamma_0\gamma_2 g(\mathbf{k}) - \gamma_2^2 f(2\mathbf{k}), \quad (\text{A.6})$$

$$E_3 = [1 + s_1 u(\mathbf{k})]^2 - s_0^2 f(\mathbf{k}) - s_0 s_2 g(\mathbf{k}) - s_2^2 f(2\mathbf{k}), \quad (\text{A.7})$$

donde

$$u(\mathbf{k}) = 2 \cos(k_x a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2} k_x a\right), \quad (\text{A.8})$$

$$f(\mathbf{k}) = 3 + u(\mathbf{k}), \quad (\text{A.9})$$

$$g(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3} k_x a) + 4 \cos(k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2} k_y a\right) \\ + 8 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2} k_y a\right) \cos(k_y a), \quad (\text{A.10})$$

$a = 2.461 \text{ \AA}$ es la constante de red¹,

$$\varepsilon_\pi = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \mathcal{H} | \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle, \quad (\text{A.11})$$

$$\gamma_0 = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \mathcal{H} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{1i}) \rangle, \quad (\text{A.12})$$

$$\gamma_1 = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \mathcal{H} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{2i}) \rangle, \quad (\text{A.13})$$

$$\gamma_2 = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \mathcal{H} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{3i}) \rangle, \quad (\text{A.14})$$

$$s_0 = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{1i}) \rangle, \quad (\text{A.15})$$

$$s_1 = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{2i}) \rangle, \quad (\text{A.16})$$

$$s_2 = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{3i}) \rangle, \quad (\text{A.17})$$

φ_A (φ_B) es la función de onda atómica en el sitio A (B), \mathbf{R}_{1i} son los vectores a los primeros vecinos ($i = 1, 2, 3$), \mathbf{R}_{2i} a los segundos vecinos ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) y \mathbf{R}_{3i} a los terceros vecinos ($i = 1, 2, 3$). Se ajustan los parámetros a los cálculos con SIESTA para dos casos **MTKM** (minimizar el error a lo largo de la curva que conecta a los puntos de alta simetría) y el caso óptico (minimizar el error para energías menores a 4 eV , es decir correspondientes a transiciones ópticas). Dichos parámetros se muestran en la Tabla 1. A lo largo de la tesis se utilizó la interacción hasta segundos vecinos despreciando el traslape de las funciones de onda

¹ La notación de estas ecuaciones difiere de la tesis solo para coincidir con la referencia [7].



	ε_π [eV]	γ_0 [eV]	s_0 [eV]	γ_1 [eV]	s_1 [eV]	γ_2 [eV]	s_2 [eV]
MΓKM	-0.28	-2.97	0.073	-0.073	0.018	-0.33	0.026
óptico	-2.03	-2.79	0.30	-0.68	0.046	-0.30	0.039
Wallace, 1947	0	-2.79	0	-0.68	0	0	0

Tabla 1: Parámetros para los casos **MΓKM** y óptico obtenidos en la referencia [7] y el utilizado en la tesis, Wallace, 1947.

($s_0 = 0$ y $s_1 = 0$) derivado por Wallace [8] haciendo uso de los parámetros del caso óptico ($\gamma_0 = -t$ y $\gamma_1 = -t'$). En la Figura A.1 se muestran comparativamente los cálculos de SIESTA, los dos ajustes de la referencia [7] y el modelo usado en la tesis, es de recalcar que el modelo de la tesis no puede ser extrapolado a energías de más de 4, eV sin embargo en la tesis se analizaron estados cercanos a la energía de Dirac a no más de 1 eV lo cual mantiene a nuestros resultados, al menos en el régimen cualitativo.

En el caso de grafeno con impurezas, también se encuentran en la literatura parámetros de amarre fuerte ajustados con cálculos de primeros principios, aunque el Hamiltoniano perturbado por impurezas es diferente [119, 120]. En las referencias utilizan el Hamiltoniano de amarre fuerte para grafeno con una impureza,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{imp}} = -t \sum_{\langle i|j \rangle} |i\rangle\langle j| + \varepsilon_{\text{imp}} |\ell\rangle\langle \ell| + V \sum_{\langle \ell|j \rangle} |\ell\rangle\langle j|, \quad (\text{A.18})$$

donde además del cambio de energía en el sitio ℓ debido a una impureza, ε_{imp} , se incluye la influencia de ésta con sus primeros vecinos cambiando el parámetro de salto a V^2 . Dependiendo del tipo de impureza agregada el enlace de carbono-impureza puede ser covalente o iónico.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la referencia [119]. Notamos que los valores de ε_{imp} son considerablemente diferentes a los valores utilizados en la tesis ε y esto se debe a que el modelado es esencialmente diferente, ya que la ecuación (A.18) también incluye la interacción de la

2 La notación de la referencia [119] se modificó para coincidir con la notación de la tesis.



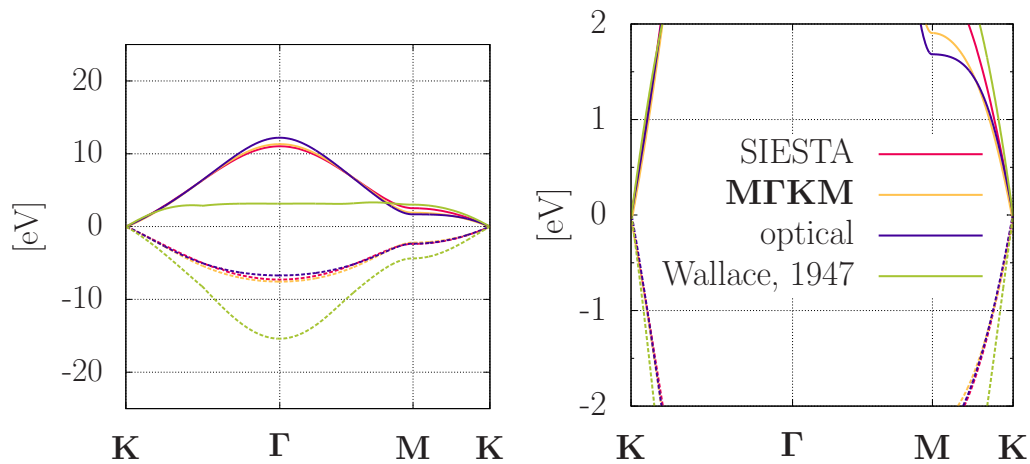


Figura A.1: Izquierda, estructura de bandas del orbital π en las direcciones cristalográficas utilizando SIESTA, el Hamiltoniano de amarre fuerte a terceros vecinos con el conjunto de parámetros **MΓKM** y optical (Fuente: *Phys. Rev. B* 66, 035412 (2002) [7]) y también con el Hamiltoniano de amarre fuerte a segundos vecinos utilizado en la tesis (Fuente: *Phys. Rev.* 71, 622 (1947) [8]). Derecha, acercamiento de la estructura de bandas del orbital π .

impureza con sus vecinos y esta interacción es débil comparada con t , $0.02 < |V|/t < 0.25$. El hecho de que el parámetro de salto sea pequeño puede interpretarse como un rompimiento del enlace carbono-impureza al cual se puede asociar en nuestro modelo un valor de $|\varepsilon| \gg 1$.

	ε_{imp} [eV]	$ V $ [eV]		ε_{imp} [eV]	$ V $ [eV]
H	-0.03	0.69	Li	1.17	0.11
CH ₃	-0.11	0.70	Na	0.93	0.07
OH	-0.70	0.65	Cl	-0.79	0.21
F	-0.67	0.65	Br	-0.73	0.09

Tabla 2: Parámetros ajustados para el Hamiltoniano (A.18) con cálculos de primero principios, estos valores se encuentran en la referencia [119]. La columna de la izquierda corresponden a impurezas enlazadas covalentemente mientras la columna derecha son impurezas enlazadas iónicamente.



FÓRMULA PARA CALCULAR LAS NORMAS

En vista del objetivo de estimar el área que ocupa un estado se introduce la norma para dicho estado cuando el estado se encuentra degenerado, (4.20), en este apéndice se mostrara la justificación de dicha expresión.

Recordamos que en el caso de que la degeneración sea nula, i.e. para cada eigenestado $|\mathbf{k}\rangle$ (eigenfunción $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$) hay una eigenenergía asociada $E_{\mathbf{k}}$, se tiene que la norma p se define como

$$\|\Psi\|_{2p}(E) = \sum_i |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)|^{2p}, \quad (\text{B.1})$$

donde $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)$ es la proyección de la eigenfunción en el sitio i , es decir $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i) \langle \mathbf{r} | i \rangle$.

Al tener degeneración, tenemos un conjunto de eigenestados $\{\Psi_{\mathbf{k}_g}\}$ correspondientes al eigenvalor $E_{\mathbf{k}}$, cada uno tiene diferentes proyecciones en los sitios,

$$\Psi_{\mathbf{k}_g}(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_{\mathbf{k}_g}(\mathbf{r}_i) \langle \mathbf{r} | i \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Para describir la población de los eigenestados $\{\Psi_{\mathbf{k}_g}\}$ para una eigenenergía $E_{\mathbf{k}}$ introducimos el operador de densidad del subespacio,

$$\rho \equiv \sum_{g=1}^{N_g} w_g |\mathbf{k}_g\rangle \langle \mathbf{k}_g| \quad (\text{B.3})$$

donde N_g es el total de degeneración, w_g es la población del eigenestado $|\mathbf{k}_g\rangle$ y se cumple que

$$\sum_{g=1}^{N_g} w_g = 1. \quad (\text{B.4})$$

Verificamos el valor de la traza de la matriz densidad,

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho) &= \sum_{\mathbf{i}} \sum_{g=1}^{N_g} w_g \langle \mathbf{i} | \mathbf{k}_g \rangle \langle \mathbf{k}_g | \mathbf{i} \rangle \\ &= \sum_{g=1}^{N_g} w_g \sum_{\mathbf{i}} \Psi_{\mathbf{k}_g}(\mathbf{r}_i) \Psi_{\mathbf{k}_g}^*(\mathbf{r}_i) = \sum_{g=1}^{N_g} w_g = 1, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

dada la condición de normalización, por lo que se tiene la relación,

$$\|\Psi\|_2(E) = 1 = \sum_{\mathbf{i}} \rho_{\mathbf{i}\mathbf{i}} = \text{Tr}(\rho). \quad (\text{B.6})$$

En general se puede definir,

$$\|\Psi\|_{2p}(E) \equiv \sum_{\mathbf{i}} \rho_{\mathbf{i}\mathbf{i}}^p, \quad (\text{B.7})$$

donde

$$\rho_{\mathbf{i}\mathbf{i}} = \sum_{g=1}^{N_g} w_g \Psi_{\mathbf{k}_g}(\mathbf{r}_i) \Psi_{\mathbf{k}_g}^*(\mathbf{r}_i). \quad (\text{B.8})$$

Si tomamos que la fracción de cada estado es igual, i.e. $w_g = 1/N_g$ podemos escribir la ecuación (4.20) como,

$$\|\Psi\|_{2p}(E) = \sum_{\mathbf{i}} \left(\sum_{g=1}^{N_g} \frac{|\Psi_{\mathbf{k}_g}(\mathbf{r}_i)|^2}{N_g} \right)^p. \quad (\text{B.9})$$

En el caso de funciones de Bloch,

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{g=1}^{N_g} \frac{1}{N_g} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\mathbf{i}\rangle \langle \mathbf{i}| \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) = \frac{1}{N} |\mathbf{i}\rangle \langle \mathbf{i}|, \\ \therefore \|\Psi\|_{2p}(E) &= \frac{1}{N^{(p-1)}} \quad \forall E. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$



ENFOQUE DE DIRAC EN CASO DE CORRUGAMIENTO

Modelamos la red de grafeno corrugado utilizando solo un cambio del parámetro de salto, entonces el Hamiltoniano de amarre fuerte toma la forma,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -t \sum_i a_i^\dagger(\mathbf{R}_i) b_i(\mathbf{R}_i) + b_i^\dagger(\mathbf{R}_i) a_i(\mathbf{R}_i) \\ & - \sum_i \sum_{\mathbf{e}} \left[\delta t_i(\mathbf{e}) \right] \left[a_i^\dagger(\mathbf{R}_i + \mathbf{e}) b_i(\mathbf{R}_i) + b_i^\dagger(\mathbf{R}_i - \mathbf{e}) a_i(\mathbf{R}_i) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

donde el índice i varía sobre celdas unitarias y $\mathbf{e} = \{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ son los vectores a primeros vecinos,

$$\mathbf{e}_1 = a(1, 0), \quad (\text{C.2})$$

$$\mathbf{e}_2 = a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (\text{C.3})$$

$$\mathbf{e}_3 = a \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (\text{C.4})$$

Por tanto tenemos que la perturbación al Hamiltoniano se puede escribir como,

$$\delta H = - \sum_{i,\mathbf{e}} \left[\delta t_i(\mathbf{e}) \right] \left[a_i^\dagger(\mathbf{R}_i + \mathbf{e}) b_i(\mathbf{R}_i) + h.c. \right]. \quad (\text{C.5})$$

Transformamos los operadores de creación y aniquilación,

$$a_i^\dagger(\mathbf{R}_i + \mathbf{e}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i + \mathbf{e})} a_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (\text{C.6})$$

$$b_i(\mathbf{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} b_{\mathbf{k}'}, \quad (\text{C.7})$$

y sustituimos en δH ,

$$\delta H = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{i, \mathbf{e}} \delta t_i e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_i - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} \quad (\text{C.8})$$

Alrededor de un punto de Dirac, por ejemplo $\mathbf{Q}_1 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}(0, 1)$ ($\mathbf{k} = \mathbf{Q}_1 + \mathbf{q}$ y $\mathbf{k}' = \mathbf{Q}_1 + \mathbf{q}'$), se obtiene,

$$\delta H \approx -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} a_{\mathbf{Q}_1 + \mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{Q}_1 + \mathbf{q}'} \sum_{i, \mathbf{e}} \delta t_i e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{Q}_1 \cdot \mathbf{e}}, \quad (\text{C.9})$$

$$\approx -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \psi_{A, \mathbf{q}}^\dagger \psi_{B, \mathbf{q}'} \sum_{i, \mathbf{e}} \delta t_i e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{Q}_1 \cdot \mathbf{e}} \quad (\text{C.10})$$

$$\approx \int d^2\mathbf{r} \psi_A^\dagger(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) \psi_B(\mathbf{r}) \quad (\text{C.11})$$

donde

$$A(\mathbf{r}) = A_x(\mathbf{r}) + iA_y(\mathbf{r}), \quad (\text{C.12})$$

$$= - \sum_{\mathbf{e}} \delta t_i e^{-\mathbf{e} \cdot \mathbf{Q}_1}. \quad (\text{C.13})$$

En el caso de modos flexurales,

$$\delta t = \delta V[(\mathbf{u} \cdot \nabla) \nabla h]^2. \quad (\text{C.14})$$



consideramos $\mathbf{u} = \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$. Sustituimos,

$$A = -\delta V \left\{ \left[\left(a \frac{\partial}{\partial x} \right) \nabla h \right]^2 + \left[\left(-\frac{a}{2} \frac{\partial}{\partial x} + a \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial}{\partial y} \right) \nabla h \right]^2 e^{-2\pi i/3} + \left[\left(-\frac{a}{2} \frac{\partial}{\partial x} - a \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial}{\partial y} \right) \nabla h \right]^2 e^{2\pi i/3} \right\}, \quad (\text{C.15})$$

$$A = -\delta V a^2 \left\{ \left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \right]^2 + \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}, -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \right]^2 \left(\cos \frac{2\pi}{3} - i \sin \frac{2\pi}{3} \right) + \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}, -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \right]^2 \left(\cos \frac{2\pi}{3} + i \sin \frac{2\pi}{3} \right) \right\}, \quad (\text{C.16})$$

$$A = -\delta V a^2 \left\{ \left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \right]^2 + \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}, -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \right]^2 \left(-\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}, -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \right]^2 \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right\}, \quad (\text{C.17})$$

$$A = -\delta V a^2 \left\{ \left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \right]^2 + \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}, -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \right]^2 \left(-\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + \left[\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}, -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \right]^2 \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right\}, \quad (\text{C.18})$$



$$\begin{aligned}
A = -\delta V a^2 & \left\{ \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right]^2 + \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right]^2 \right. \\
& + \left[\frac{1}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right]^2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{3}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} \right]^2 \right. \\
& + \left. \frac{1}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right]^2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{3}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right]^2 \right] \left(-\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\
& + \left[\frac{1}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right]^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{3}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} \right]^2 \right. \\
& + \left. \frac{1}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right]^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{3}{4} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right]^2 \right] \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \left. \right\} \quad (C.19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A = -\delta V a^2 & \left\{ \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right]^2 + \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right]^2 \right. \\
& - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right]^2 + \frac{3}{2} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} \right]^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right]^2 + \frac{3}{2} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right]^2 \right] \\
& + \left. i \frac{\sqrt{3}}{2} \left[\sqrt{3} \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \sqrt{3} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right] \right\} \quad (C.20)
\end{aligned}$$

$$A = -\delta V a^2 \left\{ \frac{3}{4} \left[\left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right]^2 - \left[\frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right]^2 \right] + i \frac{3}{2} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right\} \quad (C.21)$$

Por lo tanto,

$$A_x^{(h)} = -\frac{3\delta V a^2}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right)^2 - \left(\frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right)^2 \right], \quad (C.22)$$

$$A_y^{(h)} = -\frac{3\delta V a^2}{2} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}. \quad (C.23)$$

Ahora consideramos,

$$h = h_0 \left[\cos(q_x x) + \cos(q_y y) \right] \quad (C.24)$$



Si $q_y = 0$ tenemos,

$$\begin{aligned} A_x &= -\frac{3\delta V a^2 h_0^2 q_x^4}{4} \cos^2(q_x x), \\ A_y &= 0. \end{aligned} \tag{C.25}$$

Mientras, si $q_x = 0$ tenemos,

$$\begin{aligned} A_x &= \frac{3\delta V a^2 h_0^2 q_y^4}{4} \cos^2(q_y x), \\ A_y &= 0. \end{aligned} \tag{C.26}$$

La perturbación se tradujo en un potencial vectorial que se tiene que incluir en la ecuación de Dirac.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] N. Savage, *Nature* **483**, S30 (2012).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson, *Nature Mater.* **6**, 858 (2007).
- [6] Y. Liu and B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **10**, 2178 (2010).
- [7] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **66**, 035412 (2002).
- [8] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [10] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [11] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical physics, Part 1*, 3rd ed., Vol. 5 (Butterworth-Heinemann, Jordan Hill, Oxford, 1980).
- [12] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968).
- [13] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [14] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).



- [15] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, and J. S. Alden, *Nano Lett.* **8**, 2458 (2008).
- [16] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, *Nature Nanotech.* **3**, 654 (2008).
- [17] A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [18] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [19] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
- [20] C. W. J. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1337 (2008).
- [21] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nature Phys.* **2** (2006).
- [22] M. I. Katsnelson, *EPJ B - Condensed Matter and Complex Systems* **51**, 157 (2006).
- [23] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [24] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **8**, 1704 (2008).
- [25] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, and K. A. Jenkins, *Science* **332**, 1294 (2011).
- [26] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, *Nano Lett.* **12**, 2745 (2012).
- [27] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, *Science* **335**, 1326 (2012).
- [28] F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P. J. Paul, D. Chu, and A. C. Ferrari, *ACS Nano* **6**, 2992 (2012).



-
- [29] S. Roy and A. Asenov, *Science* **309**, 388 (2005).
- [30] T. Shinada, S. Okamoto, T. Kobayashi, and I. Ohdomari, *Nature* **437**, 1128 (2005).
- [31] R. W. Keyes, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 2701 (2005).
- [32] M. Schulz, *Nature* **399**, 729 (1999).
- [33] T. Ito and S. Okazaki, *Nature* **406**, 1027 (2000).
- [34] F. Schwierz, *Nature Nanotech.* **5**, 487 (2010).
- [35] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [36] P. Gallagher, K. Todd, and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. B* **81**, 115409 (2010).
- [37] B. N. Szafranek, D. Schall, M. Otto, D. Neumaier, and H. Kurz, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 112103 (2010).
- [38] M. F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, J. B. Oostinga, A. F. Morpurgo, and S. Tarucha, *Nature Nanotech.* **4**, 383 (2009).
- [39] L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, E. H. Hill, V. V. Cheianov, V. I. Falko, K. Watanabe, T. Taniguchi, and R. V. Gorbachev, *Nature Phys.* **7**, 958 (2011).
- [40] O. V. Yazyev and S. G. Louie, *Nature Mater.* **9**, 806 (2010).
- [41] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, and D. A. Muller, *Nature* **469**, 389 (2011).
- [42] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duan, *Nature Nanotech.* **5**, 190 (2010).
- [43] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).



- [44] H. L. Calvo, H. M. Pastawski, S. Roche, and L. E. F. Foa Torres, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 232103 (2011).
- [45] A. De Martino, L. Dell'Anna, and R. Egger, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 066802 (2007).
- [46] E. Milpas, M. Torres, and G. Murguía, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 245304 (2011).
- [47] K. Bourzac, *Nature* **483**, S34 (2012).
- [48] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
- [49] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Small* **6**, 2773 (2010).
- [50] Y. Meir, A. Aharony, and A. B. Harris, *EPL (Europhysics Letters)* **10**, 275 (1989).
- [51] C. M. Soukoulis and G. S. Grest, *Phys. Rev. B* **44**, 4685 (1991).
- [52] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [53] M. Amini, S. A. Jafari, and F. Shahbazi, *EPL (Europhysics Letters)* **87**, 37002 (2009).
- [54] J. Schleede, G. Schubert, and H. Fehske, *EPL (Europhysics Letters)* **90**, 17002 (2010).
- [55] M. Amini, S. A. Jafari, and F. Shahbazi, *EPL (Europhysics Letters)* **90**, 17003 (2010).
- [56] A. Bostwick, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, S. D. Kevan, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056404 (2009).
- [57] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).



-
- [58] P. M. Ostrovsky, I. V. Gornyi, and A. D. Mirlin, *EPJ ST* **148**, 63 (2007).
- [59] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami, *Nature Phys.* **4**, 377 (2008).
- [60] J. Yan and M. S. Fuhrer, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 206601 (2011).
- [61] A. Lherbier, X. Blase, Y.-M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 036808 (2008).
- [62] N. Leconte, J. Moser, P. Ordejón, H. Tao, A. Lherbier, A. Bachtold, F. Alsina, C. M. Sotomayor Torres, J.-C. Charlier, and S. Roche, *ACS Nano* **4**, 4033 (2010).
- [63] N. Leconte, A. Lherbier, F. Varchon, P. Ordejon, S. Roche, and J.-C. Charlier, *Phys. Rev. B* **84**, 235420 (2011).
- [64] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
- [65] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **66**, 035412 (2002).
- [66] E. Economou, *Green's functions in quantum physics*, Springer series in solid-state sciences (Springer, Berlin, 2006).
- [67] H. B. Callen and T. A. Welton, *Phys. Rev.* **83**, 34 (1951).
- [68] L. L. Moseley and T. Lukes, *American Journal of Physics* **46**, 676 (1978).
- [69] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University (Cornell University Press, Ithaca, 1960).
- [70] W. Harrison, *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, 2004).
- [71] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).



- [72] M. Katsnelson and K. Novoselov, *Solid State Commun.* **143**, 3 (2007).
- [73] A. Grüneis, C. Attaccalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **78**, 205425 (2008).
- [74] T. Horiguchi, *J. Math. Phys.* **13**, 1411 (1972).
- [75] J. Sakurai and J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Massachusetts, 2010).
- [76] Y. V. Skrypnik and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B* **73**, 241402 (2006).
- [77] Y. V. Skrypnik and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B* **75**, 245401 (2007).
- [78] F. Wegner, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **36**, 209 (1980).
- [79] B. Kramer and A. MacKinnon, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1469 (1993).
- [80] H. Tsunetsugu, T. Fujiwara, K. Ueda, and T. Tokihiro, *Phys. Rev. B* **43**, 8879 (1991).
- [81] G. G. Naumis, *Phys. Rev. B* **76**, 153403 (2007).
- [82] A. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford Science Publications (Oxford University Press, USA, 1993).
- [83] S. Kirkpatrick and T. P. Eggarter, *Phys. Rev. B* **6**, 3598 (1972).
- [84] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **35**, 52 (2010).
- [85] A. Barth and W. Marx, (2008), [arXiv:0808.3320 \[physics.soc-ph\]](https://arxiv.org/abs/0808.3320) .
- [86] P. Hui Lv, G.-F. Wang, Y. Wan, J. Liu, Q. Liu, and F.-c. Ma, *SCIEN-TOMETRICS* **8**, 399 (2011).
- [87] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).



-
- [88] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering (Cambridge University Press, 1997).
- [89] N. M. R. Peres, *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 323201 (2009).
- [90] S. M.-M. Dubois, Z. Zanolli, X. Declerck, and J.-C. Charlier, *EPJ B- Condensed Matter and Complex Systems* **72**, 1 (2009), 10.1140/epjb/e2009-00327-8.
- [91] M. Poetschke, C. G. Rocha, L. E. F. Foa Torres, S. Roche, and G. Cuniberti, *Phys. Rev. B* **81**, 193404 (2010).
- [92] K. Nomura and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 076602 (2007).
- [93] N. M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010).
- [94] D. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, and T. Chakraborty, *Advances in Physics* **59**, 261 (2010).
- [95] N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **73**, 125411 (2006).
- [96] M. Titov, *EPL (Europhysics Letters)* **79**, 17004 (2007).
- [97] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [98] K. Ziegler, *Phys. Rev. B* **75**, 233407 (2007).
- [99] N. H. Shon and T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2421 (1998).
- [100] M. I. Katsnelson, *EPJ B - Condensed Matter and Complex Systems* **51**, 157 (2006).
- [101] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U. C. Coskun, W. Bao, and C. N. Lau, *Science* **317**, 1530 (2007).
- [102] V. W. Brar, R. Decker, H.-M. Solowan, Y. Wang, L. Maserati, K. T. Chan, H. Lee, C. O. Girit, A. Zettl, S. G. Louie, and M. F. Cohen, Marvin L. and Crommie, *Nature Phys.* **7**, 43 (2011).



- [103] S. Jung, G. M. Rutter, N. N. Klimov, D. B. Newell, I. Calizo, A. R. Hight-Walker, N. B. Zhitenev, and J. A. Stroscio, *Nature Phys.* **7**, 245 (2011).
- [104] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, *Nature* **446**, 60 (2007).
- [105] V. M. Pereira and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 046801 (2009).
- [106] A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
- [107] E. V. Castro, H. Ochoa, M. I. Katsnelson, R. V. Gorbachev, D. C. Elias, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and F. Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266601 (2010).
- [108] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and M. A. H. Vozmediano, *Phys. Rev. B* **77**, 075422 (2008).
- [109] T. O. Wehling, A. V. Balatsky, A. M. Tsvelik, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *EPL (Europhysics Letters)* **84**, 17003 (2008).
- [110] M. Vozmediano, M. Katsnelson, and F. Guinea, *Physics Reports* **496**, 109 (2010).
- [111] R. Kerner, G. G. Naumis, and W. A. Gómez-Arias, *Physica B: Condensed Matter* **407**, 2002 (2012).
- [112] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **117**, 1 (1995).
- [113] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, *The Journal of Chemical Physics* **112**, 6472 (2000).
- [114] O. V. Yazyev and S. G. Louie, *Nature Mater.* **9**, 806 (2010).
- [115] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, and M. Batzill, *Nature Nanotech.* **5**, 326 (2010).
- [116] N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, V. Kocevski, J. Ruzs, K. A. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, and A. B. Preobrajenski, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 026101 (2012).



-
- [117] E.-A. Kim and A. H. C. Neto, *EPL (Europhysics Letters)* **84**, 57007 (2008).
- [118] R. Saito, G. Dresselhaus, and S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
- [119] T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **80**, 085428 (2009).
- [120] T. O. Wehling, S. Yuan, A. I. Lichtenstein, A. K. Geim, and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 056802 (2010).
- [121] J. E. Barrios-Vargas and G. G. Naumis, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 255305 (2012).
- [122] J. E. Barrios-Vargas and G. G. Naumis, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 375501 (2011).
- [123] J. Barrios-Vargas and G. G. Naumis, *Philosophical Magazine* **91**, 3844 (2011).



ARTÍCULOS

Se anexan en las siguientes páginas los artículos publicados de los resultados desarrollados en la investigación doctoral los cuales se enlistan a continuación.

1. [121] J. E. Barrios-Vargas and G. G. Naumis, *Journal of Physics: Condensed Matter* 24, 255305 (2012).
2. [122] J. E. Barrios-Vargas and G. G. Naumis, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 375501 (2011).
3. [123] J. Barrios-Vargas and G. G. Naumis, *Philosophical Magazine* 91, 3844 (2011).



Critical wavefunctions in disordered graphene

J E Barrios-Vargas and Gerardo G Naumis

Departamento de Física-Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Apartado Postal 20-364, 01000, México D.F., Mexico

E-mail: naumis@fisica.unam.mx

Received 11 February 2012, in final form 12 May 2012

Published 30 May 2012

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/24/255305

Abstract

In order to elucidate the presence of non-localized states in doped graphene, a scaling analysis of the wavefunction moments, known as inverse participation ratios, is performed. The model used is a tight-binding Hamiltonian considering nearest and next-nearest neighbors with random substitutional impurities. Our findings indicate the presence of non-normalizable wavefunctions that follow a critical (power-law) decay, which show a behavior intermediate between those of metals and insulators. The power-law exponent distribution is robust against the inclusion of next-nearest neighbors and growing the system size.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Graphene is a two-dimensional atomic crystal [1] with the highest known charge carrier mobility [2] and thermal conductivity [3] at room temperature. Both properties indicate graphene as a raw material for transistor use; however, the ‘graphenium inside’ era is quite far off [4]. Keeping in mind the design of transistors, the problem turns out to be how to alchemize it into a semiconductor [5–7]. One alternative is to dope graphene. This leads immediately to the question of quantum percolation in two dimensions, which has been the subject of debate for many years [8, 9]. In the literature, usually it is found that ‘there is no true metallic behavior in two dimensions’ as a consequence of the fact that all eigenstates are localized even when the disorder is weak [10]. For graphene, there has been a debate about this point [11–13]. Recently, disordered graphene has been classified using arguments of symmetry around the Dirac point [14]; this classification allows a minimal conductivity behavior. Experimentally, the minimal conductivity was measured for graphene doped with potassium [15, 16]. Furthermore, it has been found that a metal transition can be observed when graphene is doped with H [17]. Also, using a non-interacting electron model enriched with first-principles calculation, a metal–insulator transition has been found [18–20]. In this paper, we present numerical evidence that shows a very interesting scenario. We have characterized the probability distribution of the moments associated with

the wavefunction using the inverse participation ratios. The scaling of this quantity is frequently used to discriminate between an eigenstate being extended or localized. We found states in doped graphene which do not follow the usual exponential localization; instead, these are critical, i.e., the wavefunction decays spatially as a non-normalizable power law. This behavior evidenced the multifractality of the wavefunction [21, 22]. Notice that in the original development of the scaling theory, critical states were not considered [10].

As a model we use the tight-binding Hamiltonian,

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^\dagger c_j + \varepsilon \sum_{\ell} c_{\ell}^\dagger c_{\ell}, \quad (1)$$

where the nearest neighbor, $t = 2.79$ eV, and next-nearest neighbor (NNN), $t' = 0.68$ eV, hopping parameters are included; these values have been taken from [23]. The impurity sites, ℓ , have been distributed randomly in the lattice with a concentration C , and ε is the impurity self-energy.

In order to investigate localization, we introduce the inverse p -participation ratios (IPRs),

$$\|\Psi_{\mathbf{k}}\|_{2p} = \sum_i^N |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)|^{2p}, \quad (2)$$

where $\Psi_{\mathbf{k}}$ is the wavefunction associated with the eigenstate \mathbf{k} with energy $E_{\mathbf{k}}$, which solves the Schrödinger equation

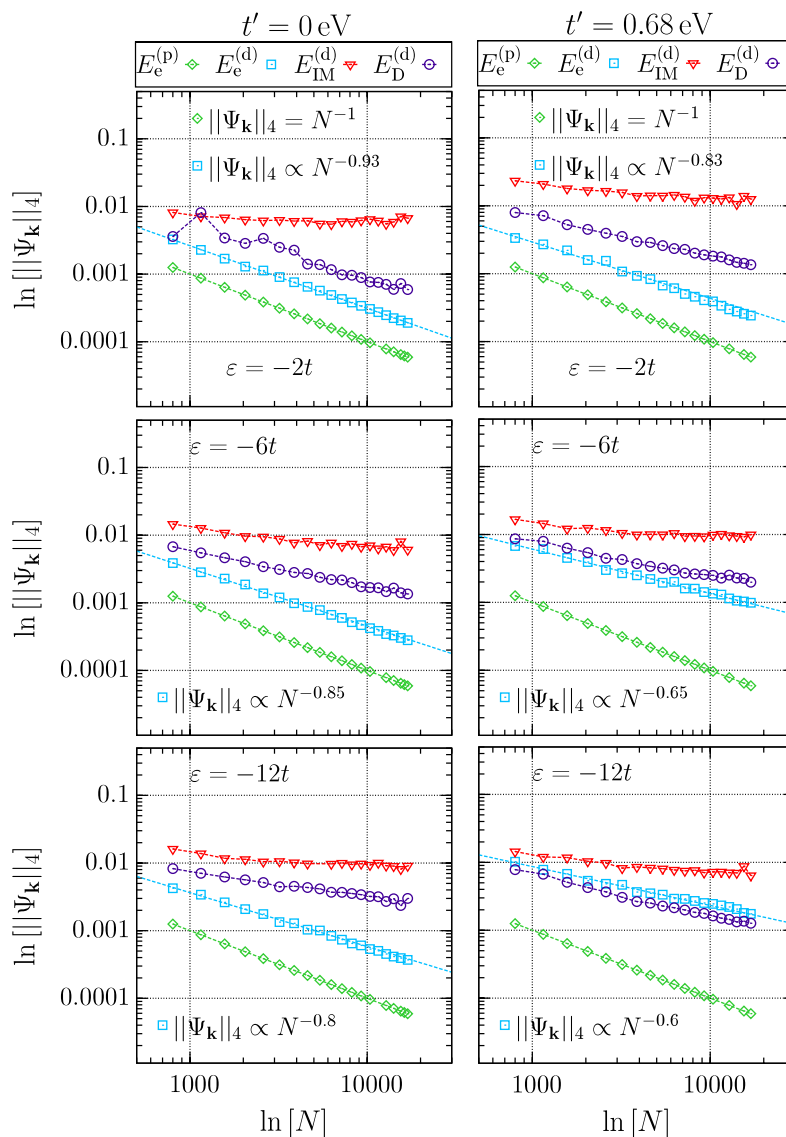


Figure 1. The $p = 2$ IPR behavior as a function of N for several selected energies, using different impurity self-energies (from top to bottom) and without and with NNN interaction (left and right columns, respectively). The selected energies are the Dirac point energy (E_D , (dark blue online) circles), the maximal localized state (E_{IM} , (red online) triangles) and $E_e = E_D - 0.4t$ ((blue online) squares) for doped graphene^(d). In all cases, doped graphene has a 5% impurity concentration. For the state with energy E_e , we present in all cases the scaling exponent that results from the fitting, shown in the figures with (blue online) lines. For comparison proposes, we include the case of pure graphene for the energy $E_e^{(p)}$ ((green online) diamonds). Each data point is obtained from an average over 95 disordered configurations.

$\mathcal{H}\Psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}}$. The index i belongs to the sum over sites, N is the total number of sites and p is an integer. When $p = 1$, $\|\Psi_{\mathbf{k}}\|_2 = 1$ because of the normalization condition. If the wavefunction of the eigenstate follows the power law, $\Psi(\mathbf{r})_{\mathbf{k}} \sim |\mathbf{r}|^{-\alpha}$, the p -IPRs are scaled as [24],

$$\|\Psi_{\mathbf{k}}\|_{2p} \simeq \begin{cases} N^{-(p-1)} & \left(0 \leq \alpha < \frac{1}{p}\right) \\ N^{-p(1-\alpha)} & \left(\frac{1}{p} \leq \alpha < 1\right), \\ N^0 & (1 \leq \alpha) \end{cases}, \quad (3)$$

when $p > 1$. The N^{-1} behavior corresponds to a metal, while N^0 corresponds to an insulator. Notice that here $N \propto L^2$, where L is the length of the sample.

To evaluate equation (2), we calculated all the eigenvalues and eigenvectors of \mathcal{H} by numerical diagonalization. In order to take the disorder into account in a proper way, for each combination of self-energy, concentration, and sample size without and with NNN interaction, we performed averages over 95 disordered realizations. Since for any given disordered realization and for a finite-size lattice, the spectrum is discrete, the energy eigenvalues are never equal to the chosen value of the energy (more precisely, the probability of coincidence is

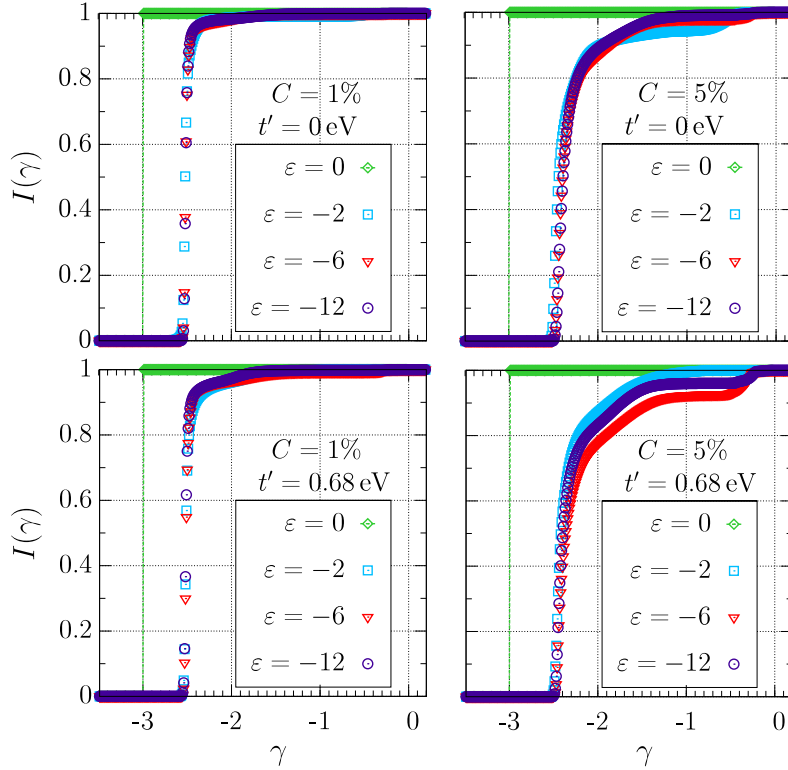


Figure 2. Integrated distribution of exponents for different impurity configurations using lattices with $N = 16928$ sites. Extended states are at $\gamma = -3$ and localized ones at $\gamma = 0$. We observe that for pure graphene ((green online) diamonds), the distribution is a step function at $\gamma = -3$; meanwhile for doped graphene the distribution is shifted and it is no longer a step function. Each data point is obtained from an average over 35 disordered realizations.

almost zero). Thus, we compute $\|\Psi_{\mathbf{k}}\|_{2p}$ by averaging over an energy window around the chosen energy, by counting the number of states which fall into the window [21, 25]. We verified that the final results do not change much with the width of the window. In this work, we used an energy window of $0.02t$. To test the convergence of the data, we performed arithmetic and geometric averages. The two approaches gave us similar results, but here we only present the arithmetic averages. Thus, the number of samples used can be considered as reasonably reliable. The $p = 2$ IPR behavior is shown in figure 1 as a function of N for several selected energies, using different impurity self-energies without and with NNN interaction. For the energy $E_e = E_D - 0.4t$, far from the Dirac energy, we compare the behavior for pure graphene ((green online) diamonds) with doped graphene ((blue online) squares). For pure graphene, the state is extended since the $p = 2$ IPR goes like N^{-1} , as shown in figure 1. For doped graphene, is clear that the $p = 2$ IPR can be fitted with a line, which suggests a non-localized, power-law behavior, which is the main result of this work. Near the Dirac energy, it is known that resonant states can appear at an energy E_r obtained by solving the corresponding Lifshitz equation, using the pure graphene Green's function [26, 27]. These resonant states are well characterized when ε is bigger than the bandwidth, and leads to a tendency for increased localization at the band center due to frustration effects [28]. To test this point, in this work we took an energy window around E_r . Then we

selected the energy value E_{IM} for which $p = 2$ IPR is at the maximum in the window, and we performed an averaging over disordered realizations. This allows following the most localized state. For these states, E_{IM} , shown in figure 1 as (red online) triangles, the $p = 2$ IPR scales as $\propto N^0$, suggesting localized states (notice that for $\varepsilon = -2t$, the solution of the Lifshitz equation is not necessarily a resonant state; however, here we treat this case like the others). From this scaling analysis is clear that doped graphene, even in the absence of NNN interaction, presents a rich localization behavior, as has been suggested in [29], due to frustration effects [28], as well as in experiments [17].

In order to obtain the exponent distribution of the power-law behavior, we introduce the integrated distribution of exponents [24],

$$I(\gamma) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \Theta(\gamma - \log_N[\|\Psi_{\mathbf{k}}\|_8]), \quad (4)$$

where Θ is the step function. It is worth mentioning that one can also define $I(\gamma)$ using any p value. However, it is better to use a high p to obtain a better approximation for α in equation (3). In this work, we use $p = 4$ since it narrows the interval for the possible values of α , and at the same time, it is numerically more stable than higher values. Since we are dealing with disorder, to compute $I(\gamma)$ we used two methods which give very similar results: first $\|\Psi_{\mathbf{k}}\|_8$ was obtained after

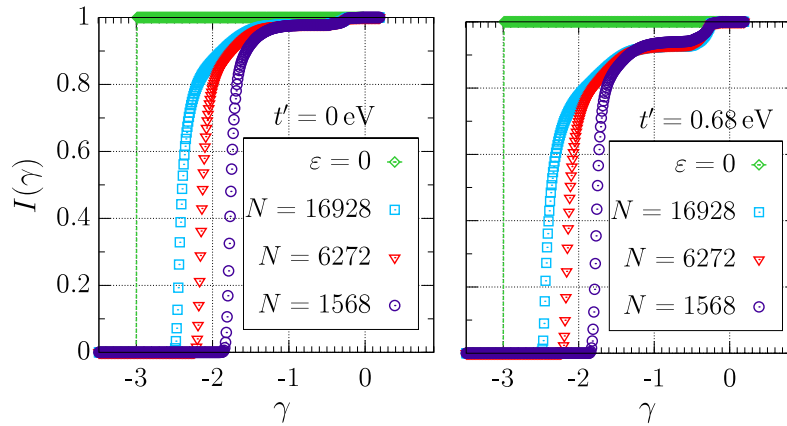


Figure 3. Example of the integrated distribution of exponents for different sample sizes using a fixed concentration of impurities (5%) with self-energy $\varepsilon = -6t$. The left panel corresponds to the model without NNN interaction, and the right panel, that with NNN. Pure graphene is also shown, corresponding to the jump at $\gamma = -3$.

averaging over disordered realizations, and then $I(\gamma)$ was computed; in the second method, $I(\gamma)$ was computed by using all the $\|\Psi_{\mathbf{k}}\|_8$ resulting from the realizations. The exponent distribution is plotted in figure 2, averaging over 35 disordered configurations for several impurity types and two different concentrations, 1% and 5%. For pure graphene, all the states have the same scaling behavior, and a step is observed at $\gamma = -3$. This means that all states have the same scaling, and thus all are extended, as expected from Bloch's theorem. However, for doped graphene, we observe two main effects. First there is a shift to higher values of γ and, second, the jump is no longer a discontinuity. Instead, we observe states that have a distribution of γ values. In all cases, we observed that the minimal value of γ is approximately $-5/2$, which means that the most extended states follow a power law that goes as $r^{-3/8}$. States with $\gamma \approx 0$ are exponentially localized. Since no clear jump is observed in the values of γ , it seems that there is a range of values for the exponents of the critical wavefunctions. Also, it is worth mentioning that the presence of the NNN interaction preserves this behavior, which allows its experimental verification since the NNN is always present.

To verify that such behavior is preserved as the system grows, in figure 3 we present the distribution $I(\gamma)$ for different sample sizes. We can observe that the behaviors are similar at all sizes, although $I(\gamma)$ moves slightly to the left as N grows, i.e., towards low values of gamma instead of to higher values as a function of the lattice sizes, indicating that we are moving away from having localized states, in clear contrast to what we expect for a generic disordered 2D electron gas. From this analysis, we can conclude that there are many non-exponentially localized states, and that the power-law behavior is not a finite-size lattice effect. From the values of γ , we see that these states are critical and non-normalizable. Finally, a careful check of such states reveals that localized states are near the Dirac point and at the band edges, while the power-law non-normalizable states are near the middle part of the valence and conduction bands, in agreement with previous theoretical arguments [28, 29].

In conclusion, using a scaling analysis of the participation ratio, we have shown that the presence of disorder in graphene does not exponentially localize all states; instead, some states are critical with a distribution of exponents. This result is robust against the inclusion of NNN interactions, in which the chirality is not preserved. Although it is quite surprising that the localization behavior presented is qualitatively different from the usual 2D case, that is exponential localization in contrast to the power law found, the honeycomb lattice has some specific symmetries which makes the problem essentially different from that of a generic disordered 2D electron gas [22, 28]. This result is not only important for graphene, but also leads to a revival of an old discussion concerning the possibility of having anomalous quantum percolation in two-dimensional systems [8, 9].

Acknowledgments

We thank the DGAPA-UNAM project IN-1003310-3. J E Barrios-Vargas acknowledges a scholarship from CONACyT (Mexico). Calculations were performed on the Kan balam supercomputer at DGCTIC-UNAM. Also, we thank Luis A Pérez for providing us with additional computational resources in order to complete the revised version of this paper.

References

- [1] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V and Geim A K 2005 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **102** 10451–3
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 *Science* **306** 666–9
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F and Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902–7
- [4] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530–4
- [5] López-Rodríguez F J and Naumis G G 2008 *Phys. Rev. B* **78** 201406
- [6] Naumis G G, Terrones M, Terrones H and Gaggero-Sager L M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 182104

Doped graphene: the interplay between localization and frustration due to the underlying triangular symmetry

J E Barrios-Vargas and Gerardo G Naumis

Departamento de Física-Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, México DF, México

E-mail: naumis@fisica.unam.mx

Received 13 June 2011, in final form 5 August 2011

Published 31 August 2011

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/23/375501

Abstract

An intuitive explanation of the increase in localization observed near the Dirac point in doped graphene is presented. To do this, we renormalize the tight binding Hamiltonians in such a way that the honeycomb lattice maps into a triangular one. Then, we investigate the frustration effects that emerge in this Hamiltonian. In this doped triangular lattice, the eigenstates have a bonding and antibonding contribution near the Dirac point, and thus there is a kind of Lifshitz tail. The increase in frustration is related to an increase in localization, since the number of frustrated bonds decreases with disorder, while the frustration contribution raises.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

Since its discovery [1], graphene has become *ipso facto* a viable material for designing nanoelectronic devices due to its unusual transport properties [2–4]. At room temperature, graphene has a high electrical [5] and thermal conductivity [6]. However, the electrical conductivity is difficult to manipulate by means of an external gate voltage [7, 8], a situation that turns out to be a problem in the construction of field effect transistors. This is due to the fact that graphene does not have a gap, i.e. it is a semi-metallic material. An alternative is to induce localized states by adding non-carbon atom impurities to the lattice. This method has been proved theoretically [9, 10] and experimentally [11, 12]. This leads to the appearance of resonant or localized states around the Dirac point, with two energies that separates states with different degrees of localization [9, 13], i.e. the states near the Dirac point are much more localized than the rest of the states in the band. It is worthwhile mentioning that such energies are similar to mobility edges; however, in doped graphene all states are localized [14–16] except at the Dirac point [17], in agreement with the usual picture of Anderson localization. Thus, we will refer to such energies separating states with very different localization degrees as pseudo-mobility edges.

A recent scaling analysis of the inverse participation ratio [18] has confirmed the existence of these pseudo-

mobility edges seen by [9]. In [9], we used a variational method to prove the fundamental role of frustration of the electronic wave function in such a process. In this paper, we revisit the problem by evaluating numerically the ideas behind the proposed scenario, i.e. we map the honeycomb graphene lattice into a triangular one, just by removing one of the bipartite sublattices. This process is equivalent to taking the squared Hamiltonian. Then a frustration effect appears near the antibonding limit, which corresponds exactly to the Dirac point. This explains why there is increased localization, since defects enhance frustration producing a kind of Lifshitz tail [19]. We consider the phase between neighboring sites in the underlying triangular lattice, since in the renormalized graphene lattice there is competition between antibonding and bonding bonds. Also, the pseudo-mobility edges near the Dirac point are the simple result of unfolding the mobility edge that appears at the squared Hamiltonian. The general background of the renormalized Hamiltonian is included in the following paragraphs, as well as the results and discussion.

As a model, consider pure graphene with substitutional non-carbon atoms distributed randomly on the lattice. We model this system by using a tight binding Hamiltonian approximation:

$$H = H_C + H_I, \quad (1)$$

where H_C is the usual nearest-neighbor Hamiltonian of pure graphene. Using the fact that the lattice can be separated into two interpenetrating triangular sublattices [20], A and B , the Hamiltonian is given by

$$H_C = -t \sum_i |A_i\rangle\langle B_i| + |B_i\rangle\langle A_i|, \quad (2)$$

where $t \approx 2.79$ eV is the nearest-neighbor hopping energy,

$$H_I = \varepsilon \sum_l |l\rangle\langle l| \quad (3)$$

is the Hamiltonian due to impurities (ε is the energy difference between a carbon atom and a foreign atom) and $|l\rangle = |A_l\rangle$ or $|B_l\rangle$. The impurities are randomly distributed along the lattice with concentration x .

In the limit $\varepsilon \gg t$ the bands are separated, and we can suppose that the wave functions on the carbon band do not have amplitude in the impurity sites and vice versa, although corrections are easily obtained by using a power series [21] on t/ε . Impurities are thus considered as holes in the pure graphene lattice, and the bipartite character is preserved. This allows us to renormalize the lattice using the squared Hamiltonian [9], H^2 . By looking at the eigenvalues E^2 of H^2 , this method leads us to separate the contributions for a given energy as [22, 9]

$$E^2 = \sum_i Z_i t^2 |c_i(E)|^2 + \sum_{j \neq i} (H_C^2)_{ij} c_j(E) c_i^*(E), \quad (4)$$

where $c_i(E)$ is the amplitude of the wave function at site i for an eigenenergy E . Here, sites i and j are no longer in a honeycomb lattice; they belong to a triangular lattice which results from a deletion of one of the bipartite lattices (see figure 1). Notice that in (4), Z_i is the coordination of site i in the original lattice with Hamiltonian H . The spectrum of H^2 is basically obtained by folding the spectrum of H around 0. So, the states near the Dirac point, $E = 0$, become closer to antibonding states in a triangular lattice, as shown in figure 1 where we plot the density of states (DOS) of the honeycomb lattice $\rho(E)$ and triangular lattice $\rho(E^2)$. It is well known that such states are frustrated in a triangular lattice. If disorder is present this can lead to localization, since the wave function tends to avoid regions of high frustration, producing a kind of Lifshitz tail [19]. Thus, we can expect interesting effects since the Dirac point corresponds to the antibonding limit in a triangular lattice. Now let us examine such a scenario in more detail.

Equation (4) contains two contributions: one is the self-energy term, the other is the contribution in energy of each bond. Clearly, each bond can raise or decrease the energy depending on the sign of $c_j(E)c_i^*(E)$. From (4), we define

$$E^2 = C_1(E^2) - C_2(E^2) + C_3(E^2), \quad (5)$$

where $C_1(E^2) = \sum_i Z_i t^2 |c_i(E)|^2$ is the contribution of the self-energies, which depends on the Z_i of the original lattice. $C_2(E^2) = \sum_{j \neq i} (H_C^2)_{ij} |c_j(E)c_i^*(E)|$, where the prime means that one considers only those bonds whose product $c_j(E)c_i^*(E)$ is negative. This is the antibonding contribution. Finally, $C_3(E^2)$ is similar to $C_2(E^2)$, except that the summation is over

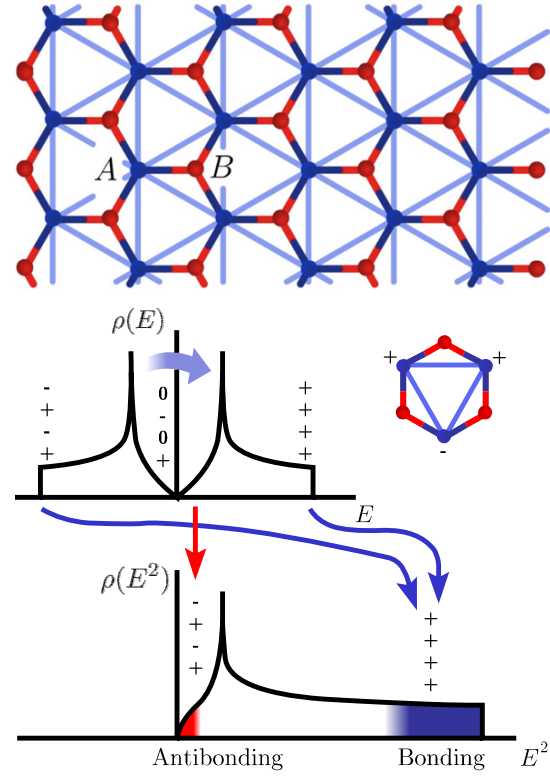


Figure 1. Schematic diagram of the map that transforms a hexagonal lattice into a triangular one. This is equivalent to folding the spectrum of the graphene Hamiltonian, H , into the one of H^2 , as seen in the DOS for each Hamiltonian. States near the Dirac point become frustrated antibonding states on a triangular lattice. The \pm signs, and zeros at each location in the spectrum represent schematic phase changes between neighbors. The central state in H is mapped into an antibonding state once the zeros are removed in one of the sublattices.

bonds with positive $c_j(E)c_i^*(E)$. To obtain a minimal energy for a state, $-C_2(E^2) + C_3(E^2)$ needs to be as low as possible since $C_1(E^2) > 0$.

For pure graphene, the contribution of each coefficient is shown in figure 2. As the coordination is $Z_i = 3$ for every site, and all $|c_i(E)|$ are equal, then $C_1(E^2)$ is a line at 3, as seen in figure 2. There is a considerable variation of the contributions $C_2(E^2)$ and $C_3(E^2)$ as function of E^2 ; this is a result of the degeneration in the spectrum. Thus, the graph shows an envelope for C_2 and C_3 ; in particular there is a maximal variation at the Van Hove singularity located at $(E/t)^2 = 1$. However, one clearly sees how the maximal E^2 , corresponding to $9t$, is obtained by making all bonds frustrated. As the energy is decreased, $C_3(E^2)$ goes down and $C_2(E^2)$ increases. The interesting region for conductivity is around the Fermi energy, $E^2 = 0$, where there is a frustration effect, i.e. there is a bonding and antibonding contribution to the energy. The corresponding C_2 and C_3 values are $(3/2\pi)(2\sqrt{3} + 4\pi/3) \approx 3.65$ and $(3/2\pi)(2\sqrt{3} - 2\pi/3) \approx 0.65$, obtained simply by looking at the phase differences of the minimal energy wave function on a triangular lattice.

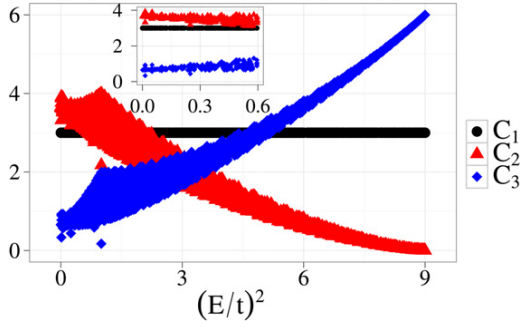


Figure 2. Energy contributions $C_1(E^2)$ (self-energy), $C_2(E^2)$ (antibonding) and $C_3(E^2)$ (bonding) for pure graphene, (5). The width in $C_2(E^2)$ and $C_3(E^2)$ is due to the degeneration of the spectrum, which is maximal at the Van Hove singularity ($E = 1$). Inset: amplification near the Dirac point. These results were obtained from a diagonalization of H for lattices of $N = 7688$ sites.

These numbers are in excellent agreement with the numerical simulations observed in the inset in figure 2. Such results were obtained by a direct diagonalization of the operator H for a lattice of $N = 7688$ sites, and confirm the hypothesis of the existence of antibonding states around the Dirac point.

Now we introduce the impurities in H . From a direct diagonalization of the operator H , we obtain figure 3 for $N = 7688$ sites. The behavior of $C_1(E^2)$ suggests an amplitude reduction in carbon sites around impurity sites near $E \approx 0$ as the doping x increases, since if we write the coordination and the amplitude as an average part plus fluctuation, $Z_i \equiv \langle Z \rangle + \delta Z_i$ and $|c_i(E)|^2 \equiv \langle |c(E)|^2 \rangle + \delta |c_i(E)|^2$, it is easy to show that

$$C_1(E^2) = 3(1 - x) + \sum_{j \neq i} \delta Z_i \delta |c_j(E)|^2 \quad (6)$$

where we used that $\langle Z \rangle = 3(1 - x)$, as obtained from a binomial distribution [9]. The first term in (6) is in perfect agreement for the highest energy, corresponding to the pure bonding state. However, the last term in (6) is the correlation between amplitude–coordination fluctuations. According to figure 3, $\delta Z_i \delta |c_j(E)|^2 < 0$ and grows in magnitude as $E^2 \rightarrow 0$. Thus, there is an anticorrelation, and the amplitude tends to grow in sites of lower coordination, i.e. around impurity sites.

Also from figure 3, we see that the spacings between $C_2(E^2)$ for different impurity concentrations x are always bigger than the ones corresponding to $C_3(E^2)$. Thus, figure 3 proves that there is an increase in the frustration term with x . There are some points in figure 3 that go to zero value; those points correspond to resonant states at impurities.

One of the interesting questions here is why $C_2(E^2)$ and $C_3(E^2)$ change in a different fashion. Is it due to an increased number of frustrated bonds or is it a consequence of amplitude changes in such bonds? In order to compare these variations for $C_2(E^2)$ and $C_3(E^2)$, we introduce the average contribution per bond

$$A_2 = \frac{C_2(E^2)}{N_A/N_T}, \quad A_3 = \frac{C_3(E^2)}{N_B/N_T}, \quad (7)$$

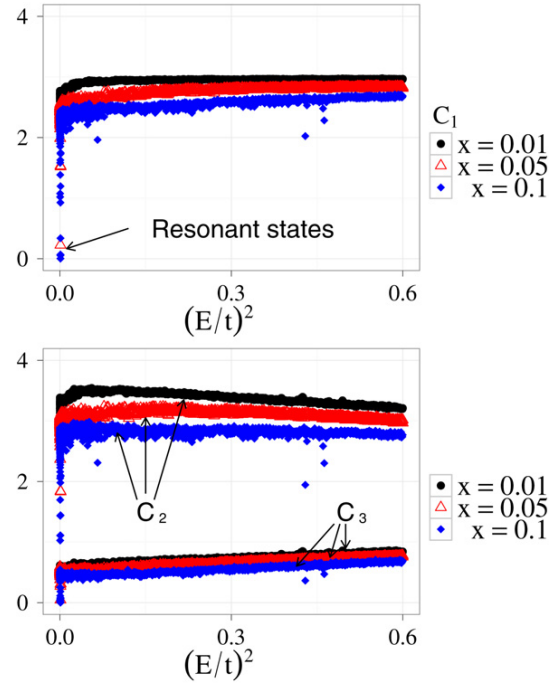


Figure 3. Energy contributions $C_1(E^2)$ (self-energy), $C_2(E^2)$ (antibonding) and $C_3(E^2)$ (bonding) for doped graphene. The reduction of $C_2(E^2)$ as x grows means that the antibonding contribution goes down, and thus frustration is increased. A drop near $E^2 \approx 0$ is also observed, corresponding to resonant states. These results were obtained from a diagonalization of H for lattices of $N = 7688$ sites.

where N_A is the total number of bonds where $c_j(E)c_i^*(E) < 0$, N_B corresponds to bonds where $c_j(E)c_i^*(E) > 0$, and N_T is the total number of bonds without considering links to impurity sites.

In this measurement scale it is evident that the antibonding contribution has a wider variation when compared with the bonding contribution as x grows (figure 4). Also, in figure 4 we present N_A as a function of E^2 . Since $N_B = N_T - N_A$, is clear that disorder increases N_A with respect to N_B . However, the average amplitude on each antibonding link is decreased with disorder, leading to higher frustration. This is a consequence of the inequality $C_1(E^2) + C_3(E^2) \geq C_2(E^2)$ obtained from (7) since $C_1(E^2)$ decreases as $(1 - x)$ and $C_3(E^2)$ has only small changes. Thus, $C_2(E^2)$ must decrease accordingly and the pseudo-mobility edge seems to appear as a consequence of avoiding sites of high coordination which leads to high frustration. When the spectrum of H^2 is unfolded by taking the square root of E^2 , this edge is transformed in two edges, as shown using the inverse participation ratio calculated in [9].

In conclusion, the problem of graphene with impurities is mapped into a triangular lattice with holes. As a result, the Dirac point turns out to be an antibonding edge, where frustration effects are important due to the underlying triangular symmetry.

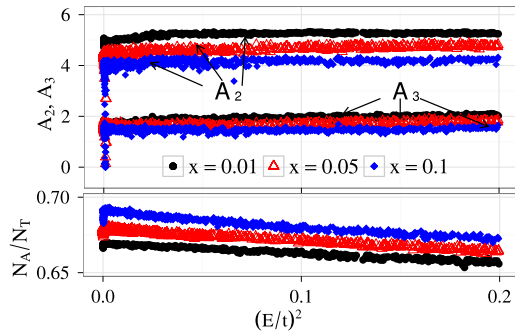


Figure 4. Top: average antibonding (A_2) and bonding contribution (A_3) per bond as a function of E^2 near $E^2 = 0$ for different concentrations x , as defined in (7). Notice how the antibonding contribution diminishes more than the bonding contribution with x , and thus the frustration per bond is increased. Bottom: total number of antibonding bonds, N_A , as a function of E^2 for different number of concentrations x . Since N_A increases and A_2 decreases for $E^2 \rightarrow 0$ and $x \rightarrow 1$, frustration is rising due to localization effects.

Acknowledgments

We thank the DGAPA-UNAM project IN-1003310-3. JEB-V acknowledges a scholarship from CONACyT (Mexico). Calculations were performed on Kanbalam supercomputers at DGSCA-UNAM.

References

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 *Science* **306** 666–9
- [2] Geim A K and Novoselov K S 2007 *Nature Mater.* **6** 191
- [3] Peres N M R, Rodrigues J N B, Stauber T and Lopes dos Santos J M B 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 344202
- [4] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530–4
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V and Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197–200
- [6] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F and Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902–7
- [7] Avouris P, Chen Z and Perebeinos V 2007 *Nature Nanotechnol.* **2** 605–15
- [8] Xia F, Farmer D B, Lin Y and Avouris P 2010 *Nano Lett.* **10** 715–8
- [9] Naumis G G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 153403
- [10] Martinazzo R, Casolo S and Tantardini G F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245420
- [11] Bostwick A, McChesney J L, Emtsev K V, Seyller T, Horn K, Kevan S D and Rotenberg E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 056404
- [12] Bostwick A, Ohta T, McChesney J L, Emtsev K V, Speck F, Seyller T, Horn K, Kevan S D and Rotenberg E 2010 *New J. Phys.* **12** 125014
- [13] Amini M, Jafari S A and Shahbazi F 2009 *Europhys. Lett.* **87** 37002
- [14] Aleiner I L and Efetov K B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236801
- [15] Altland A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236802
- [16] Ostrovsky P M, Gornyi I V and Mirlin A D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235443
- [17] Ostrovsky P M, Titov M, Bera S, Gornyi I V and Mirlin A D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 266803
- [18] Song Y, Song H and Feng S 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 205501
- [19] Cohen M 1983 *Topological Disorder in Condensed Matter (Springer Series in Solid State Sciences vol 46)* ed F Yonezawa and T Ninomiya (New York: Springer) p 122
- [20] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109–62
- [21] Kirkpatrick S and Eggarter T P 1972 *Phys. Rev. B* **6** 3598–609
- [22] Naumis G G, Wang C and Barrio R A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134203

Electrical conductivity and resonant states of doped graphene considering next-nearest neighbor interaction

J.E. Barrios-Vargas and Gerardo G. Naumis*

Departamento de Física-Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, México D.F. 01000, México

(Received 11 January 2011; final version received 2 June 2011)

The next-nearest neighbor interaction (NNN) is included in a tight-binding Kubo formula calculation of the electronic spectrum and conductivity of doped graphene. As a result, we observe a wide variation of the behavior of the conductivity, as happens in carbon nanotubes, since the Fermi energy and the resonance peak are not shifted by the same amount when the NNN interaction is included. This finding may have a profound effect on the idea of explaining the minimal conductivity of graphene as a consequence of impurities or defects. Finally, we also estimate the mean free path and relaxation time due to resonant impurity scattering.

Keywords: graphene; disorder in graphene; electrical conductivity in graphene; electronic conduction; electronic density of states; electronic transport; mobility; tight-binding Hamiltonians; carbon nanostructures; carbon thin films; carbon-based materials

1. Introduction

Graphene has attracted a lot of interest since its experimental discovery in 2004 [1]. The interest in this carbon allotrope [2] is partly due to its room-temperature transport properties [3], as for example the high electronic mobility [4] and thermal conductivity [5], profiling nano-devices based on graphene [6]. From the theoretical viewpoint, charge carriers are described by massless Dirac fermions [4,7] as a consequence of the crystal symmetry. However, in the construction of electronic nano-devices, the use of pure graphene presents difficulties. For example, the conductivity is difficult to manipulate by means of an external gate voltage, which is a desirable feature required to build a FET transistor. This performance is related to the Klein paradox in relativistic quantum mechanics [7], or from a more standard outlook, as a consequence of the zero band gap. There are many proposals to solve this problem; for instance, by using quantum dots [8], a graphene nanomesh [9], an external electromagnetic radiation source [10,11] or by doping using impurities [12]. In fact, in a previous paper we showed that impurities lead to a metal–insulator transition since a mobility edge appears near the Fermi energy [12]. This prediction

*Corresponding author. Email: naumis@fisica.unam.mx

has been confirmed in doped graphene with H [13], which opens the possibility to build graphene-based narrow gap semiconductors [12]. Other groups have shown that graphene exhibits n-type semiconductor behavior when doped with N, Bi or Sb atoms; and p-type semiconductor behavior using B or Au atoms [14,15]. Still, there is much debate regarding the nature of the mobility transition, since in two-dimensional (2D) scaling theory, it is predicted that all states are localized in the presence of a finite amount of disorder [16,17].

The appearance of a mobility edge has its origins in the presence of resonant states when low impurity concentrations are considered [12]. Both type of states, localized and resonant, have an enhanced amplitude in the neighborhood of the impurity. Nevertheless, resonant states only trap electrons during a short time. Using a nearest neighbor (NN) tight-binding model, resonant states have been reported near the Fermi energy [18]. Furthermore, an approximate analytical expression was found for the resonant energy as a function of the impurity energy using the Lifshitz equation [19,20]. Pereira et al. [18] also noted that there is a slight difference between the resonance energy obtained from the Lifshitz equation, and the actual localization of the sharp resonance in the density of states (DOS) when the impurity energy is not so strong [18]. It is necessary to remark that only impurities with a self-energy greater than the band width are able to produce resonant states [21]. The presence of next-nearest neighbor interaction (NNN) shifts the Fermi energy and breaks the electron–hole symmetry [22]. Including NNN interaction, the DOS displays a sharp peak when a vacancy is considered like an impurity in the lattice [23]. Moreover, this peak is smeared by the NNN.

The central topic of this work is to emphasize the different kinds of behavior in the electrical conductivity due to resonances when NNN interactions are included, as happens in carbon nanotubes [24]. Usually, the NNN interaction is not taken into account in graphene tight-binding calculations [25], so here we propose a systematic study of the subject. This study is important because there is a debate concerning which mechanisms determine the charge carrier mobility [26,27], as well as the nature of the minimal conductivity [3]. As we will see, an impurity can produce a sharp peak or a smoothing effect in the electrical conductivity, depending on the charge doping, temperature, strength of the impurity scattering and the value of the NNN interaction. The interplay between such factors is subtle since, for example, the Fermi level and the resonance energy are not shifted by the same amount when the NNN interaction is included. It is worthwhile mentioning that the electrical conductivity at high temperatures is determined basically by the electron–phonon interaction [28], while here we discuss only scattering by impurities. Thus, our results are relevant for basically low temperatures. However, this case is important to explain the weak temperature dependence of the conductivity, which is proportional to the carrier concentration [4,29].

The layout of this work is the following. In Section 2, we describe the model and the perturbative approach used to calculate the Green’s function for a NNN tight-binding Hamiltonian of doped graphene. Section 3 describes the calculation of Green’s function of pure graphene, which is used in Section 4 to calculate the resonant energies. Section 5 contains the electrical conductivity calculations using the Kubo–Greenwood formula. Finally, in Section 6 we present the conclusions.

2. Model

As a model, we consider a pure graphene tight-binding Hamiltonian with substitutional impurities at very low concentrations. Since there are no correlations between impurities and the impurity concentration is very low, we can reduce the problem to a single localized impurity in a graphene lattice. The behavior for a given low concentration can be found by a simple implementation of the virtual crystal approximation (VCA) [30]. Also, we will use the fact that the graphene's honeycomb lattice is formed by two triangular interpenetrating sublattices, denoted A and B [22]. The corresponding tight-binding Hamiltonian is

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & -t \sum_{\langle i|j \rangle, \sigma} \left(a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + b_{\sigma,j}^\dagger a_{\sigma,i} \right) \\ & - t' \sum_{\langle\langle i|j \rangle\rangle, \sigma} \left(a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + a_{\sigma,j}^\dagger a_{\sigma,i} + b_{\sigma,j}^\dagger b_{\sigma,i} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_1 = \varepsilon \left(a_{\sigma,l}^\dagger a_{\sigma,l} \right) \quad \text{or} \quad \mathcal{H}_1 = \varepsilon \left(b_{\sigma,l}^\dagger b_{\sigma,l} \right), \quad (3)$$

where $a_{\sigma,i}$ ($a_{\sigma,i}^\dagger$) annihilates (creates) an electron with spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) on site i at position \mathbf{R}_i on the A sublattice (an equivalent definition is used for the B sublattice), t (≈ 2.79 eV) is the NN hopping energy, and t' (≈ 0.68 eV) is the NNN hopping energy [31]. ε is the energy difference between a carbon atom and a foreign atom, and l is the impurity position.

Usually, the resonances are characterized by looking at the Green's functions (G) of \mathcal{H} . Expressing G as a perturbation series in terms of G_0 (which is the Green's function corresponding to the unperturbed Hamiltonian \mathcal{H}_0), a closed expression is obtained for the local density of states (LDOS) in the impurity site l [30],

$$\rho(l; E) = \frac{\rho_0(l; E)}{|1 - \varepsilon G_0(l, l; E)|^2}, \quad (4)$$

where $G_0(l, l; E)$ and $\rho_0(l; E)$ are, respectively, the Green's function and the LDOS on site l with \mathcal{H}_0 .

The term $|1 - \varepsilon G_0(l, l; E)|^2$ cannot become zero for E within the band. However, for certain values of ε , this term is near to zero for a given $E \approx E_r$. Then, a sharp peak in the LDOS will emerge around E_r . This E_r is associated with a resonant state inasmuch as there is a different impurity energy level. If $\text{Im}\{G_0(l, l; E)\}$ is a slowly varying function of E (for E around E_r), then the resonant energy will be given as a solution of the Lifshitz equation,

$$1 - \varepsilon \text{Re}\{G_0(l, l; E)\} \approx 0. \quad (5)$$

Furthermore, if the derivative of $\text{Re}\{G_0(l, l; E)\}$ does not have a strong dependence on E near E_r , then [30],

$$\frac{1}{|1 - \varepsilon G_0(l, l; E)|^2} \sim \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2}, \quad (6)$$

where Γ corresponds to the width of the impurity resonance,

$$\Gamma = \frac{|\text{Im}\{G_0(l, l; E_r)\}|}{|\text{Re}\{G'_0(l, l; E_r)\}|}. \quad (7)$$

Thus, the resonant state effect is sketched by its location, E_r , in Equation (5), and its width, Γ , in Equation (7). These characteristics of the resonant state are inherited from the behavior of the Green's function, which is presented in the next section.

3. Green's function of pure Graphene with NNN interaction

To solve the Lifshitz Equation (5), we need to obtain the Green's function for graphene with NNN interaction. Notice that analytical expressions are only available for the NN interaction [32], and not for the NNN interaction. The Green's function can be obtained from,

$$G_0(E) = \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in \text{1BZ}} \frac{1}{E + is - E(\mathbf{k})} \right], \quad (8)$$

where $s \ll 1$ and $E(\mathbf{k})$ is the dispersion relationship of Equation (2), and is given by [22],

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (9)$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right), \quad (10)$$

where the minus sign applies to the valence band and the plus sign to the conduction band. Around the Dirac point (\mathbf{K} or \mathbf{K}'), the momentum can be written as $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, where \mathbf{q} is a small vector. Then, Equation (9) up to second order is given by [22],

$$E_{\pm}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \approx 3t' \pm \frac{3ta}{2} |\mathbf{q}| - \left\{ \frac{9t'a^2}{4} \pm \frac{3ta^2}{8} \sin \left[3 \left(\arctan \frac{q_x}{q_y} \right) \right] \right\} |\mathbf{q}|^2, \quad (11)$$

where a is the carbon-carbon distance ($a \approx 1.42 \text{ \AA}$).

To compute Equation (8), we used a square mesh in the first Brillouin zone of the reciprocal space to evaluate the sum over states. The results are presented in Figure 1. In Figure 1a, we show the result when the NNN behavior is absent ($t' = 0$). For the case of pure NN interaction, the obtained Green's function is in excellent agreement with the analytical formula [32], while for the NNN interaction, our results are similar to those obtained by other groups [18]. Notice how at zero energy (corresponding to the Fermi energy for pure graphene, E_F^0), the imaginary and real parts of the Green's function cross at zero energy, resulting in a symmetrical

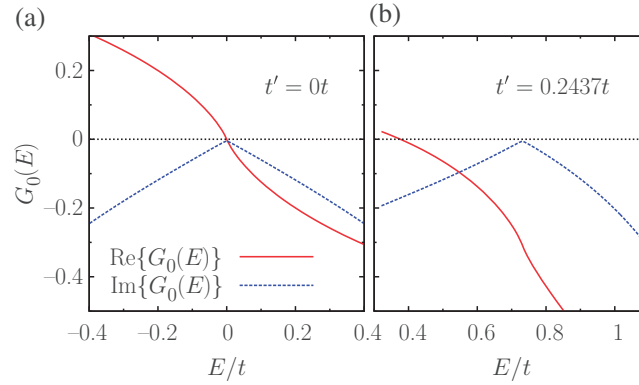


Figure 1. (a) Green's functions with nearest neighbor interaction and (b) with next-nearest neighbor interaction. (The square mesh in the first Brillouin zone that was used to calculate $G_0(l, l; E)$ is uniform and contains $N = 7.5 \times 10^7$ points, and $s = 2 \times 10^{-3}$.)

behavior for ε around $E = 0$, Equation (5). This symmetry is broken when $t' \neq 0$, as seen in Figure 1b. This is due to the fact that the real part of the Green's function no longer crosses the zero at $E_F^0 = 3t'$; this energy value matches with the zero value of the imaginary part.

4. Green's function of a single impurity in graphene

Once the Green's function G_0 for pure graphene is known, we can compute G in order to describe the resonant states. In the following subsections, we present the corresponding results.

4.1. Local density of states

The LDOS can be calculated from Equation (4), since

$$\rho_0(l; E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_0(l, l; E)\}. \quad (12)$$

Using the calculated G_0 , and considering strong impurities, i.e. $\varepsilon/t > 3$, in Figure 2 we can see that the LDOS exhibits a peak at certain resonant energies for two combinations of impurity self-energies ε and different NNN interaction t' . An evident characteristic is that the resonant energy has a shift depending on the t' parameter. This is a consequence of the shift in the ordinate axis of $\text{Re}\{G_0(l, l; E)\}$, as observed in Figure 1. Another characteristic that corresponds to the sharpest LDOS behavior emerges when E_r is near E_F^0 . From Figure 2, it is clear that the NNN interaction radically changes the resonance properties when compared with the NN case. Therefore, the NN interaction is not enough to describe the behavior of the doped system. To see this, in the following section we calculate the position of the resonant energy and the resonance width.

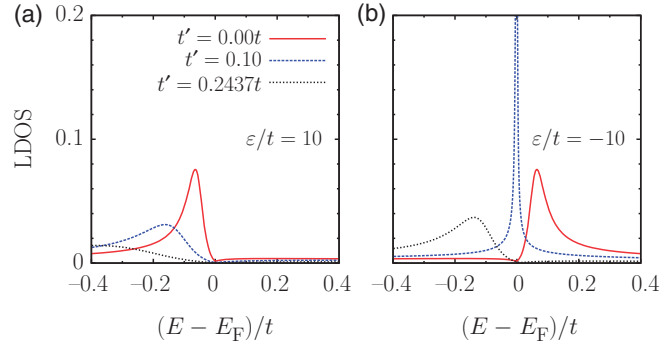


Figure 2. LDOS calculated using Equation (4) for different values of ε and t' . (The parameters used to generate the graphs are the same as those used in Figure 1.)

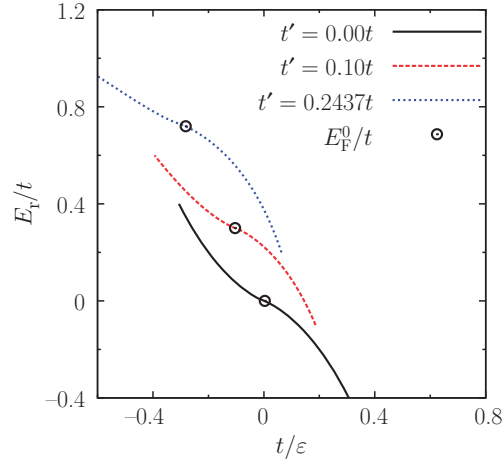


Figure 3. The $E_r = E_r(\varepsilon)$ curve defined by the Lifshitz Equation (5), for different values of the NNN interaction t' . The Fermi energy for pure graphene including NNN interaction, E_F^0 , is identified by a circle. (The parameters used to generate the graphs are the same as those used in Figure 1.)

4.2. Resonant energy

In order to obtain E_r , we need to solve the Lifshitz Equation (5). As a result, in Figure 3 we present the energies E_r that satisfy Equation (5) as a function of ε for different sets of t' . The main effect of the NNN interaction is a shift proportional to t' , as expected from the first correction to the NN interaction in Equation (11). However, the curvature of $E_r(\varepsilon)$ in Figure 3 exhibits a slight difference as the NNN hopping energy varies. Additionally, in the same figure we plot the Fermi energy E_F^0 for pure graphene including the NNN interaction for a certain ε at which the Fermi energy lies exactly at the resonance LDOS peak. In other words, the circles in Figure 3 are the values of the parameters ε and t' where the electronic properties are most affected, since electrons at the Fermi level have the exact energy of a resonant

state and can thus be easily trapped for a certain amount of time around the impurity.

For the NN interaction, Skrypnik found that the position of the resonant state near E_F^0 in the asymptotic limit $\varepsilon \rightarrow \pm\infty$ is given by [19],

$$\frac{t}{\varepsilon} \propto \frac{E_r}{t} \ln \left| \frac{E_r}{t} \right|. \quad (13)$$

The previous formula is in perfect agreement with our numerical simulations in the same limit for $t' = 0$, as well as with another independent simulation [18]. Thus, this is another successful limiting test case for the software. Using the idea of a rigid translation of the spectrum, we can modify the previous expression to include the NNN interaction as follows,

$$\frac{t}{\varepsilon} \approx \frac{5}{2\sqrt{3}\pi} \left(\frac{E_r - 3t'}{t} \right) \ln \left| \frac{E_r - 3t'}{t} \right|. \quad (14)$$

(Notice that the numerical factor in the above expression was not reported by Skrypnik and Loktev [19] since their dispersion relation was not normalized.) This modified formula is in excellent agreement with our simulations.

Although the previous expressions follow the form of a rigid translation of the spectrum with t' , the more realistic cases are those of small ε , in which the effects of t' are important, since the resonance peak is not shifted by the same amount. As we will see, this is important when one considers the effects on the electronic conductivity.

4.3. Resonant width

In Figure 4, we present the influence of the NNN interaction t' on the resonance width Γ as a function of ε^{-1} . The influence of the NNN due to the asymmetry in the curves for $t' \neq 0$ is evident. Observe that the asymmetry leads to a reduced resonance width for $\varepsilon < 0$ when the NNN interaction increases. This means that the peak is sharper and thus the lifetime of the resonance is increased.

On the contrary, the opposite is observed for $\varepsilon > 0$; i.e. the lifetime of the electron near the impurity is decreased by the NNN interaction. In the asymptotic case of pure NN interaction, the observed behavior in our work is consistent with an independent calculation of Γ [33].

As was previously mentioned, the most important peak in the LDOS is located near the Fermi energy. The ε value corresponding to that energy is clearly observed in Figure 4, which is the graph corresponding to Equation (7).

5. DC conductivity

In this section, we evaluate the electrical conductivity (σ_{xx}) taking into account resonant states and the NNN interaction. To do so, we use the Kubo–Greenwood formula expressed as [30],

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \Omega_0} \int_{-\infty}^{\infty} dE \mathcal{T}(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) \Big|_{E+\mu}, \quad (15)$$

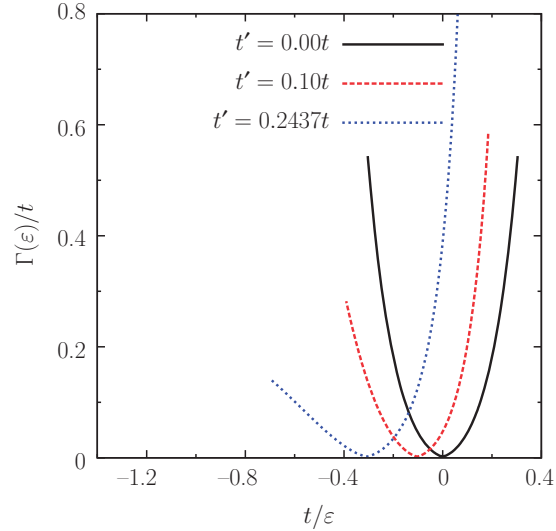


Figure 4. Resonant width, Γ , given by Equation (7) as a function of the impurity self-energy, ε^{-1} . The figure shows asymmetric curves due to the NNN interaction. (The parameters used to generate the graphs are the same as those used in Figure 1.)

where,

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr}\{p_x \text{Im}\{G(E)\} p_x \text{Im}\{G(E)\}\}, \quad (16)$$

and $\Omega_0 = 3a^2$ is the area of the primitive cell, f is the Fermi–Dirac distribution and μ is the chemical potential, which can be tuned by the external field (for example, with a voltage applied in the lattice). p_x is the momentum operator, given by the following commutator,

$$p_x = \frac{im}{\hbar} [\mathcal{H}, x]. \quad (17)$$

It is necessary to remark that here the Hamiltonian operator includes the next-nearest neighbor interaction. Therefore, p_x inherits this interaction and p_x can be written in terms of the momentum operator associated with the NN interaction as follows. Consider first the momentum p_x for NN,

$$p_x^{\text{NN}} = \frac{imt}{\hbar} [x, \mathcal{W}], = \frac{imt}{\hbar} \sum_{l=1}^N \sum_{m \in \text{NN}} (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m)_x \mathcal{W}, \quad (18)$$

where we introduced the connectivity matrix defined as,

$$\mathcal{W}(m, n) = \begin{cases} 1 & \text{if } m \text{ and } n \text{ are NN} \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (19)$$

Using this connectivity matrix, the Hamiltonian without perturbation including the NNN interaction can be rewritten as,

$$\mathcal{H}_0 = -t\mathcal{W} - t'(\mathcal{W}^2 - 3\mathcal{I}), \quad (20)$$

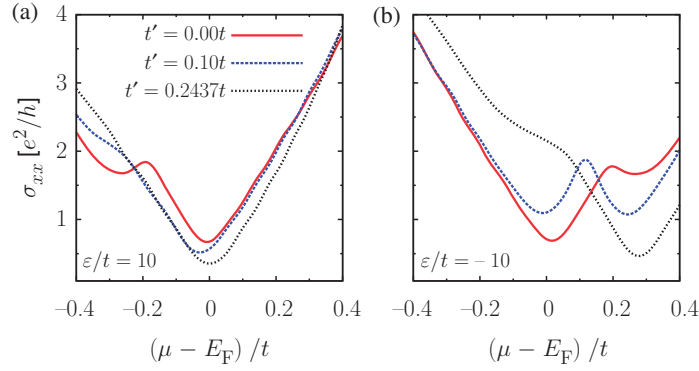


Figure 5. Electrical conductivity calculated using the Kubo–Greenwood formula at low concentration of impurities, $C=0.01$: (a) $\varepsilon/t = 10$; (b) $\varepsilon/t = -10$. (All lattices have $N \approx 10^4$.)

where \mathcal{I} is the identity matrix. Taking the previous expression and using (18), we obtain the corresponding operator for the NNN case,

$$\begin{aligned}
 p_x^{\text{NNN}} &= \frac{im}{\hbar} [-t\mathcal{W} - t'(\mathcal{W}^2 - 3\mathcal{I}), x], \\
 &= p_x^{\text{NN}} + \frac{t'}{t} \left(p_x^{\text{NN}}\mathcal{W} + \mathcal{W}p_x^{\text{NN}} \right).
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

The previous expressions were written into a computer program, in which we considered a low concentration of impurities, C , introduced by adding the perturbation \mathcal{H}_1 at different sites taken at random with a uniform distribution. In Figure 5, we show the conductivity calculated using the Kubo–Greenwood formula (15) for different values of t' , and as a function of the charge doping. Figure 5 was computed at a fixed representative temperature, in this case $k_B T = 0.025$ eV, to highlight the main effects of the NNN interaction. Clearly, Figure 5 exhibits the radical difference in the behavior of the conductivity due to the NNN interaction, since a smearing effect, as seen in Figure 5a, can appear, or as in Figure 5b, a sharp peak can be observed. In fact, if we look at the temperature behavior, we can also get very different kinds of behavior of σ_{xx} . These changes are due to a subtle interplay between the chemical doping, temperature, the NNN interaction and the impurity type.

To understand the diverse behavior of σ_{xx} , in Figure 6 we show a sketch of the “building blocks” that appear in the Kubo–Greenwood formula, and how such blocks are modified by the considered parameters. In each panel of the graph, on the left we show the shape of the term $\partial f/\partial E$, which corresponds to the “thermal selector”. At $T=0$, it becomes a delta function centered on the chemical potential (μ), while for $T \neq 0$ it has a width of the order of $k_B T$. The position of $\partial f/\partial E$ on the energy axis can be externally modified by doping with charge carriers, resulting in different positions of the Fermi energy ($E_F - \mu$) when compared with the equilibrium value of such energy, denoted by E_F . The second building block is $\mathcal{T}(E)$, which can

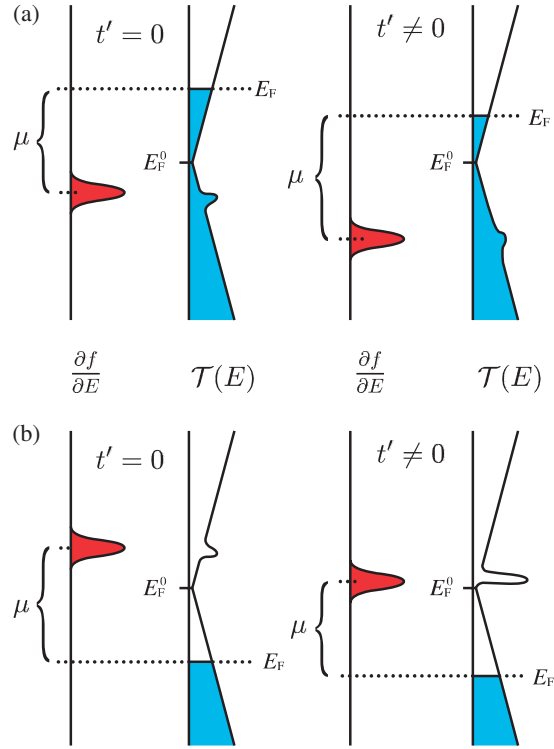


Figure 6. Schematic diagram of the Kubo–Greenwood formula which explains the effect of the NNN interaction. The behavior of the two building blocks, the thermal selector of states $\partial f/\partial E$ and the trace $\mathcal{T}(E)$, are shown on each panel. The position of the resonance energy and Fermi energy are also shown. The following cases are considered: (a) $\varepsilon/t=10$ and (b) $\varepsilon/t=-10$. Both graphs assume the case $t'/t=0.1$.

be thought of as a quantum transmittance of the transport channels. Since the Green's function of doped graphene can be written as,

$$G \approx G_0 + \sum_l \frac{G_0 |l\rangle \varepsilon \langle l| G_0}{1 - \varepsilon G_0(l, l)} \quad (22)$$

(where the sum is carried over impurity sites), $\mathcal{T}(E)$ has two types of behavior. Near the resonant energies, G is dominated by the second term in Equation (22), and G_0 can be neglected. As a consequence, a peak appears in the conductivity at the resonant energy, as shown in Figure 6. Far from the resonance, $G \approx G_0$. Then we recover the transmittance of pure graphene.

Now we can study how the two building blocks interact to produce many different kinds of behavior. First, it is clear that variations in μ and T can produce peaks in the conductivity if the thermal selector coincides with the resonance peak. The conductivity can be enhanced if, for example, at a certain temperature the thermal selector begins to have an overlap over the peak of $\mathcal{T}(E)$. The effect of the NNN interaction is very subtle since in principle one can expect a simple translation in energy of the spectrum. However, as stated in the previous sections, the rigid translation of the spectrum is only valid at high ε . According to our results,

for realistic impurities there are deviations from such behavior, and thus E_F and E_r are not rigidly translated, i.e. the distance $|E_F - E_r|$ depends on the NNN interaction. Since the conductivity depends a lot on this factor due to the position of the thermal selector, the resulting effect of the NNN happens to be very important. Also, the resonant peak energy is changed depending on the kind of impurity. As a result of all these factors, we can expect wide variations in the conductivity when disorder is present, as has been observed experimentally in carbon nanotubes [24], and very recently in graphene [34,35]. Furthermore, the present work gives clues about the nature of the minimal conductivity in pristine graphene, since two kinds of mechanism have been proposed to explain the phenomena: the presence of disorder or the tunneling of evanescent waves [3]. Here, we show that the conductivity is very sensitive to disorder and does not produce a universal value for such conductivity, in agreement with the results of Ziegler [36].

Finally, the scattering term in Equation (22) allows us to define a relaxation time, τ_s , measured in seconds, as follows,

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{N_{\text{imp}}}{N} \mathcal{P}, \quad (23)$$

where N_{imp} is the total number of impurities and \mathcal{P} is the total transition rate due to scattering. Notice that \mathcal{P} has units of inverse seconds and is given by summing over all transition rates (the probabilities per unit time) [30],

$$\mathcal{P} = \sum_{\mathcal{I}, \mathcal{F}} \varrho_{\mathcal{I}\mathcal{F}}, \quad (24)$$

from an initial state $|\mathcal{I}\rangle$ to a final state $|\mathcal{F}\rangle$,

$$\varrho_{\mathcal{I}\mathcal{F}} = f_{\mathcal{I}}(1 - f_{\mathcal{F}})W_{\mathcal{I}\mathcal{F}}. \quad (25)$$

Using the Fermi golden rule,

$$W_{\mathcal{I}\mathcal{F}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathcal{F} | Q | \mathcal{I} \rangle|^2 \delta(E_{\mathcal{F}} - E_{\mathcal{I}}), \quad (26)$$

where

$$\begin{aligned} |\langle \mathcal{F} | Q | \mathcal{I} \rangle|^2 &= \frac{\varepsilon^2}{|1 - \varepsilon G_0(l, l; E)|^2} \\ &\approx \frac{1}{\pi^2 \rho_0^2(l; E_r)} \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2}. \end{aligned} \quad (27)$$

After steps similar to those used to get the Kubo–Greenwood formula [30], we obtain,

$$\mathcal{P} = \frac{\varepsilon \pi \parallel_{\text{B}} T}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} \quad Q(\mathcal{E}) \left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right), \quad (28)$$

where,

$$Q(E) \approx \frac{\rho^2(E)}{\rho_0^2(l; E_r)} \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2}. \quad (29)$$

Far from the resonance peak, E_r , and near E_F^0 ,

$$\rho(E) \approx \frac{1}{\sqrt{3}\pi} \frac{|E - E_F^0|}{t^2}, \quad (30)$$

then the scattering term $Q(E)$ is given by,

$$Q(E) \approx \frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{\rho_0^2(l; E_r)} \frac{\Gamma^2}{(E_F^0 - E_r)^2 + \Gamma^2} \frac{|E - E_F^0|^2}{t^4}. \quad (31)$$

At $T=0$, for the resulting relaxation time obtained from a straightforward evaluation of Equation (28) using (31) and remembering that $E_F^0 = 3t'$, we obtain

$$\tau_s^{-1} \approx \frac{4C}{3h} \frac{k_B T}{\rho_0^2(l; E_r)} \frac{\Gamma^2}{(3t' - E_r)^2 + \Gamma^2} \frac{|E_F - 3t'|^2}{t^4}. \quad (32)$$

Thus, the mean free path (ℓ) is $\ell \approx v_F \tau_s$, which goes as E_F^{-2} .

6. Conclusions

We have studied the effects on the spectrum and electronic conductivity of low concentrations of impurities in graphene when the next-nearest neighbor interaction is considered in a tight-binding approximation. Although the electronic spectrum is basically similar to the case of pure nearest neighbor interaction, the conductivity is much more affected since the Fermi level and the resonance peak are not shifted by the same amount, resulting in a wide variability of the conductivity, as happens with carbon nanotubes [24]. As a consequence, the minimal electrical conductivity for graphene with disorder depends on the particular kind of impurity scattering. This assertion has been confirmed very recently by using different kinds of samples [37]. For pristine graphene, our results suggest that the universal value of the minimal conductivity cannot be explained by disorder, in agreement with the ideas of Ziegler [36]. An alternative explanation is the tunneling of evanescent modes through the Dirac point [3,37]. Finally, we obtained the relaxation time in graphene due to impurity scattering, which leads to a large electronic mean free path.

Acknowledgements

We thank the DGAPA-UNAM, project IN-1003310-3. J.E. Barrios-Vargas acknowledges a scholarship from CONACyT (Mexico). Calculations were performed on Kanbalam and Bakliz supercomputers at DGSCA-UNAM.

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) p.666.
- [2] A.K. Geim, *Science* 324 (2009) p.1530.
- [3] N.M.R. Peres, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) p.323201.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos and A.A. Firsov, *Nature* 438 (2005) p.197.
- [5] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C.N. Lau, *Nano Lett.* 8 (2008) p.902.
- [6] P. Avouris, Z. Chen and V. Perebeinos, *Nature Nanotechnol.* 2 (2007) p.605.
- [7] M.I. Katsnelson and K.S. Novoselov, *Solid State Commun.* 143 (2007) p.3.
- [8] P.G. Silvestrov and K.B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) p.016802.
- [9] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang and X. Duan, *Nature Nanotechnol.* 5 (2010) p.190.
- [10] F.J. López-Rodríguez and G.G. Naumis, *Phys. Rev. B* 78 (2008) p.201406.
- [11] F.J. López-Rodríguez and G.G. Naumis, *Phil. Mag.* 90 (2010) p.2977.
- [12] G.G. Naumis, *Phys. Rev. B* 76 (2007) p.153403.
- [13] A. Bostwick, J.L. McChesney, K.V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, S.D. Kevan and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) p.056404.
- [14] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang and G. Yu, *Nano Lett.* 9 (2009) p.1752.
- [15] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C.R. Ast and K. Kern, *Nano Lett.* 8 (2008) p.4603.
- [16] M. Amini, S.A. Jafari and F. Shahbazi, *Europhys. Lett.* 87 (2009) p.37002.
- [17] J. Schleede, G. Schubert and H. Fehske, *Europhys. Lett.* 90 (2010) p.17002.
- [18] V.M. Pereira, J.M.B. Lopes dos Santos and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* 77 (2008) p.115109.
- [19] Yu.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* 73 (2006) p.241402.
- [20] Yu.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Phys. Rev. B* 75 (2007) p.245401.
- [21] T.O. Wehling, A.V. Balatsky, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, K. Scharnberg and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* 75 (2007) p.125425.
- [22] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) p.109.
- [23] V.M. Pereira, F. Guinea, J.M.B. Lopes dos Santos, N.M.R. Peres and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) p.036801.
- [24] Z. Zhang, D.A. Dikin, R.S. Ruoff and V. Chandrasekhar, *Europhys. Lett.* 68 (2004) p.713.
- [25] A. Lherbier, X. Blase, Y.-M. Niquet, F. Triozon and S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) p.036808.
- [26] T.O. Wehling, S. Yuan, A.I. Lichtenstein, A.K. Geim and M.I. Katsnelson, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) p.056802.
- [27] A. Cresti, N. Nemeč, B. Biel, G. Niebler, F. Triozon, G. Cuniberti and S. Roche, *Nano Res.* 1 (2008) p.361.
- [28] S. Yuan, H. De Raedt and M.I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* 82 (2010) p.115448.
- [29] Z.H. Ni, L.A. Ponomarenko, R.R. Nair, R. Yang, S. Anissimova, I.V. Grigorieva, F. Schedin, P. Blake, Z.X. Shen, E.H. Hill, K.S. Novoselov and A.K. Geim, *Nano Lett.* 10 (2010) p.3868.
- [30] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd ed., Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Heidelberg, 2006.
- [31] A. Grüneis, C. Attaccalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler and A. Rubio, *Phys. Rev. B* 78 (2008) p.205425.
- [32] T. Horiguchi, *J. Math. Phys.* 13 (1972) p.1411.
- [33] T.O. Wehling, M.I. Katsnelson and A.I. Lichtenstein, *Chem. Phys. Lett.* 476 (2009) p.125.

- [34] S. Jung, G.M. Rutter, N.N. Klimov, D.B. Newell, I. Calizo, A.R. Hight-Walker, N.B. Zhitenev and J.A. Strosio, *Nature Phys.* 7 (2011) p.245.
- [35] V.W. Brar, R. Decker, H.M. Solowan, Y. Wang, L. Maserati, K.T. Chan, H. Lee, Ç.O. Girit, A. Zettl, S.G. Louie, M.L. Cohen and M.F. Crommie, *Nature Phys.* 7 (2010) p.43.
- [36] K. Ziegler, *Phys. Rev. B* 75 (2007) p.233407.
- [37] Y. Sui, T. Low, M. Lundstrom and J. Appenzeller, *Nano Lett.* 11 (2011) p.1319.