

# UNIVERSIDAD DE GRANADA

Programa Oficial de Doctorado en  
Física y Ciencias del Espacio



Tesis Doctoral:

## **Propiedades Electrónicas en Sistemas de Grafeno y Materiales Relacionados**

**María Trinidad García Fernández**

**Granada, Mayo 2014**

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: María Trinidad García Fernández  
D.L: En trámite  
ISBN: En trámite

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Propiedades Electrónicas en Sistemas de Grafeno  
y Materiales Relacionados

Tesis Doctoral de:  
**María Trinidad García Fernández**

Para acceder al título de:

Doctora por la Universidad de Granada en el programa de  
doctorado en Física y Ciencias del Espacio

Fdo. María Trinidad García Fernández

La doctoranda Dña. María Trinidad García Fernández y los directores de la tesis D. Salvador Rodríguez Bolívar, Dña. Elvira Romera Gutiérrez y D. Nicolás A. Cordero Tejedor, garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por la doctoranda bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 16 de Mayo de 2014.

Directores de la Tesis:

Fdo.: D. Salvador Rodríguez Bolívar.



Fdo.: Dña. Elvira Romera Gutiérrez.



Fdo.: D. Nicolás A. Cordero Tejedor.

Doctoranda:



Fdo.: Dña. María Trinidad García Fernández.

# Publicaciones

- [1] Trinidad García, Nicolás A. Cordero, and Elvira Romera ‘Zitterbewegung and quantum revivals in monolayer graphene quantum dots in magnetic fields’, *Phys. Rev. B* **89**, 075416 (2014).
- [2] Trinidad García, Francisco de los Santos, and Elvira Romera ‘Fisher–Shannon product and quantum revivals in wavepacket dynamics’, *Physica A* **394**, 394 (2014).
- [3] Trinidad García, Francisco M. Gómez-Campos, and Salvador Rodríguez-Bolívar ‘Influence on miniband structure of size variations in regimented InAs/GaAs quantum dots arrays’, *J. Appl. Phys.* **114**, 064311 (2013).
- [4] Trinidad García, Salvador Rodríguez-Bolívar, Nicolás A. Cordero, and Elvira Romera ‘Wavepacket revivals in monolayer and bilayer graphene rings’, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 235301 (2013).
- [5] Ana Martín-Lasanta, Delia Miguel, Trinidad García, Juan A. López-Villanueva, Salvador Rodríguez-Bolívar, Francisco M. Gómez-Campos, Elena Buñuel, Diego J. Cárdenas, Luis Alvarez de Cienfuegos, and Juan M. Cuerva ‘Influence of the number of anchoring groups on the electronic and mechanical properties of benzene-, anthracene- and pentacene-based molecular devices.’, *Chemphyschem* **13**, 860 (2012).
- [6] Trinidad García, Salvador Rodríguez-Bolívar, Francisco M. Gómez-Campos, Juan E. Carceller, Juan A. López-Villanueva, Luis Alvarez de Cienfuegos, Ana Martín-Lasanta, Juan M. Cuerva, Elena Buñuel, and Diego J. Cárdenas. Electronic properties of nanosize GNRs: The role of the anchoring groups, *in* ‘Electron Devices (CDE), 2011 Spanish Conference on’ (2011).
- [7] Abraham Luque-Rodríguez, Salvador Rodríguez-Bolívar, Francisco M. Gómez-Campos, Juan A. López-Villanueva, Juan A. Jiménez-Tejada, Trinidad García, and Juan E. Carceller. Optoelectronic properties in InAs/GaAs quantum dots arrays systems, *in* ‘Electron Devices (CDE), 2011 Spanish Conference on’ (2011).

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Tiempos de regeneración</b>	<b>6</b>
2.1. Introducción . . . . .	6
2.2. Objetivos . . . . .	11
2.3. Metodología . . . . .	12
2.3.1. Medida de la regeneración en paquetes de ondas . . . . .	12
2.3.2. Simulación computacional de dispositivos . . . . .	13
2.3.3. Análisis Numérico . . . . .	22
2.4. Resultados . . . . .	22
2.4.1. Tiempos de regeneración y tiempo clásico en anillos cuánticos de grafeno en ausencia de campo magnético . . . . .	22
2.4.2. Dependencia con el potencial aplicado y la energía central en ausencia de campo magnético . . . . .	24
2.4.3. Tiempos de regeneración y tiempo clásico en anillos cuánticos de grafeno en presencia de campo magnético . . . . .	27
2.4.4. Dependencia del potencial aplicado y de la energía en presencia del campo magnético. . . . .	28
2.4.5. Producto de Fisher-Shannon . . . . .	31
2.4.6. Zitterbewegung en puntos cuánticos de grafeno . . . . .	31
2.5. Publicaciones . . . . .	36
2.5.1. Wavepacket revivals in monolayer and bilayer graphene rings . . . . .	36
2.5.2. Fisher-Shannon product and quantum revivals in wavepacket dynamics . . . . .	45

2.5.3. Zitterbewegung and quantum revivals in monolayer graphene quantum dots in magnetic fields . . . . .	51
<b>3. Nanografenos como contactos...</b>	<b>59</b>
3.1. Introducción . . . . .	59
3.2. Objetivos . . . . .	75
3.3. Metodología. . . . .	76
3.4. Influencia de la posición y número de contactos... . . . . .	77
3.4.1. Influencia de la nube $\pi$ ... . . . . .	81
3.4.2. Curvas I-V... . . . . .	84
3.4.3. Dispositivos de Pentaceno... . . . . .	86
3.5. Publicaciones . . . . .	90
3.5.1. Influence of the Number of Anchoring Groups... . . . .	90
<b>4. Supracristales de puntos cuánticos</b>	<b>100</b>
4.1. Introducción . . . . .	100
4.2. Objetivos. . . . .	114
4.3. Metodología . . . . .	115
4.4. Resultados . . . . .	115
4.5. Modificación del gap de minibandas . . . . .	120
4.6. Publicaciones . . . . .	123
4.6.1. Influence on miniband structure of size variations in regimented... . . . . .	123
<b>5. Conclusiones</b>	<b>130</b>
<b>A. Determinante de Slater y antisimetrización.</b>	<b>134</b>
<b>B. La matriz densidad.</b>	<b>136</b>
<b>C. Potenciales de Hartree y de Intercambio.</b>	<b>138</b>

# Nomenclatura

---

## Acrónimos

---

DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado
NEGF	Funciones de Green Fuera del Equilibrio
ZB	Zitterbewegung

---

## Constantes

---

$\hbar$	Constante de Plank reducida	$\hbar = 1,054571628 \cdot 10^{-34}$ J·s
$h$	Constante de Plank	$h = 6,62606896 \cdot 10^{-34}$ J·s
$K_B$	Constante de Boltzmann	$K_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23}$ J/K
$m_0$	Masa de electrón	$m_0 = 9,10938291 \cdot 10^{-31}$ kg
$m_{\text{GaAs}}$	Masa efectiva del GaAs	$m_{\text{GaAs}} = 0,063m_0$
$m_{\text{InAs}}$	Masa efectiva del InAs	$m_{\text{InAs}} = 0,023m_0$
$v_F$	Velocidad de Fermi	$v_F = 10^6$ m/s

---

## Símbolos

---

$\mu$	Potencial electroquímico
$q$	Carga eléctrica
$q$	Carga eléctrica
$\chi_{L,R}$	Estados de dispersión
$\Delta$	Término de masa finita
$\hat{A}$	Antisimetrizador



---

$\hat{P}$	Permutador
$\Phi$	Flujo magnético
$\Phi_\alpha$	Orbitales electrónicos
$\Psi_i$	Función de onda monoeléctronica
$\rho$	Observable densidad
$\rho(E)$	Densidad electrónica de estados en grafeno
$\Sigma_{R,L}$	Matrices de autoenergías de los contactos
$\tau$	Etiqueta del espinor
$\varphi_i$	Funciones de base
$\vec{q}$	Vector en el espacio $Q$
$A(t)$	Función de autocorrelación
$A_\rho$	Potencial vector
$D_{i,j}$	Matriz densidad
$E_0$	Energía cinética y de interacción con los núcleos
$E_c$	Energía de Correlación
$E_g$	Gap de energía
$E_H$	Energía de Hartree
$E_{xc}$	Energía de intercambio y correlación
$E_x$	Energía de intercambio
$f_\alpha$	Ocupación del $\alpha$ -ésimo orbital
$G_{L,R}$	Funciones de Green de los contactos
$H_{i,j}$	Matriz del Hamiltoniano
$I$	Intensidad de corriente eléctrica
$I_\rho$	Información de Fisher
$L(a, b, c)$	Polinomio de Laguerre
$L_{(x,y,z),sc}$	Dimensiones de la supercelda
$L_{(x,y,z)}$	Dimensiones del punto cuántico

---

$l_B$	Longitud magnética
$m(\vec{r})$	Masa efectiva
$n$	Densidad electrónica
$n_0$	Densidad electrónica en el estado fundamental
$n_s$	Densidad electrónica efectiva
$N_\rho$	Potencia entrópica
$p$	Momento lineal
$P_\rho$	Producto de Fisher-Shannon
$Q$	Espacio recíproco del cristal de puntos cuánticos
$S$	Excitación del dispositivo molecular
$S_{R,L}$	Matriz de excitación del dispositivo molecular
$S_\rho$	Entropía de Shannon
$S_{i,j}$	Matriz de superposición
$T(E)$	Espectro de transmisión
$T(E, \mathbf{k})$	Coefficiente de transmisión
$T_{Cl}$	Periodo clásico
$T_R$	Tiempo de regeneración
$T_s$	Energía cinética monoelectrónica
$T_{ZB}$	Periodo del zitterbewegung
$U$	Energía de interacción con los núcleos
$u$	Potencial de interacción con los núcleos
$U(a, b, c)$	Función hipergeométrica confluyente
$U_{L,R}$	Matrices de transformación unitaria
$U_{1,2}$	Potencial externo
$u_H$	Potencial de Hartree
$u_{xc}$	Potencial de intercambio-correlación
$V$	Volumen

---

$V(\vec{r})$	Energía potencial electrostática
$v_s^{\text{PP}}$	Pseudopotencial
$V_{\text{L,R}}$	Potenciales de interacción.
$v_s$	Potencial de partícula no interactuante
$\hat{T}$	Operador de energía cinética
$\hat{U}$	Operador de energía de interacción con los núcleos
$\hat{V}$	Interacción electrón–electrón

## Resumen

Comprender el comportamiento electrónico de los materiales a escala nanométrica es fundamental en el desarrollo de futuras aplicaciones tecnológicas. A esta escala las propiedades de los materiales están fuertemente determinadas por los efectos cuánticos que tienen lugar en ellos. Por ello, entre 1 y 100 nm el diseño de experimentos y la posterior interpretación de los resultados puede resultar una ardua tarea si no se han realizado previamente cálculos teóricos.

En esta tesis se exponen los estudios realizados en sistemas confinados de grafeno formados por bloques básicos de grafeno, anillos cuánticos y puntos cuánticos de grafeno, así como en cristales de puntos cuánticos de InAs/GaAs. Las magnitudes físicas que han sido calculadas en cada caso resultan muy útiles en aplicaciones prácticas de los distintos dispositivos, así como en procesos de fabricación e identificación de estos.

El trabajo se ha dividido en tres bloques fundamentales que son el estudio de la dinámica de paquetes de onda en dispositivos de grafeno (puntos y anillos cuánticos), el estudio de la transmisión de electrones a través de nanografenos en función del número y de la posición de los átomos enlazantes a contactos metálicos y por último el análisis de la modificación de la estructura de minibandas de cristales de puntos cuánticos en presencia de defectos. En este último caso se ha utilizado un ejemplo práctico con puntos cuánticos de InAs/GaAs. A continuación se muestra un resumen del trabajo realizado en cada uno de estos bloques.

En el segundo capítulo, la regeneración de paquetes de onda Gaussianos ha sido estudiada en anillos cuánticos de grafeno, tanto monocapa como bicapa, durante su evolución temporal tanto en presencia de campos magnéticos perpendiculares como en ausencia de estos. Para ello se ha utilizado la función de autocorrelación. A partir de los resultados obtenidos se ha observado que el tiempo de regeneración  $T_R$  es un observable capaz de distinguir entre anillos monocapa y bicapa de grafeno. Asimismo, las regeneraciones de los paquetes de onda muestran la rotura de la degeneración de los valles  $K$  y  $K'$ . De este modo se destaca el potencial del observable  $T_R$  para aplicaciones en qubits.

Por otra parte con el producto de Fisher-Shannon se ha estudiado la dinámica de paquetes de onda considerando para ello un sistema formado por un anillo cuántico de grafeno en ausencia de campo magnético. Durante la evolución temporal de los paquetes de onda ha sido posible observar

que los tiempos de regeneración y las regeneraciones fraccionarias aparecen como mínimos relativos. Por ello, se destaca la capacidad del producto de Fisher-Shannon en el estudio de la regeneración de paquetes de onda.

La evolución temporal de los paquetes de onda fue estudiada también en puntos cuánticos de grafeno monocapa en campos magnéticos. Durante la evolución temporal de los paquetes de onda además del tiempo clásico,  $T_{Cl}$ , y  $T_R$  se ha observado el Zitterbewegung, ZB. Este consiste en un movimiento ultrarápido del electrón en torno a su trayectoria clásica. Los tres tipos de periodicidades se han estudiado en función del campo magnético perpendicular y del radio del punto cuántico. De este modo se ha establecido un radio crítico a partir del cual el sistema se vuelve independiente del radio y con ello, las periodicidades se aproximan a las de una lámina infinita de grafeno. Además, se ha constatado que nuevamente  $T_{Cl}$  y  $T_R$  muestran la rotura de la degeneración de valles, a diferencia de lo que ocurre con el ZB.

En el tercer capítulo se han estudiado las características de la transmisión de electrones en otros dispositivos basados en grafeno consistentes en bloques moleculares de antraceno y benceno conectados a dos electrodos metálicos semiinfinitos mediante átomos de azufre. La inyección y drenado de los electrones en el sistema ha sido realizada por los electrodos metálicos, los cuales, debidos a sus diferentes potenciales electroquímicos han dejado al sistema fuera del equilibrio. Para realizar el estudio de la transmisión se han empleado la *Teoría del Funcional de la Densidad*, DFT y las *Funciones de Green Fuera del Equilibrio*, NEGF. En los distintos dispositivos moleculares se ha analizado cómo afectan las uniones contacto molécula, en función de la posición y número de átomos de azufres, sobre la transmisión y la corriente eléctrica a través de esta. Asimismo se ha estudiado el papel de la nube  $\pi$  sobre la transmisión. Los resultados obtenidos muestran la implicación directa de los átomos de azufre sobre la transmisión en dispositivos moleculares de grafeno. Por tanto, éstos constituyen una herramienta muy útil en el diseño de dispositivos con uniones de nanografenos-electrodos.

Por último, en el cuarto capítulo se ha realizado un estudio con supracristales de puntos cuánticos de InAs/GaAs. En este tipo de estructuras se ha analizado la influencia de la rotura de la periodicidad en cristales de puntos cuánticos perfectos sobre la energía de minibandas de estos. Para ello se ha considerado que la rotura de la periodicidad estaba causada por la presencia de defectos en el cristal. Estos defectos se definieron como cambios en el volumen de un punto cuántico respecto a un punto cuántico perfecto. De este modo, han sido considerados dos tipos de defectos extremos: vacantes y puntos amplios. Estos tipos de defectos se han estudiado en cristales

de puntos cuánticos con tres volúmenes diferentes y tres formas diferentes en cada volumen. Por su forma los puntos cuánticos analizados se han clasificado como puntos cuánticos planos, cúbicos, y elongados. Mediante este modelo es posible realizar una aproximación más realista a la estructura de minibandas de un cristal de puntos cuánticos ya que los defectos de volumen son habituales en procesos de fabricación de cristales de puntos cuánticos. Por último, a partir del análisis de las dos primeras minibandas se ha estudiado cómo la presencia de defectos influye en el gap del sistema.

Esta tesis se presenta como compendio de artículos, los cuales se encuentran anexados a los distintos capítulos. De este modo cada capítulo consta de una introducción, una descripción de objetivos, metodología y resultados que preceden a los artículos en los que se ha publicado los resultados de esta tesis doctoral.

# Capítulo 1

## Introducción

Comprender el comportamiento de los materiales a escala nanométrica es fundamental para el desarrollo de futuras aplicaciones tecnológicas. Sin embargo el diseño de experimentos y la posterior interpretación de los resultados puede resultar especialmente difícil si no se han realizado previamente cálculos teóricos. Con el fin de analizar las características que ciertos sistemas poseen a estas escalas, en esta tesis doctoral se ha trabajado con una serie de modelos teóricos vinculados a sistemas de grafeno y materiales relacionados.

El grafeno es una estructura laminar plana formada por átomos de carbono fuertemente unidos mediante enlaces covalentes, ordenados en un patrón hexagonal similar a un panal de abeja y con una separación interatómica de 1,42 Å. La primera obtención experimental del grafeno fue realizada en 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov en la Universidad de Manchester y supuso un hito en el campo de la física ya que esta fue la primera vez que se consiguió un material puramente bidimensional. Geim y Novoselov participaron en muchos trabajos de caracterización del grafeno y en 2010 fueron galardonados con el premio Nobel de física por “los experimentos pioneros sobre el material bidimensional grafeno”. Este hallazgo fue especialmente sorprendente porque desde los años 30 del siglo pasado se había sostenido que los materiales bidimensionales eran termodinámicamente inestables y que, por lo tanto, no podían existir [1, 2]. Esto se debía a que dichas estructuras se concebían como parte intrínseca de sistemas tridimensionales. En ese caso, las fluctuaciones térmicas producirían desplazamientos atómicos que acabarían destruyendo el orden cristalográfico. Este argumento estaba fuertemente respaldado por muchas observaciones experimentales y por tanto el grafeno se convirtió en un material puramente teórico [3]. Sin embargo, en el año 2007 se demostró que las fluctuaciones térmicas en grafeno dan lugar a ondulaciones en el cristal bidimensional que fuera del plano

producen desplazamientos de hasta 1 nm y que contribuyen a la estabilidad de la red bidimensional [4].

El grafeno tiene numerosas propiedades que hacen de él un material único. Estas proceden, en parte, de su naturaleza bidimensional y de su peculiar relación de dispersión a bajas energías. Comenzando por su descripción cristalográfica, en el grafeno, los átomos de carbono tienen tres orbitales híbridos  $sp^2$  procedentes de la superposición de los orbitales electrónicos  $2s$  ( $2s^2$ ) y  $2p$  ( $2p^2$ ). En el orbital  $2p$ , esta superposición se produce en sus componentes  $2p_x$  y  $2p_y$ . Estos orbitales forman ángulos de  $120^\circ$  entre ellos dando lugar de este modo a la estructura hexagonal plana de la red de grafeno.

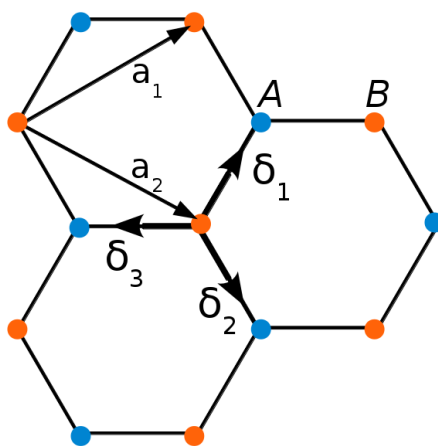


Figura 1.1: Estructura de red del grafeno. Los átomos vecinos se conectan mediante los vectores  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$ . Los vectores  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  son los vectores de la base de la red triangular de Bravais, los cuales están dados por  $a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$  y  $a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$  respectivamente.

La primera zona de Brillouin del grafeno también es hexagonal y tiene dos puntos no equivalentes,  $K$  y  $K'$ , que poseen un comportamiento que puede ser diferente ante las distintas excitaciones físicas y se encuentran situados en las esquinas de la zona de Brillouin. A bajas energías, parte de las propiedades del grafeno tienen origen en la peculiar relación de dispersión cerca de  $K$  y  $K'$ .

Por otra parte, en el grafeno, de los cuatro electrones de valencia que cada átomo de carbono posee, tres se encuentran en los orbitales híbridos  $sp^2$  formando enlaces  $\sigma$ . El cuarto electrón se encuentra en el orbital  $p_z$  orientado en una dirección perpendicular al plano del grafeno y formando enlaces  $\pi$ . La estructura electrónica del grafeno se determina a partir de las bandas de



conducción y de valencia de sus electrones  $\pi$ , y se puede calcular utilizando la aproximación de *tight-binding*, siguiendo el procedimiento descrito por el científico canadiense P. R. Wallace en 1947 [5]. Dichas bandas son simétricas y en caso de que se desprece el acoplamiento con segundos vecinos son además convergentes en los puntos  $K$  y  $K'$  de la primera zona de Brillouin. Teniendo en cuenta que  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ , donde  $\mathbf{q}$  es el momento relativo a los puntos de Dirac y  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ , se puede demostrar que la relación de dispersión en el grafeno puede escribirse como

$$E_{\pm} \approx \pm \hbar v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \quad (1.1)$$

donde el valor de la velocidad de Fermi viene dado por  $v_F = 3ta/2$ . Esta es aproximadamente  $v_F = 1 \times 10^6$  m/s. Puede observarse en la ecuación (1.1) que la relación de dispersión del grafeno alrededor de las esquinas de la zona de Brillouin es cónica.

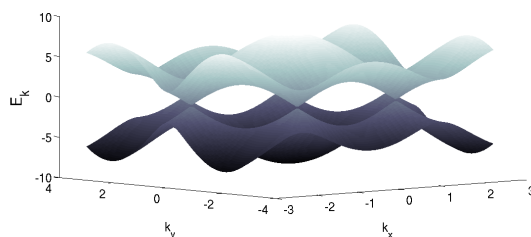


Figura 1.2: Espectro del grafeno. En la figura se muestran las seis esquinas de la zona de Brillouin en las cuales se encuentran dos tipos de puntos  $K$  y  $K'$  llamados puntos de Dirac. Como se puede observar cerca de los puntos de Dirac la relación de dispersión es cónica. La figura ha sido calculada sin tener en cuenta segundos vecinos. Las unidades de energía utilizadas son unidades de  $t$ .

La descripción de los electrones moviéndose alrededor de los átomos de carbono, con una velocidad constante e independientemente de la masa, es una peculiaridad de la relación de dispersión en este material. Al no depender esta relación explícitamente de la masa, desde un punto de vista formal, el grafeno se estudia mediante la ecuación de Dirac en el límite ultrarrelativista, al contrario de lo que sucede usualmente en el estudio de las propiedades mesoscópicas de los semiconductores donde las autoenergías se obtienen directamente a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger. Asimismo, la linealidad de la relación de dispersión da lugar a que las cuasipartículas en el grafeno se comporten de manera distinta a los electrones en metales y semiconductores en los cuales esta relación de dispersión es

parabólica. De este modo las partículas cargadas en el grafeno se consideran partículas sin masa moviéndose a una velocidad constante y 300 veces inferior a la velocidad de la luz en el vacío. A estas se las conoce como Fermiones de Dirac.

A bajas energías la densidad electrónica de estados en el grafeno es directamente proporcional a la energía, la cual cerca de los puntos de Dirac tiende a cero y está dada por

$$\rho(E) = \frac{2E}{\pi\hbar^2 v_F^2}. \quad (1.2)$$

De este modo, desde un punto de vista electrónico, el grafeno puede considerarse un semiconductor de gap cero.

En el grafeno la interacción espín órbita es débil y la interacción hiperfina también. Sin embargo, la función de onda que describe los autoestados del grafeno consiste en una función de onda espinor que representa los dos posibles estados de pseudoespín que define a los valles  $K$  y  $K'$ . Por tanto, un qubit en grafeno, posee cuatro grados de libertad. Dos pertenecientes a los valles, y dentro de cada valle, dos relativos a los estados de espín. Por ello, para futuras aplicaciones en qubits es importante considerar las propiedades electrónicas del grafeno cerca de los puntos  $K$  y  $K'$ .

Por otra parte, el confinamiento de cargas tanto en grafeno como en otros materiales también ha suscitado un gran interés en los últimos años, debido a los fenómenos cuánticos que se producen en estas estructuras. Un ejemplo de sistema confinado es el formado por los anillos cuánticos de grafeno. Estos sistemas que pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de nanotubos de carbono, se caracterizan por poseer unas propiedades electrónicas y magnéticas que dependen en buena parte del tamaño del anillo [6]. Además, parte de la importancia de los anillos cuánticos de grafeno reside en el hecho de que en estos sistemas ha sido observado el efecto Aharonov–Bohm [7, 8, 9]. Este consiste en que la propagación de la carga eléctrica en presencia de un campo magnético se altera incluso cuando esta se propaga en zonas en las cuales dicho campo no está aplicado. En anillos cuánticos el efecto Aharonov–Bohm se muestra como una serie de oscilaciones de la transmisión o de la conductancia adimensional,  $T = (h/2e^2)G$  en función del flujo magnético  $\Phi$  a través del anillo [7]. Estas fluctuaciones están generadas por la diferencia de fase producida entre los electrones que se desplazan en el anillo. Esta diferencia de fase viene dada por  $\Delta\varphi = 2\pi\Phi/\Phi_0$  donde  $\Phi_0 = h/e$  [7]. El efecto Aharonov–Bohm ha sido propuesto como método de creación de qubits ya que la degeneración puede ser controlada mediante

el flujo magnético, al igual que se manifiesta en la conductancia del anillo [8].

Estos últimos años también se ha intensificado la investigación en puntos cuánticos. Los puntos cuánticos son nanoestructuras semiconductoras en las cuales las partículas cargadas se encuentran confinadas en las tres direcciones del espacio, al igual que ocurre con los electrones en un átomo. Por esta razón, los puntos cuánticos son también conocidos como átomos artificiales.

Al igual que en otras nanoestructuras, las propiedades físicas de los puntos cuánticos son sensibles a cambios de tamaño de los mismos, a la aplicación de un potencial electrostático y a la variación de otros parámetros. Un ejemplo de ello es la fotoemisión en puntos cuánticos donde la longitud de onda de la emisión viene determinada por el tamaño del punto cuántico [10].

Del mismo modo que con anillos cuánticos, se han realizado grandes avances en el campo de la computación cuántica utilizando puntos cuánticos. De este modo, han sido muy estudiadas las heteroestructuras basadas en GaAs. Los puntos cuánticos de GaAs tienen la ventaja de producir barreras electrostáticas con campos débiles consiguiendo así un gran confinamiento de las cargas. Esto ha permitido que en estos últimos años haya sido posible obtener importantes resultados con esta tecnología. Por ejemplo, ha sido posible medir el estado de espín de un electrón aislado en el interior de un punto cuántico de GaAs/InAs [11]. Además se han desarrollado y se han podido controlar eléctricamente qubits en sistemas de dos electrones en puntos cuánticos GaAs/AlGaAs [12]. Otro ejemplo es la medida experimental de la corriente de espín entre dos puntos cuánticos GaAs/AlGaAs [13]. Sin embargo esta tecnología ha contado con serios problemas derivados de la falta de coherencia cuántica de espín. Los mecanismos que generan esta decoherencia son fundamentalmente el acoplamiento espín-órbita y la interacción hiperfina del espín del electrón con los espines nucleares.

Teniendo en cuenta la importancia de todos estos aspectos, la presente tesis doctoral se ha centrado en el estudio teórico de las propiedades de anillos de grafeno, puntos cuánticos de grafeno, nanografenos en contacto con electrodos metálicos y supracristales de puntos cuánticos de InAs/GaAs.

## Capítulo 2

# Regeneración de paquetes de onda en dispositivos de grafeno

### 2.1. Introducción

El grafeno es un material que ha suscitado un gran interés debido a sus notables y extraordinarias propiedades, así como a su potencial para posibles aplicaciones en nanoelectrónica [14, 15, 16, 17, 18, 19]. Muchas de estas propiedades se deben a su peculiar estructura de bandas, la cual está constituida por electrones quasilibres y se describe mediante la ecuación de Dirac [20]. Entre ellas cabe destacar la transmisión perfecta de electrones a través de una barrera de potencial (Paradoja de Klein) [21] o el efecto Hall cuántico no convencional, ya que ambos fenómenos han sido confirmados experimentalmente en grafeno [3, 22]. Además, en presencia de un campo magnético, el grafeno se considera como un sistema prometedor para la observación experimental del *zitterbewegung*, un movimiento oscilatorio ultrarápido de los electrones en torno a su trayectoria clásica [23, 24, 25, 26]. Asimismo, también en presencia de un campo magnético, se ha predicho teóricamente la regeneración de la corriente eléctrica en grafeno [27]. Por esta razón, en los últimos años se han realizado estudios exhaustivos de la regeneración de paquetes de onda, de la regeneración fraccionaria y de la periodicidad clásica [27, 28].

Por otra parte, muchos de los estudios realizados en grafeno se asocian a un tipo de dispositivo particular. Entre los dispositivos de grafeno más estudiados recientemente, tanto teórica como experimentalmente, se encuentran los puntos cuánticos de grafeno. En esta última década han surgido diferentes

aproximaciones teóricas que tienen como objetivo definir puntos cuánticos electrostáticamente así como crearlos a partir de cortes en copos de grafeno [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. También se ha realizado un análisis a nivel estadístico de los puntos cuánticos observados experimentalmente (realizado en puntos cuánticos inferiores a 100 nm) que ha concluido que estos pueden describirse correctamente mediante la ecuación de Dirac para neutrinos (en la que aparecen fenómenos de caos cuántico)[37]. Por otra parte, también se han diseñado diferentes experimentos con el fin de generar puntos cuánticos de grafeno mediante técnicas litográficas [37, 38, 39] que incluyen el estudio de los niveles energéticos en presencia de campos magnéticos [40, 38]. Además, se ha señalado que los puntos cuánticos de grafeno pueden ser una herramienta muy atractiva para la realización de qubits de espín en procesos de información cuántica [41].

Por otro lado, los anillos cuánticos de grafeno también han suscitado un gran interés recientemente. Ello es debido, en parte, a la observación del fenómeno de interferencia cuántica que puede tener lugar en estos sistemas, así como a las posibles aplicaciones en microelectrónica y computación cuántica [42, 43, 44, 45]. En los trabajos citados, entre otros, la respuesta dinámica dependiente del espín de un anillo cuántico semiconductor, o la evolución cuántica de los paquetes de onda muestran interesantes fenómenos de regeneración. Estos fenómenos han sido estudiados teóricamente en las pasadas décadas [46, 47, 48] en sistemas cuánticos no lineales, átomos y estructuras moleculares. Además se han observado experimentalmente en sistemas tales como átomos, moléculas o condensados de Bose-Einstein [49].

En este capítulo se realizará un estudio de estos dos sistemas en términos de la regeneración de paquetes de onda. El fenómeno de regeneración de un paquete de ondas ocurre cuando durante su evolución temporal, este tiene una forma que es muy similar a su forma inicial. El tiempo en el que esto ocurre se llama tiempo de regeneración ( $T_R$ ). Este tipo de periodicidad depende del espectro energético. Considerando un paquete de ondas inicialmente definido como la superposición de autoestados distribuidos gaussianamente en torno a un nivel de energía central  $n_0$ , dicho paquete de ondas evolucionará inicialmente con un periodo semiclásico  $T_{Cl}$ , para luego deslocalizarse o colapsar. Más tarde, para tiempos dados por múltiplos de  $T_R/2$ , el paquete de ondas recobrará aproximadamente su forma inicial, oscilando semiclásicamente. Dado que el paquete de ondas inicial se construye considerando un espectro energético  $E(n)$  poblado en torno a un nivel  $n_0$ , tras realizar el desarrollo de Taylor del espectro de energías alrededor de  $E(n_0)$  surgirán distintas escalas temporales, las cuales se definen a partir de los coeficientes

del desarrollo

$$E(n) \approx E(n_0) + E'(n_0)(n - n_0) + \frac{E''(n_0)}{2}(n - n_0)^2 + \dots \quad (2.1)$$

Por otra parte, la evolución temporal de un estado localizado  $\Psi$  definido a partir de un Hamiltoniano independiente del tiempo, puede escribirse en términos de las autofunciones  $u_n$  y de los autovalores  $E_n$

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.2)$$

donde  $a_n = \langle u_n, \Psi \rangle$ . Si se considera que el coeficiente  $a_n$  está localizado en torno a  $n_0$  y teniendo en cuenta la expresión (2.1), se puede escribir

$$e^{-iE_n t/\hbar} = \exp\left(-i\hbar \left[ E(n_0) + E'(n_0)(n - n_0) + \frac{E''(n_0)}{2}(n - n_0)^2 + \dots \right]\right) \equiv \exp\left(-i\omega_0 t - 2\pi i(n - n_0)t/T_{Cl} - 2\pi i(n - n_0)^2 t/T_R + \dots\right) \quad (2.3)$$

con  $w_0 = E(n_0)/\hbar$ . Cada término de esta exponencial (excepto el primero que es una fase global), define un tiempo característico. De este modo se pueden escribir las periodicidades de regeneración y clásicas como  $T_R \equiv \frac{4\pi\hbar}{|E''_{n_0}|}$  y  $T_{Cl} \equiv \frac{2\pi\hbar}{|E'_{n_0}|}$  respectivamente [50].

Un tercer tipo de oscilación surge a partir de los fenómenos de interferencia que tienen lugar como consecuencia de la superposición de paquetes de onda con autoestados de energía positiva y negativa. Dicha interferencia genera un movimiento oscilatorio ultrarápido conocido con el nombre de zitterbewegung (ZB). El ZB aparece en forma de rápidas oscilaciones de las partículas libres de Dirac en torno a sus trayectorias medias y ha sido intensamente investigado de modo analítico desde que fue postulado. Sin embargo, su observación directa no ha sido todavía realizada debido a la enorme frecuencia característica y a la pequeña amplitud de este movimiento. Asimismo, el ZB no es un fenómeno restringido a la posición media de las partículas de Dirac, sino que ejerce influencia sobre otras magnitudes físicas. Un ejemplo de ello es el comportamiento de la conductividad en grafeno [51] el cual ha hecho de este material un sistema prometedor para la futura observación experimental del ZB [25].

A partir de estudios previos en los que el ZB de cargas móviles ha sido analizado tanto en grafeno monocapa como bicapa y en nanotubos de carbono durante los últimos años [52], en este capítulo se analizará el ZB creado en puntos cuánticos de grafeno. Con dicho propósito se considera el espectro formado por una población de niveles de energía tanto positivos como negativos (eligiendo como origen de energías la energía de Fermi). Los

autovalores positivos y sus correspondientes autofunciones vienen dados por  $E_n^{(+)}$  y  $u_n^{(+)}$ , respectivamente. Del mismo modo las componentes negativas vienen dadas por  $E_n^{(-)}$  y  $u_n^{(-)}$ . Considerando un paquete de ondas inicial definido por la suma de los estados con energía positiva y negativa

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_+ + \psi_-) \quad \text{con } \psi_+ = \sum_{n=0}^{\infty} b_n u_n^{(+)}, \quad \psi_- = \sum_{n=0}^{\infty} b_n u_n^{(-)} \quad (2.4)$$

cuyos coeficientes están distribuidos gaussianamente

$$b_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt{\sigma}} e^{-(n-n_0)^2/2\sigma}, \quad (2.5)$$

siendo  $\sigma$  la anchura de la gaussiana. Consideremos que los dos niveles centrales,  $n_0$  y  $n'_0$ , satisfacen la siguiente relación

$$E_{n_0}^{(+)} \simeq -E_{n'_0}^{(-)}, \quad (2.6)$$

y que la evolución temporal del paquete de ondas se describe como la suma de las evoluciones temporales de los paquetes de ondas correspondientes con autovalores tanto positivos como negativos de la energía

$$\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n u_n^{(+)} e^{-iE_n^{(+)}t} + \sum_{n=0}^{\infty} b_n u_n^{(-)} e^{-iE_n^{(-)}t}. \quad (2.7)$$

Por otra parte, una herramienta muy útil y usual para evaluar la evolución temporal de los paquetes de ondas es la función de autocorrelación

$$A(t) = \langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle, \quad (2.8)$$

que se define como la superposición del estado inicial  $|\Psi(0)\rangle$  con su evolución temporal  $|\Psi(t)\rangle$ . Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.4) y (2.7), es posible escribir la autocorrelación como

$$A(t) = \sum_{n=0}^{\infty} |b_n|^2 e^{iE_n^{(+)}t} + \sum_{n=0}^{\infty} |b_n|^2 e^{iE_n^{(-)}t}, \quad (2.9)$$

teniendo en cuenta que  $E_{n_0} \equiv E_{n_0}^{(+)} \simeq -E_{n'_0}^{(-)}$  y sustituyendo  $E_n$  por su expansión en coeficientes de Taylor, se obtiene

$$A(t) = \sum_{n=0}^{\infty} |b_n|^2 e^{iE_{n_0}t + iE'_{n_0}(n-n_0)t + iE''_{n_0}(n-n_0)^2t/2 + \dots} + \sum_{n=0}^{\infty} |b_n|^2 e^{-iE_{n_0}t - iE'_{n_0}(n-n_0)t - iE''_{n_0}(n-n_0)^2t/2 + \dots}. \quad (2.10)$$

Como  $E_{n_0}$  es independiente de  $n$ , podemos escribir la función de autocorrelación hasta el término de orden cero del desarrollo de Taylor

$$A(t) = \sum_{n=0}^{\infty} |b_n|^2 e^{iE_{n_0}t+\dots} + \sum_{n=0}^{\infty} |b_n|^2 e^{-iE_{n_0}t+\dots}. \quad (2.11)$$

Es posible observar en  $A(t)$  que existe un factor global definido por  $2 \cos(E_{n_0}t) = e^{-iE_{n_0}t} + e^{iE_{n_0}t}$  a partir del cual se obtiene otro tiempo característico, el tiempo de ZB,  $T_{Zb} \simeq \frac{2\pi}{|E_{n_0}|}$ . Por lo tanto,  $A(t)$  exhibe tres periodicidades características, que son el tiempo de ZB, el periodo clásico y el tiempo de regeneración (figura 2.1).

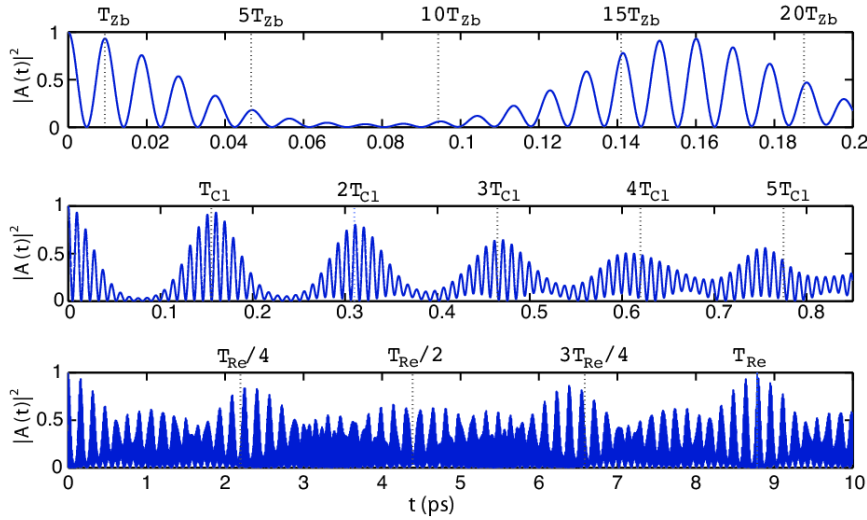


Figura 2.1: La figura muestra el ZB (panel superior), el tiempo clásico (panel central) y de regeneración (panel inferior) calculados mediante un modelo continuo para un punto cuántico de  $R = 70$  nm, con  $B = 4$  T en el valle isotrópico  $K$ . Los tres tiempos característicos aparecen representados a partir de la función de autocorrelación. Se puede observar como cada una de las periodicidades se corresponde con una escala temporal, de este modo el ZB es del orden de 10 fs, el tiempo clásico es del orden de 0,1 ps y el tiempo de regeneración de 1 ps.

En el caso de una lámina de grafeno monocapa e infinita, en presencia de un campo magnético se ha demostrado que el periodo de ZB, el tiempo clásico y el tiempo de regeneración están dados respectivamente por las siguientes expresiones [27]

$$T_{Zb} = \frac{\pi}{\sqrt{2eBv_F n_0}^{1/2}}, \quad T_{Cl} = \frac{4\pi n_0^{1/2}}{\sqrt{2eBv_F}}, \quad T_R = \frac{16\pi n_0^{3/2}}{\sqrt{2eBv_F}}, \quad (2.12)$$



donde  $B$  es la intensidad de campo magnético,  $v_F$  es la velocidad de Fermi y  $e$  es la carga del electrón. Además, la evolución temporal de paquetes de onda localizados en puntos cuánticos de grafeno bajo la presencia de un campo magnético perpendicular al plano del grafeno ha sido estudiado en [53] demostrando que el periodo cuasiclásico y el tiempo de regeneración aparecen para un valor fijo del radio y distintos valores de la intensidad de campo magnético y que el tiempo de regeneración es un observable que muestra la rotura de la degeneración de valles.

## 2.2. Objetivos

La primera parte de este estudio tiene como finalidad analizar la regeneración de paquetes de onda (así como las oscilaciones clásicas), de forma tanto analítica como computacional, en sistemas de anillos cuánticos de grafeno tanto monocapa como bicapa. Los tiempos característicos a los cuales aparece la regeneración de los paquetes de onda se analizan en función del número de capas que componen el anillo, del campo magnético y del potencial externo  $U_{1,2}$  aplicado a cada capa en el anillo bicapa, ya que dicho potencial distingue dos situaciones particulares. De este modo el espectro del anillo pasa de ser el correspondiente a una estructura semiconductor ( $U_1 = -U_2$ ), a una de tipo metálico ( $U_1 = U_2$ ) y por tanto el estudio de la regeneración en ambas situaciones puede ser una fuente de información útil para la caracterización de estas nanoestructuras. Asimismo, mediante la aplicación de un campo magnético perpendicular al plano del anillo se estudia la degeneración de valles  $K(K')$  en anillos cuánticos. Por otra parte, en el caso del anillo de grafeno monocapa se examina la regeneración y evolución temporal de los paquetes de onda mediante el producto de Fisher-Shannon. De este modo se pretende corroborar que la regeneración del paquete de ondas ocurre a los mismos tiempos que aquellos indicados por la función de autocorrelación, y que además se corresponde con una serie de mínimos de esta función. Por otro lado, con el producto Fisher-Shannon se van a analizar las regeneraciones fraccionarias, ya que para este tipo de regeneraciones la función de autocorrelación puede resultar insuficiente.

En segundo lugar, con otro modelo de Hamiltoniano efectivo se va a describir un punto cuántico de grafeno como un pozo de potencial cilíndrico e infinito. En este caso además de estudiar el tiempo clásico y de regeneración se va a analizar el zitterbewegung en función de parámetros tales como el radio del punto cuántico y el valor del campo magnético aplicado. Asimismo se va a establecer de forma aproximada el valor del radio que deja de distinguir a un punto cuántico de grafeno de una lámina de grafeno en sí y se van a examinar las circunstancias en las cuales se produce la rotura de

la degeneración de valles (ya que estas serán una herramienta fundamental para el desarrollo de futuros qubits).

## 2.3. Metodología

### 2.3.1. Medida de la regeneración en paquetes de ondas

Como se ha indicado en la sección 2.1, el ZB, el periodo clásico y el tiempo de regeneración son generalmente analizados mediante la función de autocorrelación  $A(t)$ , la cual se define como la superposición del paquete de ondas inicial y su evolución temporal<sup>7</sup>. Sin embargo, en el caso de ciertas regeneraciones fraccionarias, esta función puede resultar bastante limitada ya que el paquete de ondas puede regenerarse dando lugar a una copia a escala de su forma inicial, pero localizado en una posición diferente a su posición inicial. Asimismo, recientemente han surgido estudios dirigidos al análisis de la evolución temporal del paquete de ondas mediante el cálculo del valor esperado de este [57, 58, 59].

Otra forma de medir la regeneración de paquetes de onda consiste en la suma de las entropías de información de la densidad de probabilidad del paquete de ondas, tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos. Uno de los objetivos de este capítulo consiste en demostrar que la entropía de información constituye una herramienta conceptual capaz de detectar las regeneraciones fraccionarias. En el espacio de posiciones, la entropía de información mide la incertidumbre en la localización de una partícula, por tanto, cuanto menor es la entropía, más concentrada está la función de onda y menor es la incertidumbre, a la vez que mayor la exactitud en la predicción de la localización de la partícula. Por tanto, la entropía de información da una idea del colapso (grandes valores de la entropía) y de la regeneración (valores pequeños de la entropía) de un paquete de ondas bien localizado durante su evolución temporal [60].

En esta sección la herramienta matemática que se propone para realizar el estudio de la regeneración de paquetes de onda es el producto de Fisher-Shannon,  $P_\rho$  [61], el cual viene dado por

$$P_\rho = I_\rho N_\rho. \quad (2.13)$$

En la expresión (2.13),  $I_\rho$  es el término de información de Fisher, el cual define la cantidad de información que posee el observable densidad,  $\rho$ ,

<sup>7</sup>En experimentos recientes se han mostrado métodos de factorización numérica basados en la función de autocorrelación de paquetes de ondas [54, 55, 56]

respecto a una variable  $x$ . Este puede ser descrito como

$$I_\rho = \int \frac{|\nabla\rho(x)|^2}{\rho(x)} dx, \quad (2.14)$$

La información de Fisher es una medida local, ya que como puede observarse en la expresión anterior está dada por un funcional del gradiente de la densidad. Por otra parte

$$N_\rho = e^{2S_\rho}/(2\pi e) \quad (2.15)$$

se conoce como potencia entrópica [62], la cual está definido como la exponencial de la entropía de Shannon,  $S_\rho$

$$S_\rho = - \int \rho(x) \ln \rho(x) dx. \quad (2.16)$$

Estas dos medidas de información dan una descripción complementaria de la deslocalización y la incertidumbre de la densidad electrónica.  $I_\rho$  y  $S_\rho$  son una medida local y global, respectivamente, de la densidad. De hecho, cuanto más pequeña es la entropía de Shannon, más concentrada está la función de onda que describe al estado cuántico y cuanto mayor es la información de Fisher, más localizada está la densidad. Además, el producto entrópico satisface la relación de incertidumbre  $P_\rho \geq 1$ , dándose la igualdad para la función gaussiana. (Véase [61] para una descripción detallada de  $P_\rho$ ).

Por tanto, una vez definido el producto Fisher-Shannon, mediante este y la función de autocorrelación se van a analizar las regeneraciones y regeneraciones fraccionarias en anillos cuánticos de grafeno. A continuación se van a presentar tanto los sistemas de anillos cuánticos como el de puntos cuánticos que se han utilizado para los distintos estudios realizados.

### 2.3.2. Simulación computacional de dispositivos

#### ■ Anillo de grafeno monocapa

En presencia de un campo magnético  $\vec{B} = B\hat{e}_z$ , el Hamiltoniano que describe el comportamiento de un electrón en un anillo de grafeno puede escribirse como [63, 64]:

$$H = v_F(p + eA)\sigma + \tau\Delta\sigma_z. \quad (2.17)$$

En la expresión anterior,  $\tau = \pm 1$  identifica cada uno de los valles, mientras que  $\Delta$  es un término de masa finita inducida por el sustrato donde se encuentra el anillo, y responsable de la aparición de un gap

[65],  $A$  se define a partir del gauge simétrico  $A = (0, BR/2, 0)$  y  $v_F$  es la velocidad de Fermi.

Este Hamiltoniano puede ser escrito en coordenadas cilíndricas, quedando

$$H = [v_F(-i\hbar)(\frac{\partial}{\partial\rho}\hat{\rho} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\phi}\hat{\phi}) + v_F eA]\sigma + \tau\Delta\sigma_z. \quad (2.18)$$

Desarrollando la ecuación anterior teniendo en cuenta que el término  $\sigma$  está definido a partir de las matrices de Pauli  $\sigma = \sigma_x\hat{e}_x + \sigma_y\hat{e}_y + \sigma_z\hat{e}_z$  se obtiene

$$\begin{pmatrix} 0 & (\cos\phi - i\text{sen}\phi)\hat{\rho} + (-\text{sen}\phi - i\cos\phi)\hat{\phi} \\ (\cos\phi + i\text{sen}\phi)\hat{\rho} + (-\text{sen}\phi + i\cos\phi)\hat{\phi} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

por tanto, el Hamiltoniano en forma matricial puede escribirse en forma compacta como

$$H = \begin{pmatrix} \tau\Delta & A \\ B & -\tau\Delta \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

donde  $A = -iE_0(-\cos(\phi) + i\text{sen}(\phi)) - iv_F eA$  y  $B = -iE_0(-\cos(\phi) - i\text{sen}\phi) + iv_F eA$  siendo  $E_0 = \frac{\hbar v_F}{R}$

A continuación es necesario resolver la ecuación de Dirac,  $H\Phi = E\Phi$ , y para ello introducimos la siguiente función de onda espinor:

$$\begin{pmatrix} \phi_A(r)e^{im\phi} \\ i\phi_B(r)e^{i(m+1)\phi} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

obteniendo el sistema de ecuaciones

$$(m + \frac{1}{2} + \beta)\phi_B = (\epsilon - \delta\tau)\phi_A \quad (2.22)$$

$$(m + \frac{1}{2} + \beta)\phi_A = (\epsilon + \delta\tau)\phi_B \quad (2.23)$$

donde  $\delta = \Delta/E_0$ ,  $\epsilon = E/E_0$ , y  $\beta = (v_F eA/E_0)$ .

A partir de las ecuaciones (2.22) y (2.23) es posible determinar el espectro de energía de un anillo monocapa de grafeno ideal, el cual viene dado por la siguiente expresión

$$\epsilon = \pm\sqrt{\delta^2 + (m + \frac{1}{2} + \beta)^2}. \quad (2.24)$$

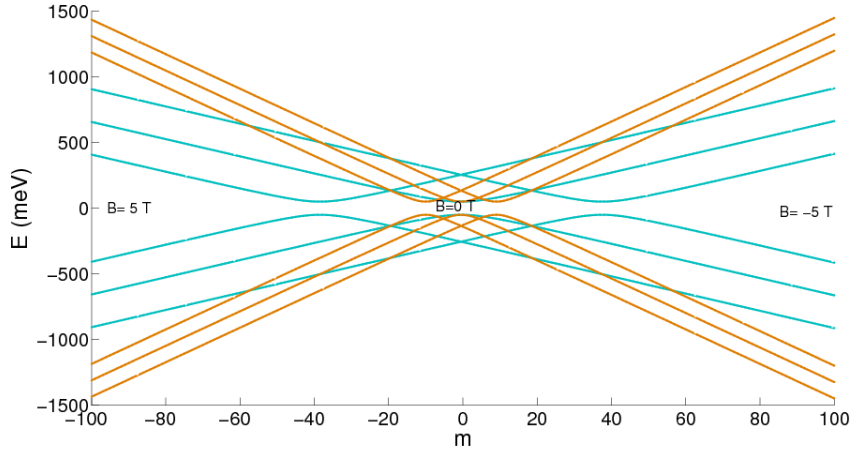


Figura 2.2: Energía en función del momento angular  $m$ , de dos anillos monocapa de grafeno con radios de 50 nm (naranja) y 100 nm (azul). Los resultados representados se corresponden con los valores de campo magnético  $B = 0$  T, 5 T y  $-5$  T. El término de masa finita es  $\Delta = 50$  meV.

La figura 2.2 muestra los resultados de la ecuación (2.24) evaluada en anillos cuánticos de radio 50 nm y 100 nm con valores de campo magnético  $B = -5$  T, 0 T y 5 T. Como puede deducirse de la ecuación 2.24, existe una degeneración de la energía para valores positivos y negativos de  $\tau$ . En la figura, se puede apreciar que la presencia de un campo magnético desplaza al espectro respecto a  $m = 0$  hacia los valores positivos del momento angular, si el campo es menor que cero y viceversa. El desplazamiento del espectro es proporcional al radio del anillo. En ausencia de campo magnético, si el radio del anillo es pequeño, la energía diverge como  $1/R$ , mientras que cuando el radio se incrementa la energía tiende al valor de la masa finita, volviéndose prácticamente independiente de  $m$ . En este caso la energía del sistema viene dada por la siguiente expresión

$$\epsilon = \pm \sqrt{(m + \beta + 1)(m + \beta) + \delta^2 + 1/4}, \quad (2.25)$$

con  $\epsilon = E/E_0 = ER/(v_F \hbar)$ .

El comportamiento del espectro para grandes valores de campo magnético es prácticamente independiente del momento angular. Además, una de las características principales de la figura es la apertura de un gap. Este gap, que está provocado por el término de masa finita  $\Delta$ , es proporcional a  $\Delta$ .

En el estudio de la dinámica de paquetes de onda, las propiedades más interesantes y en función de las cuales se van a analizar los resultados son la presencia, o no, de degeneración así como el tipo de espectro del sistema. Estas son las características del anillo que podrán ser analizadas a partir de los tiempos de regeneración tal y como se muestra en [66]. Además, la regeneración de paquetes de onda se va a presentar como un observable capaz de distinguir grafeno monocapa de bicapa, por lo tanto es fundamental conocer la estructura de bandas de este tipo de sistema.

### ■ Anillo de grafeno bicapa

Se considera a continuación un anillo bicapa de grafeno siguiendo el modelo propuesto en [63, 64]. El Hamiltoniano en el modelo continuo cerca de los puntos  $K$  y  $K'$  viene descrito por la siguiente expresión matricial [63, 64]:

$$\begin{pmatrix} \tau U_1 & \pi & t & 0 \\ \pi^\dagger & \tau U_1 & 0 & 0 \\ t & 0 & \tau U_2 & \pi^\dagger \\ 0 & 0 & \pi & \tau U_2 \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

donde  $\tau = \pm 1$  distingue los dos valles  $K$  y  $K'$ ,  $t \simeq 400$  meV es un término de acoplamiento entre las dos capas de grafeno,  $\pi = v_F[(p_x + eA_x) + i(p_y + eA_y)]$  siendo  $A_{x,y}$  componentes del potencial vector y  $p_{x,y}$  componentes del momento lineal. Por último  $U_{1,2}$  representa los potenciales externos aplicados a cada una de las capas de grafeno.

Los autoestados de este sistema están descritos mediante el espinor de cuatro componentes:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_A(r)e^{im\phi} \\ i\phi_B(r)e^{i(m-1)\phi} \\ \phi_C(r)e^{im\phi} \\ i\phi_D(r)e^{i(m+1)\phi} \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Para obtener las autoenergías del sistema, previamente se escribe el Hamiltoniano en coordenadas polares. En ese caso,  $\pi$  se define como

$$\pi = \frac{E_0}{2}(-\sin\phi + i\cos\phi) + E_0(\cos\phi + i\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) + v_F e A(-\sin\phi + i\cos\phi). \quad (2.28)$$

A continuación, y siguiendo el procedimiento utilizado en el caso monocapa, se resuelve la ecuación de Dirac  $H\Phi = E\Phi$ . Como resultado se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}
-(\epsilon - \tau u_1)\phi_A(R) - (m + \beta - \frac{1}{2})\phi_B(R) + t'\phi_C(R) &= 0 \\
(m + \beta - \frac{1}{2})\phi_A(R) + (\epsilon - \tau u_1)\phi_B(R) &= 0 \\
t'\phi_A(R) - (\epsilon - \tau u_2)\phi_C(R) + (m + \beta + \frac{1}{2})\phi_D(R) &= 0 \\
(m + \beta + \frac{1}{2})\phi_C(R) - (\epsilon - \tau u_2)\phi_D(R) &= 0
\end{aligned} \tag{2.29}$$

donde  $R$  se refiere a un valor de  $r$  fijo. Las componentes de la función de onda espinor son

$$\begin{aligned}
\phi_A(R) &= 1 \\
\phi_B(R) &= -\frac{m + \beta - \frac{1}{2}}{\epsilon - \tau u_1} \\
\phi_C(R) &= \frac{(\epsilon - \tau u_1)^2 - (m + \beta - \frac{1}{2})^2}{t'(\epsilon - \tau u_1)} \\
\phi_D(R) &= \frac{(m + \beta + \frac{1}{2})[(\epsilon - \tau u_1)^2 - (m + \beta - \frac{1}{2})^2]}{t'(\epsilon - \tau u_1)(\epsilon - \tau u_2)}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Resolviendo el sistema (2.29) se obtiene la siguiente expresión bicuadrática que da lugar al espectro del anillo bicapa:

$$\begin{aligned}
(\epsilon - \tau u_1)^2[(\epsilon - \tau u_2)^2 - (m + \beta + \frac{1}{2})^2] - (m + \beta - \frac{1}{2})^2 &\times \tag{2.31} \\
\left[(\epsilon - \tau u_2)^2 - (m + \beta + \frac{1}{2})^2\right] - (\epsilon - \tau u_1)(\epsilon - \tau u_2)t'^2 &= 0.
\end{aligned}$$

Para simplificar la ecuación anterior, se definen  $s = \epsilon - \tau u$  con  $u = (u_1 + u_2)/2$  y  $\delta = (u_1 - u_2)/2$ . Con estos parámetros la ecuación (2.32) quedará

$$\begin{aligned}
s^4 - 2s^2 \left[ \delta^2 + \frac{1}{4} + (m + \beta)^2 + \frac{t'^2}{2} \right] + 4s\delta\tau(m + \beta) &+ \tag{2.32} \\
((m + \beta)^2 - \frac{1}{4})^2 - 2\delta^2 \left[ (m + \beta)^2 + \frac{1}{4} - \frac{t'^2}{2} \right] + \delta^4 &= 0.
\end{aligned}$$

Cuando el potencial medio  $u$  es cero, la ecuación anterior se reduce a

$$s_{\pm}^2 = (m + \beta)^2 + \frac{t'^2}{2} + \frac{1}{4} \pm \sqrt{(m + \beta)^2(t'^2 + 1) + \frac{t'^4}{4} + \frac{t'^2}{4}} \quad (2.33)$$

que en el caso en que  $t' \ll (m + \beta)$  quedaría

$$s^2 = \left[ (m + \beta)^2 - \frac{1}{4} \right]^2 / \left[ t'^2 + \frac{1}{2} \right] \quad (2.34)$$

por lo que la solución a bajas energías está dada por

$$s = \pm \left[ (m + \beta)^2 - \frac{1}{4} \right] / \sqrt{t'^2 + \frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

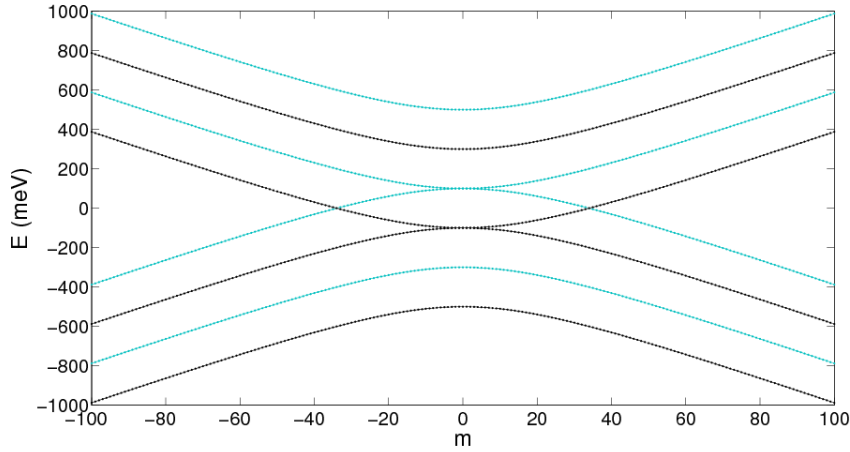


Figura 2.3: Espectro de un anillo bicapa de grafeno en los valles  $K$  (azul) y  $K'$  (negro). El radio  $R = 50$  nm y el sistema se encuentra en ausencia de campo magnético. La energía de acoplamiento interbanda,  $t = 400$  meV, el término de masa finita es  $\Delta = 50$  meV y los potenciales aplicados a cada anillo son  $U_1 = U_2 = 100$  meV, donde  $U_{1,2}$  se refiere a las distintas capas del anillo.

En la figura 2.3 se muestran las soluciones de la ecuación bicuadrática (2.33) con valores del radio  $R = 50$  nm en ausencia del campo magnético. Cuando el potencial aplicado a ambas capas es el mismo se cierra el gap y la presencia de un campo magnético positivo o negativo genera un desplazamiento del espectro hacia derecha e izquierda respectivamente como en el caso monocapa. La rotura de la degeneración del pseudoespín en  $K$  ( $K'$ ) da lugar a que las bandas se crucen. Como



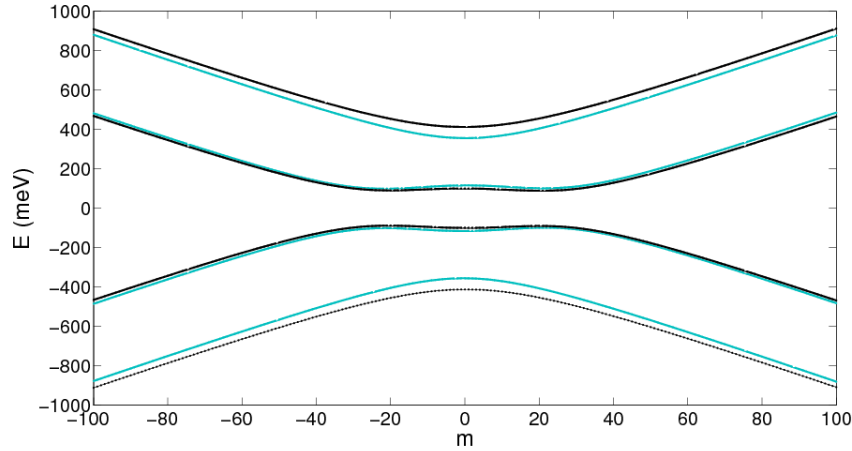


Figura 2.4: Espectro de un anillo bicapa de grafeno en los valles  $K$  (azul) y  $K'$  (negro). El radio  $R = 50 \text{ nm}$  y el sistema se encuentra en ausencia de campo magnético. La energía de acoplamiento interbanda,  $t = 400 \text{ meV}$ , el término de masa finita es  $\Delta = 50 \text{ meV}$  y los potenciales aplicados a cada anillo son  $U_1 = -U_2 = 100 \text{ meV}$ , donde  $U_{1,2}$  se refiere a las distintas capas del anillo.

consecuencia, los valores de energía correspondientes a  $\tau = 1$  se desplazan hacia la banda de conducción. Asimismo, la energía obtenida en  $K'$  se desplaza hacia la banda de valencia. En este caso, al igual que en el anillo monocapa, a mayor radio del anillo se produce una mayor apertura de los brazos del espectro y un mayor desplazamiento con el campo magnético.

Si el potencial aplicado es opuesto, se abre un gap en la estructura de bandas, aproximadamente igual a  $4\Delta$ . En este caso el comportamiento del anillo en presencia de campo magnético e incremento del radio es similar al del anillo monocapa y bicapa con  $U_1 = U_2$ . Sin embargo, la degeneración apenas se rompe, a diferencia del caso anterior y el espectro se corresponde con el de un semiconductor.

#### ■ Puntos cuánticos

Para el estudio de la dinámica de paquetes de onda se ha considerado un modelo analítico de punto cuántico de grafeno con un campo magnético perpendicular [34]. El Hamiltoniano en modelo continuo del punto cuántico se escribe como [34]:

$$H = v_F(p + eA)\sigma + \tau V(r)\sigma_z. \quad (2.36)$$

donde  $\tau = \pm 1$  se corresponde con cada punto  $K$  y  $K'$  respectivamente,  $\vec{p}$  es el momento relativista y  $\vec{A} = B/2(-y, x, 0) = B/2(-r \sin\phi, r\cos\phi, 0)$ , el potencial vector,  $v_F$  es la velocidad de Fermi y  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  cuyas componentes son las matrices de Pauli. El confinamiento se define a partir del potencial  $V(r)$  [34], el cual se describe de la siguiente manera

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < R \\ \infty & r \geq R \end{cases} \quad (2.37)$$

Así pues, dentro del punto la relación de dispersión es lineal mientras que en el borde del punto  $V(R) \rightarrow \infty$  asegurando el confinamiento de las cargas en el interior del punto. Las condiciones de contorno de este sistema son del tipo masa infinita y se escriben como  $\Phi_2/\Phi_1 = \tau i e^{i\phi}$  [34].

Los autoestados del punto cuántico se definen mediante la función de onda espinor

$$\Phi(r, \phi) = e^{im\phi} \begin{pmatrix} \chi_1(r) \\ e^{i\phi} \chi_2(r) \end{pmatrix}, \quad (2.38)$$

donde el momento angular está definido por  $m$ . Resolviendo la ecuación de Dirac  $H\Phi(r, \phi) = E\Phi(r, \phi)$ , se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales no acopladas

$$\begin{aligned} \dot{\chi}_1(r) - m\chi_1(r)/r - r\chi_1(r)/2l_B^2 - \epsilon_2\chi_2(r) &= 0 \\ \dot{\chi}_2(r) + (m+1)\chi_2(r)/r + r\chi_2(r)/2l_B^2 + \epsilon_1\chi_1(r) &= 0. \end{aligned} \quad (2.39)$$

En la expresión anterior, la longitud magnética está definida como  $l_B = \sqrt{\hbar/(eB)}$  y  $\epsilon_i = \tau\tilde{V} + \tilde{E}$ , donde  $\tilde{E}(\tilde{V})$  se corresponde con  $E(V)/(-iv_F\hbar)$ .

A continuación se van a considerar las soluciones correspondientes a  $V(r) = 0$ . Para ello, utilizando la función de prueba  $\chi_1(r) = r^m e^{-r^2/4l_B^2} \chi(r^2)$  [34] se obtiene la ecuación diferencial acoplada de segundo orden

$$\left( r^2 \partial_{r^2}^2 + (m+1 - \frac{r^2}{2l_B^2}) \partial_{r^2} + \frac{k^2}{4} - \frac{2(m+1)}{4l_B^2} \right) \xi_1(r^2) = 0, \quad (2.40)$$

donde  $k = E/\hbar v_F$ . Las soluciones de esta ecuación están dadas por las funciones hipergeométricas confluentes de segunda especie,  $U(a, b, z)$

y por los polinomios de Laguerre  $L(a, c, z)$  [67]

$$\begin{aligned} \xi_1(r^2) = & c_1 U(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m+1, r^2/2l_B^2) \\ & + c_2 L(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m+1, r^2/2l_B^2) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Para  $a \rightarrow \infty$  en  $U(a, b, z)$ , la función anterior tiene un polo, por lo tanto se escribe como

$$\xi_1(r^2) = cL(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m+1, r^2/2l_B^2) \quad (2.42)$$

siendo  $c$  la constante de normalización. Las autofunciones se obtienen

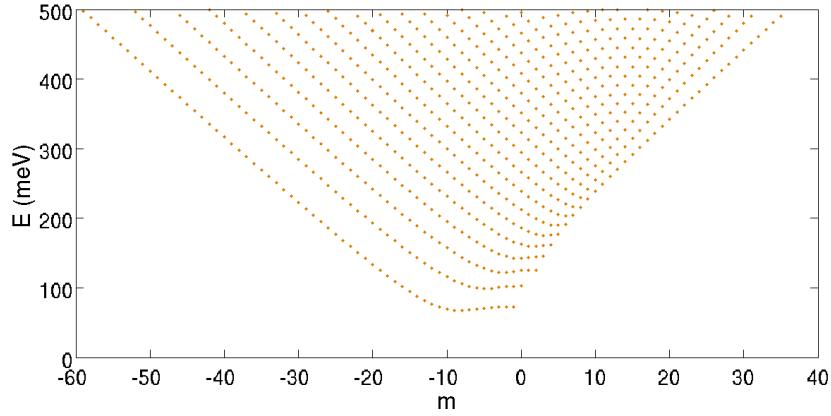


Figura 2.5: Espectro de un punto cuántico de grafeno de radio  $R = 70$  nm, bajo la presencia de un campo magnético de intensidad  $B = 7$  T.

a partir de la resolución del sistema de ecuaciones no acopladas (2.39)

$$\begin{aligned} \Phi_1(r, \phi) = & ce^{im\phi} r^m e^{-r^2/4lB^2} \\ & \times L(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m, r^2/2l_B^2) \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(r, \phi) = & ce^{im\phi} r^m e^{-r^2/4lB^2} r/klB^2 \\ & \times [L(k^2 l_B^2/2 - (m+2), m+1, r^2/2l_B^2) \\ & + L(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m, r^2/2l_B^2)]. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Teniendo en cuenta las condiciones de contorno, el espectro de energía se obtiene a partir de la siguiente ecuación característica

$$\begin{aligned} \left(1 - \tau \frac{kl_B^2}{R}\right) L\left(k^2 l_B^2/2 - (m+1)2, m, \frac{r^2}{2l_B^2}\right) + \\ L\left(\frac{k^2 l_B^2 - 2(m+2)}{2}, m+1, \frac{r^2}{2l_B^2}\right) = 0. \end{aligned} \quad (2.45)$$

### 2.3.3. Análisis Numérico

Los modelos utilizados en el estudio de la evolución de paquetes de onda y producto de Fisher-Shannon, que son los descritos en las secciones de puntos cuánticos cuánticos, fueron en primer lugar verificadas analíticamente. El posterior cálculo numérico fue llevado a cabo desarrollando un código específico con el software científico MATLAB. Asimismo, los resultados numéricos y analíticos obtenidos fueron comparados en el caso de la regeneración de paquetes de onda observando un error menor que un 1 %.

## 2.4. Resultados

### 2.4.1. Tiempos de regeneración y tiempo clásico en anillos cuánticos de grafeno en ausencia de campo magnético

Los tiempos de regeneración y el tiempo clásico fueron calculados en anillos cuánticos de grafeno tanto monocapa como bicapa. En dichos anillos fueron tomados en cuenta dos valores de radio,  $R = 50$  nm y  $R = 70$  nm, y se consideraron campos magnéticos perpendicularmente al plano del anillo aplicados con valores  $B = \pm 5T$  con el fin de estudiar la influencia del campo magnético sobre los tiempos de regeneración, así como su ausencia. Además todos los cálculos fueron llevados a cabo tanto analítica como numéricamente en ambos valles isotrópicos  $K$  y  $K'$ , lo cual permitió realizar un estudio de la degeneración de valles. Por otra parte, en el caso del anillo bicapa, los tiempos característicos se analizaron en función del potencial de puerta aplicado. En todo caso, los paquetes de onda iniciales gaussianos fueron construidos en torno a  $E_{m_0} \approx 200$  meV con una anchura de la gaussiana  $\sigma \approx 13$ .

En la tabla 2.1 se recogen los resultados obtenidos en ambos valles isotrópicos  $K$  y  $K'$  de los distintos anillos monocapa y bicapa de grafeno.

En ausencia de campo magnético,  $B = 0$  T, el tiempo clásico y de regeneración medidos para un anillo monocapa de  $R = 50$  nm,  $\Delta = 50$  meV y  $E_{m_0} \approx 200$  meV son  $T_{Cl} = 0,325$  ps, y  $T_R = 146$  ps respectivamente. Estos resultados fueron comprobados mediante las expresiones analíticas siguientes y se pudo establecer una precisión relativa de aproximadamente 0,001

$$T_{Cl} = \frac{2\pi R}{v_F} \sqrt{\frac{4\nu^2}{(1+2m)^2} + 1}, \quad (2.46)$$

$$T_R = \frac{\pi R}{2v_F\nu^2} [4\nu^2 + (1+2m)^2]^{3/2}. \quad (2.47)$$

Anillo Cuántico	$T_{Cl}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monocapa	0,325	146
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K$ )	0,781	216
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K'$ )	0,781	216
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K$ )	0,421	32
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K'$ )	0,342	151

Cuadro 2.1: Tiempos clásicos y de regeneración en cada uno de los valles isotrópicos  $K$  y  $K'$  de anillos monocapa y bicapa de grafeno, con  $R = 50$  nm. Los paquetes de onda iniciales fueron construidos como una superposición gaussiana de estados distribuidos en torno a una energía aproximadamente igual a 200 meV con una anchura  $\sigma = 13$ .

Anillo Cuántico	$T_{Cl}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monocapa	0,454	294
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K$ )	1,090	376
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K'$ )	1,090	376
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K$ )	0,588	64
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K'$ )	0,479	296

Cuadro 2.2: Tiempos clásico y de regeneración de los anillos monocapa y bicapa con radio  $R = 70$  nm. Los paquetes de onda iniciales gaussianos están centrados en torno a  $E(m_0) \approx 200$  meV y la anchura de la gaussiana es  $\sigma = 13$ .

Por otra parte, los tiempos clásicos y de regeneración en anillos bicapa fueron calculados considerando dos casos bien definidos. En el primero de estos casos el potencial externo aplicado a cada una de las capas es el mismo ( $U_1 = U_2 = 100$  meV). Por tanto el espectro de esta estructura no presenta gap. En el punto  $K$  el tiempo clásico obtenido fue  $T_{Cl} = 0,421$  ps mientras que el tiempo de regeneración tuvo un valor de  $T_R = 32$  ps. El espectro de esta configuración aparece en la figura 2.4. Del mismo modo también se calcularon estas periodicidades en el caso descrito por  $U_1 = -U_2$ . Para el mismo anillo doble de grafeno, en el cual se ha abierto un gap los tiempos obtenidos fueron  $T_{Cl} = 0,781$  ps y  $T_R = 216$  ps. Por tanto, como puede observarse la apertura de un gap influye enormemente en estas periodicidades cuando se trata de un punto cuántico bicapa en  $K$ .

La tabla 2.2 muestra la recopilación de los valores obtenidos para anillos con radio  $R = 70$  nm de las distintas periodicidades que se están estudiando en ambos valles  $K$  y  $K'$ . Tras realizar el mismo cálculo numérico en el valle isotrópico  $K'$  se obtuvieron resultados interesantes. En primer lugar, en el caso de anillos cuánticos bicapa con  $U_1 = -U_2$ , ambas periodicidades coin-

cidían con las obtenidas en  $K$ . Sin embargo, en el caso  $U_1 = U_2$ , debido a la rotura de la degeneración, se obtienen valores de tiempo clásico y de regeneración distintos. Este resultado fue comparado con el obtenido en el mismo sistema pero con radio  $R = 50$  nm (tabla 2.1) el cual ponía de manifiesto un comportamiento similar aunque en general, como puede observarse en la tabla 2.2, los tiempos característicos son mayores con un radio mayor. En la siguiente sección se van a exponer los resultados obtenidos en relación con la evolución de las periodicidades para distintos valores del campo externo aplicado a los anillos bicapa y considerando distintos valores iniciales de la energía en ausencia de campo magnético.

### 2.4.2. Dependencia con el potencial aplicado y la energía central en ausencia de campo magnético

La figura 2.6 muestra los tiempos clásicos y de regeneración de los anillos bicapa en función de  $U_1$ . En ella se observa que estas periodicidades en el caso de un anillo cuántico bicapa con gap son superiores que en el caso contrario. También es posible comprobar que las periodicidades son crecientes con el valor del potencial aplicado, excepto en el caso del tiempo de regeneración en un anillo cuántico con gap. En este caso, no hay una tendencia clara en la ventana de potencial considerada.

Por otra parte, el periodo clásico en anillos cuánticos bicapa expuestos al mismo potencial muestra una discriminación de los valles. Cuando ambas capas están sometidas al mismo potencial aplicado, el tiempo clásico es mayor en  $K$  que en  $K'$ , al contrario de lo que sucede con los tiempos de regeneración. Por tanto, teniendo en cuenta este comportamiento, el cual se repite para valores del potencial de entrada comprendidos entre 80 meV y 160 meV, ambas periodicidades pueden ser consideradas como un elemento clave para para el estudio de la degeneración de valles.

Del mismo modo se han calculado las distintas periodicidades en función de la energía central,  $E_{m_0}$ . En la figura 2.7 se muestran los resultados en ausencia de campo magnético para un anillo con  $R = 50$  nm,  $U_1 = 100$  meV y  $\Delta = 50$  meV, al igual que en el caso anterior. Como se puede observar en la figura, para las energías más grandes se acentúan los comportamientos de cada caso. También es posible observar un pico para  $E \approx 200$  meV en el caso  $U_1 = -U_2$ . Este pico, se da cuando la energía de acoplamiento interbanda,  $t$ , es cuatro veces el potencial aplicado (o el doble del gap) ( $t \simeq 4U_1 \simeq 2E_g$ ) ya que cuando se da esta condición el espectro se convierte en lineal y en ese caso  $T_R \equiv \frac{4\pi\hbar}{|E''_{m_0}|}$  proporciona un valor sustancialmente superior al resto de los casos. Esto es debido a la divergencia de la derivada segunda de la

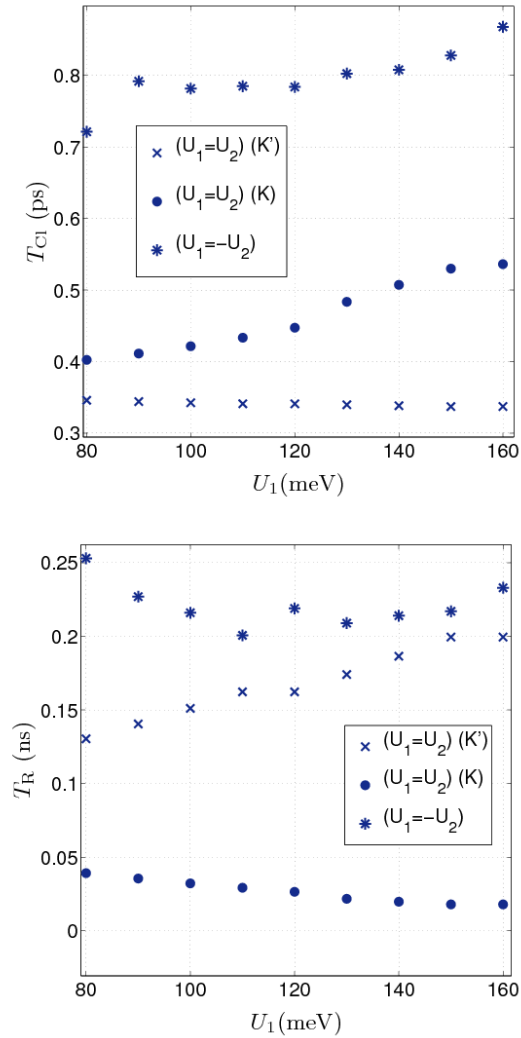


Figura 2.6: Dependencia de los tiempos de clásico y de regeneración con el potencial aplicado en ausencia de campo magnético. Los datos representados se corresponden con los resultados en ambos valles  $K$  y  $K'$ .

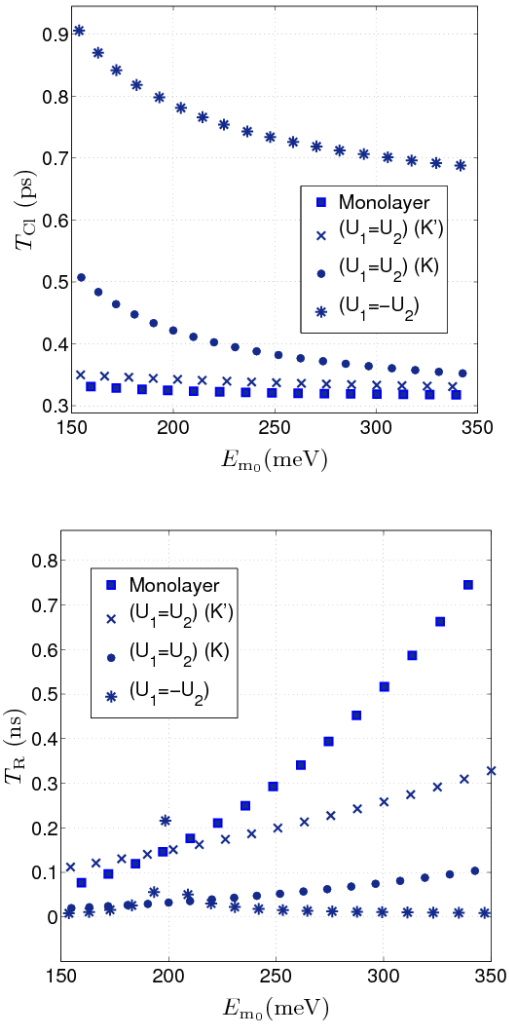


Figura 2.7: Dependencia de los tiempos de clásico y de regeneración con  $E_{m_0}$  en ausencia de campo. Los datos representados se corresponden con los resultados en ambos valles  $K$  y  $K'$ .



Anillo cuántico ( $B = 5$ T)	$T_{Cl}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monocapa	0,315	141
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K$ )	0,782	68
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K'$ )	0,801	31
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K$ )	0,440	94
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K'$ )	0,343	149

Cuadro 2.3: Tiempos clásicos y de regeneración obtenidos en anillos monocapa y bicapa de radio  $R = 50$  nm bajo la influencia de un campo magnético perpendicular,  $B = 5$  T. Los paquetes de onda gaussianos iniciales se construyeron en torno a  $E_{m_0} \approx 200$  meV y el valor de la anchura de la gaussiana fue de  $\sigma \approx 10$ .

Anillo cuántico ( $B = -5$ T)	$T_{Cl}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monocapa	0,315	141
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K$ )	0,801	31
Bicapa ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K'$ )	0,782	68
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K$ )	0,412	94
Bicapa ( $U_1 = U_2$ ) ( $K'$ )	0,343	149

Cuadro 2.4: Tiempos clásicos y de regeneración obtenidos en anillos monocapa y bicapa de radio  $R = 50$  nm bajo la influencia de un campo magnético perpendicular,  $B = -5$  T. Los paquetes de onda gaussianos iniciales se construyeron en torno a  $E_{m_0} \approx 200$  meV y el valor de la anchura de la gaussiana fue de  $\sigma \approx 10$ .

energía en caso de un espectro lineal.

### 2.4.3. Tiempos de regeneración y tiempo clásico en anillos cuánticos de grafeno en presencia de campo magnético

Los tiempos clásicos y de regeneración en presencia de un campo magnético ( $B = \pm 5$  T) fueron también calculados para un anillo cuántico de grafeno con un radio de  $R = 50$  nm, en las mismas condiciones que en ausencia de campo magnético. Los resultados obtenidos están agrupados en la tablas 2.3 y 2.4.

En primer lugar se constató que el valor del periodo clásico era aproximadamente igual que en ausencia de campo magnético. Sin embargo, el tiempo de regeneración es similar tan solo en el caso monocapa. Por el contrario, en el caso de anillos bicapa se observó que el tiempo de regeneración decrece cuando se introduce un campo magnético si  $U_1 = -U_2$  aunque el decreci-

miento no se produce de manera similar en ambos valles isotr3picos. Es m3s, el valor del campo magn3tico en cada uno los valles se intercambia cuando la orientaci3n del campo es inversa. Por otra parte, en el caso  $U_1 = U_2$  el tiempo de regeneraci3n tan solo aumenta en uno de los dos valles, mientras que el otro valle se ve inalterado. Por tanto, el tiempo de regeneraci3n muestra la rotura de la degeneraci3n de los valles isotr3picos cuando hay un campo magn3tico aplicado. Asimismo, para realizar una correcta identificaci3n del tipo de espectro que tiene el anillo bicapa tan solo hay que conocer el comportamiento de la regeneraci3n con y sin campo magn3tico aplicado.

#### 2.4.4. Dependencia del potencial aplicado y de la energ3a en presencia del campo magn3tico.

En esta secci3n se van a analizar los resultados de los tiempos cl3sicos y de regeneraci3n en funci3n del potencial aplicado y de la energ3a considerando la presencia de un campo magn3tico  $B = 5$  T. La figura 2.8 muestra el comportamiento de ambas periodicidades en funci3n de  $U_1$ . Las curvas representadas son muy similares a las obtenidas en ausencia de campo magn3tico (figura 2.6). La 3nica diferencia reside en el hecho de que el tiempo de regeneraci3n es mayor en el caso de los anillos bicapa con gap e inferior en aquellos que no presentan gap. En estos 3ltimos se mantiene la rotura de la degeneraci3n y los valores obtenidos en  $K'$  son mayores que en  $K$ .

En cuanto a la representaci3n en funci3n de la energ3a, al igual que en ausencia de campo magn3tico aparecen una serie de picos en los tiempos de regeneraci3n que se corresponden con el caso de dos anillos expuestos a potenciales opuestos  $U_1 = -U_2$  (figura 2.9). Como se se3al3 en la secci3n 2.3, el espectro en los anillos sufre un desplazamiento en funci3n del momento angular cuando se aplica un campo magn3tico. Del mismo modo, el efecto del campo magn3tico provoca un desplazamiento de los picos observados en la regeneraci3n quedando estos centrados a distintas energ3as en cada uno de los valles isotr3picos.

En resumen, se puede considerar que el tiempo de regeneraci3n es un observable que da informaci3n de la degeneraci3n de los valles, de la rotura de la degeneraci3n y del n3mero de capas presentes en los anillos de grafeno. Este 3ltimo punto es muy interesante para posibles aplicaciones de caracterizaci3n de muestras nanom3tricas de grafeno. Por otra parte un buen control de los qubits requiere poder controlar la degeneraci3n de los valles y dado que en la actualidad existen distintos trabajos que proponen m3todos de medici3n de la regeneraci3n de los paquetes de onda, el tiempo

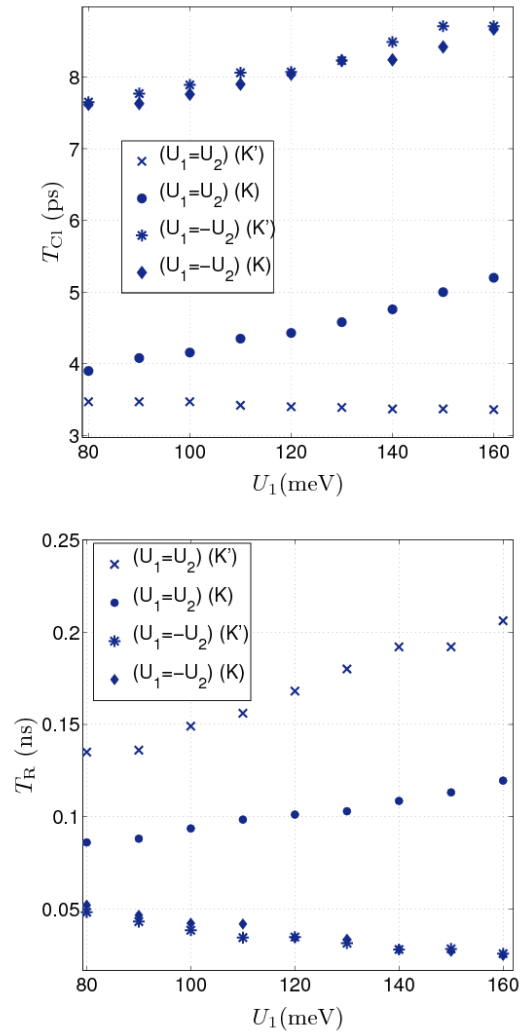


Figura 2.8: Dependencia de los tiempos clásico y de regeneración con el potencial aplicado con  $B = 5$  T. Los datos representados se corresponden con los resultados en ambos valles  $K$  y  $K'$ .

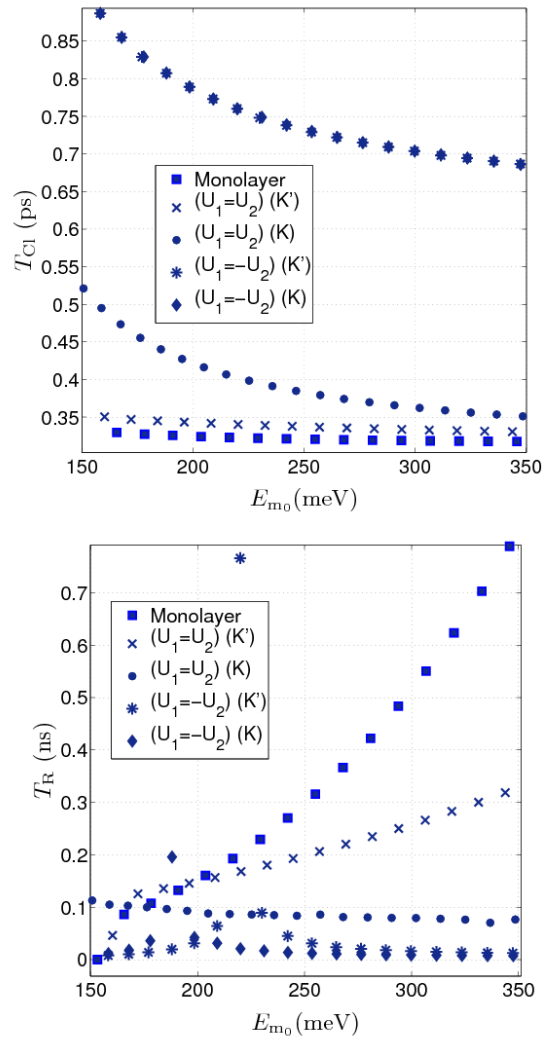


Figura 2.9: Dependencia de los tiempos clásico y de regeneración con  $E_{m_0}$  para  $B = 5$  T. Los datos representados se corresponden con los resultados en ambos valles  $K$  y  $K'$ .

de regeneración podría ser visto como una magnitud que defina el estado del qubit de forma precisa.

#### 2.4.5. Estudio de la regeneración de paquetes de onda mediante el producto Fisher-Shannon en anillos cuánticos

En esta sección se propone el estudio de la dinámica de paquetes de onda mediante el producto Fisher-Shannon,  $P_\rho$ . La forma inicial de los paquetes de onda se debe corresponder con un mínimo del producto de información. Para ello,  $P_\rho$  debe satisfacer la desigualdad isoperimétrica [62]

$$P_\rho = I_\rho N_\rho \geq 1. \quad (2.48)$$

La igualdad se alcanza para densidades gaussianas. Combinando esta desigualdad con el principio de incertidumbre de Stam [68] se obtiene

$$I_\rho \geq \frac{4}{\hbar^2} (\Delta p)^2, \quad (2.49)$$

y con esta expresión se obtiene la formulación del principio de incertidumbre en términos de la potencia entrópica [69]

$$N_\rho \leq (\Delta x)^2. \quad (2.50)$$

Los tiempos de regeneración y tiempos de regeneración fraccionarios pueden evidenciarse mediante el producto de Fisher–Shannon. La figura 2.10 describe el producto de Fisher–Shannon en un anillo cuántico monocapa de  $R = 50$  nm,  $\Delta = 50$  meV centrado en torno a  $E_{m_0} \approx 200$  meV. En ella se pueden observar distintos mínimos relativos de la figura que se corresponden con el tiempo de regeneración  $T_R = 78$  ps y valores fraccionarios de él. Mediante este cálculo los resultados obtenidos a partir de la función de autocorrelación en anillos monocapa en ausencia de campo magnético se corroboran.

#### 2.4.6. Zitterbewegung y regeneración de paquetes de onda en puntos cuánticos de grafeno

En esta sección se van a exponer los resultados del estudio de la evolución de paquetes de ondas en puntos cuánticos de grafeno monocapa en presencia de un campo magnético perpendicular y en función del radio del punto cuántico. Los resultados serán comparados con los que se obtienen de una lámina infinita de grafeno [27]. A diferencia de los análisis realizados hasta el momento en este capítulo, además del periodo clásico y del tiempo

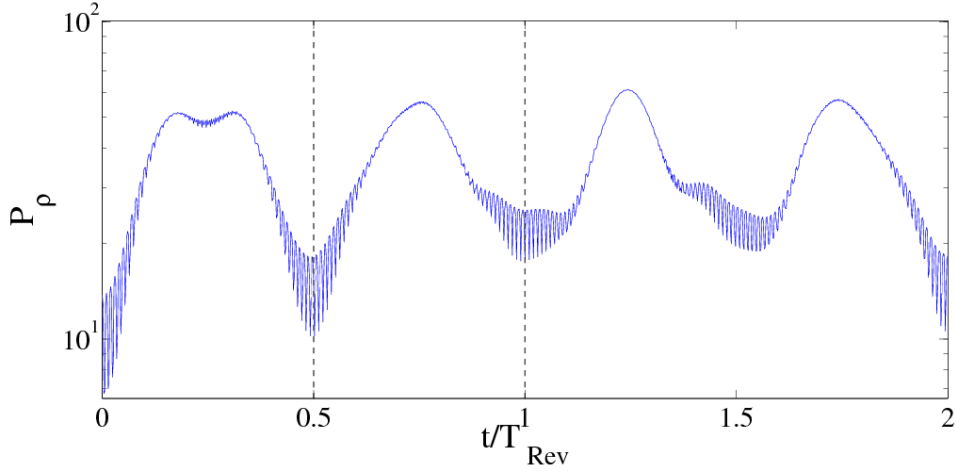


Figura 2.10: Dependencia temporal del producto entrópico para un paquete de ondas gaussiano inicial centrado en  $E_{m_0} \approx 200$  meV y  $\sigma = 13$ , para un anillo cuántico de radio  $R = 50$  nm y un término de masa finita  $\Delta = 50$  meV.

de regeneración, el zitterbewegung será también considerado. En este caso, al igual que con los anillos cuánticos monocapa y bicapa las distintas periodicidades se analizarán en términos de la función de autocorrelación

$$A(t) = \langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle, \quad (2.51)$$

y el valor de momento angular utilizado fue  $m = 0$ .

En primer lugar se ha considerado un punto cuántico monocapa de  $R = 70$  nm. Los valores de campo magnético considerados estaban comprendidos entre 0 T y 15 T. La figura 2.11 muestra los resultados obtenidos en los puntos  $K$ ,  $K'$  y el comportamiento de la lámina infinita de grafeno. En este caso, los tiempos característicos vienen dados por [27]

$$T_{\text{ZB}} = \frac{\pi}{\sqrt{2eB}v_{\text{F}}n_0^{1/2}}, \quad (2.52)$$

$$T_{\text{CI}} = \frac{4\pi n_0^{1/2}}{\sqrt{2eB}v_{\text{F}}}, \quad (2.53)$$

$$T_{\text{R}} = \frac{14\pi n_0^{3/2}}{\sqrt{2eB}v_{\text{F}}}. \quad (2.54)$$

En el panel de la izquierda de la figura 2.11 se puede observar el comportamiento del ZB en función de la intensidad de campo magnético. Como

muestra la figura, el periodo de oscilación del ZB decrece con el aumento del campo magnético, estando además degenerado independientemente del valor del campo magnético. En el panel central se representa el tiempo clásico en función del campo. Es destacable que este adquiere un valor máximo (tanto en  $K$  como en  $K'$ ) para campos intermedios. Asimismo la degeneración de valles solo se mantiene para valores de campo bajos ( $B \leq 2$  T) y a partir de 10 T en una región donde además el comportamiento del punto cuántico se asemeja al de una lámina infinita de grafeno. Por último, los tiempos de regeneración se encuentran representados en el panel de la derecha. La regeneración decrece si la intensidad del campo magnético es baja y alta, y aumenta para valores intermedios del campo. Al igual que sucede con el tiempo clásico, a partir de aproximadamente 10 T, el tiempo de regeneración coincide con el de una lámina infinita de grafeno, siendo por tanto imposible diferenciar los resultados obtenidos con aquellos procedentes de un punto cuántico. Además, para estos valores superiores de campo magnético la degeneración se conserva en  $K$  y  $K'$ .

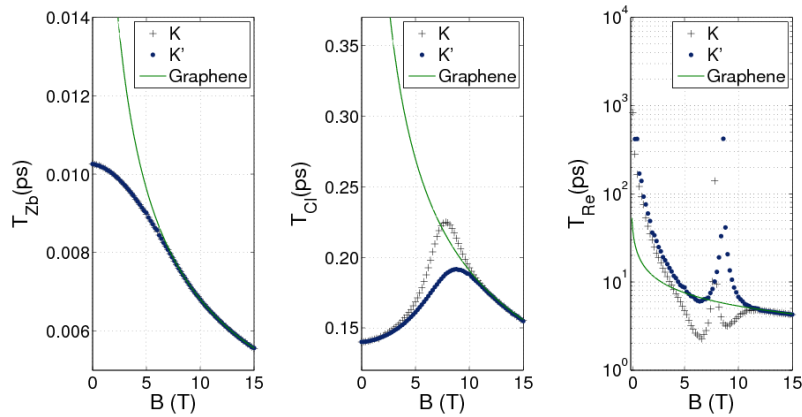


Figura 2.11: Regeneración de paquetes de onda en un punto cuántico monocapa de radio  $R = 70$  nm en presencia de un campo magnético en función de la intensidad del campo magnético. El zitterbewegung se muestra en el panel de la izquierda, el tiempo clásico en el panel central y el tiempo de regeneración a la derecha.

En la figura 2.12 se han representado nuevamente las distintas periodicidades en función de la intensidad de campo magnético pero para un anillo cuántico de grafeno de  $R = 140$  nm. El comportamiento es similar al observado en el caso anterior. Sin embargo, la tendencia en cada una de las periodicidades se encuentra desplazada hacia la izquierda, siendo los valores de los distintos máximos relativos alcanzados aproximadamente iguales que en el caso anterior. Estos resultados fueron también corroborados con anillos

cuánticos de radio  $R = 50$  nm y  $R = 270$  nm.

Por último se representaron cada uno de los periodos para un valor de campo magnético fijo  $B = 10$  T y en función del radio del punto cuántico (figura 2.13). Como puede observarse, para valores pequeños del radio el tiempo clásico y el ZB crecen a la vez que el tiempo de regeneración se hace menor con el radio. En el ZB no se observa rotura de la degeneración, mientras que en las dos periodicidades restantes existe degeneración cuando el anillo de grafeno tiende a comportarse como una lámina infinita de grafeno, estableciéndose el radio de corte  $R = 75$  nm aproximadamente.

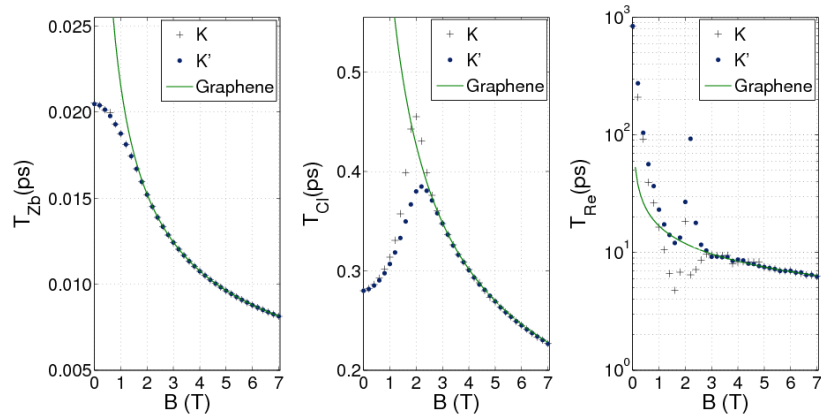


Figura 2.12: Regeneración de paquetes de onda en un punto cuántico monocapa de radio  $R = 140$  nm en presencia de un campo magnético en función de la intensidad del campo magnético. El zitterbewegung se muestra en el panel de la izquierda, el tiempo clásico en el panel central y el tiempo de regeneración a la derecha.



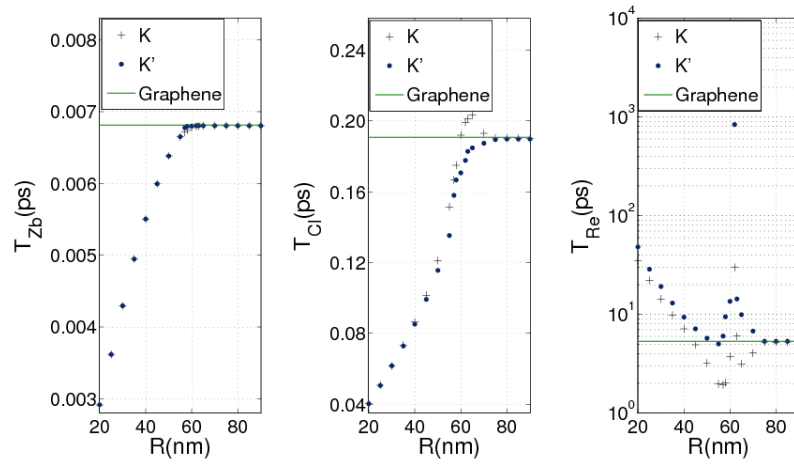


Figura 2.13: Regeneración de paquetes de onda en un punto cuántico monocapa en función del radio para un campo magnético  $B = 10$  T. El zitterbewegung se muestra en el panel de la izquierda, el tiempo clásico en el panel central y el tiempo de regeneración a la derecha.

## 2.5. Trabajos científicos publicados.

### 2.5.1. Wavepacket revivals in monolayer and bilayer graphene rings

- Trinidad García, Salvador Rodríguez-Bolívar, Nicolás A. Cordero y Elvira Romera.
- J. Phys.: Condens. Matter **25** 235301, 2013.
  - Índice de impacto (2012): 2.355.
  - Categoría: Physics, Condensed Matter.
  - Posición en el listado del JCR (ISI Web of Knowledge): 20/68

# Wavepacket revivals in monolayer and bilayer graphene rings

Trinidad García<sup>1</sup>, Salvador Rodríguez-Bolívar<sup>1</sup>, Nicolás A Cordero<sup>2</sup> and Elvira Romera<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronics and Computer Technology and CITIC-UGR, University of Granada, Spain

<sup>2</sup> Physics Department, University of Burgos, Spain

<sup>3</sup> Department of Atomic, Molecular and Nuclear Physics and Carlos I Institute for Theoretical and Computational Physics, University of Granada, Spain

E-mail: [eromera@ugr.es](mailto:eromera@ugr.es)

Received 10 January 2013, in final form 22 April 2013

Published 17 May 2013

Online at [stacks.iop.org/JPhysCM/25/235301](http://stacks.iop.org/JPhysCM/25/235301)

## Abstract

We have studied the existence of quantum revivals in graphene quantum rings within a simplified model. The time evolution of a Gaussian-populated wavepacket shows revivals in monolayer and bilayer graphene rings. We have also studied this behavior for quantum rings in a perpendicular magnetic field. We have found that revival time is an observable that shows different values for monolayer and bilayer graphene quantum rings. In addition, the revival time shows valley degeneracy breaking.

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

## 1. Introduction

Graphene, a single-atom layer of carbon atoms arranged in a honeycomb lattice, has attracted growing interest due to its startling properties and to its applications in nanoelectronic and future quantum computation devices [1, 2]. One important class of such graphene devices is graphene quantum rings. Recently, there have been experimental investigations of this device [3, 4] observing the Aharonov–Bohm effect, and several theoretical studies have been published (see, for instance [5–7]).

On the one hand, the observation of quantum interference phenomena that can appear in quantum rings has attracted attention in recent years due to fundamental factors and to the possible applications in microelectronics and quantum computation [8–11]. In these works, among others, the spin-dependent dynamical response of a semiconductor quantum ring or the time evolution of the wavefunction in the presence of spin–orbit interaction have been studied. On the other hand, the quantum evolution of wavepackets displays interesting revival phenomena. They have been studied over the past decades theoretically [12–14] (in nonlinear quantum systems, atoms and molecular structures) and observed experimentally in, for example, atoms, molecules or Bose–Einstein condensates [15]. Revivals appear when in

its temporal evolution a wavepacket returns to a shape that is very similar to the initial one, and the time when this occurs is called the revival time ( $T_R$ ). This type of periodicity depends on the energy eigenvalue spectrum. Assuming an initial wavepacket as a superposition of eigenstates sharply peaked around some level  $n_0$ , this wavepacket will initially evolve with a semiclassical periodicity  $T_{Cl}$ , then it will spread and delocalize (collapse). At later times (integer multiples of the time  $T_R/2$ ) it will recover its initial shape, oscillating semiclassically. As the initial localized wavepacket is excited with an energy spectrum sharply peaked around  $n_0$ , we can consider the different time scales from the coefficients of the Taylor expansion of the energy spectrum  $E_n$  around the energy  $E_{n_0}$

$$E_n \approx E_{n_0} + E'_{n_0}(n - n_0) + \frac{E''_{n_0}}{2}(n - n_0)^2 + \dots \quad (1)$$

The temporal evolution of the localized bound state  $\Psi$  for a time independent Hamiltonian can be written in terms of the eigenfunctions  $u_n$  and eigenvalues  $E_n$  as

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2)$$

with  $a_n = \langle u_n, \Psi \rangle$ . If the coefficients  $a_n$  are considered to be tightly spread around a large  $n_0 \gg |n - n_0|$  and  $n_0 \gg 1$ , and taking into account (1),

$$\begin{aligned} \exp(-iE_n t/\hbar) &= \exp(-i/\hbar(E_{n_0} t + E'_{n_0}(n - n_0) \\ &\quad + E''_{n_0}/2(n - n_0)^2 + \dots)) \\ &= \exp(-i\omega_0 t - 2\pi i(n - n_0)t/T_{\text{CI}} \\ &\quad - 2\pi i(n - n_0)^2 t/T_{\text{R}} + \dots), \end{aligned} \quad (3)$$

where each term in this exponential (except the first one which is a global phase) defines an important characteristic time scale, that is,  $T_{\text{R}} \equiv \frac{4\pi\hbar}{|E''_{n_0}|}$  and  $T_{\text{CI}} \equiv \frac{2\pi\hbar}{|E'_{n_0}|}$  (see [16] for more details).

Recently, quantum revivals have been studied theoretically in low-dimensional quantum structures such as graphene and graphene quantum dots in perpendicular magnetic fields [17–26]. In this paper we will study quantum revival phenomena in single layer and bilayer graphene quantum rings.

## 2. Simplified model of graphene quantum rings in a perpendicular magnetic field

### 2.1. Monolayer ring

First we will study wavepacket revivals in graphene quantum rings within a simplified model introduced in [5, 27, 28] in which the dynamics of carriers in the graphene lattice in a uniform magnetic field  $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ , perpendicular to the plane of the ring, can be described by the following Hamiltonian:

$$H = v_{\text{F}}(\vec{p} + e\vec{A})\vec{\sigma} + \tau \Delta \sigma_z \quad (4)$$

where  $\tau = \pm 1$  corresponds to each of the two inequivalent corners K and K' of the first Brillouin zone,  $\vec{p}$  is the momentum measured relative to the K (K') point,  $\vec{A}$  is the vector potential,  $v_{\text{F}} \simeq 10^6$  m s<sup>-1</sup> is the Fermi velocity, and  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  with components given by the Pauli matrices.  $\Delta$  is a finite mass term that takes into account the possible opening of a gap in the band spectrum of monolayer graphene due to the interaction with an underlying substrate, the presence of defects, doping or the effect of an electric field. This gap opening changes the structure of the electron density of states close to the Dirac points and the dispersion relation stops being conical and becomes parabolic. This is equivalent to saying that this dispersion relation no longer corresponds to a massless fermion but to a particle with a small mass [29–32].

The eigenstates of this Hamiltonian are the following two-component spinors given in polar coordinates by [5]:

$$\Phi(\rho, \phi) = \begin{pmatrix} \phi_A(\rho) e^{im\phi} \\ i\phi_B(\rho) e^{i(m+1)\phi} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

where  $m$  is the angular momentum label. Now we will introduce the approximation of a zero width ring geometry used in [5, 27, 28, 33] and we will work in the single-valley Dirac Hamiltonian for the system. The basic idea is to consider an ideal one-dimensional quantum ring

with spin-orbit interaction and to simplify the Schrödinger equation by discarding the radial variation of the electron wavefunction (i.e. the radial part of the angular momentum must be equal to zero,  $p_\rho = -i\hbar(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{2\rho}) = 0$ ). In the case of an ideal ring of fixed radius  $\rho = R$ , this leads to the substitution  $\frac{\partial}{\partial \rho} \rightarrow -\frac{1}{2R}$  in (4) and the eigenstates (5) become

$$\Phi(R, \phi) = \begin{pmatrix} \phi_A(R) e^{im\phi} \\ i\phi_B(R) e^{i(m+1)\phi} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

which are eigenfunctions of the total angular momentum  $J_z = L_z + \hbar S_z$  with  $S_z = \frac{1}{2}\sigma_z$  and where  $\hbar(m + \frac{1}{2})$  with  $m = -j, \dots, j$  are the eigenvalues of  $J_z$ . Upon introducing  $\beta = (eB_0/2\hbar)/R^2$ ,  $E_0 \equiv \hbar \frac{v_{\text{F}}}{R}$ ,  $v \equiv \frac{\Delta}{E_0}$ , and solving  $H\Phi(R, \phi) = E\Phi(R, \phi)$  in the symmetric gauge  $\vec{A} = (0, B_0\rho/2, 0)$ , the eigenfunctions and eigenenergies are given by [5]

$$\phi_A(R) = 1, \quad \phi_B(R) = \frac{m + \beta + \frac{1}{2}}{\epsilon + \tau v} \quad (7)$$

$$\epsilon = \pm \sqrt{(m + \beta + 1)(m + \beta) + v^2 + 1/4}. \quad (8)$$

### 2.2. Bilayer ring

The structure of an undoped bilayer ring is given by two honeycomb sheets of carbon atoms, so we will describe it in terms of four sublattices. The single-valley Dirac Hamiltonian for a bilayer graphene ring (arranged according to Bernal AB stacking) [34] is given in the continuous approximation by

$$\begin{pmatrix} \tau U_1 & \pi & t & 0 \\ \pi^\dagger & \tau U_1 & 0 & 0 \\ t & 0 & \tau U_2 & \pi^\dagger \\ 0 & 0 & \pi & \tau U_2 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

where  $\tau = \pm 1$  corresponds to K and K' valleys,  $t \simeq 400$  meV is the interlayer coupling term,  $\pi = v_{\text{F}}((p_x + eA_x) + i(p_y + eA_y))$  and  $U_1$  and  $U_2$  are the potentials of the two graphene layers. These potentials take into account the doping of one of the layers and/or the gating (the interaction with an electric field) [33] to create a gap. Following the above zero width ring geometry approach for the ideal ring with radius  $R$ , the four-component spinor is given by

$$\Phi(R, \phi) = \begin{pmatrix} \phi_A(R) e^{im\phi} \\ i\phi_B(R) e^{i(m-1)\phi} \\ \phi_C(R) e^{im\phi} \\ i\phi_D(R) e^{i(m+1)\phi} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

which is an eigenfunction of the angular momentum [33, 5]  $J_z = L_z + \hbar\tau_z + \hbar S_z$  where

$$\tau_z = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & -\sigma_z \end{pmatrix}, \quad (11)$$

with  $\mathbf{I}$  the  $2 \times 2$  identity matrix. The operator  $\tau_z$  assigns a positive (negative) sign to the upper (lower) layer labels. (This

operator is a pseudospin analogous to the isospin in nuclear physics.) The operator  $S_z$  corresponds to the pseudospin defined by the two sublattices in each layer.

Using the symmetric gauge the following coupled equations are obtained [5]:

$$-(\epsilon - \tau u_1)\phi_A(R) - (m + \beta - \frac{1}{2})\phi_B(R) + t'\phi_C(R) = 0, \quad (12)$$

$$(m + \beta - \frac{1}{2})\phi_A(R) + (\epsilon - \tau u_1)\phi_B(R) = 0, \quad (13)$$

$$t'\phi_A(R) - (\epsilon - \tau u_2)\phi_C(R) + (m + \beta + \frac{1}{2})\phi_D(R) = 0, \quad (14)$$

$$(m + \beta + \frac{1}{2})\phi_C(R) - (\epsilon - \tau u_2)\phi_D(R) = 0, \quad (15)$$

where we have introduced the same dimensionless quantities as in [5]:  $t' = t/E_0$ ,  $u_i = U_i/E_0$  ( $i = 1, 2$ ). This set of equations can be reduced to

$$\begin{aligned} &(\epsilon - \tau u_1)^2[(\epsilon - \tau u_2)^2 - (m + \beta + \frac{1}{2})^2] - (m + \beta - \frac{1}{2})^2 \\ &\quad \times [(\epsilon - \tau u_2)^2 - (m + \beta + \frac{1}{2})^2] \\ &\quad - (\epsilon - \tau u_1)(\epsilon - \tau u_2)t'^2 = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

This polynomial equation can be rewritten in terms of the average potential  $u = (u_1 + u_2)/2$ , half the potential difference  $\delta = (u_1 - u_2)/2$  and the energy shifted by the average potential  $s = \epsilon - \tau u$ , and the eigenstates can be calculated by solving the quartic equation:

$$\begin{aligned} &s^4 - 2s^2 \left[ (m + \beta)^2 + \delta^2 + \frac{t'^2}{2} + \frac{1}{4} \right] + 4s\tau\delta(m + \beta) \\ &\quad + \left[ (m + \beta)^2 - \frac{1}{4} \right]^2 - 2\delta^2 \left[ (m + \beta)^2 - \frac{t'^2}{2} + \frac{1}{4} \right] \\ &\quad + \delta^4 = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

The four spinor components are

$$\phi_A(R) = 1 \quad (18)$$

$$\phi_B(R) = -\frac{m + \beta - 1/2}{\epsilon_m - \tau u_1} \quad (19)$$

$$\phi_C(R) = \frac{(\epsilon_m - \tau u_1)^2 - (m + \beta - \frac{1}{2})^2}{t'(\epsilon_m - \tau u_1)} \quad (20)$$

$$\phi_D(R) = \frac{(m + \beta - \frac{1}{2})[(\epsilon_m - \tau u_1)^2 - (m + \beta - \frac{1}{2})^2]}{t'(\epsilon_m - \tau u_1)(\epsilon_m - \tau u_2)}. \quad (21)$$

Different potentials  $U_1$  and  $U_2$  can be created on defect-free graphene [33]. Later we will consider two situations:  $U_1 = U_2 = 100$  meV (the two layers are exposed to the same external potential) and  $U_1 = -U_2 = 100$  meV (the bands are parabolic, satisfying the band structure of a semiconductor material).

### 3. Revivals in graphene quantum rings

We construct the initial wavepacket as a linear combination

$$\psi_0(R, \phi) = \sum_m c_m \Phi_m(R, \phi) \quad (22)$$

centered around a given eigenvalue  $E_{m_0}$  with Gaussian-distributed coefficients  $c_m = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma}} e^{-\frac{(m-m_0)^2}{2\sigma^2}}$ , where  $\sigma$  is the variance of the distribution. The characteristic time scales depend on the eigenvalues, but we will need to have the spectrum sharply peaked around  $m_0$  (see section 1), so in this sense the value of  $\sigma$  is important in order to have an appropriate localized wavepacket and it should not be very large. Of course we will need a superposition of eigenfunctions, so the variance  $\sigma$  cannot be very small. We will choose  $\sigma$  around ten throughout this study. Experimentally, there are proposals about how to populate these states (for instance, a discussion of the interaction of electrons confined in a ring with short light pulses can be found in [8, 9, 11, 35] and it could be used to excite these states). Then we can write the temporal evolution of the initial wavepacket as

$$\psi_t(R, \phi) = \sum_m c_m \Phi_m(R, \phi) e^{iE_m t/\hbar}. \quad (23)$$

The study of the time-development of the wavepacket is often done in terms of the autocorrelation function, that is, the overlap of the initial state  $\psi_0$  (equation (22)) and its temporal evolution  $\psi_t$  (equation (23)):

$$A(t) = \langle \psi_0 | \psi_t \rangle = \int_0^{2\pi} \psi_0(R, \phi) \psi_t(R, \phi) d\phi. \quad (24)$$

If we consider expansion (22),  $A(t)$  can be written as

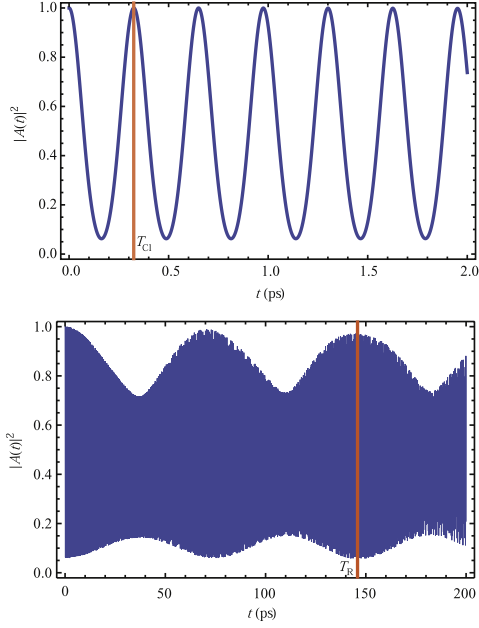
$$A(t) = \sum_m |c_m|^2 e^{iE_m t/\hbar}. \quad (25)$$

The occurrence of revivals corresponds to a complete overlap with the initial state, for which  $|A(t)|^2$  returns to its initial value of unity.

#### 3.1. Without a magnetic field

First we consider the case without an external magnetic field, that is  $B = 0$ . In figures 1 and 2 we plot the time dependence of  $|A(t)|^2$  for monolayer and bilayer graphene rings within a single valley. The corresponding classical and revival times are given in table 1. In all cases we choose  $R = 50$  nm,  $\Delta = 50$  meV and  $E_{m_0} \approx 200$  meV. For the monolayer graphene ring the initial wavepacket has a fast quasiclassical oscillatory behavior with a period  $T_{Cl} = 0.325$  ps; this quasiclassical amplitude decreases and later there is a regeneration of the quasiclassical behavior at half the revival time  $T_R/2 = 78$  ps.

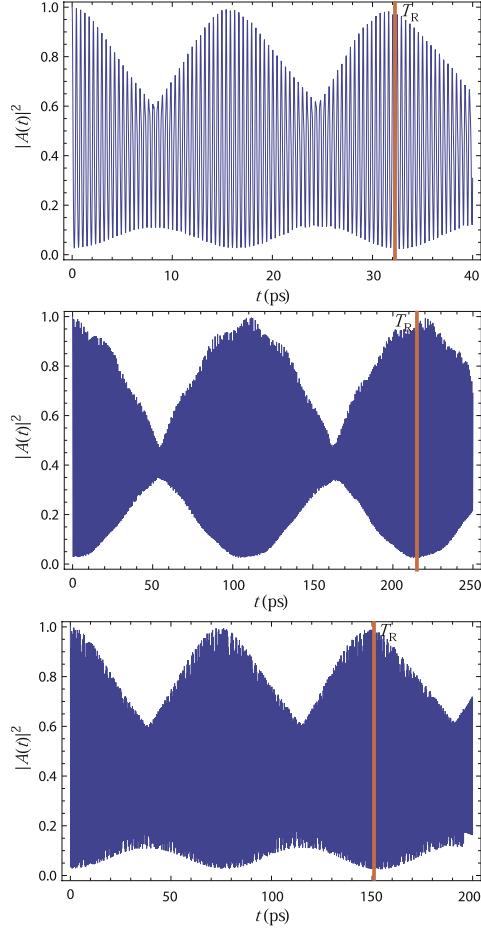
In this case of monolayer rings the classical period and the revival time can be calculated analytically from equations (1) and (8):  $T_{Cl} = \frac{2\pi R}{v_F} \sqrt{\frac{4v^2}{(1+2m)^2} + 1}$ ,  $T_R = \frac{\pi R}{2v_F^2} [4v^2 + (1+2m)^2]^{3/2}$ . We have used these exact results to test the accuracy of our numerical results and the agreement is better than 1 in 1000. From the above expressions we can conclude that  $T_{Cl}$  and  $T_R$  are greater when  $R$  and/or the gap  $\Delta$  are greater. In fact,  $T_R$  diverges as  $v$  goes to zero, but, taking into account that  $v = \frac{\Delta}{E_0} = \frac{R\Delta}{\hbar v_F}$ ,  $T_R \propto \frac{1}{R\Delta^2}$  for small  $\Delta$  and it



**Figure 1.** Time dependence of  $|A(t)|^2$  for a monolayer quantum ring with  $R = 50$  nm for an initial wavepacket with  $\Delta = 50$  meV. The upper (lower) panel displays the short-time (long-time) evolution with the classical (revival) time shown by a vertical line.

**Table 1.** Classical and revival times at the two isotropic valleys K and K' of monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 50$  nm. The initial wavepackets were built as a superposition of Gaussian-distributed states around  $E(m_0) \approx 200$  meV and with width  $\sigma = 13$ .

Quantum ring	$T_{Cl}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monolayer	0.325	146
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) (K)	0.781	216
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) (K')	0.781	216
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) (K)	0.421	32
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) (K')	0.342	151



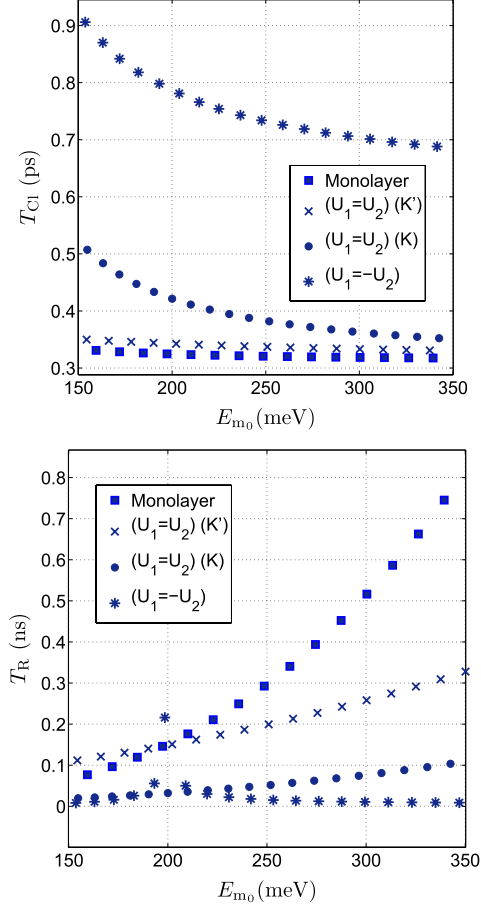
**Figure 2.** Time dependence of  $|A(t)|^2$  for a bilayer quantum ring with  $R = 50$  nm and  $\Delta = 50$  meV in three different potentials:  $U_1 = U_2$  at the K point (top),  $U_1 = -U_2$  (middle), and  $U_1 = U_2$  at the K' point (bottom). The values of  $T_{Cl}$  and  $T_R$  are given in table 1. The vertical lines mark the revival times.

is possible to balance a small value for  $\Delta$  with a large enough value for  $R$  to get a reasonable value for  $T_R$ . We have chosen a small and realistic value for  $\Delta$  (50 meV).

In the top panel of figure 2 we can see the autocorrelation function for a bilayer graphene ring with  $U_1 = U_2$  at the K point. In this case we observe  $T_{Cl} = 0.421$  ps and  $T_R/2 = 16$  ps. The middle panel of figure 2 shows  $|A(t)|^2$  for a bilayer graphene ring with  $U_1 = -U_2$ . We can see that  $T_{Cl} = 0.781$  ps and  $T_R/2 = 108$  ps. In this case there is degeneracy and both times are the same in the K and K' valleys.

Now, we will consider the second inequivalent point K' in the opposite corner of the first Brillouin zone. The Hamiltonians are given by equations (4) and (9) for the monolayer and bilayer cases respectively, and for  $\tau = -1$ . For

the monolayer and bilayer quantum rings with  $U_1 = -U_2$  the energy spectra in K and K' are the same, so the quasiclassical and revival times, which are defined in terms of them, are the same too. By contrast, the energy spectrum is different for H and H' in the graphene bilayer quantum ring with  $U_1 = U_2$ , so the valley degeneracy is broken and different classical periods and revival times are observed. The bottom panel in figure 2 shows these periodicities. We have calculated the classical and revival times in the case of a monolayer and bilayer quantum ring with a different value of the radius ( $R = 70$  nm), obtaining a similar behavior (see table 2) but with classical times 1.4 times bigger and revival times 1.7 times longer for the bilayer ring in the  $U_1 = -U_2$  cases and twice as long for the rest.

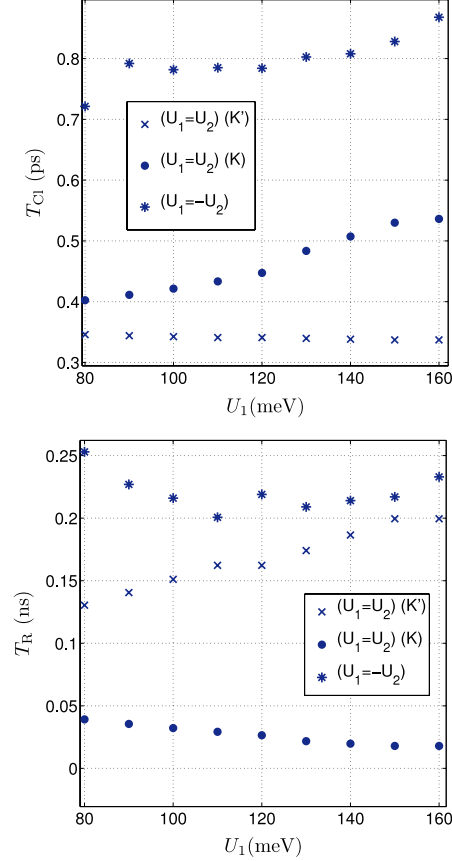


**Figure 3.** Energy  $E_{m_0}$  dependence of  $T_{C1}$  (top) and  $T_R$  (bottom) for monolayer and bilayer (for  $U_1 = U_2$  and  $U_1 = -U_2$  at the K and K' points) quantum rings, with  $R = 50$  nm,  $B = 0$  T and  $\Delta = 50$  meV.

**Table 2.** Classical and revival times for monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 70$  nm. The initial wavepackets were built as a superposition of Gaussian-distributed states around  $E(m_0) \approx 200$  meV and with width  $\sigma = 13$ .

Quantum ring	$T_{C1}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monolayer	0.454	294
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) (K)	1.090	376
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) (K')	1.090	376
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) (K)	0.588	64
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) (K')	0.479	296

Figure 3 depicts  $T_{C1}$  (top panel) and  $T_R$  (bottom panel) in terms of the energy  $E_{m_0}$  for  $R = 50$  nm,  $B = 0$  T,  $\Delta = 50$  meV and  $U_1 = 100$  meV. We have shown  $T_{C1}$  (top panel) for monolayer and bilayer (with  $U_1 = U_2$  in the K and K' valleys



**Figure 4.** Potential  $U_1$  dependence of  $T_{C1}$  (top) and  $T_R$  (bottom) for a bilayer (for  $U_1 = U_2$  and  $U_1 = -U_2$  at the K and K' points) quantum ring, with  $R = 50$  nm,  $B = 0$  T and  $\Delta = 50$  meV.

and  $U_1 = -U_2$ ) quantum rings. The classical period  $T_{C1}$  for  $U_1 = -U_2$  is clearly greater than  $T_{C1}$  in the  $U_1 = U_2$  and monolayer cases. The revival time  $T_R$  (bottom panel) has an irregular behavior for  $E_{m_0} \lesssim 230$  meV; however, from  $E_{m_0} \gtrsim 230$  meV, the revival periods are always ordered from smallest to largest as  $U_1 = -U_2$ ,  $U_1 = U_2$  at the K point,  $U_1 = U_2$  at the K' point and monolayer quantum rings. The differences between them increase when the energy  $E_{m_0}$  grows. For the  $U_1 = -U_2$  case there is a prominent peak in the revival time around 200 meV. In order to understand the origin of this feature we have performed a series of calculations with different values of  $U_1$ ,  $E_g$  and  $t$ . Our results show that this peak only appears when  $t \simeq 4U_1 \simeq 2E_g$ , the reason being that for this combination of values the energy spectrum close to  $E_g$  becomes nearly linear and therefore  $T_R \equiv \frac{4\pi\hbar}{|E_{q0}'|}$  increases dramatically.

In figure 4 we have plotted the potential  $U_1$  dependence (from 80 to 180 meV) of  $T_{C1}$  (top panel) and  $T_R$  (bottom

**Table 3.** Classical and revival times for monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 50$  nm in a perpendicular magnetic field  $B = 5$  T. The initial wavepackets were built as a superposition of Gaussian-distributed states around  $E_{m_0} \approx 200$  meV and with width  $\sigma \approx 10$ .

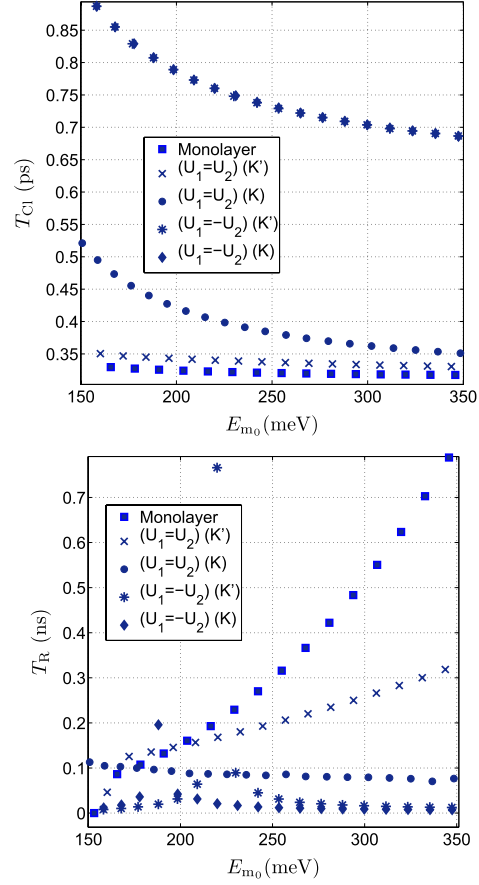
Quantum ring ( $B = 5$ T)	$T_{Cl}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monolayer	0.315	141
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) (K)	0.782	68
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) (K')	0.801	31
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) (K)	0.440	94
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) (K')	0.343	149

panel). We can see a regular behavior in all the cases. For a certain  $U_1$ , the periods are always greater in the bilayer  $U_1 = -U_2$  case and smaller in the  $U_1 = U_2$  cases. However, the classical periods for the two layers exposed to the same external potential in K are greater than in K', in contrast to the behavior for the revival period. In the case of the revival periods we can see that the greater differences between all the cases (for a fixed value of the potential) are around  $U_1 = 80$  meV. Finally we have seen that both periods are observables that point out the broken valley degeneracy in the bilayer  $U_1 = U_2$  case.

### 3.2. In a perpendicular magnetic field

We have first studied the revival times in the case of a ring of radius  $R = 50$  nm with  $\Delta = 50$  meV inside an external perpendicular magnetic field  $B = \pm 5$  T for an initial wavepacket with  $\sigma \approx 10$ , and  $E_{m_0} \approx 200$  meV. The results are presented in tables 3 and 4. We can observe that the classic period  $T_{Cl}$  is nearly the same with and without the magnetic field. The revival time is very similar in the monolayer case but it is different in the bilayer case. We can see that for  $U_1 = -U_2$  the revival time decreases when we introduce a magnetic field but in different amounts for the K and K' valleys, breaking the degeneracy found when no magnetic field is present. Besides, this symmetry breaking is symmetric with respect to the orientation of the magnetic field. The values for the two valleys are interchanged when the field is reversed. When  $U_1 = U_2$  the revival time increases in one of the two valleys but remains nearly constant in the other.

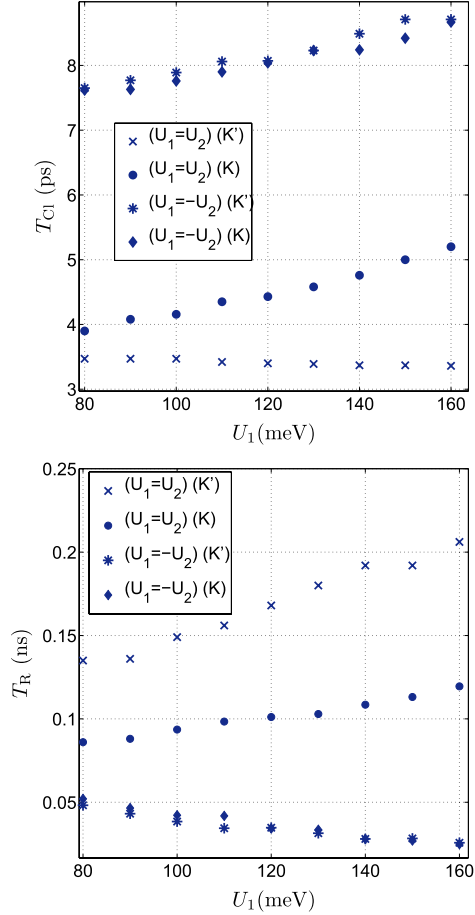
Figures 5 and 6 show  $T_{Cl}$  (top) and  $T_R$  (bottom) in terms of  $E_{m_0}$  and  $U_1$ , respectively, for  $B = 5$  T. We can see a behavior similar to that in the  $B = 0$  T case. However, we can identify a peculiarity for the  $B = 5$  T case: in figure 6 (bottom panel) for a certain  $U_1$  the revival periods are always greater in the bilayer  $U_1 = -U_2$  case and smaller for the  $U_1 = U_2$  cases (for which the case K' is greater than the case K). Once again there is a peak in  $T_R$  when  $E_{m_0} \simeq E_g$  for the  $U_1 = -U_2$  case. But now the peak is centered around different energies in the K and K' valleys. The reason is that the presence of the magnetic field shifts the energy spectrum in opposite directions in both valleys and therefore the quasilinear behavior in the spectrum appears slightly below  $E_g$  in the K valley and slightly above this value in the K' valley.



**Figure 5.** Energy  $E_{m_0}$  dependence of  $T_{Cl}$  (top) and  $T_R$  (bottom) for monolayer and bilayer (for  $U_1 = U_2$  and  $U_1 = -U_2$  at the K and K' points) quantum rings, with  $R = 50$  nm,  $B = 5$  T and  $\Delta = 50$  meV.

In all the cases we can see that the revival time is an observable which shows valley degeneracy breaking. Here we should point out that one of the requirements to use graphene in quantum computing is that the valley degeneracy has to be broken because it is non-trivial to form two-qubit gates using Heisenberg exchange coupling for spins in tunnel-coupled dots due to this valley degeneracy (see [36, 37] and references therein for a detailed description of this interesting property). Finally, we should point out that there are some proposals to measure these types of wavepacket phenomenon in the literature. Wakker *et al* [38] discussed measuring the local magnetic fields produced by circulating orbits. Additionally, it has been suggested how to measure the electromagnetic radiation emitted, considering the fact that the wavepacket exhibits an electric dipole moment [24].





**Figure 6.** Potential  $U_1$  dependence of  $T_{Cl}$  (top) and  $T_R$  (bottom) for a bilayer (for  $U_1 = U_2$  and  $U_1 = -U_2$  at the  $K$  and  $K'$  points) quantum ring, with  $R = 50$  nm,  $B = 5$  T and  $\Delta = 50$  meV.

**Table 4.** Classical and revival times for monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 50$  nm in a perpendicular magnetic field  $B = -5$  T. The initial wavepackets were built as a superposition of Gaussian-distributed states around  $E_{m_0} \approx 200$  meV and with width  $\sigma \approx 10$ .

Quantum ring ( $B = -5$ T)	$T_{Cl}$ (ps)	$T_R$ (ps)
Monolayer	0.315	141
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) (K)	0.801	31
Bilayer ( $U_1 = -U_2$ ) ( $K'$ )	0.782	68
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) (K)	0.412	94
Bilayer ( $U_1 = U_2$ ) ( $K'$ )	0.343	149

#### 4. Conclusions

In this paper we have studied quantum revivals in the quantum evolution of wavepackets in monolayer and bilayer graphene

quantum rings. We have found that the revival time is an observable that allows us to distinguish between monolayer and bilayer rings. Additionally in the bilayer ring case,  $T_R$  can identify the case of the two layers exposed to opposite potentials ( $U_1 = -U_2$ ) and the case of the two layers exposed to the same external potential ( $U_1 = U_2$ ). In this last case the revivals show valley degeneracy breaking, which is important in spin-based quantum computing [36, 37].

In future works we will consider a more realistic description of quantum rings with finite width using an atomistic model within the density functional theory (DFT) framework [39].

#### Acknowledgments

We gratefully acknowledge financial support from the Spanish Ministry for Science and Innovation and the European Regional Development Fund (grants MAT2011-22781, FIS2011-24149 and TEC2010-16211), from Junta de Castilla y León (grant BU327A11-2) and Junta de Andalucía FQM-165/0207 and well as CEI Biotic UGR 20f12.41. We thank F M Gómez-Campos for fruitful discussions.

#### References

- [1] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [2] Bakke K, Furtado C and Sergeenkov S 2009 *Europhys. Lett.* **87** 30002
- [3] Russo S, Oostinga J B, Wehenkel D, Heersche H B, Shams sobhani S, Vandersypen L M K and Morpurgo A F 2008 *Phys. Rev. B* **77** 085413
- [4] Huefner M, Molitor F, Jacobsen A, Pioda A, Stampfer C, Ensslin K and Ihn T 2010 *New J. Phys.* **12** 043054
- [5] Zarenia M, Milton Pereira J, Chaves A, Peeters F M and Farias G A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 045431
- [6] Zarenia M, Milton Pereira J, Chaves A, Peeters F M and Farias G A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 119906(E)
- [7] Xavier L J P, Pereira J M, Chaves A, Farias G A and Peeters F M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 212108
- [8] Romanovsky I, Yannouleas C and Landman U 2012 *Phys. Rev. B* **85** 165434
- [9] Matos-Abiague A and Berakdar J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 166801
- [10] Zhu Z G and Berakdar J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235438
- [11] Földi P, Benedict M G, Kálmán O and Peeters F M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 165303
- [12] Földi P, Kálmán O and Benedict M G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 165322
- [13] Parker J and Stroud C R Jr 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 716
- [14] Averbukh I Sh and Perelman N F 1989 *Phys. Lett. A* **139** 449
- [15] Averbukh I Sh and Perelman N F 1990 *Acta Phys. Pol. A* **78** 33
- [16] Eberly J H, Narozhny N B and Sánchez-Mondragón J J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1323
- [17] Rempe G, Walther H and Klein N 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 353
- [18] Yeazell J A, Mallalieu M and Stroud C R Jr 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2007
- [19] Vrakking M J J, Villeneuve D M and Stolow A 1996 *Phys. Rev. A* **54** R37
- [20] Rudenko A *et al* 2006 *Chem. Phys.* **329** 193
- [21] Della Valle G *et al* 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 180402
- [22] Robinett R W 2004 *Phys. Rep.* **392** 1
- [23] Romera E and de los Santos F 2009 *Phys. Rev. B* **80** 165416
- [24] Krueckl V and Kramer T 2009 *New J. Phys.* **11** 093010

- [19] Torres J J and Romera E 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155419
- [20] Chaves A, Covaci L, Rakhimov Kh Yu, Farias G A and Peeters F M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205430
- [21] Luo J, Valencia D and Lu J 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 224707
- [22] Wang Y-X, He Y-J and Xiong S-J 2012 *Mod. Phys. Lett. B* **26** 1250139
- [23] López A, Sun Z Z and Schliemann J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 205428
- [24] Rusin T M and Zawadzki W 2008 *Phys. Rev. B* **78** 125419
- [25] Schliemann J 2008 *New J. Phys.* **10** 043024
- [26] Demikhovskii V Ya, Maksimova G M, Perov A A and Telezhnikov A V 2012 *Phys. Rev. A* **85** 022105
- [27] Meijer F E, Morigo A F and Klapwijk T M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 033107
- [28] Molnár B, Peeters F M and Vasilopoulos P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155335
- [29] Ryu S, Mudry C, Hou C-Y and Chamon C 2009 *Phys. Rev. B* **80** 205319
- [30] Khveshchenko D V 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 075303
- [31] Bakke K, Petrov A Y and Furtado C 2012 *Ann. Phys.* **327** 2946
- [32] Li G and Andrei E Y 2007 *Nature Phys.* **3** 623
- [33] Milton Pereira J Jr, Vasilopoulos P and Peeters F M 2007 *Nano Lett.* **7** 946
- [34] McCann E and Fal'ko V I 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 086805
- [35] Zhu Z G and Berakdar J 2010 *Phys. Status Solidi b* **247** 641
- [36] Trauzettel B, Bulaev D V, Loss D and Burkard G 2007 *Nature Phys.* **3** 192
- [37] Recher P and Trauzettel B 2010 *Nanotechnology* **21** 302001
- [38] Wakker G M M, Tiwari R P and Blaauboer M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195427
- [39] Ayala I G, Cordero N A and Alonso J A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 165424

**2.5.2. Fisher–Shannon product and quantum revivals in wavepacket dynamics**

- Trinidad García, Francisco de los Santos y Elvira Romera.
- *Physica A* **394** 394-398, 2014.
  - Índice de impacto (2012): 1.676
  - Categoría: Physics, Multidisciplinary.
  - Posición en el listado del JCR (ISI Web of Knowledge): 28/83

Physica A 394 (2014) 394–398



Contents lists available at ScienceDirect

Physica A

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/physa](http://www.elsevier.com/locate/physa)

## Fisher–Shannon product and quantum revivals in wavepacket dynamics

T. García<sup>a</sup>, F. de los Santos<sup>b</sup>, E. Romera<sup>c,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain<sup>b</sup> Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, and Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain<sup>c</sup> Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear and Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

### HIGHLIGHTS

- Fisher–Shannon product is used to study dynamics of quantum wave packets.
- The collapse and revival sequences in the dynamics are described.
- We have studied two models: a quantum bouncer and a graphene quantum ring.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 June 2013

Received in revised form 4 September 2013

Available online 9 October 2013

#### Keywords:

Fisher–Shannon information  
 Entropic product  
 Wavepacket dynamics  
 Revival phenomena  
 Quantum bouncer  
 Graphene quantum ring

### ABSTRACT

We show the usefulness of the Fisher–Shannon information product in the study of the sequence of collapses and revivals that take place along the time evolution of quantum wavepackets. This fact is illustrated in two models, a quantum bouncer and a graphene quantum ring.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Sequences of collapses and revivals in wavepacket temporal evolution are a well known aspect of quantum dynamics. This phenomenon has been theoretically understood [1] and to date it has been observed in striking experiments with atoms and molecules [2,3], Bose–Einstein condensates [4,5] and recently in coherent states in a Kerr medium [6]. Moreover, quantum revivals have been studied theoretically in low-dimensional quantum structures such as graphene, graphene quantum dots and rings in perpendicular magnetic fields [7–15].

In this paper we show that the analysis of wavepacket quantum revivals can be carried out using the Fisher–Shannon product  $P_\rho$ , defined as [16]:

$$P_\rho = I_\rho N_\rho \quad (1)$$

\* Corresponding author. Tel.: +34 958240027.

E-mail address: [eromera@ugr.es](mailto:eromera@ugr.es) (E. Romera).

with

$$I_\rho = \int \frac{|\nabla \rho(x)|^2}{\rho(x)} dx \quad (2)$$

being the Fisher information,

$$S_\rho = - \int \rho(x) \ln \rho(x) dx \quad (3)$$

the Shannon entropy, and  $N_\rho = \exp(2S_\rho)/(2\pi e)$  the so-called entropy power [17]. It is known that these information measures show complementary descriptions of the spreading or concentration of the probability density, where the Fisher information gives a local measure of the spreading (due to the gradient in the functional form), whereas the Shannon entropy provides a global one. This entropic product has proved useful in the analysis of different physical situations, i.e., electronic correlation [16], atomic physics [18–20], chemical reactions [21], quantum phase transitions [22], astrophysics [23] or in the study of geophysical phenomena [24]. There is a generalization of the Fisher–Shannon product, the so-called Fisher–Rényi product [25]. Note here the existence of other important complexity measures which have also been used in the description of a great variety of systems (see Ref. [26] and references therein).

We shall consider the Fisher–Shannon information product as it applies to quantum revival phenomena. In particular, we shall show the role of this quantity in the dynamics of two model systems that exhibit sequences of quantum collapses and revivals: a so-called quantum ‘bouncer’ (that is a quantum particle bouncing against a hard surface under the influence of gravity) and a graphene quantum ring model.

## 2. Wavepacket dynamic and Fisher–Shannon product

It is well known that the temporal evolution of localized bound states  $\psi$  for a time independent Hamiltonian is given in terms of the eigenvectors  $u_n$  and eigenvalues  $E_n$  as

$$\psi(t) = \sum_{n=0} c_n u_n e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (4)$$

where  $c_n = \langle u_n, \psi \rangle$  are the Fourier components of the vector  $\psi$ , and  $n$  is the main quantum number of the system (in general one has to consider the set of quantum numbers corresponding to the system, see Ref. [1], but in this paper we will consider only systems with one quantum number). Now, a wavepacket is constructed with the coefficients  $c_n$  tightly centered around a large value of  $n_0 \gg |n - n_0|$ , with  $n_0 \gg 1$ . The exponential factor in (4) can then be written as a Taylor expansion around  $n_0$  (within this approximation,  $n$  is a continuous variable) as

$$\begin{aligned} \exp(-iE_n t/\hbar) &= \exp[-i(E_{n_0} + E'_{n_0}(n - n_0) + E''_{n_0}/2(n - n_0)^2 + \dots)t/\hbar] \\ &= \exp(-i\omega_0 t - 2\pi i(n - n_0)t/T_{Cl} - 2\pi i(n - n_0)^2 t/T_R + \dots) \end{aligned} \quad (5)$$

where each term in the exponential (except for the first one, which is a global phase) defines a characteristic timescale, that is,  $T_R \equiv \frac{4\pi\hbar}{|E''_{n_0}|}$  and  $T_{Cl} \equiv \frac{2\pi\hbar}{|E'_{n_0}|}$  (see Ref. [1] for more details). The so called fractional revival times can be given in terms of the quantum revival timescale by  $t = pT_R/q$ , where  $p$  and  $q$  are mutually prime.

Next, we study the wavepacket dynamics by means of the so-called entropy product, i.e., the product of the Fisher information and the Shannon entropy power,  $N_\rho$ , to conclude that it provides another framework for visualizing fractional revival phenomena. Again, we expect that the formation of a number of minipackets of the original packet will correspond to relative minima of the information product. Before proceeding, recall that  $P_\rho$  satisfies the isoperimetric inequality [17]

$$P_\rho = I_\rho N_\rho \geq 1. \quad (6)$$

The equality is reached for Gaussian densities. Combining the above inequality with the Stam uncertainty principle [27]

$$I_\rho \geq \frac{4}{\hbar^2} (\Delta p)^2, \quad (7)$$

and the power entropy inequality [28]

$$N_\rho \leq (\Delta x)^2, \quad (8)$$

leads to the usual formulation of the uncertainty principle in terms of the variance in conjugate spaces,  $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ . It is straightforward to show that the equality limit of these four inequalities is reached for Gaussian densities.

### 2.1. Quantum bouncer

Quantum states of matter in a gravitational field have been recently realized experimentally with neutrons [29,30]. These were allowed to fall towards a horizontal mirror which, together with the Earth's gravitational field, provided the necessary confining potential well. From a theoretical point of view, this constitutes an example of the quantum variant of a classical particle subject to a uniform downward force, above an impermeable flat surface. The revival behavior of quantum bouncers has been discussed in Refs. [31,32] and an entropy-based approach was carried out in Refs. [33,34]. Here, we shall evaluate the goodness of the entropy product when applied to a quantum bouncer.

The time dependent solution of the Schrödinger equation for the potential  $V(z) = mgz$  if  $z \geq 0$  and  $V(z) = 0$  otherwise reads

$$\Psi(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(z), \quad (9)$$

where the eigenfunctions and eigenvalues are given by Ref. [32]

$$E'_n = z_n; \quad \varphi_n(z') = \mathcal{N}_n \text{Ai}(z' - z_n); \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

In the above equation, position and energy variables have been rescaled,  $z' = z/l_g$ ,  $E' = E/mgl_g$ , and are denoted by primed symbols.  $l_g = (\hbar/2gm^2)^{1/3}$  is a characteristic gravitational length,  $\text{Ai}(z)$  is the Airy function,  $-z_n$  denotes its zeros, and  $\mathcal{N}_n$  is the  $\varphi_n(z')$  normalization factor.  $z_n$  and  $\mathcal{N}_n$  were determined numerically by using scientific subroutine libraries for the Airy function, although accurate analytic approximations for them can be found in Ref. [32]. In the remainder of this paper, the primes on the energy and position variables will be omitted and we shall assume initial conditions that correspond to Gaussian wave packets localized at a height  $z_0$  above the surface, with a width  $\sigma$  and an initial momentum  $p_0 = 0$ ,

$$\Psi(z, 0) = \left( \frac{2}{\pi\sigma^2} \right)^{1/4} e^{-(z-z_0)^2/\sigma^2}. \quad (11)$$

The corresponding coefficients  $c_n$  of the wave function (9) can be obtained analytically as Ref. [35],

$$c_n = \mathcal{N}_n (2\pi\sigma^2)^{1/4} \exp \left[ \frac{\sigma^2}{4} \left( z_0 - z_n + \frac{\sigma^4}{24} \right) \right] \text{Ai} \left( z_0 - z_n + \frac{\sigma^4}{16} \right), \quad (12)$$

with  $\mathcal{N}_n = |\text{Ai}'(-z_n)|$ . It is now a straightforward calculation to obtain for the classical period and the revival time  $T_{\text{Cl}} = 2\sqrt{z_0}$  and  $T_{\text{R}} = 4z_0^2/\pi$ , respectively Ref. [32]. The temporal evolution of the wavepacket in momentum-space is obtained numerically by the fast Fourier transform method.

We have computed the temporal evolution of the entropy product (1) for the initial conditions  $z_0 = 100$ ,  $p_0 = 0$ , and  $\sigma = 1$ . Fig. 1 displays  $P_\rho$  and the location of the main fractional revivals. It can be neatly observed that the entropic product decreases and reaches a minimum at most of the fractional revivals, where the quasiclassical behavior and a Gaussian shape are recovered.

Notice how the initial value of unity for the information product is approximately recovered at the full revival, when the Gaussian form of the wavepacket is roughly restored.

### 2.2. Graphene quantum ring

We shall consider the behavior of the Fisher–Shannon information in another physical situation. Let us consider a graphene quantum ring within a simplified model [36–39] which is described by the Hamiltonian

$$H = v_F \vec{p} \vec{\sigma} + \tau \Delta \sigma_z, \quad (13)$$

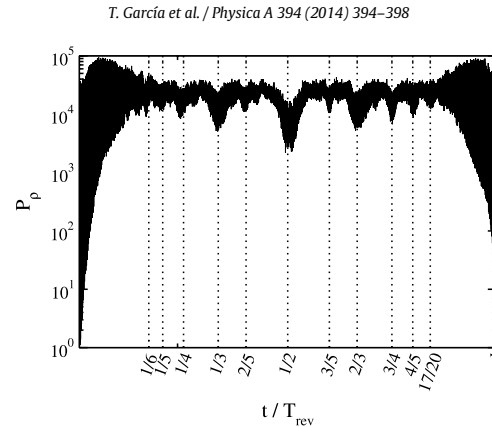
where  $\tau = \pm 1$  corresponds to each of the two inequivalent corners  $K$  and  $K'$  of the first Brillouin zone,  $\vec{p}$  is the momentum measured relatively to the  $K$  ( $K'$ ) point,  $\Delta$  a finite mass term,  $v_F \simeq 10^6$  m/s is the Fermi velocity, and  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  where the components are the Pauli matrices. We shall work using a geometrical approximation of a zero width ring with radius  $R$  (used in Refs. [36–39]). The eigenstates and eigenfunctions are given in polar coordinates by [36]

$$\Phi_m(R, \phi) = \begin{pmatrix} \phi_A(R) e^{im\phi} \\ i\phi_B(R) e^{i(m+1)\phi} \end{pmatrix}, \quad (14)$$

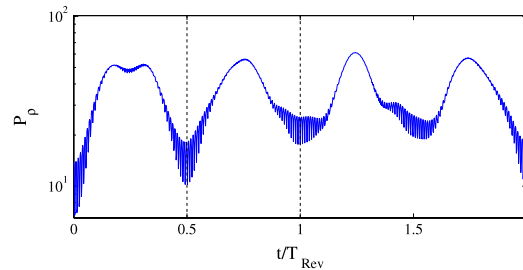
$$\phi_A(R) = 1, \quad \phi_B(R) = \frac{m + \frac{1}{2}}{\epsilon + \tau v}, \quad (15)$$

$$\epsilon = \pm \sqrt{(m+1)m + v^2 + 1/4}, \quad (16)$$

where  $E_0 \equiv \hbar v_F/R$ ,  $v \equiv \Delta/E_0$  and  $\epsilon \equiv E/E_0$ , and with  $\hbar(m+1/2)$  with  $m = -j, -j+1, \dots, j$  being the eigenvalue of the total angular momentum  $J_z = L_z + \hbar S_z$ .



**Fig. 1.** Time dependence of the Fisher–Shannon product for an initial Gaussian wavepacket with  $z_0 = 100$ ,  $p_0 = 0$ , and  $\sigma = 1$  in a quantum bouncer. The main fractional revivals are indicated by vertical dotted lines.



**Fig. 2.** Time dependence of the entropic product for an initial Gaussian wavepacket with  $E_{m_0} \approx 200$  meV,  $\sigma = 13$ , for a quantum ring with  $R = 50$  nm,  $\Delta = 50$  meV.

Now we shall construct the initial wavepacket centered around an eigenvalue  $E_{m_0}$ . In Fig. 2 the Fisher–Shannon product for a ring of  $R = 50$  nm,  $\Delta = 50$  meV and  $E_{m_0} \approx 200$  meV is depicted. We can observe a quasiclassical evolution (with a period of  $T_R = 0.078$  ns) at early times, which corresponds to a minimum in the Fisher–Shannon product. We can see that at  $T_R/2$  (and at multiples of it), where the wavepacket recovers its quasiclassical behavior, we have a relative minimum again.

### 3. Summary

We have presented an analysis of the quantum wavepacket revival phenomena in a quantum bouncer and a graphene ring, based on the information product. We have shown that this theoretical tool (which has proved to be useful for the analysis of different phenomena in atomic physics, molecular reactions, solids, and even in geophysics) appropriately describes the dynamics of wavepackets. In particular, we have found that the revivals and fractional revivals of wavepackets correspond to relative minima in the entropic product, signaling the recovery of the quasiclassical behavior of the wavepacket.

### Acknowledgment

This work was supported by the Spanish Projects No. MICINN FIS2009-08451, No. FQM-02725 (Junta de Andalucía), and No. MICINN FIS2011-24149.

### References

- [1] R.W. Robinett, Phys. Rep. 392 (2004) 1.
- [2] G. Rempe, H. Walther, N. Klein, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 353;  
J.A. Yeazell, M. Mallalieu, C.R. Stroud Jr., Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2007;  
T. Baumert, et al., Chem. Phys. Lett. 191 (1992) 639;  
M.J.J. Vrakking, D.M. Villeneuve, A. Stolow, Phys. Rev. A 54 (1996) R37–R40;  
A. Rudenko, T. Ergler, B. Feuerstein, et al., Chem. Phys. 329 (2006) 193.
- [3] S. Will, T. Best, U. Schneider, L. Hackermüller, D. Lühmann, I. Bloch, Nature 465 (2010) 197.

- [4] M. Greiner, M.O. Mandel, T. Hänsch, I. Bloch, *Nature* 419 (2002) 51.
- [5] J. Sebby-Strabley, et al., *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 200405.
- [6] G. Kirchmair, B. Vlastakis, Z. Leghtas, S.E. Nigg, H. Paik, E. Ginossar, M. Mirrahimi, L. Frunzio, S.M. Girvin, R.J. Schoelkopf, *Nature* 495 (2013) 205.
- [7] E. Romera, F. de los Santos, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 165416.
- [8] V. Krueckl, T. Kramer, *New J. Phys.* 11 (2009) 093010.
- [9] A. Chaves, L. Covaci, Kh.Yu. Rakhimov, G.A. Farias, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205430.
- [10] J. Luo, D. Valencia, J. Lu, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 224707.
- [11] Y. Wang, Y. He, S. Xiong, *Modern Phys. Lett.* 26 (2012) 1250139.
- [12] A. López, Z.Z. Sun, J. Schliemann, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 205428.
- [13] Tomasz M. Rusin, Wlodek Zawadzki, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 215419.
- [14] John Schliemann, *New J. Phys.* 10 (2008) 043024.
- [15] V.Ya. Demikhovskii, G.M. Maksimova, A.A. Perov, A.V. Telezchnikov, *Phys. Rev. A* 85 (2012) 022105.
- [16] E. Romera, J.S. Dehesa, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 8906.
- [17] See A. Dembo, T.M. Cover, J.A. Thomas, *IEEE Trans. Inform. Theory* 37 (1991) 1501, and references therein.
- [18] Á. Nagy, E. Romera, *Int. J. Quantum Chem.* 109 (2009) 2490.
- [19] J. Sañudo, R. López-Ruiz, *Phys. Lett. A* 372 (2009) 2549.
- [20] S. Liu, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 191107.
- [21] R.O. Esquivel, et al., *Theor. Chem. Acc.* 124 (2009) 445.
- [22] Á. Nagy, E. Romera, *Physica A* 391 (2012) 3650.
- [23] M. Lovallo, et al., *J. Stat. Mech.* 2011 (2011) P03029.
- [24] L. Telesca, M. Lovallo, A. Chamoli, V.P. Dimri, K. Srivastava, *Physica A* 392 (2013) 3424.
- [25] E. Romera, Á. Nagy, *Phys. Lett. A* 372 (2008) 6823.
- [26] R. López-Ruiz, et al., *J. Math. Phys.* 50 (2009) 123528.
- [27] A.J. Stam, *Inf. Control* 2 (1959) 101.
- [28] I. Białynicki-Birula, J. Mycielski, *Comm. Math. Phys.* 44 (1975) 129; W. Beckner, *Ann. of Math.* 102 (1975) 159.
- [29] Valery V. Nesvizhevsky, et al., *Nature* 415 (2002) 297–299; V.V. Nesvizhevsky, A.K. Petukhov, K.V. Protasov, A.Yu. Voronin, *Phys. Rev. A* 78 (2008) 033616.
- [30] V.V. Nesvizhevsky, K.V. Protasov, *Quantum states of neutrons in the Earth's gravitational field: state of the art, applications, perspectives*, in: David C. Moore (Ed.), *Trends in Quantum Gravity Research*, Nova Science Publishers, Inc., 2006, pp. 65–107.
- [31] M.A. Doncheski, R.W. Robinett, *Amer. J. Phys.* 69 (2001).
- [32] J. Gea-Banacloche, *Amer. J. Phys.* 67 (1999) 776.
- [33] E. Romera, F. de los Santos, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 263601.
- [34] E. Romera, F. de los Santos, *Phys. Rev. A* 78 (2008) 013837.
- [35] O. Vallée, *Amer. J. Phys.* 68 (2000) 672.
- [36] M. Zarenia, J. Milton Pereira, A. Chaves, F.M. Peeters, G.A. Farias, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 045431; *Phys. Rev. B* 81 (2010) 045431(E).
- [37] F.E. Meijer, A.F. Morpurgo, T.M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 033107.
- [38] B. Molnár, F.M. Peeters, P. Vasilopoulos, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 155335.
- [39] T. García, S. Rodríguez-Bolívar, N. Cordero, E. Romera, *J. Phys: Condens. Matter.* 25 (2013) 235301.



**2.5.3. Zitterbewegung and quantum revivals in monolayer graphene quantum dots in magnetic fields**

- Trinidad García, Nicolás A. Cordero y Elvira Romera.
- Phys. Rev. B **89**, 075416, 2014.
  - Índice de impacto (2012): 3.767
  - Categoría: Physics, Condensed Matter.
  - Posición en el listado del JCR (ISI Web of Knowledge): 15/68

PHYSICAL REVIEW B **89**, 075416 (2014)**Zitterbewegung and quantum revivals in monolayer graphene quantum dots in magnetic fields**Trinidad García,<sup>1</sup> Nicolás A. Cordero,<sup>2</sup> and Elvira Romera<sup>3</sup><sup>1</sup>*Department of Electronics and Computer Technology, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain*<sup>2</sup>*Physics Department, University of Burgos, Burgos, Spain*<sup>3</sup>*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear and Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain*

(Received 5 November 2013; revised manuscript received 21 January 2014; published 18 February 2014)

The wave-packet evolution in graphene quantum dots in magnetic fields has been theoretically studied. By analyzing an effective Hamiltonian model we show the wave-packet dynamics exhibits three types of periodicities (Zitterbewegung, classical, and revival times). The influence of the size of the quantum dot and the strength of the external magnetic field in these periodicities has been considered. In addition, we have found that valley degeneracy breaking is shown by both classical and revival times.

DOI: [10.1103/PhysRevB.89.075416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075416)

PACS number(s): 03.65.Pm, 78.67.Hc, 81.05.ue

**I. INTRODUCTION**

In recent years there has been a growing interest in the study of the phenomenon introduced by Schrödinger in 1930 known as Zitterbewegung (ZB) [1]. This phenomenon appears in a Dirac particle as a rapid trembling motion around its rectilinear average trajectory, and it is a consequence of the interference between negative and positive energy eigenvalues. ZB has been studied theoretically, but has yet to be experimentally observed because its large oscillatory frequency and its small amplitude are not accessible experimentally at present [2]. Gerritsma *et al.* [3] have simulated experimentally the electron ZB by adjusting some parameters of the Dirac equation using trapped ions and lasers. In 2005 Zawadzki [4] studied ZB in a semiconductor and Schliemann *et al.* [5] have studied the ZB in a semiconductor quantum well (QW). After these studies great interest emerged in the study of ZB in semiconductors (see Ref. [2] and references therein). Birwas and Ghosh [6] considered ZB of electrons in semiconductor QWs and quantum dots (QDs) in an in-plane magnetic field. Additionally, ZB has also been analyzed in detail in monolayer and bilayer graphene and in carbon nanotubes in recent years [2,7–14].

On the other hand, the quantum evolution of wave packets shows interesting revival phenomena. They have been studied over the past decades theoretically [15–17] and observed experimentally [18] in, for example, atoms, molecules, or Bose-Einstein condensates. Additionally, quantum revivals have been studied theoretically in low-dimensional quantum structures such as graphene, graphene quantum dots, and graphene quantum rings in perpendicular magnetic fields [2,12,13,19–25]. Revivals appear when a wave packet returns to a shape that is approximately the same as the initial one in the temporal evolution, and the time at which the revivals appear is called the revival time ( $T_{\text{Re}}$ ). This type of periodicity depends on the energy eigenvalue spectrum. Assuming an initial wave packet as a superposition of eigenstates sharply peaked around some level  $n_0$ , this wave packet initially will evolve with a semiclassical periodicity  $T_{\text{Cl}}$ , and then it will spread and delocalize (collapse). At later times (integer multiples of the time  $T_{\text{Re}}/2$ ) it will recover its initial shape, oscillating semiclassically.

In this paper we will analyze the quantum revival and ZB phenomena in a monolayer graphene quantum dot in terms of

the size of the dot and by considering an external perpendicular magnetic field.

**II. ZITTERBEWEGUNG AND REVIVALS IN GRAPHENE QUANTUM DOTS****A. Effective Hamiltonian**

Let us consider a monolayer graphene quantum dot in a uniform perpendicular magnetic field. The effective Hamiltonian of this system can be written as [26]

$$H = v_F(\vec{p} + e\vec{A})\vec{\sigma} + \tau V(r)\sigma_z, \quad (1)$$

where  $\tau = \pm 1$  corresponds to the inequivalent corners  $K$  and  $K'$  of the Brillouin zone (respectively),  $\vec{p}$  is the momentum,  $\vec{A} = B/2(-y, x, 0) = B/2(-r \sin \phi, r \cos \phi, 0)$  is the vector potential in Cartesian and polar coordinates (respectively),  $v_F \approx 10^6$  m/s is the Fermi velocity,  $\vec{\sigma}$  the Pauli matrices vector, and where the potential  $V(r)$  is defined as [26]

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R, \\ \infty, & r \geq R. \end{cases} \quad (2)$$

We can solve the Dirac equation  $H\Phi(r, \phi) = E\Phi(r, \phi)$  analytically as in Ref. [26]. The wave function is given by

$$\Phi(r, \phi) = e^{im\phi} \begin{pmatrix} \chi_1(r) \\ e^{i\phi} \chi_2(r) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

due to the fact that we can construct simultaneously eigen-spinors for  $H$  and  $J_z \equiv l_z + \frac{1}{2}\sigma_z$  because  $[H, J_z] = (m + 1/2)$ , where  $m$  is the eigenvalue of the third component of the angular momentum  $l_z$ , with  $m$  the angular momentum label. Now, introducing the spinor into the Dirac equation  $H\Phi(r, \phi) = E\Phi(r, \phi)$ , the following set of uncoupled differential equations are straightforwardly obtained:

$$\dot{\chi}_1(r) - m\chi_1(r)/r - r\chi_1(r)/2l_B^2 - \epsilon_2\chi_2(r) = 0, \quad (4)$$

$$\dot{\chi}_2(r) + (m + 1)\chi_2(r)/r + r\chi_2(r)/2l_B^2 + \epsilon_1\chi_1(r) = 0. \quad (5)$$

In Eqs. (4) and (5) we have introduced the magnetic length  $l_B = 1/\sqrt{eB}$  (we use  $\hbar = 1$  throughout the paper) and  $\epsilon_r = \tau\tilde{V} + \tilde{E}$ , where  $\tilde{V}$  and  $\tilde{E}$  correspond to  $V/(-iv_F)$  and  $E/(-iv_F)$ , respectively. Using the procedure described in

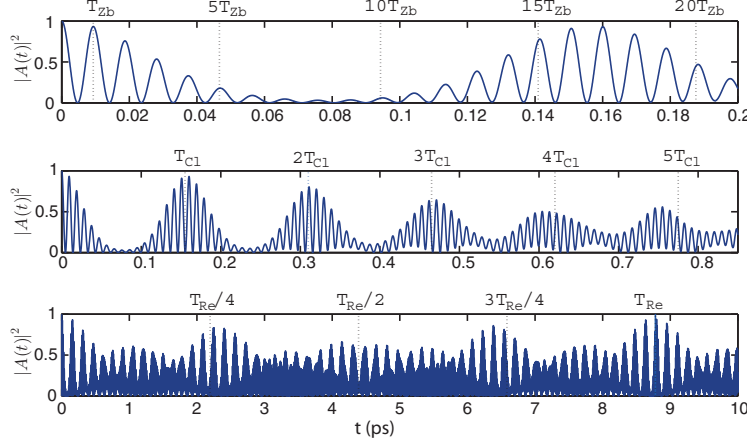


FIG. 1. (Color online) Time dependence of the autocorrelation function  $|A(t)|^2$  in a graphene monolayer quantum dot for  $B = 4$  T,  $n_0 = 7$ ,  $\sigma = 1$ , and  $R = 70$  nm in the  $K$  valley. ZB of the electrons with  $T_{Zb} \simeq 9.37$  fs (top). First classical periods of motion with  $T_{Cl} \simeq 0.157$  ps (middle). Long-time dependence with  $T_{Re} \simeq 8.74$  ps (bottom). The Zitterbewegung, classical, and main fractional revival periods are indicated by vertical dotted lines.

Ref. [26], the solutions are given by the confluent hypergeometric function of the second kind,  $U(a, b, z)$ , and the Laguerre polynomial  $L(a, c, z)$ . The eigenfunctions can be written as

$$\Phi_1(r, \phi) = c e^{im\phi} r^m e^{-r^2/4l_B^2} \times L(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m, r^2/2l_B^2), \quad (6)$$

$$\Phi_2(r, \phi) = c i e^{i(m+1)\phi} r^m e^{-r^2/4l_B^2} r / k l_B^2 \times [L(k^2 l_B^2/2 - (m+2), m+1, r^2/2l_B^2) + L(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m, r^2/2l_B^2)], \quad (7)$$

with the wave vector given by  $E = v_F k$ . Taking into account the boundary condition, the characteristic equation is obtained, and then the energy spectrum:

$$\left(1 - \tau \frac{k l_B^2}{R}\right) L\left(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m, \frac{R^2}{2l_B^2}\right) + L\left(\frac{k^2 l_B^2 - 2(m+2)}{2}, m+1, \frac{R^2}{2l_B^2}\right) = 0. \quad (8)$$

### B. Wave-packet revivals and ZB

The ZB of mobile charge carriers has been studied in graphene during the past years (see the review in Ref. [2]). It has been studied in monolayer graphene, bilayer graphene, and carbon nanotubes.

Now, we will consider the wave-packet evolution in a monolayer graphene quantum dot in an external magnetic field. For this purpose we will construct an initial wave packet as a superposition of eigenstates of the Hamiltonian sharply concentrated around a large central value of the energy. As the initial localized wave packet is excited with an energy spectrum sharply peaked around  $n_0$ , we can consider the different time

scales from the coefficients of the Taylor expansion of the energy spectrum  $E_n$  around the energy  $E_{n_0}$ :

$$E_n \approx E_{n_0} + E'_{n_0} (n - n_0) + \frac{E''_{n_0}}{2} (n - n_0)^2 + \dots \quad (9)$$

The temporal evolution of the localized bound state  $\Psi$  for a time independent Hamiltonian can be written in terms of the eigenfunctions  $u_n$  and eigenvalues  $E_n$  as

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n e^{-iE_n t}, \quad (10)$$

with  $a_n = \langle u_n, \Psi \rangle$ , so taking into account (9),

$$e^{-iE_n t} = e^{-i(E_{n_0} + E'_{n_0}(n-n_0) + E''_{n_0}(n-n_0)^2/2 + \dots)t} = e^{-i\omega_0 t - 2\pi i(n-n_0)t/T_{Cl} - 2\pi i(n-n_0)^2 t/T_{Re} + \dots}, \quad (11)$$

where each term in this exponential (except the first one which is a global phase) defines an important characteristic time scale, that is,  $T_{Re} \equiv \frac{4\pi}{|E''_{n_0}|}$  and  $T_{Cl} \equiv \frac{2\pi}{|E'_{n_0}|}$  (see Ref. [27] for more details). Besides analyzing revivals and quasiclassical periodicity, another important property, the ZB, has been studied. For this purpose we will take the Fermi energy as the energy origin and consider the population of both positive and negative energy levels. Let us denote the positive eigenvalues and the corresponding eigenfunctions as  $E_n^{(+)}$  and  $u_n^{(+)}$ , respectively, and the negative ones as  $E_n^{(-)}$  and  $u_n^{(-)}$ . Now let us consider an initial wave packet,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_+ + \psi_-) \quad \text{with } \psi_+ = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n^{(+)}, \quad (12)$$

$$\psi_- = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n^{(-)},$$

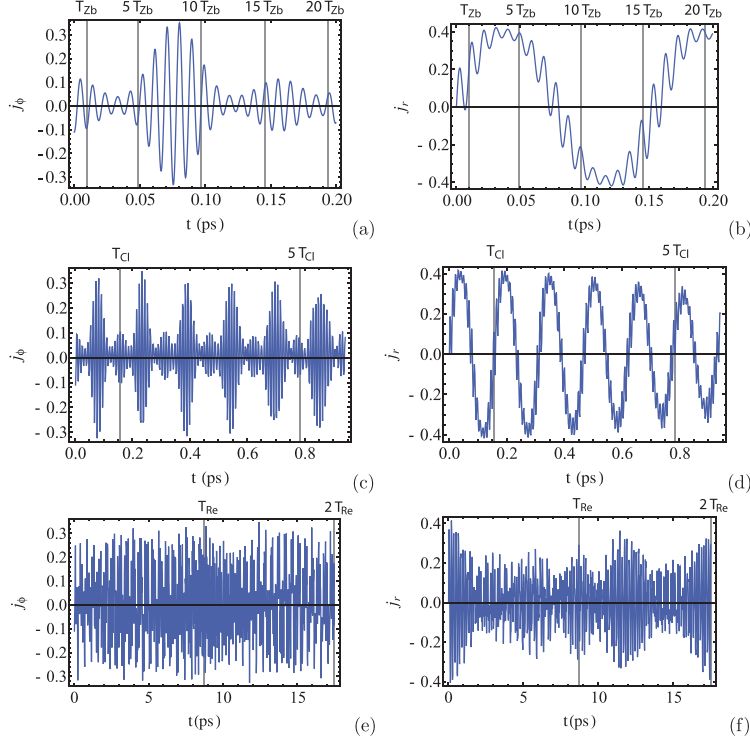


FIG. 2. (Color online) Time dependence of electric current  $j_\phi$  and  $j_r$  (in pAm) in a graphene monolayer quantum dot for  $B = 4$  T,  $n_0 = 7$ ,  $\sigma = 1$ , and  $R = 70$  nm in the  $K$  valley. (a), (b) ZB of the electrons with  $T_{Zb} \simeq 9.37$  fs. (c), (d) First classical periods of motion with  $T_{Cl} \simeq 0.157$  ps. (e), (f) Long-time dependence with  $T_{Re} \simeq 8.74$  ps. The Zitterbewegung, classical, and main fractional revival periods are indicated by vertical dotted lines.

where the coefficients are Gaussianly distributed as

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt{\sigma}} e^{-(n-n_0)^2/2\sigma}, \quad (13)$$

and where we will take  $n_0$  and  $n'_0$  such that

$$E_{n_0}^{(+)} \simeq -E_{n'_0}^{(-)}. \quad (14)$$

So, the time evolution of the wave packet is given by

$$\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n^{(+)} e^{-iE_n^{(+)}t} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n^{(-)} e^{-iE_n^{(-)}t}. \quad (15)$$

In order to visualize the time evolution of the wave packets we will use the autocorrelation function

$$A(t) = \langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle, \quad (16)$$

that is, the overlap of the initial state  $|\Psi(0)\rangle$  and its temporal evolution  $|\Psi(t)\rangle$ . Taking into account Eqs. (12) and (15),  $A(t)$

is given by

$$A(t) = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 e^{iE_n^{(+)}t} + \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 e^{iE_n^{(-)}t}. \quad (17)$$

By defining  $E_{n_0} \equiv E_{n_0}^{(+)} \simeq -E_{n_0}^{(-)}$  and using Eq. (11), we obtain

$$A(t) = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 e^{iE_{n_0}t + iE_{n_0}'(n-n_0)t + iE_{n_0}''(n-n_0)^2t/2 + \dots} + \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 e^{-iE_{n_0}t - iE_{n_0}'(n-n_0)t - iE_{n_0}''(n-n_0)^2t/2 + \dots}. \quad (18)$$

Since  $E_{n_0}$  is independent of  $n$ ,  $A(t)$  can be written up to order zero in the Taylor expansion as

$$A(t) = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 e^{iE_{n_0}t + \dots} + \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 e^{-iE_{n_0}t + \dots}. \quad (19)$$

So, there is a global factor in  $A(t)$  given by  $2 \cos(E_{n_0}t) = e^{-iE_{n_0}t} + e^{iE_{n_0}t}$  which defines another characteristic time

GARCÍA, CORDERO, AND ROMERA

PHYSICAL REVIEW B **89**, 075416 (2014)

scale, the ZB time, given by  $T_{Zb} \simeq \frac{2\pi}{|E_{\text{gap}}|}$ . So  $A(t)$  exhibits the three characteristic periodicities, the ZB, the classical, and the revival times.

In the case of an infinite graphene monolayer in a magnetic field it has been shown that the ZB period, the classical period, and the revival time are given respectively by [13]

$$T_{Zb} = \frac{\pi}{\sqrt{2eBv_F n_0^{1/2}}}, \quad T_{Cl} = \frac{4\pi n_0^{1/2}}{\sqrt{2eBv_F}}, \quad T_{Re} = \frac{16\pi n_0^{3/2}}{\sqrt{2eBv_F}}, \quad (20)$$

where  $B$  is the strength of the magnetic field,  $v_F$  is the Fermi velocity, and  $e$  is the electron charge. Additionally, the time evolution of localized wave packets in graphene quantum dots in a perpendicular magnetic field has been studied [20], showing that the quasiclassical and revival periodicities appear for different values of the magnetic field intensities for a fixed value of the radius, and that the revival time is an observable sign of valley degeneracy breaking.

In this section, we will study the physical picture of wave-packet evolution in monolayer graphene quantum dots in an external magnetic field  $B$  for different values of the quantum dot radius  $R$ , focusing on the influence of this radius in quasiclassical and revival periodicities. We will also study ZB periodicity for different values of  $B$  and  $R$  in this system.

### C. Numerical study

We have analyzed the time evolution of the wave packet as in Eq. (12) by using the autocorrelation function  $A(t)$ . We present in Fig. 1 the autocorrelation function for the time evolution in the  $K$  valley of a wave packet with  $n_0 = 7$  and  $\sigma = 1$  in a graphene monolayer quantum dot with  $R = 70$  nm in a perpendicular magnetic field  $B = 4$  T. As  $J_z$  commutes with  $H$ , we can choose a value  $m$  and we will take  $m = 0$  for all the wave packets. Three different time scales are shown in the different panels. The top panel depicts the Zitterbewegung seen in the hundredth-of-a-picosecond scale, the middle panel shows the classical oscillation in the tenth-of-a-picosecond scale, while the revival of the wave function in the picosecond scale can be seen in the lower panel.

The middle panel displays how the regeneration of the wave packet is not perfect for each multiple of the classical time. It is necessary to wait for the revival time in order for the autocorrelation to recover a value close to unity, i.e., for a nearly perfect regeneration of the wave packet. This implies that, in particular, the Zitterbewegung amplitude regenerates at the revival time.

To investigate the behavior of electron currents we have calculated the  $r$  and  $\phi$  components of them, given by

$$j_\phi = ev_F(\sigma_\phi), \quad j_r = ev_F(\sigma_r), \quad (21)$$

where  $\sigma_\phi = \xi(\phi)\sigma_y$  and  $\sigma_r = \xi(\phi)\sigma_x$ , with

$$\xi(\phi) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi} & 0 \\ 0 & e^{i\phi} \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Figure 2 presents  $j_\phi$  and  $j_r$  for the same initial wave packet and quantum dot as that in Fig. 1. It is clear from Figs. 2(a) and 2(b) that the electronic current is affected by ZB. At medium times there are quasiclassical oscillations [Figs. 2(c) and 2(d)].

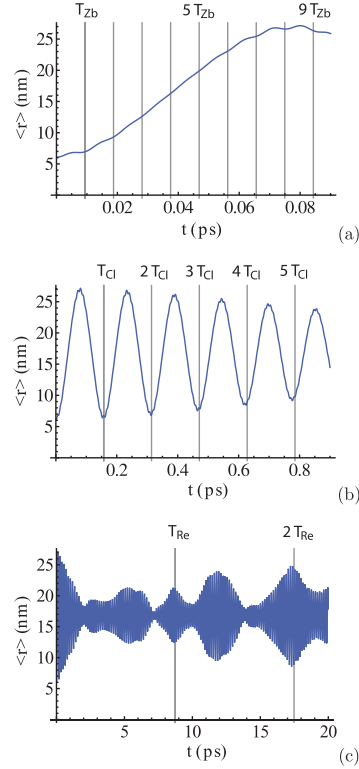


FIG. 3. (Color online) Time dependence of  $\langle r \rangle$  in a graphene monolayer quantum dot for  $B = 4$  T,  $n_0 = 7$ ,  $\sigma = 1$ , and  $R = 70$  nm in the  $K$  valley. (a) ZB of the electrons with  $T_{Zb} \simeq 9.37$  fs. (b) First classical periods of motion with  $T_{Cl} \simeq 0.157$  ps. (c) Long-time dependence with  $T_{Re} \simeq 8.74$  ps. The Zitterbewegung, classical, and main fractional revival periods are indicated by vertical dotted lines.

Revivals can be identified clearly for  $j_r$  in Fig. 2(f), but they are not clear for  $j_\phi$  in Fig. 2(e). We have also calculated the evolution of  $\langle r \rangle$  and the results presented in Fig. 3 exhibit periodicities in the three time scales.

In order to study the effect of the magnetic field on the Zitterbewegung, classical, and revival times, we have calculated these three quantities for a graphene monolayer quantum dot with  $R = 70$  nm in perpendicular magnetic fields ranging from 0 to 15 T. The results are presented in Fig. 4. The left panel in this figure shows that  $T_{Zb}$  is the same for  $K$  and  $K'$  valleys and decreases monotonically as  $B$  increases. The behavior is different for  $T_{Cl}$ , as can be seen in the central panel. First, the behavior is not monotonic. As the field grows, the semiclassical time first increases for low fields, then reaches a maximum, and finally decreases for strong fields. Second, for null or very intense perpendicular magnetic fields, there is no valley degeneracy breaking but the presence of moderate magnetic fields ( $0 \text{ T} < B \leq 11 \text{ T}$ ) leads to higher classical

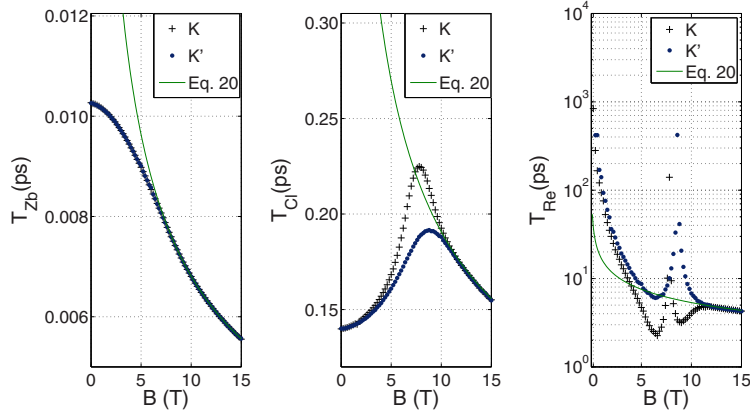


FIG. 4. (Color online) Wave-packet regeneration times for a graphene monolayer quantum dot with  $R = 70$  nm in a perpendicular magnetic field as a function of the field intensity. The Zitterbewegung time is shown in the left panel, the classical time in the central panel, and the revival time in the right panel.

times in the  $K$  valley. The maximum for the  $K$  valley is located around 8 T while the maximum for the  $K'$  valley is around 9 T. Finally, the right panel shows the field dependence of the revival time. In this case there is first a decrease for low fields, then a sharp (note the logarithmic scale in the vertical axis) increase for intermediate fields, and finally a decrease for intense fields. Again, there is no valley degeneracy breaking for weak or strong fields, but this breaking appears for moderate fields (between 2 and 11 T). The maximum for the  $K$  valley is located around 8 T while the maximum for the  $K'$  valley is around 9 T.

We have also plotted the results for the three regeneration times obtained by using Eqs. (20), i.e., with the regeneration times for monolayer graphene (that can be seen as a quantum dot with an infinite radius). The agreement is excellent

for strong fields, poor for moderate fields, and disappears completely for weak fields. This means the behavior of these three times for a finite quantum dot is very different from that corresponding to an infinity graphene monolayer for weak fields, but tends to that of monolayer graphene as the field grows. This is a consequence of the dominant role played by the magnetic field in Eq. (1) that makes the size of the system not so important. This tendency is monotonic for the Zitterbewegung time but it is not so simple for the other two regeneration times. Interestingly, the minimum value of  $B$  for which Eqs. (20) are valid for a quantum dot with  $R = 70$  nm is the same one at which the valley degeneracy breaking disappears.

We have also studied the effect of the magnetic field on the Zitterbewegung, classical, and revival times for a graphene

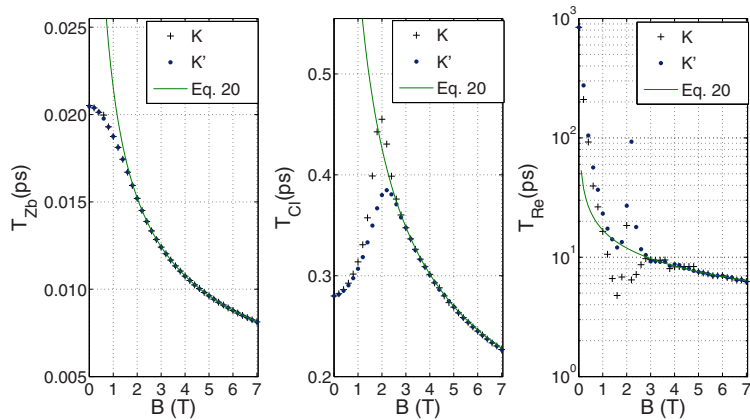


FIG. 5. (Color online) Same as Fig. 4 but for a graphene monolayer quantum dot with a radius  $R = 140$  nm.

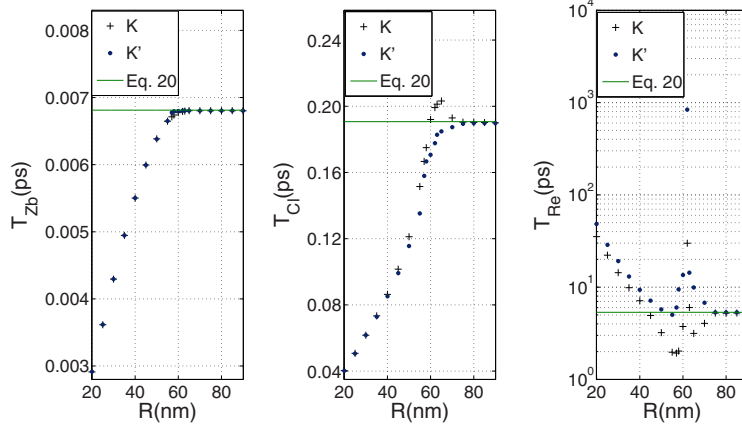


FIG. 6. (Color online) Wave-packet regeneration times for a graphene monolayer quantum dot in a perpendicular magnetic field  $B = 10$  T as a function of the dot radius. The Zitterbewegung time is shown in the left panel, the classical time in the central panel, and the revival time in the right panel.

monolayer quantum dot with  $R = 140$  nm in perpendicular magnetic fields ranging from 0 to 7 T. The results are presented in Fig. 5. They are qualitatively similar to those for the  $R = 70$  nm case, but some quantitative differences arise. First, the peaks in both the classical and the revival times appear at lower fields (around 2 T for the  $K$  valley and around 2.2 T for the  $K'$  valley) and the separation between them decreases with respect to the  $R = 70$  nm case. Second, the range of magnetic fields for which there is valley degeneracy breaking is smaller ( $0 \text{ T} < B \leq 3 \text{ T}$ ). Third, the minimum value for which Eqs. (20) are valid for a quantum dot with  $R = 140$  nm is lower than for  $R = 70$  nm. This is easy to understand. The bigger the radius of the quantum dot, the better the approximation of considering the infinite radius case works. Nevertheless, once again, the minimum value of  $B$  for which Eqs. (20) are valid for a quantum dot with  $R = 140$  nm is the same one at which the valley degeneracy breaking disappears.

We have performed similar calculations for other values of the radius and we have obtained analogous results. The dependence on the magnetic field is the following. The bigger the radius, (i) the narrower the peaks, the smaller their central values, and the smaller the separation between them, (ii) the smaller the range of magnetic fields for which there is valley degeneracy breaking, and (iii) as expected, the closer the results are to those of a graphene monolayer given by Eqs. (20).

In order to test if these general trends are valid for a wide range of dot sizes, we have calculated the three regeneration times for monolayer graphene quantum dots with several radii for different fixed perpendicular magnetic fields. As an example we present in Fig. 6 these times for quantum dots with radii between 20 and 90 nm in a perpendicular magnetic field  $B = 10$  T. For small radii both Zitterbewegung and classical times grow with increasing radius while the revival time decreases. There is never valley degeneracy breaking for the Zitterbewegung time, but this breaking shows for both classical and revival times up to a certain radius (around 75 nm for the

$B = 10$  T case). This radius corresponds to the minimum size for the infinite radius approximation given by Eqs. (20) to become valid.

### III. CONCLUSIONS

We have used an effective Hamiltonian in which a monolayer graphene quantum dot is described via an infinite cylindrical well. It is a simple model that allows to calculate analytically the wave function and that has been checked experimentally [26]. We have studied the regeneration of a wave packet built as a superposition of eigenstates sharply peaked around some energy level for a graphene monolayer quantum dot in a perpendicular magnetic field. Three different regeneration times (Zitterbewegung, classical, and revival) corresponding to three different time scales have been shown. We have analyzed quantum dots with different radii and in different magnetic fields. A common feature in this kind of system is that the revival time is always bigger than the classical time and the classical time is bigger than the Zitterbewegung time. Zitterbewegung time never shows valley degeneracy breaking while classical and revival times display this breaking for nonzero magnetic fields up to a radius that depends on the field but that always coincides with the minimum dot size for the infinite radius approximation (i.e., considering a graphene monolayer) to be valid. The behavior of both classical and revival times as a function of the field strength exhibits some common features: As the dot radius grows, the peaks get narrower, their central values become smaller and the peaks get closer, the valley degeneracy breaking magnetic field range gets smaller and, evidently, the times get closer to those for an infinite graphene monolayer sheet. We plan to make atomistic calculations using density functional theory methods [28] to test if all these conclusions hold with a more realistic model.

ZITTERBEWEGUNG AND QUANTUM REVIVALS IN ...

PHYSICAL REVIEW B **89**, 075416 (2014)

## ACKNOWLEDGMENT

We gratefully acknowledge financial support from the Spanish Ministry for Science and Innovation and the European

Regional Development Fund (Grants No. MAT2011-22781 and No. FIS2011-24149), from Junta de Andalucía FQM-1861, and from Junta de Castilla y León (Grant No. BU327A11-2).

- 
- [1] E. Schrödinger, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Phys.-Math. Kl.* **24**, 418 (1930).
- [2] See W. Zawadzki and T. M. Rusin, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 143201 (2011) and references therein.
- [3] R. Gerritsma, G. Kirchmair, F. Zahringer, E. Solano, R. Blatt, and C. F. Roos, *Nature (London)* **463**, 68 (2010).
- [4] W. Zawadzki, *Phys. Rev. B* **72**, 085217 (2005).
- [5] J. Schliemann, D. Loss, and R. M. Westervelt, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 206801 (2005).
- [6] T. Biswas and T. K. Ghosh, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 185304 (2012).
- [7] T. M. Rusin and W. Zawadzki, *Phys. Rev. B* **76**, 195439 (2007); **78**, 125419 (2008); **80**, 045416 (2009).
- [8] E. McCann and V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086805 (2006).
- [9] M. I. Katsnelson, *Eur. Phys. J. B* **51**, 157 (2006).
- [10] G. M. Maksimova, V. Y. Demikhovskii, and E. V. Frolova, *Phys. Rev. B* **78**, 235321 (2008).
- [11] J. C. Martinez, M. B. A. Jalil, and S. G. Tan, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 062111 (2010).
- [12] J. Schliemann, *New J. Phys.* **10**, 043024 (2008).
- [13] E. Romera and F. de los Santos, *Phys. Rev. B* **80**, 165416 (2009).
- [14] Y. X. Wang, Z. Yang, and S. J. Xiong, *Eur. Phys. Lett.* **89**, 17007 (2010).
- [15] J. Parker and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 716 (1986).
- [16] I. Sh. Averbukh and N. F. Perelman, *Phys. Lett. A* **139**, 449 (1989); *Acta Phys. Pol., A* **78**, 33 (1990).
- [17] J. H. Eberly, N. B. Narozhny, and J. J. Sánchez-Mondragón, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1323 (1980).
- [18] G. Rempe, H. Walther, and N. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 353 (1987); J. A. Yeazell, M. Mallalieu, and C. R. Stroud Jr., *ibid.* **64**, 2007 (1990); M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, and A. Stolow, *Phys. Rev. A* **54**, R37 (1996); A. Rudenko *et al.*, *Chem. Phys.* **329**, 193 (2006); G. Della Valle, M. Savoini, M. Ormiggotti, P. Laporta, V. Foglietti, M. Finazzi, L. Duò, and S. Longhi, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 180402 (2009).
- [19] V. Krueckl and T. Kramer, *New J. Phys.* **11**, 093010 (2009).
- [20] J. J. Torres and E. Romera, *Phys. Rev. B* **82**, 155419 (2010).
- [21] J. Luo, D. Valencia, and J. Lu, *J. Chem. Phys.* **135**, 224707 (2011).
- [22] Y. Wang, Y. He, and S. Xiong, *Mod. Phys. Lett.* **26**, 1250139 (2012).
- [23] A. López, Z. Z. Sun, and J. Schliemann, *Phys. Rev. B* **85**, 205428 (2012).
- [24] V. Ya. Demikhovskii, G. M. Maksimova, A. A. Perov, and A. V. Telezhnikov, *Phys. Rev. A* **85**, 022105 (2012).
- [25] T. Garcia, S. Rodriguez-Bolivar, N. A. Cordero, and E. Romera, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 235301 (2013).
- [26] S. Schnez, K. Ensslin, M. Sigrist, and T. Ihn, *Phys. Rev. B* **78**, 195427 (2008).
- [27] R. W. Robinett, *Phys. Rep.* **392**, 119 (2004).
- [28] I. G. Ayala, N. A. Cordero, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **84**, 165424 (2011).



## Capítulo 3

# Nanografenos en contacto con electrodos metálicos

### 3.1. Introducción

La electrónica molecular es la rama de la tecnología que tiene como objetivo desarrollar y controlar dispositivos electrónicos a escala molecular, aprovechando para ello las características microscópicas que los materiales poseen [70]. Pese a los numerosos avances realizados en esta disciplina, el establecer con precisión la conductividad de una molécula es una tarea que conlleva cierta dificultad. En parte, esto se debe a la existencia de ciertas variaciones incontrolables de la conductividad, las cuales han sido además observadas experimentalmente [71]. Estos cambios de la conductividad en el tiempo se conocen con el nombre de *blinking* o parpadeo. El parpadeo, se relaciona con desconexiones parciales entre la molécula y el contacto, que actúa como fuente de electrones y se atribuye a cambios estructurales y fluctuaciones térmicas del sistema [72, 73]. Por tanto, el estudio del contacto electrónico entre un nanoelectrodo metálico y una molécula es un tema que ha suscitado un gran interés en los últimos años. En este capítulo se estudiará la transmisión de electrones a través de bloques moleculares en función del número de átomos enlazantes situados entre la molécula y dos contactos semiinfinitos que actúan como fuente y drenador de electrones. Por su gran estabilidad, las estructuras moleculares escogidas son bloques básicos de grafeno, en particular, benceno y antraceno.

Desde un punto de vista químico, el grafeno se define como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante, cuya estructura básica, la cual se repite a lo largo de toda la red bidimensional, es el benceno. El benceno ( $C_6H_6$ ) es una molécula hexagonal regular con un átomo de carbono

en cada vértice. En el plano perpendicular al grafeno existe una nube electrónica, llamada nube  $\pi$ , consecuencia de cada uno de los enlaces covalentes producidos entre las distintas moléculas de benceno en el plano de la molécula, dejando de este modo un electrón libre en el plano perpendicular a esta.

Debido a su aromaticidad, el grafeno es altamente estable, al permitir que los electrones circulen de un enlace a otro ya sea este simple o doble [74]. Una característica de las moléculas aromáticas, y por lo tanto del grafeno, es que sus enlaces presentan resonancia. En particular, en el benceno existen tres enlaces dobles y tres simples alternos. En esta molécula la resonancia tiene lugar debido a que no se puede conocer con certeza qué átomos enlazan de manera simple y doble respectivamente. Por tanto, la descripción más realista del estado de la molécula consiste en una mezcla simultánea de todos los estados posibles. Esta característica del benceno puede ser extrapolada a moléculas más complejas, las cuales, por su tamaño pueden ser consideradas subestructuras básicas del grafeno.

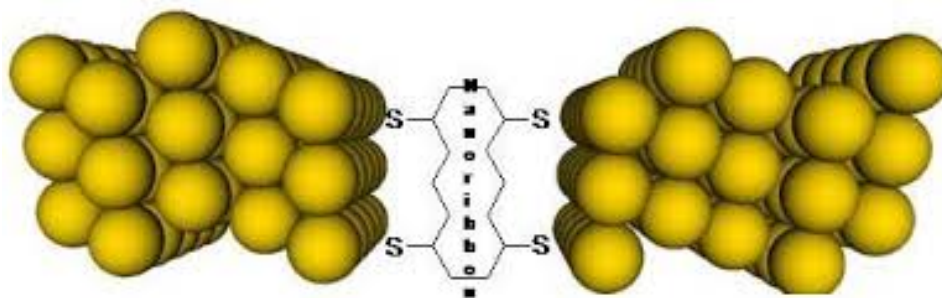


Figura 3.1: Esquema del sistema molécula-contactos semiinfinitos de oro. La unión entre la molécula y los contactos está realizada mediante átomos de azufre.

En la siguiente sección se describe el sistema bajo estudio, el cual básicamente está formado por una región central en la que se encuentra la molécula conectada a dos contactos metálicos mediante átomos de azufre enlazantes (figura 3.1). Una vez definido el sistema se introducirán las herramientas teóricas utilizadas en el cálculo de la transmisión de electrones a través de la molécula central.

### Definición del sistema

La figura 3.1 muestra una nanotira de grafeno enlazada mediante átomos de azufre a dos contactos de oro semiinfinitos. A lo largo de todo el estudio se ha considerado una simetría piramidal en las uniones azufre–oro. Esta simetría se consigue si cada átomo de azufre interacciona con tres átomos

de oro. Esta elección ha sido realizada debido a que este tipo de interacción es más favorable energéticamente [75, 76]. Asimismo, la relajación de la estructura molécula–electrodo presenta un mínimo en la energía cuando la distancia entre la molécula y el electrodo es de 2,28 Å a 2,30 Å. Bajo estas condiciones la longitud del enlace Au–S es de 2,82 Å.

### Autocanales de transmisión

En esta sección se introducirán las expresiones teóricas utilizadas para calcular la transmisión de electrones y la corriente eléctrica a través de subestructuras de grafeno. Para ello se considera que el contacto de la izquierda actúa como fuente de electrones. Una vez que los electrones entran en contacto con la molécula son drenados a través del segundo contacto, también semiinfinito.

Teniendo en cuenta que los contactos son estructuras periódicas, se describen mediante las funciones de Bloch  $|\phi_{l,r}\rangle$  [77]. El subíndice  $l$  indica que  $|\phi_l\rangle$  es una onda de Bloch que llega al contacto desde la izquierda con velocidad positiva. Del mismo modo,  $|\phi_r\rangle$  representa una onda de Bloch que sale del contacto derecho también con velocidad positiva. Asimismo, los subíndices R, L indican la posición de contacto con respecto a la molécula central.

Considerando un frente de ondas propagándose desde la izquierda, cuando este llega al contacto izquierdo, parte de estas ondas son reflejadas. Asimismo, teniendo en cuenta que las ondas que alcanzan el contacto derecho tendrán una componente de transmisión y otra de atenuación, los autoestados generados en los contactos son [77]

$$\begin{aligned} |\Psi_l\rangle &= \frac{|\phi_l\rangle}{\sqrt{v_l}} + r \quad \text{contacto izquierdo} \\ |\Psi_l\rangle &= \sum_r \frac{|\phi_r\rangle}{\sqrt{v_r}} t_{l,r} + a \quad \text{contacto derecho.} \end{aligned} \quad (3.1)$$

En la expresión (3.1),  $r$  y  $a$  representan las componentes de reflexión y atenuación de  $|\Psi_l\rangle$ . Asimismo,  $t_{r,l}$  es la matriz de amplitud de transmisión desde el estado  $\Psi_l(\mathbf{k})$  en el contacto izquierdo al estado  $\Psi_l(\mathbf{k})$  en el derecho [78].

Asimismo, en (3.1) se establece la condición de flujo normalizado. Para ello se dividen los estados de Bloch entre las velocidades de grupo [77].

Teniendo en cuenta que las ondas reflejadas y transmitidas pueden contener partes evanescentes con velocidad nula, en cuyo caso se realizará una normalización integral estándar, la normalización de los estados de flujo normalizado se escribe [77]

$$\langle \phi_l(\mathbf{k}) | \phi_{l'}(\mathbf{k}') \rangle = \frac{1}{\sqrt{v_l}} \langle \phi_l(\mathbf{k}) | \phi_{l'}(\mathbf{k}') \rangle \frac{1}{\sqrt{v_{l'}}} = \hbar \delta_{ll'} \delta(E - E'). \quad (3.2)$$

Los estados de la expresión (3.1), satisfacen la siguientes condiciones de normalización [77]

$$\begin{aligned} \langle \Psi_l | \Psi_{l'} \rangle &= \hbar \delta_{ll'} \delta(E - E') \\ \langle \Psi_r | \Psi_l \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (3.3)$$

La segunda condición de normalización en (3.3),  $\langle \Psi_r | \Psi_l \rangle$  indica que no existe interacción entre los estados producidos a partir de ondas que se propagan hacia la izquierda y hacia la derecha [77].

Para calcular la transmisión se consideran las matrices de transformación unitaria  $U_{L,R}$  a partir de las cuales es posible realizar una transformación ( $U_L, U_R$ ) que diagonalice la matriz de transmisión [77]. De este modo, se definen los autocanales de transmisión como una mezcla de estados de dispersión unitarios dados por  $|\Phi_\alpha\rangle = \sum_{l'} |\Psi_{l'}\rangle (U_L)_{l',\alpha}$  y cuya transmisión es diagonal [77]. Estos estados tienen la particularidad de que son estados que no se mezclan, es decir, la transmisión producida por dos autocanales es la suma de cada uno de los flujos de transmisión individuales [77].

A partir de la matriz de amplitud de transmisión, es posible definir la matriz de transmisión a una energía dada  $E$ , en un punto  $k$  determinado. Esta se escribe [78]

$$T_{lm}(E, \mathbf{k}) = \sum_r t_{lr}(E, \mathbf{k}) t_{rm}^\dagger(E, \mathbf{k}). \quad (3.4)$$

El coeficiente de transmisión se obtiene mediante la traza de la matriz de transmisión  $T(E, \mathbf{k}) = \sum_l T_{ll}(E, \mathbf{k})$ . Por último, el espectro de transmisión se calcula sumando la transmisión de cada uno de los estados a una determinada energía [78]

$$T(E) = \sum_k T(E, \mathbf{k}). \quad (3.5)$$

Una vez calculado el espectro de transmisión,  $T(E)$ , también se puede obtener la intensidad eléctrica,  $I$ , la cual viene descrita por la expresión de Landauer [79]

$$I = \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E)[f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)]dE, \quad (3.6)$$

donde  $q$  es la carga eléctrica,  $\mu_{L,R}$  representa los potenciales electroquímicos en cada uno de los contactos,  $f(E - \mu_{L,R})$  es la función de Fermi en las regiones que inyectan y drenan electrones y  $h$  es la constante de Planck.

### Sistema abierto y funciones de Green

Como la ecuación (3.6) muestra, la corriente eléctrica a través del dispositivo es consecuencia de una diferencia de potencial electroquímico entre el contacto que se comporta como fuente, la molécula y el segundo contacto, que actúa como drenador de electrones. Estando cada uno de los contactos en un estado de equilibrio local, la fuente envía electrones a la molécula y el drenador los extrae con el fin de establecer un equilibrio respecto a cada uno de los niveles de Fermi.

A continuación se considera un ejemplo unidimensional con el cual se pretende introducir de una manera sencilla las funciones matemáticamente similares a las que se utilizarán en el formalismo de NEGF. Estas funciones representan la excitación de la molécula y los cambios en las autoenergías de la misma. En la figura 3.2 se muestra esquemáticamente el sistema bajo

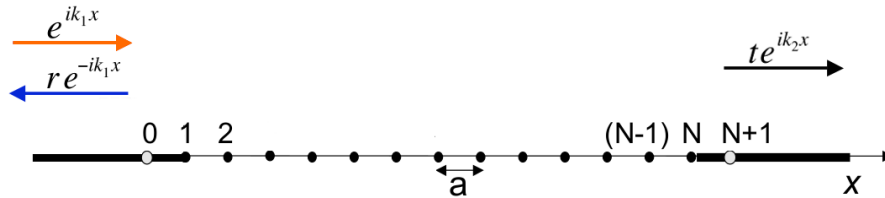


Figura 3.2: Transmisión y reflexión de la función de ondas en los puntos frontera.

estudio. La molécula comprende la parte central de la figura 3.2 y separa los contactos izquierdo, L, y derecho, R. Los puntos frontera entre la molécula y los contactos son respectivamente  $i = 1$  e  $i = N$ . Considerando un frente de ondas que se aproxima a la molécula desde el contacto izquierdo, cuando este alcanza la molécula, tienen lugar una serie de fenómenos de dispersión que se traducen en la aparición de unos potenciales de interacción en las regiones fronterizas. La ecuación de Schrödinger del sistema puede escribirse como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (3.7)$$

donde  $V(x)$  es la energía potencial del sistema. La expresión (3.7) escrita en diferencias finitas es

$$E\Psi_i - (-t_0\Psi_{i-1} + (2t_0 + V)\Psi_i - t_0\Psi_{i+1}) = 0, \quad (3.8)$$

donde  $t_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*a^2}$ . Siendo  $a$  la separación entre dos puntos consecutivos y  $m^*$  la masa efectiva de la heteroestructura.

La ecuación (3.8) representa un sistema tridiagonal, cuyos elementos se corresponden con los estados  $(i-1, i, i+1)$ . A partir de los puntos situados entre  $i-1$  e  $i+1$  se obtienen los valores de la función de onda  $\Psi(x)$  en los puntos  $i = 2, \dots, N-1$  de forma relativamente sencilla. Sin embargo, si se quisiera encontrar la solución de la ecuación de Schrödinger discreta en los puntos donde se realiza el acoplamiento se obtendrían las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} E\Psi_1 - (-t_0\Psi_0 + (2t_0 + V)\Psi_1 - t_0\Psi_2) &= 0, \\ E\Psi_N - (-t_0\Psi_{N-1} + (2t_0 + V)\Psi_N - t_0\Psi_{N+1}) &= 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

En las ecuaciones discretas (3.9) existen dos términos problemáticos,  $\Psi_0$  y  $\Psi_{N+1}$ . Estos puntos representan los extremos de un sistema que en su origen era infinito. Además, mediante el uso de las condiciones de contorno  $\Psi_0 = \Psi_{N+1} = 0$ , la densidad electrónica en estos puntos frontera tendería a cero en lugar de aproximarse a un valor constante. Por tanto, este problema no puede resolverse con potenciales infinitos en los extremos, sino mediante condiciones de contorno abiertas. De este modo el sistema se trata con condiciones de contorno periódicas donde ambos límites están conectados [80, 79].

A continuación se consideran los estados definidos en los puntos  $0, 1, N$  y  $N+1$ . Teniendo en cuenta que  $x_1 = 0$  se escribe

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= 1e^{-ik_1a} + re^{ik_1a} = \Psi_1 e^{ik_1a} + 2\text{sen}(k_1a) \\ \Psi_1 &= 1 + r \\ \Psi_N &= te^{ik_2(N-1)a} \\ \Psi_{N+1} &= te^{ik_2Na} = \Psi(x=N)e^{ik_2a} \end{aligned} \quad (3.10)$$

A partir de los valores de la función de onda definidos en (3.10), el estado en el contacto izquierdo se describe mediante la siguiente ecuación

$$-t_0\Psi_2 + (E - 2t_0 - V + t_0e^{ik_1a})\Psi_1 - 2it_0\text{sen}(k_1a) = 0. \quad (3.11)$$

En (3.11), se identifica  $2t_0 + V$  como el Hamiltoniano que describe al sistema central mientras que  $S \equiv 2it_0\text{sen}(k_1a)$  representa la excitación de la molécula

y  $\Sigma' \equiv -t_0 e^{ik_{1,2}a}$  es una componente que define el cambio experimentado por las autoenergías de la molécula [79].

### Funciones de Green fuera del equilibrio

En esta sección se va a derivar la función de onda de un sistema abierto, como en que se ha considerado en la sección anterior, mediante el uso de funciones de Green. Para ello, se considera la ecuación de Schrödinger del sistema antes de que se produzca el acoplamiento

$$\begin{pmatrix} H_L & 0 & 0 \\ 0 & H_C & 0 \\ 0 & 0 & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_L \\ \Psi \\ \Phi_R \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Phi_L \\ \Psi \\ \Phi_R \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Tras la conexión las ecuaciones de los contactos se escriben

$$\begin{aligned} (EI - H_L + i\eta)\Phi_L &= S_L \\ (EI - H_R + i\eta)\Phi_R &= S_R \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$(3.14)$$

donde  $S_{R,L}$  representa la excitación de la molécula debido a las ondas procedentes de los contactos. Como puede observarse en la expresión (3.14), se han considerado las funciones de onda de cada uno de los contactos en equilibrio,  $\Phi_{L,R}$ . Asimismo se ha añadido a los Hamiltonianos de los contactos una cantidad imaginaria pura infinitesimal con parte imaginaria positiva,  $i\eta$ . Mediante  $i\eta$  se tiene en cuenta que en los contactos se producen procesos disipativos [79].

Una de las repercusiones de los procesos disipativos en este tipo de cálculos es la no hermiticidad del sistema la cual conlleva una no conservación de la probabilidad. Como ejemplo consideramos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo de un sistema definido a través del Hamiltoniano  $\tilde{H}$

$$-i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \tilde{H} \Psi(t). \quad (3.15)$$

La evolución temporal de la función de onda del sistema estará dada por

$$\Psi(t) = \Psi_0(t) e^{-i\tilde{H}t}, \quad (3.16)$$

donde  $e^{-i\tilde{H}t}$  es el operador de evolución temporal. Cuando el Hamiltoniano es hermítico, el operador es unitario, y como resultado la norma de  $\Psi(t)$  es constante en el tiempo y por tanto la probabilidad será a su vez constante. Los procesos disipativos, como en los que hay lugar una inyección o drenado de las partículas de carga en el tiempo, se describen mediante Hamiltonianos

no hermíticos [81]. Para asegurar la no hermicidad de las ecuaciones de Schrödinger tras la conexión se suma a los Hamiltonianos de los contactos una pequeña parte imaginaria. De este modo, tras la conexión a los contactos y fuera del equilibrio, el sistema queda definido por las siguientes expresiones matriciales

$$\begin{pmatrix} EI - H_L + i\eta & -V_L^\dagger & 0 \\ -V_L & EI - H_C & -V_R \\ 0 & -V_R^\dagger & EI - H_R + i\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_L + \chi_L \\ \Psi \\ \Phi_R + \chi_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_L \\ 0 \\ S_R \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

donde  $\chi_{L,R}$  son los estados producidos por la dispersión en los contactos y  $V_{L,R}$  son los potenciales de interacción producidos en las regiones de acoplamiento.

Desarrollando la expresión (3.17) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} (EI - H_L + i\eta)\Phi_L + (E_L - H_L + i\eta)\chi_L - V_L^\dagger\Psi &= S_L \\ -V_L\Phi_L + V_L\chi_L + (EI - H_C)\Psi - V_R\Phi_R - V_R\chi_R &= 0 \\ -V_R^\dagger\Psi + (EI - H_R + i\eta)\Phi_R + (EI - H_R + i\eta)\chi_R &= S_R, \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$(3.19)$$

a partir de las expresiones (3.19) es posible escribir los estados de dispersión como

$$\chi_L = \frac{V_L^\dagger\Psi}{EI - H_L + i\eta} \quad (3.20)$$

y

$$\chi_R = \frac{V_R^\dagger\Psi}{EI - H_R + i\eta}. \quad (3.21)$$

Sustituyendo (3.20) y (3.21) en la ecuación central de (3.19) y teniendo en cuenta las expresiones de la ecuación (3.14) se obtiene

$$(EI - H_C - \Sigma_L - \Sigma_R)\Psi = S \quad (3.22)$$

donde la excitación total de la molécula,  $S$ , es

$$S = V_L\Phi_L + V_R\Phi_R, \quad (3.23)$$



Los cambios en las autoenergías se definen a partir de  $\Sigma_{R,L}$  y vienen dados por

$$\Sigma_L = \frac{V_L V_L^\dagger \Psi}{EI - H_L + i\eta} = V_L^\dagger G_L V_L \Psi, \quad (3.24)$$

$$\Sigma_R = \frac{V_R V_R^\dagger \Psi}{EI - H_R + i\eta} = V_R^\dagger G_R V_R \Psi, \quad (3.25)$$

donde  $G_{L,R}$  son las funciones de Green del contacto izquierdo y derecho respectivamente.

Mediante este procedimiento se llega a una función de Green que describe el sistema (3.22), y que tiene en cuenta los cambios producidos en las autoenergías de la molécula al conectarle los contactos:

$$G = (EI - H_C - \Sigma_L - \Sigma_R)^{-1}, \quad (3.26)$$

y por tanto

$$\Psi = GS. \quad (3.27)$$

El formalismo de las funciones NEGF permite modelar dispositivos mesoscópicos con condiciones de contorno abiertas incluyendo los efectos disipativos producidos en las regiones de acoplamiento con los contactos. Asimismo, en estos sistemas es posible calcular la transmisión de electrones a través de la subestructura, teniendo en cuenta que esta puede escribirse mediante las funciones de Green retardadas [78]

$$T(E) = G(E)\Gamma^L(E)G(E)^\dagger\Gamma^R(E). \quad (3.28)$$

## Teoría del funcional de densidad

En esta sección se va a describir el otro pilar fundamental en el estudio numérico del sistema molécula–contactos. Este viene dado por la teoría del funcional de la densidad (DFT). DFT es un procedimiento basado en la optimización del funcional que relaciona la densidad de partículas de un sistema con la energía de este. Las tres coordenadas espaciales que describen la posición de los electrones son sustituidas por la densidad electrónica, y el sistema se resuelve como un funcional de la densidad. Asimismo, al definir la función de onda como un funcional de la densidad, el sistema puede tratarse como un sistema de partícula única donde toda la información útil se encuentra contenida en la densidad de partículas y no en la función de onda. Además en el sistema, la “partícula única“ se encuentra moviéndose bajo un potencial efectivo. Sin embargo, es importante tener en cuenta que hay casos en los que esta teoría no es suficiente para describir todos los fenómenos físicos

como ocurre en los problemas de dispersión inelástica [82].

A continuación se va a realizar un breve resumen de los cimientos teóricos del funcional de la densidad, con el fin de dar un poco de luz al proceso de cálculo de simulación presentado en este capítulo de la tesis. Las bases teóricas de DFT se deben principalmente a los científicos Kohn, Hohenberg y Sham, y la idea central de esta teoría consiste en que la función de onda en el estado fundamental y la densidad de partículas en dicho estado contienen la misma información y la energía del sistema se describe mediante un funcional de la densidad, es decir, como una función de  $n(\vec{r})$ .

Uno de los principios de DFT, viene establecido por el teorema de Hohenberg-Kohn, que para sistemas finitos indica que:

*Dada la densidad del estado fundamental,  $n_0(\vec{r})$  es posible calcular la función de onda correspondiente al estado fundamental  $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  y por lo tanto  $\Psi_0$  es un funcional de  $n_0$ .*

A esto hay que añadir que la densidad electrónica en el estado fundamental minimiza la energía del sistema, lo cual implica que para una densidad arbitraria dada,  $n(\vec{r})$ , sea posible expresar la energía como funcional de densidad,

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi[n] \rangle, \quad (3.29)$$

donde  $\hat{T}$  es el operador de energía cinética,  $\hat{U}$  el de interacción con los núcleos y  $\hat{V}$  la interacción electrón–electrón.

Por tanto, el teorema de Hohenberg-Kohn establece que es posible acceder a la información del sistema a partir de densidad de partículas del sistema y no a partir de las coordenadas de cada una de ellas. Este teorema a su vez puede descomponerse en dos partes [83]:

- *El potencial externo y la energía total del sistema es un funcional único de la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ .*
- *La densidad electrónica que minimiza la energía total es la densidad electrónica del estado fundamental.*

Por tanto, la función de onda en el estado fundamental,  $\Psi_0$ , no solo minimiza a la energía, sino que además debe reproducir la densidad del estado fundamental.

En la expresión (3.29) aparece un término de interacción coulombiana que es responsable de la existencia de una cierta correlación entre las partículas. Además, en el caso de los fermiones, se debe cumplir el principio de exclusión de Pauli y como consecuencia, la función de onda que sea solución de un sistema con muchos electrones será antisimétrica [83]. Por tanto, es conveniente descomponer la ecuación (3.29) como en la suma de un término de intercambio, otro de energía de Hartree (procedente del potencial coulombiano) y otro de interacción con los núcleos. Estos términos aparecen de forma natural al proponer una función de onda antisimétrica obtenida a partir del determinante de Slater (Apéndices (A) y (C))

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n] = E_0[n] + E_H[n] + E_x[n], \quad (3.30)$$

donde  $E_0[n]$  es la suma de los funcionales procedentes de la energía cinética e interacción debida a los núcleos, es decir,  $E_0[n]$  se corresponde con la energía de partículas que no tienen interacción entre ellas. Por otra parte,  $E_H[n]$  es el término de Hartree, de interacción coulombiana sin intercambio y  $E_x[n]$  se corresponde con un término de intercambio de electrones en condiciones de interacción coulombiana.

La función de onda obtenida a partir del determinante de Slater no tiene en cuenta los efectos producidos por la correlación entre las partículas del sistema. Estos se introducen a partir de la energía de correlación, que se define como la diferencia entre la energía no relativista del sistema y la energía obtenida con la función de onda de Slater. Por tanto la energía de correlación será menor que cero.

Una vez introducidos todos los términos, la energía del sistema es

$$E[n] = T_s[\Phi_i[n]] + U[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.31)$$

con

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (3.32)$$

y donde  $U[n]$  representa la interacción con los núcleos, la cual se considera que procede de un potencial externo y  $E_H[n]$  es la energía de Hartree. Como puede observarse en la expresión (3.31), la energía cinética se expresa en función de los orbitales electrónicos.

### Ecuaciones de Kohn-Sham

A continuación se van a derivar las ecuaciones de Kohn–Sham. Estas son un conjunto de expresiones que se obtienen al realizar la minimización de la energía y que proporcionarán un método autoconsistente definido a partir del cálculo de la densidad electrónica, el potencial externo del sistema y por último la función de onda.

Partimos de la ecuación (3.31). Dado que el término  $T_s$  es un funcional orbital este no podrá ser minimizado directamente respecto a  $n$ , por lo tanto, se recurre a la *minimización indirecta* introducida por Kohn–Sham [83]:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\Phi_i[n]]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U[n]}{\delta n(\vec{r})} = \\ & \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + u_H(\vec{r}) + u_{xc}(\vec{r}) + u(\vec{r}) = 0. \end{aligned} \quad (3.33)$$

A continuación se define un sistema ficticio equivalente formado por electrones moviéndose bajo la influencia de un potencial  $v_s$ . De este modo la minimización de la energía se escribe

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = 0. \quad (3.34)$$

Como puede apreciarse en la expresión anterior, en ausencia de interacción no se aprecian los términos de Hartree ni de intercambio–correlación. Estos están incluidos en  $v_s$

$$v_s(\vec{r}) = u_H + u_{xc} + u(\vec{r}), \quad (3.35)$$

además, es importante tener en cuenta que la la densidad electrónica correspondiente a (3.34) es  $n_s$ .

A partir de las ecuaciones (3.34) y (3.35) se describe el problema de muchas partículas con interacción como uno de partículas sin interacción sin obviar los efectos de muchas partículas.

La ecuación de Schrödinger de este sistema es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \Phi_\alpha(\vec{r}) = E_\alpha \Phi_\alpha(\vec{r}), \quad (3.36)$$

donde los orbitales  $\Phi_\alpha$  son los mismos que los empleados en la energía cinética. A partir de la función orbital se comprueba que esta reproduce nueva-

mente la densidad original

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^N f_{\alpha} |\Phi_{\alpha}(\vec{r})|^2, \quad (3.37)$$

con  $f_{\alpha}$  es la ocupación del  $\alpha$ -ésimo orbital, que sigue la estadística de Fermi-Dirac.

Las ecuaciones (3.35), (3.36) y (3.37) son las ecuaciones de Kohn-Sham, y el modo usado normalmente para resolverlas consiste en tomar un  $n(\vec{r})$  inicial, a continuación calcular  $v_s(\vec{r})$  y resolver la ecuación de Schrödinger para  $v_s(\vec{r})$ . Una vez obtenida la función de onda orbital,  $\Phi(\vec{r})$ , se calcula una nueva  $n(\vec{r})$  y el proceso se repite hasta que converge. Una vez alcanzada la convergencia en  $n_0(\vec{r})$ , se calcula la energía total del sistema. Para ello se define  $v_s(\vec{r}) = u_H(\vec{r}) + u_{xc}(\vec{r}) + u(\vec{r})$ . De este modo se calcula el potencial externo

$$\begin{aligned} U[n] &= \int u(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \\ &= \int d\vec{r}[v_s(\vec{r}) - [u_H(\vec{r}) + u_{xc}(\vec{r})]]n(\vec{r}) \\ &= V_s[n] - \int [u_H(\vec{r}) + u_{xc}(\vec{r})]d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

En la ecuación anterior los términos sin interacción dan lugar a una energía

$$E_s = T_s + U_s = \sum_n^N E_{\alpha}, \quad (3.39)$$

entonces en la ecuación (3.31), se identifica  $T[\Phi(n)] + U[n]$  como  $\sum_{\alpha}^N E_{\alpha}$ , y reescribiendo la expresión (3.31) se obtiene que el funcional de densidad total con el método de Kohn-Sham es

$$E_0[n] = \sum_{\alpha}^N E_{\alpha} - \frac{q^2}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d\vec{r}u_{xc}(\vec{r})n_0(\vec{r}) + E_{xc}[n_0]. \quad (3.40)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham son exactas, sin embargo no se conoce la forma del funcional de intercambio y correlación. Por tanto, es necesario hacer aproximaciones al mismo. A partir de la ecuación (3.40) se tienen en cuenta tres consideraciones en DFT. La primera es la que concierne a  $E_{\alpha}$ , que son autovalores auxiliares, que han sido obtenidos a partir de la conversión de un problema de partículas interactuantes en otro de partículas

independientes. La segunda es que es muy importante elegir correctamente un buen método iterativo que resuelva la ecuación diferencial (3.36). La tercera es encontrar una expresión de  $E_{xc}[n]$  adecuada en el sentido de no dejar apartado ningún aspecto del problema de muchas partículas. Estos tres puntos dan lugar a multitud de aproximaciones y métodos DFT.

### Aproximación de los pseudopotenciales

En esta sección se va exponer un método comúnmente utilizado en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham. Este se basa en la idea de que en los sólidos y en las moléculas los enlaces químicos son llevados a cabo por los electrones más externos de los orbitales de valencia. Por este motivo, con la aproximación de los pseudopotenciales se toma como densidad electrónica, en las ecuaciones de Kohn-Sham, la densidad de electrones de valencia [83].

Como se indicó en la sección anterior, en las ecuaciones originales de Kohn-Sham el potencial efectivo  $v_s[n]$  estaba definido como

$$v_s[n] = u_{\text{ext}} + u_{\text{H}}[n] + u_{\text{xc}}[n]. \quad (3.41)$$

Este se determinaba a partir de la densidad electrónica  $n_s(\vec{r})$  y las soluciones autoconsistentes eran las funciones orbitales de partícula única que reproducían la densidad electrónica del sistema. Con la aproximación de los pseudopotenciales, los términos de Hartree e intercambio-correlación en el potencial  $v_s$  se evalúan tan solo para la densidad de electrones de valencia,  $n_{\text{val}}$ , mientras que los electrones del core se evalúan reemplazando el potencial externo por un pseudopotencial  $u_{\text{ext}}^{\text{PP}}$ , de tal modo que  $v_s$  se escribe [83]

$$v_s^{\text{PP}}(n_{\text{val}}) = v_{\text{H}}(n_{\text{val}}) + u_{\text{xc}}(n_{\text{val}}) + u_{\text{ext}}^{\text{PP}}. \quad (3.42)$$

El problema ahora consiste en calcular  $u_{\text{ext}}^{\text{PP}}$ . Para ello existen diferentes aproximaciones. En el trabajo presentado en este capítulo se utilizaron los pseudopotenciales conservadores de la norma. La función de onda del pseudopotencial debe satisfacer los siguientes puntos:

- Las función de onda generada a partir del pseudopotencial debe ser suave.
- Si se considera la función de onda orbital de una configuración electrónica de referencia, esta debe ser igual a la de los orbitales de valencia obtenida para todos los electrones a partir de un radio de corte escogido previamente [84]

$$\Phi_1^{\text{PP}} = \Phi_1^{\text{todos}} \quad r > r_c. \quad (3.43)$$

donde el subíndice  $l$  indica el momento angular (esto es debido a que para el uso de los pseudopotenciales se asume una simetría esférica en las ecuaciones de Kohn-Sham).

- La carga que encierra  $r_c$  para las dos funciones de onda anteriores debe ser la misma.
- Los autovalores de energía para los electrones de valencia y los electrones bajo la presencia del pseudopotencial debe ser igual

$$\epsilon_l^{\text{PP}} = \epsilon_l^{\text{todos}} \quad (3.44)$$

Si la función de onda cumple los cuatro puntos anteriores, el pseudopotencial será conservador de la norma.

Aunque existen distintos esquemas para el cálculo de los pseudopotenciales, uno de los más utilizados es el de Troullier-Martins [84]. Con este método la función de onda se define como

$$\Phi_l^{\text{PP}}(\vec{r}) = \begin{cases} \Phi_l^{\text{todos}}(\vec{r}) & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)] & \text{si } r < r_c \end{cases} \quad (3.45)$$

con  $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$ .

Para obtener  $\Phi_l$  se calculan los coeficientes  $c_n$  teniendo en cuenta para ello las cuatro condiciones de conservación de la norma y además imponiendo las condiciones siguientes para  $m = 0, \dots, 4$

$$\left. \frac{d^m \Phi}{dr^m} \right|_{r=r_c^-} = \left. \frac{d^m \Phi}{dr^m} \right|_{r=r_c^+} \quad (3.46)$$

y

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=0} = 0. \quad (3.47)$$

Una vez obtenida la función de onda, el pseudopotencial se calcula a partir de la inversión de la ecuación de Schrödinger radial.

Los pseudopotenciales cuentan con la ventaja de que reducen considerablemente el número de electrones y hacen que el problema numérico sea más eficiente.

### Aproximación de Gradiente Generalizado

Otro tipo de aproximaciones que deben tenerse en cuenta son las que conciernen al funcional de intercambio–correlación, ya que este es desconocido. En el trabajo que se ha desarrollado para esta tesis el funcional de

intercambio–correlación fue obtenido mediante la *Aproximación de Gradiente Generalizado* GGA. Esta es una aproximación semilocal muy utilizada en geometrías moleculares y energías del estado fundamental. Con esta aproximación el funcional de intercambio–correlación se escribe

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}} = \int d^3\vec{r} f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})), \quad (3.48)$$

este depende de la elección de una función de la densidad de partículas y su gradiente  $f(n, \nabla n)$ , dando lugar a un comportamiento semilocal. Existe una gran colección de funciones  $f(n, \nabla n)$  dependiendo del problema que se quiera tratar y de las ligaduras físicas del sistema [83].

## Matriz densidad

El proceso de modelización del dispositivo comienza con el cálculo de las propiedades de los electrodos metálicos. Dado que estos son periódicos para ello se utiliza DFT. Por otra parte, el parámetro más importante del cálculo autoconsistente es la densidad electrónica [85]. En sistemas abiertos, esta se obtiene mediante las NEGF [85]. En esta sección se va a calcular la matriz densidad utilizando el formalismo de las NEGF. Posteriormente se introducirá brevemente el proceso del cálculo autoconsistente.

En la sección anterior se definió la ecuación de los orbitales de Kohn-Sham

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \Phi_\alpha(\vec{r}) = E_\alpha \Phi_\alpha(\vec{r}), \quad (3.49)$$

donde  $v_s$  se definía como un potencial efectivo bajo cuya influencia se movían los electrones y que incluía las interacciones coulombianas y de intercambio y correlación.

Considerando la expansión de la función de onda en funciones de base [85]

$$\Phi_\alpha(\vec{r}) = \sum_i c_{\alpha,i} \varphi_i(\vec{r}). \quad (3.50)$$

A partir de los coeficientes  $c_{\alpha,i}$ , la ecuación (3.49) puede escribirse en la forma matricial [85]

$$H \cdot c_\alpha = \epsilon_\alpha S c_\alpha, \quad (3.51)$$

donde  $H$  y  $S$  son respectivamente la matriz del Hamiltoniano y de la superposición, las cuales en este caso se definen a partir de su forma integral [85]



$$H_{i,j} = \int_V \varphi_i(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \varphi_j(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.52)$$

$$S_{i,j} = \int_V \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.53)$$

Tanto  $H$  como  $S$  son matrices diagonales que tienen en cuenta las tres regiones del dispositivo.

Para realizar el cálculo de la densidad de estados de la región central, se define la función de Green retardada [85]

$$G_C = [(\epsilon - i\eta)S_C - H_C - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}. \quad (3.54)$$

Como se ha mencionado, el sistema molécula–contactos se encuentra en una situación de no equilibrio. Por lo tanto, la matriz densidad se escribe [85]

$$D = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu_L} G(\epsilon) \text{Im} [\Sigma_L] G(\epsilon)^\dagger d\epsilon + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu_R} G(\epsilon) \text{Im} [\Sigma_R] G(\epsilon)^\dagger d\epsilon. \quad (3.55)$$

Una vez calculada la matriz densidad del sistema abierto, la densidad electrónica se escribe [85]

$$n(\vec{r}) = \sum_{i,j} D_{i,j} \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}). \quad (3.56)$$

### Cálculo autoconsistente

A partir del cálculo de la densidad electrónica, se obtiene el potencial  $v_s(\vec{r})$ , que es de tipo Poisson. En un segundo paso, el potencial efectivo se introduce en el Hamiltoniano de Kohn-Sham, con el cual se obtiene la matriz de densidad  $D$ . Nuevamente a partir de  $D$  se obtiene la densidad electrónica, y de este modo se cierra el ciclo [85].

## 3.2. Objetivos

En este capítulo se analiza la influencia que ejerce el número de átomos enlazantes sobre la transmisión de electrones a través de subestructuras de grafeno. Mediante distintas posiciones y número de átomos enlazantes se generan dispositivos en los que la parte central, comprendida por la molécula, es la misma. Puesto que los grupos de átomos enlazantes actúan

conjuntamente, la transmisión y las curvas  $I$ - $V$  en estos dispositivos permitirá analizar la existencia de direcciones de transmisión privilegiadas.

Por otra parte, se estudiará cualitativamente los cambios que tienen lugar en la transmisión debida a la existencia o no de electrones  $\pi$  en todos los bencenos que componen la molécula de antraceno. Estos resultados arrojarán algo de luz al papel de la nube  $\pi$  en la conductividad y en el número de autocanales de transmisión operativos.

Las moléculas utilizadas en este estudio son el antraceno (tres bencenos) y el benceno. En la figura 3.3 se encuentran todos los dispositivos utilizados. Por último, la totalidad de los resultados están contenidos en la publicación científica presentada en la sección final del capítulo. Estos incluyen además el caso del petanceno.

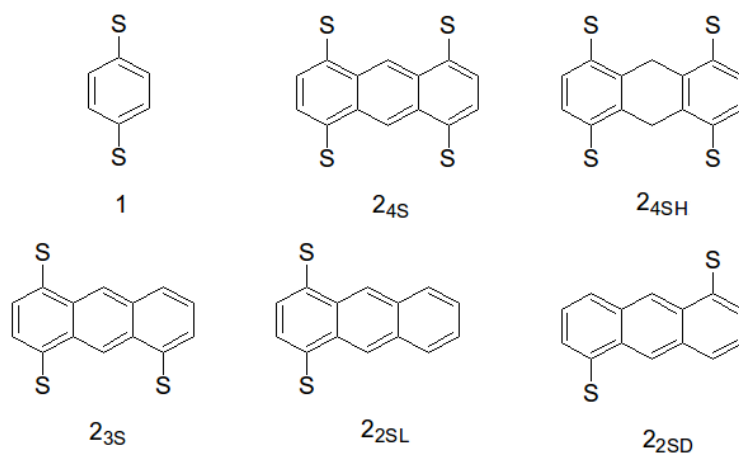


Figura 3.3: Anillo de benceno y distintas configuraciones de las conexiones del antraceno. Los contactos de oro se encuentran acoplados a las moléculas mediante átomos de azufre.

### 3.3. Metodología.

Para estudiar la transmisión electrónica a través de subestructuras de grafeno fue realizado un trabajo de simulación mediante los programas específicos SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands Atoms) y Atomistix. Con SIESTA, se llevó a cabo el cálculo de las

posiciones en equilibrio de cada átomo en los distintos dispositivos. Para ello, la geometría del sistema fue optimizada mediante DFT teniendo en cuenta una aproximación GGA–PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) con una base doble  $\zeta$ . Mientras que los electrones del core fueron sustituidos por un pseudopotencial con el modelo Troullier-Martins. La distancia entre los átomos de oro fue constante e igual a 2,88 Å durante el proceso de cálculo.

Con Atomistix se realizó el cálculo de la transmisión y de la intensidad de corriente eléctrica. El uso de Atomistix se debe básicamente a su gran capacidad de cálculo, que es un elemento indispensable en el estudio del transporte cuántico en sistemas moleculares. Este está basado en la teoría de funcional de la densidad (DFT) y en el formalismo de las funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF). Con Atomistix se han realizado los cálculos de transmisión y de la corriente eléctrica a través de los distintos dispositivos. Para ello, en primer lugar realiza la diagonalización de la matriz de transmisión, y a continuación calcula la transmisión total en función de la energía siguiendo así el formalismo de los autocanales de transmisión [77].

Se definió un conjunto de superceldas que contenían los distintos sistemas bajo estudio, y a cada lado de la región de dispersión se consideró un número de átomos de oro suficientemente grande como para asegurar que no hubiese interacción entre las distintas superceldas. Del mismo modo que para la relajación estructural de las moléculas se utilizó una aproximación del funcional de intercambio correlación GGA. Las bases utilizadas fueron nuevamente doble  $\zeta$  para la molécula orgánica mientras que para los electrodos fue la base  $\zeta$ .

### 3.4. Influencia de la posición y del número de contactos en las figuras de transmisión

En esta sección se va a analizar la transmisión de electrones en una serie de dispositivos moleculares donde el sistema central está ocupado por una molécula de antraceno. La figura 3.4 muestra una molécula de antraceno que se encuentra conectada a los dos contactos semiinfinitos mediante sendos átomos de azufre. Dado que estos dos átomos enlazantes se encuentran situados a la izquierda de la molécula, esta se denomina Antraceno2SL.

El análisis de la transmisión a través del Antraceno2SL se realiza considerando los valores de tensión de entrada 0,0 V, 0,4 V y –0,4 V. Las figuras de transmisión muestran la transmisión total en función de la energía y la

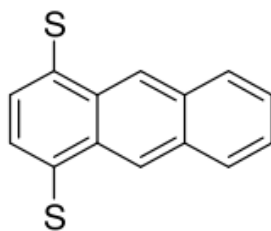


Figura 3.4: Molécula de Antraceno con dos átomos enlazantes situados en el anillo bencénico izquierdo.

transmisión por autocanales. De este modo, se proporciona no solo una visión de la conducción de electrones a través de la molécula, sino que además se muestra el número de autocanales activos en cada configuración.

La figura 3.5 está organizada de la siguiente manera: en las subfiguras 3.5a, 3.5b y 3.5c se representa la transmisión total a través de la molécula para distintos valores fijos de energía. De este modo a la figura 3.5a le corresponde una energía fija de 0,0 eV, mientras que en las subfiguras 3.5b y 3.5c la energía fija es 0,2 eV y  $-0,2$  eV respectivamente. La tensión de puerta es nula en todos los casos.

En las figuras (3.5a), (3.5b) y (3.5c) se observa a la izquierda la transmisión total  $T(E, k)$ . Las cuatro figuras de la derecha muestran la transmisión obtenida en cada uno de los autocanales de transmisión. Con este tipo de representación se comprueba el número de autocanales operativos, que en este caso es uno para las tres energías consideradas. En la subfigura 3.5d se muestra la transmisión total integrada en  $k$ , es decir, la transmisión en función de la energía. En la ventana de energías considerada, al existir solamente un autocanal, la transmisión está acotada por la unidad.

En las figuras 3.6 y 3.7 realiza la misma representación que el en caso anterior pero considerando los potenciales aplicados 0,4 V y  $-0,4$  V respectivamente. En ellas se observa como el cambio del potencial aplicado no implica cambios sustanciales en la transmisión total para las tensiones de entrada consideradas. Además la transmisión está realizada casi íntegramente por el primer autocanal en este caso. Como se verá a continuación este hecho tiene lugar en todas las configuraciones con menos de cuatro puntos de unión con los contactos.

En la figura 3.8 se representa la transmisión total en función de la energía de la molécula Antraceno2SL (figura 3.4) con distintos valores de tensión de

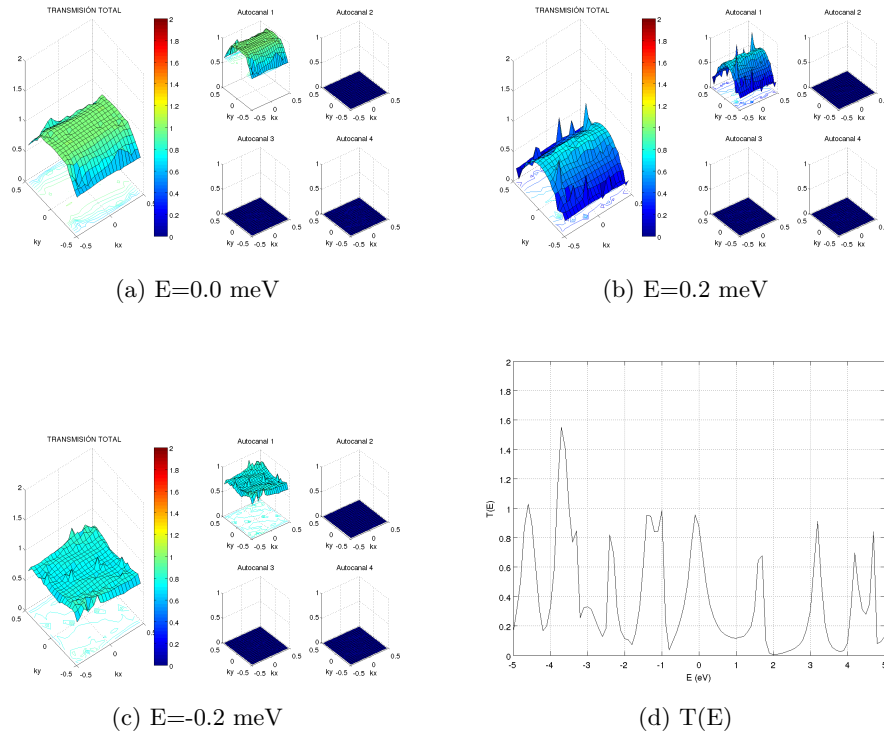


Figura 3.5: Transmisión por autocanales y transmisión total de la molécula Antraceno2SL a 0.0 V. (a)  $E=0.0$  eV, (b)  $E=0.2$  eV, (c)  $E=-0.2$  eV, (d)  $T(E)$ .

entrada considerados. Como puede observarse, un cambio en la tensión de entrada apenas modifica la transmisión.

Con el fin de estudiar el efecto de la de la simetría en la posición de los átomos enlazantes sobre la transmisión, consideramos ahora la configuración Antraceno2SD. En ella, los átomos de azufre que sirven como puntos de unión con los electrodos ocupan posiciones diagonales (figura 3.9). La figura 3.10 muestra la transmisión en función de la energía de la molécula Antraceno2SD considerando las mismas tensiones de entrada que en el caso anterior. Se puede observar que la transmisión es considerablemente menor que en el caso del Antraceno2SL en la región definida por  $E < 0$ . Sin embargo, en general cuando la energía es mayor que cero, la transmisión es muy similar a la obtenida en el caso anterior.

En principio en esta configuración no se producen cambios acentuados en la transmisión total en función de la tensión de entrada. Las pequeñas diferencias que se observan respecto a la curva correspondiente a 0.0 V pueden

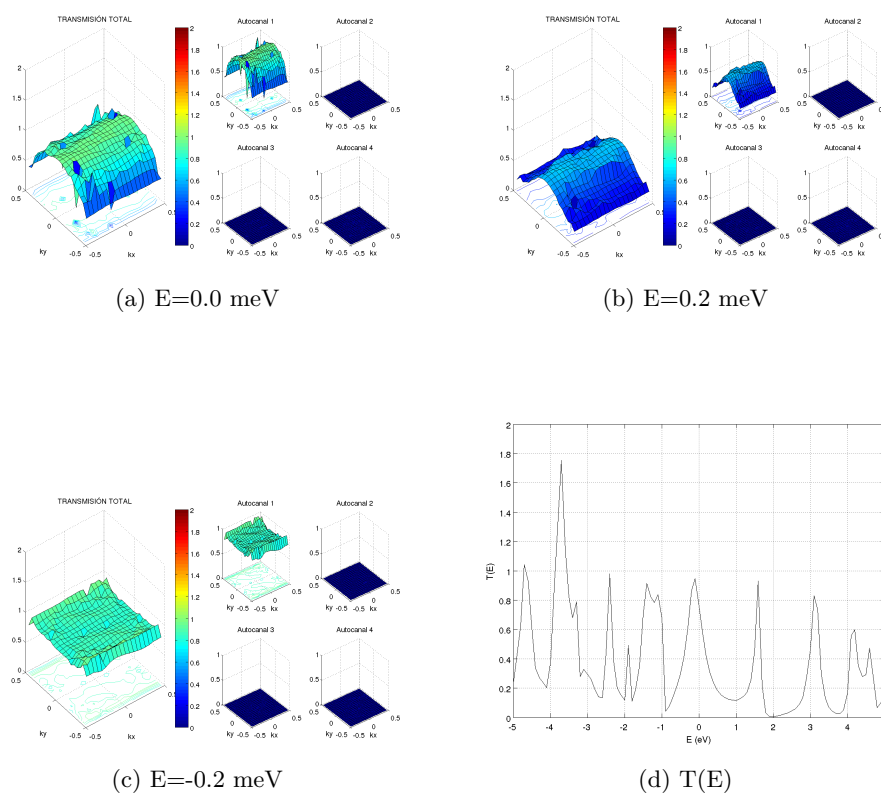


Figura 3.6: Transmisión por autocanales y transmisión total de la molécula Antraceno2SL a 0.4 V. (a)  $E=0.0$  eV, (b)  $E=0.2$  eV, (c)  $E=-0.2$  eV, (d)  $T(E)$ .

ser debidas a que los contactos estén ligeramente desviados de sus posiciones.

Se añade un punto de contacto a los casos anteriores, definiendo así la estructura Antraceno3S, (figura 3.11). Esta configuración no es simétrica, y puede ser vista como una mezcla de Antraceno2SL y Antraceno2SD.

Tras calcular la transmisión por autocanales, la total, y la total en función de la energía, se ha comprobado que esta molécula se aproxima mejor al Antraceno2SL que al Antraceno2SD, es decir, la transmisión alcanza valores más próximos a la configuración en la cual los contactos están situados en posiciones simétricas, y no

En la transmisión en función de la energía de la molécula Antraceno3S, se puede comprobar como, a diferencia de los casos anteriores, las curvas de transmisión realizadas con distintos potenciales aplicados se separan más que en los casos anteriores. Estos son los efectos de la falta de simetría en los

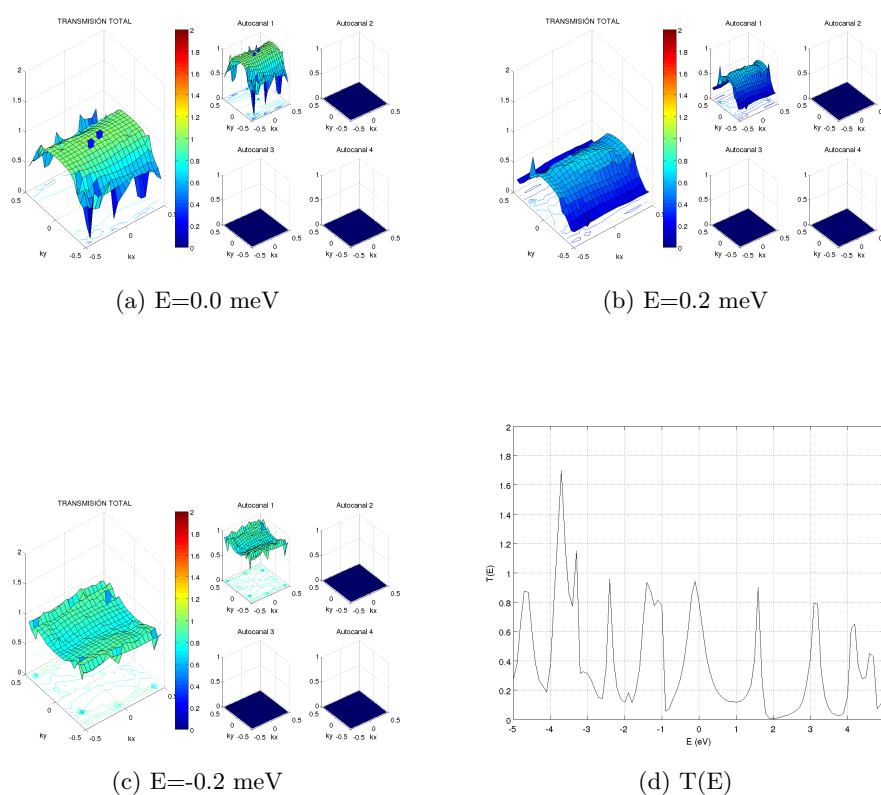


Figura 3.7: Transmisión por autocanales y transmisión total de la molécula Antraceno2SL a  $-0.4$  V. (a)  $E=0.0$  eV, (b)  $E=0.2$  eV, (c)  $E=-0.2$  eV, (d)  $T(E)$ .

puntos de unión y se acentúan conforme la energía adquiere valores lejanos de cero.

### 3.4.1. Influencia de la nube $\pi$ central en la transmisión

Consideremos los dispositivos Antraceno4S y Antraceno4SH (figuras 3.13 y 3.14 respectivamente). Estos sistemas son idénticos en cuanto a la forma en la que están dispuestos los átomos enlazantes, sin embargo, en el Antraceno4SH se ha anulado la nube  $\pi$  del benceno central. Esto ha sido realizado enlazando los electrones libres con átomos de hidrógeno. Las moléculas Antraceno4SH y Antraceno4S forman un sistema  $\pi$ -conjugado.

Para estudiar la consecuencia de la anulación de la nube  $\pi$  central se representa nuevamente la transmisión total en función de la energía (figuras 3.15 y 3.16). En la ventana de voltaje que se ha considerado hasta ahora la

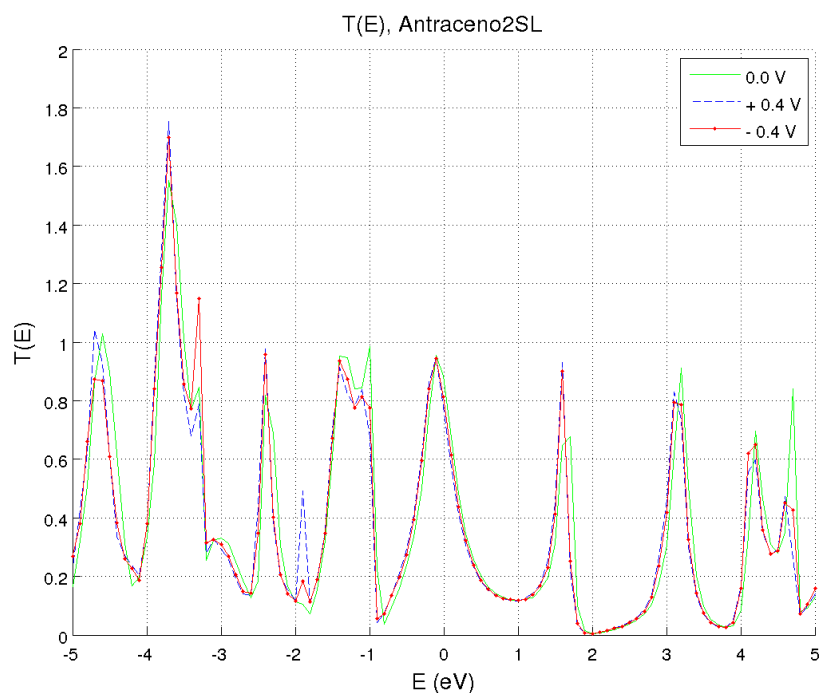


Figura 3.8: Transmisión total en función de la energía del Antraceno2SL.

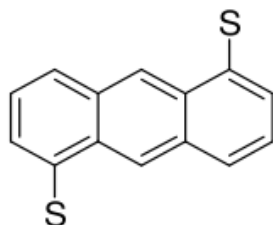


Figura 3.9: Molécula de Antraceno con dos átomos enlazantes situados en posiciones diagonales.

tensión se puede observar que la tensión no ejerce una gran influencia sobre la transmisión. Además, cuando se produce la anulación de la nube  $\pi$  central, se obtienen valores de la transmisión mayores que en el caso contrario. Asimismo, el hecho de que la transmisión por los dos primeros autocanales en el Antraceno4SH sea aproximadamente la misma al contrario de lo que ocurre en el Antraceno4S (figuras 3.17 y 3.18), hace pensar que la transmisión es similar a la que se obtendría a partir de dos dispositivos de benceno independientes.



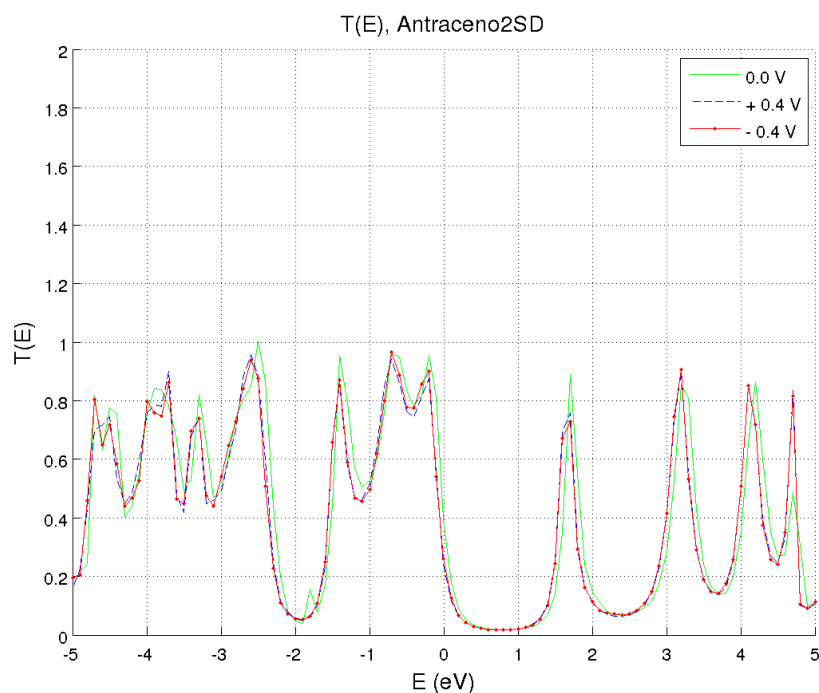


Figura 3.10: Transmisión total en función de la energía del Antraceno2SD.

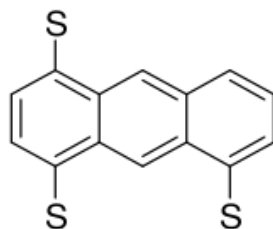


Figura 3.11: Molécula de Antraceno con tres átomos enlazantes.

Para finalizar el estudio de la transmisión en este conjunto de moléculas, se expone el espectro de transmisión de los diferentes dispositivos (figura 3.19), incluido el benceno. Se puede comprobar que, de todas las configuraciones que se han considerado, aquella que alcanza transmisión máxima es el Antraceno4SH, seguido por el Antraceno4S. Es decir, la transmisión aumenta al abrirse otro autocanal, y es mayor si no existe nube  $\pi$  central. El resto de curvas, en las que se incluye el benceno, todas tienen como máximo transmisión uno, en distintos rangos de energía.

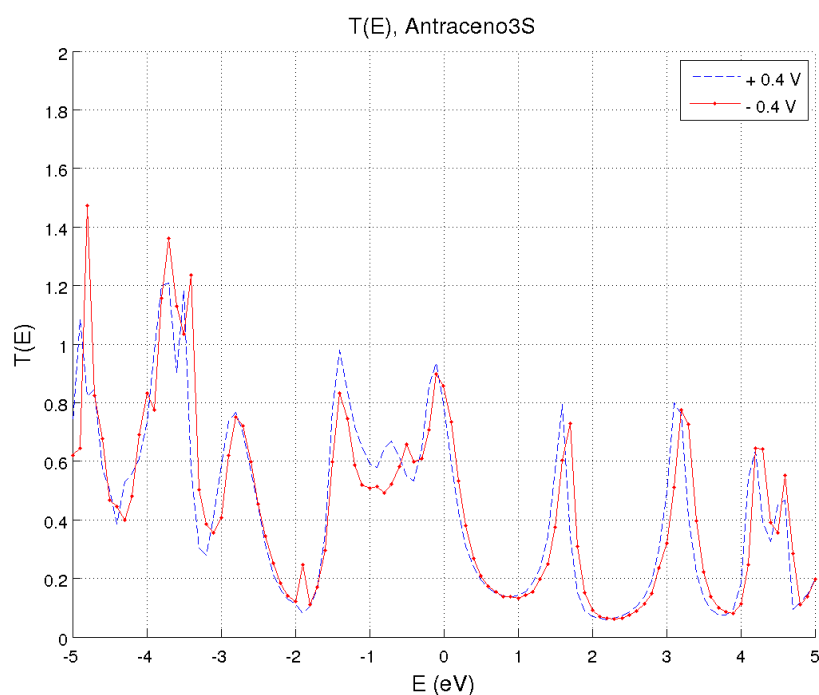


Figura 3.12: Transmisión total en función de la energía del Antraceno3S.

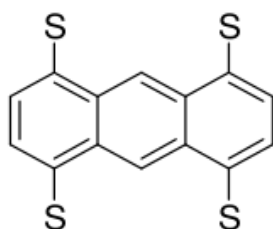


Figura 3.13: Molécula de Antraceno con cuatro átomos enlazantes distribuidos en los dos anillos bencénicos exteriores.

### 3.4.2. Estudio de las curvas I-V de los dispositivos moleculares

Por último, las curvas I-V están representadas en la figura 3.20. Un dato interesante que se puede extraer de ella es la pérdida de linealidad cuando se aumenta el número de azufres al realizar la conexión. Sin embargo, a pesar de esta pérdida de linealidad en la corriente, también se puede comprobar cómo a mayor número de dichos puntos, la intensidad llega a valores superiores. Por otra parte, la configuración 3S, que no es simétrica,

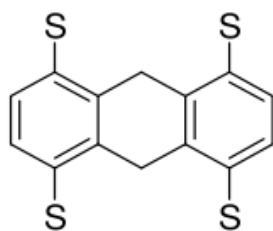


Figura 3.14: Molécula de Antraceno con cuatro átomos enlazantes distribuidos en los dos anillos bencénicos exteriores y cuya nube  $\pi$  del benceno central se encuentra pasivada debido a la presencia de hidrógenos.

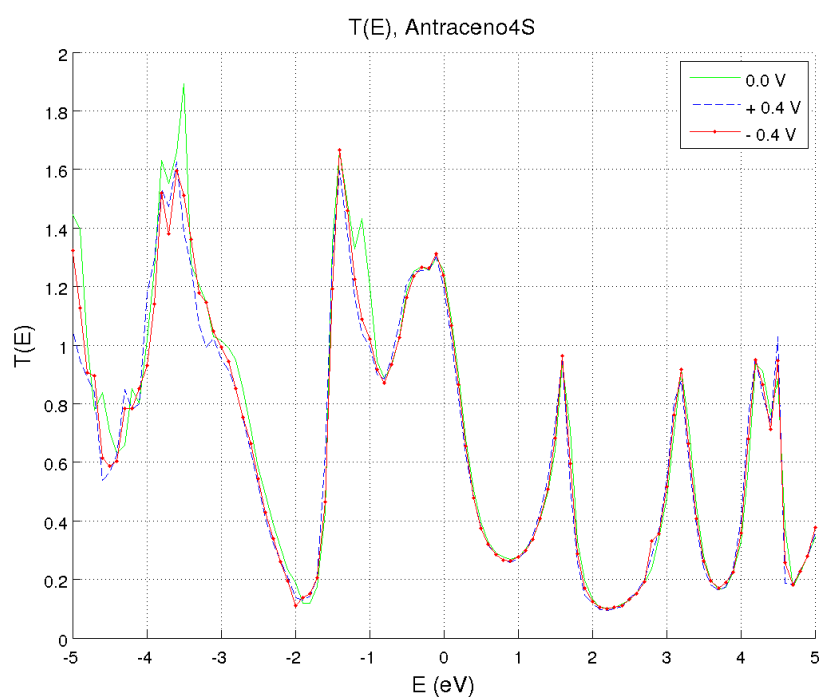


Figura 3.15: Transmisión total en función de la energía del Antraceno4S.

es en la cual la curva  $I-V$  pierde también más simetría.

Hasta ahora se ha expuesto el resultado de una serie de simulaciones en un rango de valores en los cuales la transmisión apenas cambiaba con el voltaje aplicado. Sin embargo para ver qué sucede cuando la tensión de entrada aumenta considerablemente se han realizado los cálculos representados en la figura 3.21.

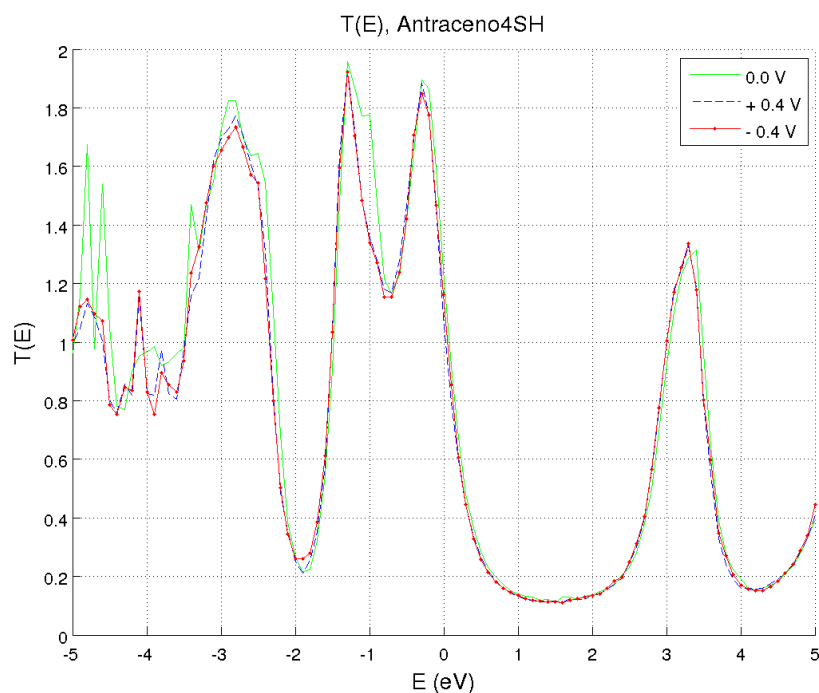


Figura 3.16: Transmisión total en función de la energía del Antraceno4SH.

En ella se muestra que para un valor de tensión de entrada bastante superior a los hasta ahora utilizados, la transmisión total en función de la energía cambia considerablemente respecto a los valores alcanzados en un entorno de 0.0 V. Este hecho se refleja en la intensidad de corriente que circula por la molécula, como se puede observar en la figura 3.20.

### 3.4.3. Dispositivos basados en Pentaceno.

En las secciones anteriores se han expuesto los resultados obtenidos a partir de estructuras basadas en benceno y antraceno. En la siguiente sección se presenta un artículo publicado y que forma parte de esta tesis doctoral. En él se muestra este estudio, ampliado, considerando dispositivos de pentaceno y comparando la estabilidad de cada uno de los dispositivos. Para ello se parte de la hipótesis de que un mayor número de puntos de unión con los contactos da lugar a menores oscilaciones incontroladas en la conductividad, y se estudia además la transmisión y las curvas  $I-V$  que genera esta molécula.

En el pentaceno, como es de esperar a la vista de los resultados, el incremento de la transmisión estará directamente relacionada con el número

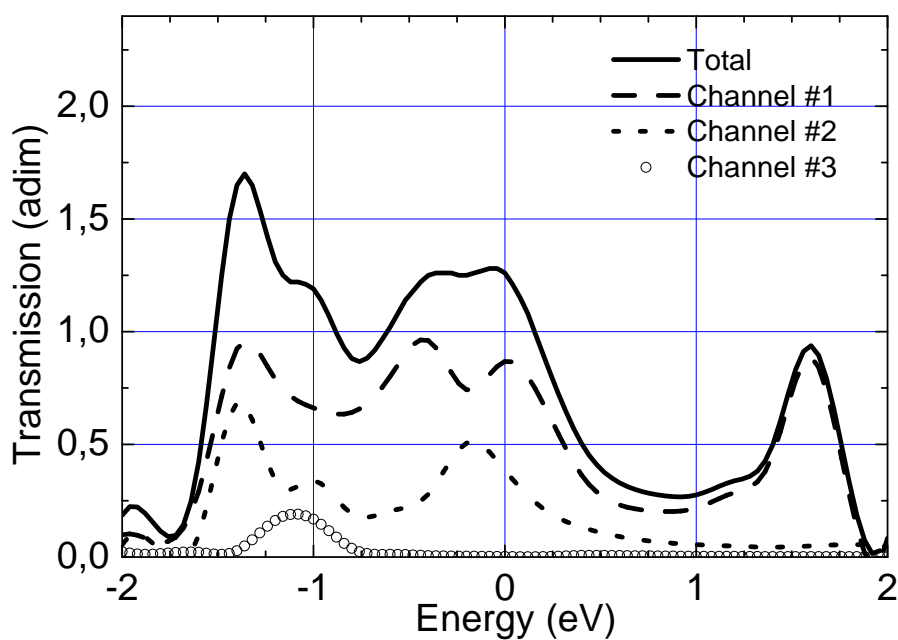


Figura 3.17: Transmisión por autocanales del Antraceno4S

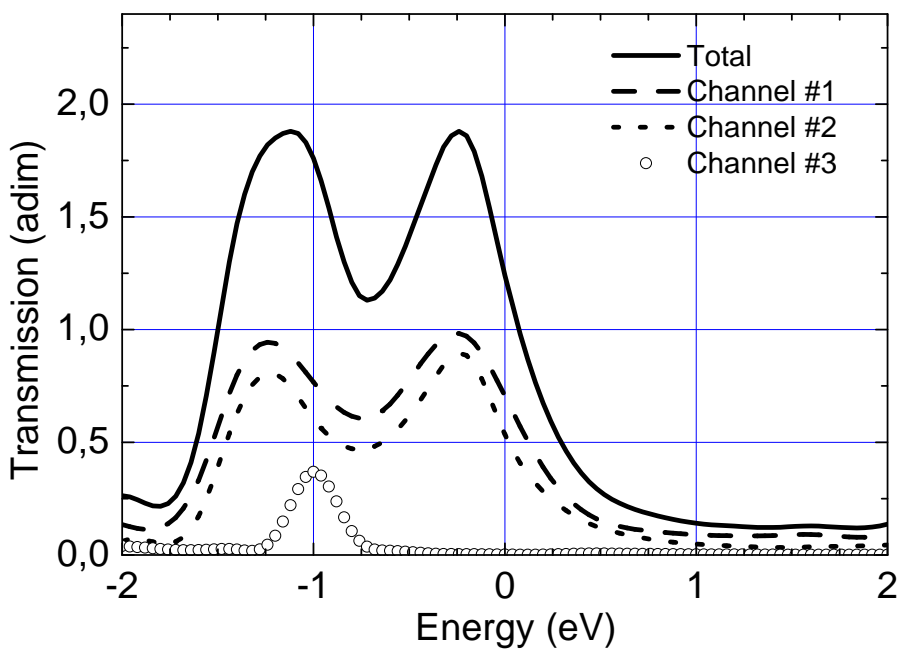


Figura 3.18: Transmisión por autocanales del Antraceno4SH

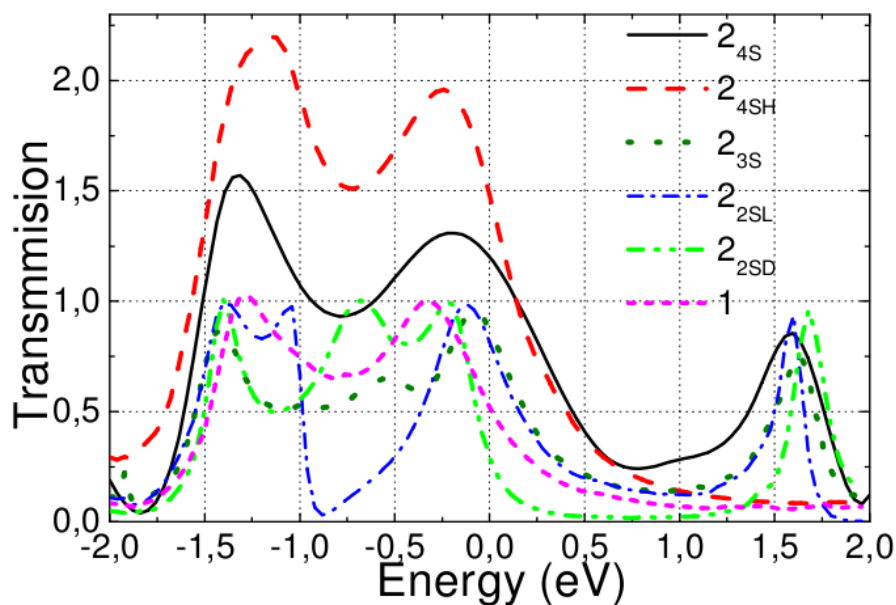


Figura 3.19: Espectro de transmisión de los distintos dispositivos.

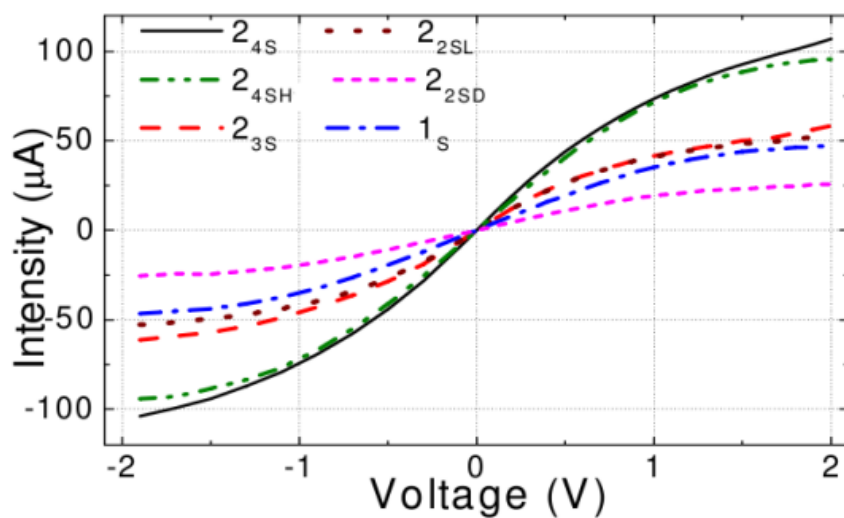
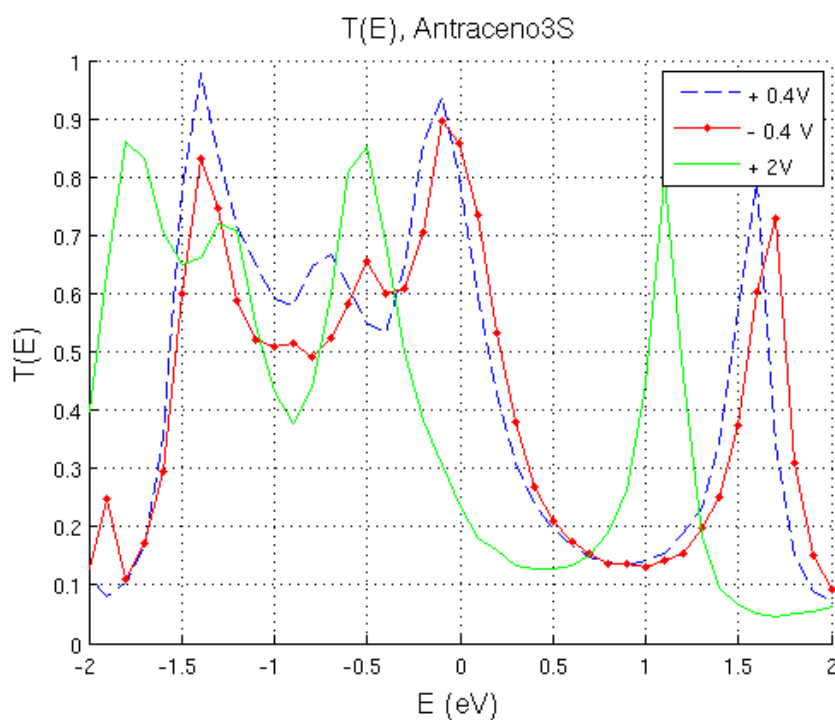


Figura 3.20: Curvas I–V de los dispositivos moleculares realizados a partir de las subestructuras Benceno y Antraceno.

de uniones en los contactos, corroborando los efectos observados como consecuencia del aumento de uniones en el antraceno. En estas estructuras el

Figura 3.21:  $T(E)$  del Antraceno3S a 0.4, -0.4, 2.0 V

número de autocanales operativos es tres y además los perfiles de la transmisión son casi independientes de la nube  $\pi$ .

Sin embargo, partir de los resultados del Antraceno3S se esperaba que las curvas  $I - V$  de una molécula de pentaceno conectada a cinco contactos resultase más asimétrica, mostrando direcciones privilegiadas de la corriente. Sin embargo, esto no es así, como resultado de un mayor número de transmisiones realizadas de modo directo, frente a contactos distribuidos diagonalmente.

Estos resultados, al igual que los de la estabilidad de los dispositivos, se muestran a continuación.

### 3.5. Trabajos científicos publicados.

#### 3.5.1. Influence of the Number of Anchoring Groups on the Electronic and Mechanical Properties of Benzene-, Anthracene- and Pentacene-Based Molecular Devices

- Ana Martín-Lasanta, Delia Miguel, Trinidad García, Juan Antonio López-Villanueva, Salvador Rodríguez-Bolívar, Francisco Manuel Gómez-Campos, Elena Buñuel, Diego J. Cárdenas, Luis Álvarez de Cienfuegos y Juan M. Cuerva.
- Chemphyschem. **13** 860-868, 2012.
  - Índice de impacto (2012): 3.349
  - Categoría: Physics, Atomic, Molecular & Chemical.
  - Posición en el listado del JCR (ISI Web of Knowledge): 7/34.



## CHEMPHYSICHEM

DOI: 10.1002/cphc.201100582

## Influence of the Number of Anchoring Groups on the Electronic and Mechanical Properties of Benzene-, Anthracene- and Pentacene-Based Molecular Devices

Ana Martín-Lasanta,<sup>[a]</sup> Delia Miguel,<sup>[a]</sup> Trinidad García,<sup>[b]</sup> Juan A. López-Villanueva,<sup>[b]</sup> Salvador Rodríguez-Bolívar,<sup>[b]</sup> Francisco M. Gómez-Campos,<sup>[b]</sup> Elena Buñuel,<sup>[c]</sup> Diego J. Cárdenas,<sup>[c]</sup> Luis Álvarez de Cienfuegos,<sup>\*,[a]</sup> and Juan M. Cuerva<sup>\*,[a]</sup>

One of the central issues of molecular electronics (ME) is the study of the molecule–metal electrode contacts, and their implications for the conductivity, charge-transport mechanism, and mechanical stability. In fact, stochastic on/off switching (blinking) reported in STM experiments is a major problem of single-molecule devices, and challenges the stability and reliability of these systems. Surprisingly, the ambiguous STM results all originate from devices that bind to the metallic electrode through a one-atom connection. In the present work, DFT is employed to study and compare the properties of a set of simple acenes that bind to metallic electrodes with an increas-

ing number of connections, in order to determine whether the increasing numbers of anchoring groups have a direct repercussion on the stability of these systems. The conductivities of the three polycyclic aromatic hydrocarbons are calculated, as well as their transmission spectra and current profiles. The thermal and mechanical stability of these systems is studied by pulling and pushing the metal–molecule connection. The results show that molecules with more than one connection per electrode exhibit greater electrical efficiency and current stability.

### 1. Introduction

Molecular electronics (ME) is a branch of nanotechnology which deals with the study and application of molecular building blocks in the fabrication of electronic devices.<sup>[1–3]</sup> Nevertheless, before using molecular components in real nanometer-scale electronics devices, some intrinsic problems must be solved. For example, uncontrollable variations of the conductivity could harshly affect the reliability of a molecular system. Indeed, some authors have observed this undesirable phenomenon while measuring a small collection of molecules by scanning tunneling microscope (STM) break-junction and mechanically controllable break-junction (MCBJ) methods.<sup>[4]</sup> Consequently, we have paid attention to the stability of the connection between the organic subunits and the electron sources in a simple molecular device. This change in conductivity over time, also referred as blinking, has been related to partial disconnection between the molecule and the electrode due to conformational changes and thermal motion of the molecule over the electrode surface. Therefore, the nature and strength of the electrode–molecule contact are key points for the future development of efficient and reliable organic-based electronic nanodevices. Conspicuous works have focused on understanding the role of connecting atoms and their influence on the conductivity, charge-transport mechanism, and mechanical stability.<sup>[5,6]</sup> However, experimental and theoretical approaches have been generally limited to molecules with only one connection per metal electrode.

Intuitively, if a molecule were bound to a metallic electrode through more than one linking group, both an increase in the

conductivity and better mechanical stability would be expected. Several linkers could act collectively to reduce possible molecule–electrode disconnections due to thermal or mechanical stress, and thus improve system reliability. In this sense, molecules with rigid frameworks are excellent candidates as organic subunits. Despite the simplicity of this approach, available data about the conductivity or the electronic properties of molecules with more than one connection per metallic electrode are scarce.<sup>[7]</sup>

We have used DFT and nonequilibrium Green function (NEGF) calculations to gain some information about the molecular conductivity in these interesting multilinked systems.<sup>[8]</sup>

[a] A. Martín-Lasanta, Dr. D. Miguel, Dr. L. Á. de Cienfuegos, Prof. Dr. J. M. Cuerva  
Department of Organic Chemistry/Faculty of Sciences  
University of Granada  
Campus Fuentenueva s/n  
18071 Granada (Spain)  
E-mail: lac@ugr.es  
jmcuerva@ugr.es

[b] T. García, Prof. Dr. J. A. López-Villanueva, Prof. Dr. S. Rodríguez-Bolívar, Dr. F. M. Gómez-Campos  
Department of Electronic and Computer Technology  
Faculty of Sciences  
University of Granada  
Campus Fuentenueva s/n  
18071 Granada (Spain)

[c] Prof. Dr. E. Buñuel, Prof. Dr. D. J. Cárdenas  
Department of Organic Chemistry C-I, UAM  
Cantoblanco 28049 Madrid (Spain)

Nevertheless, the inherent approximations of these methods present some limitations for electron-transport calculations. Thus, for example, DFT is unable to predict accurately the position of the LUMO level and the HOMO–LUMO gap. Therefore, DFT calculations can provide qualitative conductance values, especially when conduction is HOMO-controlled, but the conductance values are less reliable when conduction is LUMO-controlled. These limitations, as well as the influence of the use of different functionals and how to solve them, have been extensively covered in the literature.<sup>[9–17]</sup> Geometric fluctuations in molecule–electrode interfaces, structurally nonideal electrode surface interactions, fast modifications of the internal geometry of the molecule, and solvent effects also meddle in the reliability of the theoretical results.<sup>[18–24]</sup> Despite these daunting drawbacks, actual codes make the complete description of the device possible, including the electronic structure of all of the atoms in the molecule and a large number of atoms to describe the metallic electrodes. Thus, the simulation can be carried out with the most realistic assumptions possible, which allows the experimental validation of predictions in the future.

Herein we report on the results of comparing structures with different numbers of anchoring groups, assuming that the retention of the same computational parameters in all the calculations (functional, basis set, energy shift, Monkhorst–Pack grid, contact geometry, and pseudopotentials) will yield comparable theoretical results. The current profiles and the analysis of the transmission data and current stability are presented in the following sections.

## 2. Results and Discussion

We have simulated simple polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) multilinked to a pair of metallic electrodes to survey their potentially beneficial effects on the electronic and mechanical behavior of a single-molecule device compared with mono-anchored substrates. We focused our study on a simple device based on benzene (**B**) as mono-anchored model compound, and structures based on anthracene (**A**) and pentacene (**P**) as more complex molecules belonging to the acene family (Figure 1).<sup>[25]</sup> These structures can be considered as the smallest members of the family of graphene-like  $\pi$ -extended nanoribbons (graphene nanoribbons, GNRs). Customized GNRs can be now synthesized as potential components for electronic nanodevices by a bottom-up approach,<sup>[26]</sup> which ensures homogeneity of the size and shape of such molecules, and con-

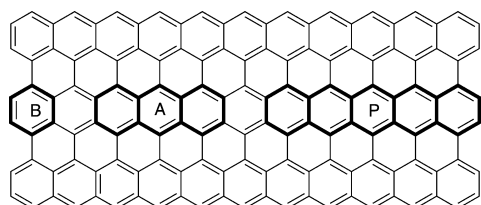


Figure 1. Graphene and structures studied in this work.

sequently their electronic properties. Owing to their HOMO–LUMO gap and the number of available energy levels, the conductivity of these structures is expected to be high.

Unlike organic structures with only one anchoring group, multilinked PAHs must fulfill some geometric requirements to match up with the metal surface used as electrode, that is, the anchoring groups of the organic molecule must be placed in suitable positions to match the connecting sites on the metal surface. Careful inspection of the distance between equivalent positions on the commonly used Au(111) surface revealed that a good candidate must have a separation of 2.88 or 4.99 Å between anchoring groups. Interestingly, the distance between hydrogen atoms in the 1- and 8-positions of anthracene is 4.92 Å,<sup>[27]</sup> optimal for matching up with connecting sites on an Au(111) surface (Figure 2). In fact, we have not considered the simplest example of a PAH, naphthalene (an arene with two fused aromatic rings), because the distance between its hydrogen atoms in the 1- and 8-positions is 2.52 Å, which represents an undesirable deviation of 0.36 Å from the ideal required distance.

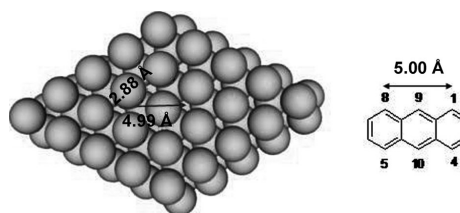


Figure 2. Gold electrode and anthracene geometries.

We propose a new conceptual device in which molecules are bound to the metallic electrodes by means of a sandwich-type junction. This configuration is analogous to that of a scanning probe microscopy tip used to measure molecular conductivity. Hence, abundant literature can be found about such systems from both theoretical and experimental points of view. Among them, the thiolate/gold junction has been extensively studied and its stability has been proven to be several orders of magnitude higher than the stability of other anchoring groups. For example, in single-molecule devices Au–thiol contacts are 100 000 times more stable than Au–amine ones.<sup>[28]</sup> Thus, we selected sulfur atoms as linkers in our study.

We designed the five anthracene-based structures of type **A** (Figure 3) because they could display some potential advantages over the prototypical benzene-type structure **B2S**. The presence of a higher number of anchoring groups provokes a stronger interaction with the metal surface and an increase in the stability of the device. The assembly of these structures on the surface is controlled by the geometrical restrictions imposed by the metallic surface, which make the formation of highly ordered monolayers probable. Moreover, owing to steric interactions between the hydrogen atoms, two **B2S** molecules occupy more volume than one **A4S** molecule. Therefore, a

## CHEMPHYSICHEM

J. M. Cuerva, L. Á. de Cienfuegos et al.

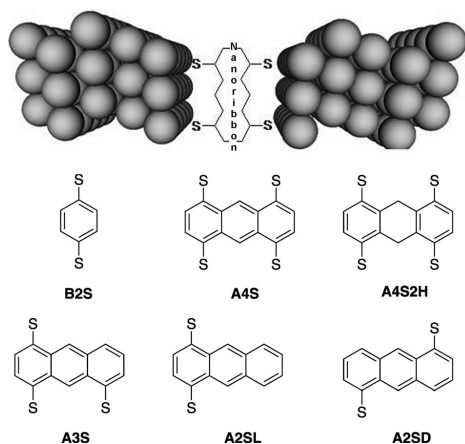


Figure 3. Simulated systems and nomenclature used throughout the paper.

monolayer of anthracene derivatives of type **A** on an Au(111) surface would be denser than a benzene-based one.

Several geometries and arrangements are possible for thiolate/gold junctions involving a simple **B2S** molecule, and electron transport through such a molecule is highly sensitive to the above mentioned geometrical parameters.<sup>[19,29–32]</sup> Therefore, selection of the contact geometry is a key parameter for the modeling of our systems. Although the nature of the gold–sulfur bond is not clear, some recent advances have been achieved.<sup>[33,34]</sup> Many theoretical studies on **B2S** predict that “triangle” (interaction with two Au atoms) and “pyramid” (interaction with three Au atoms) interactions are the most favorable in energy, but small differences in binding energies are usually obtained.<sup>[35,36]</sup> We selected the pyramid configuration for all compounds, since our main purpose was to determine the influence of the number of anchoring groups on the electronic and mechanical properties of acene derivatives, and not the actual nature of the Au–S interaction. Tilted structures are also possible, but only those placed perpendicular to the electrode surface above a threefold FCC hollow side were considered.

Once we had placed **A4S** between the metallic electrodes, we tried to find its optimal S–Au distance in the pyramidal configuration using the Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) DFT code.<sup>[37]</sup> Thus, we gradually increased the molecule–electrode distance and relaxed the positions of the atoms in the molecule. These structural relaxations show an energy minimum when the molecule–electrode surface distance is 2.28–2.30 Å, corresponding to an S–Au bond length of 2.82 Å. This value is close to those described in similar Au–S arrangements.<sup>[17,38–40]</sup> Sulfur atoms showed a slight deviation from the ideal centered FCC hollow site structure and a distance of 5.13 Å between them. To ensure a simple comparison, the following devices were built while keeping the global geometry obtained for **A4S**. When structures of type **A** were fully relaxed no significant deviations

were observed. We also determined binding energies  $E^{\text{ads}}$  for **B2S** and **A4S** of 1.97 and 4.47 eV, respectively, which result in 0.98–1.12 eV per sulfur atom. This is in agreement with the expected improved mechanical stability of multilinked compounds of type **A**.

### 2.1. Analysis of the Current

The current through structures **B2S** and **A** was calculated by an approach combining DFT and nonequilibrium Green’s function scattering provided by a Quantum Wise software package.<sup>[41,42]</sup> A voltage window of 2.0 V was selected based on the restrictions of the theoretical approach and taking into account that electronic devices based on organic molecules will work with lower voltages. The calculated  $I$ – $V$  curves for optimized **B2S** and type-**A** devices are shown in Figure 4. The  $I$ – $V$

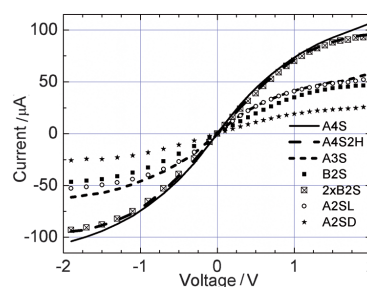
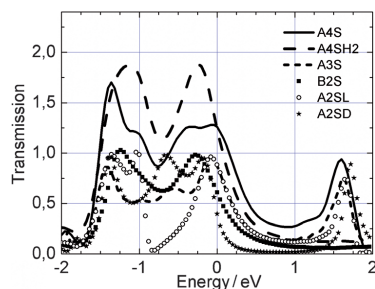


Figure 4. Current–voltage characteristic for benzene- and anthracene-based structures.

curves are almost symmetric, reflecting the symmetry of the system. The exception is device **A3S**, which is asymmetrically bound to the electrodes. These results reveal that the number and location of the anchoring groups are essential to describe the conductivity of these devices.

Another interesting result is that fully conjugated **A4S** shows the same currents as structure **A4S2H** with two isolated  $\pi$  systems, and both nearly fit in with the value calculated for two **B2S** devices. This agreement suggests that it is possible to get similar electric current by using less bulky anthracene-based devices such as **A4S** and **A4S2H** rather than two monomeric structures of type **B2S**. On the whole, from Figure 4 we can conclude that, although the anthracene core has latent capabilities for electron transport, the electronic behavior is strongly controlled by the number and location of the anchoring groups. Hence, molecular conductivity is related to the number and transparency of the open eigenchannels. These eigenchannels, together with the probability of electron flow, are highly dependent on the connection between the molecule and the metallic electrodes.

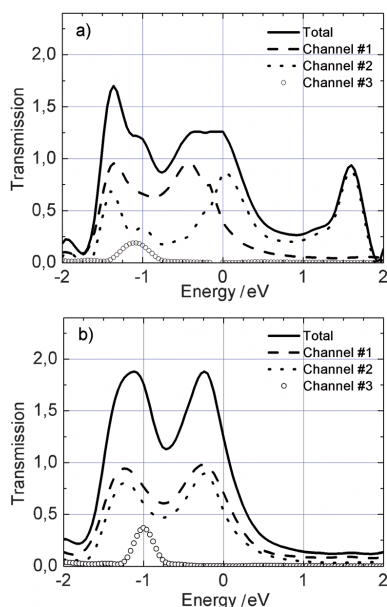
Comparison of the transmission spectra of devices **B2S** and type **A** (Figure 5) reveals differences between tetralinked (**A4S** and **A4S2H**) and bilinked (**B2S**, **A2SL** and **A2SD**) devices. In the former group, transmission coefficients higher than one are



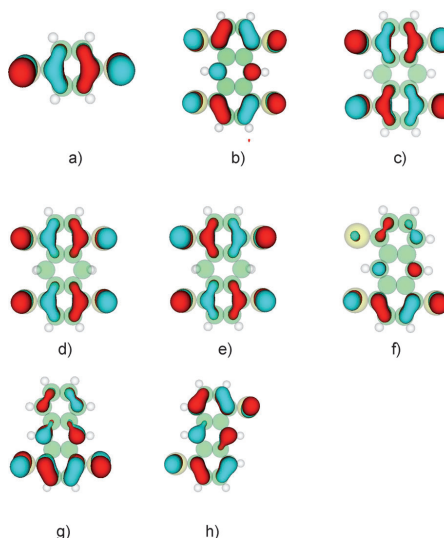
**Figure 5.** Transmission spectra for benzene- and anthracene-based structures at 0 V.

observed in the voltage window studied. This reveals the existence of more than one orthogonal eigenchannel in these devices, and thus more than one electron with similar energy can pass through the device with consequent increase in current.

To obtain a deeper insight, we carried out the corresponding decomposition of the transmission spectra of devices **A45** and **A452H** (Figure 6), and found that two eigenchannels are operative. The maxima of such channels at low energies correspond with the self-energies of the molecular projected self-consistent Hamiltonian (MPSH) of the anthracene-based organic conductor (Figure 7). Interestingly, the shape of the transmission spectra of either eigenchannel of device **A452H** is very



**Figure 6.** Decomposition of transmission spectrum into eigenchannel spectra for a) **A45** and b) **A452H** at 0 V



**Figure 7.** Isosurface plots of the MPSH wave functions for devices **A** and **B** at low bias ( $V=0$ ) at different energies. a) HOMO level of device **B2S** at  $-0.42$  eV. b) HOMO level of device **A45** at  $-0.11$  eV. c) HOMO-1 level of device **A45** at  $-0.55$  eV. d) HOMO level of device **A452H** at  $-0.37$  eV. e) HOMO-1 level of device **A452H** at  $-0.39$  eV. f) HOMO level of device **A3S** at  $-0.15$  eV. g) HOMO level of device **A2SL** at  $-0.20$  eV. h) HOMO level of device **A2SD** at  $-0.41$  eV.

similar to the transmission spectrum of device **B2S**, and this suggests that the disconnection of the two **B2S** subunits of **A452H** is highly efficient. It is also noteworthy that our calculated transmission spectrum and  $I$ - $V$  characteristics for device **B2S** are quite similar to those described by DFT-NEGF approximations.<sup>[17,19,29-32,43-46]</sup>

In bilinked devices such as **A2SL** and **A2SD**, only one eigenchannel is operative in the voltage window. Their transmission maxima are related to the presence of the corresponding MPSHs, as in the case of device **B2S**. In fact, device **A2SD** is even less efficient than **B2S**, probably due to an interference phenomenon.<sup>[47,48]</sup> These results show that the efficiency of the molecular conduction depends on the position of the HOMO level and not on the HOMO-LUMO gap (**B2S**: 3.32 eV, **A2SL**: 1.77 eV, **A2SD**: 1.85 eV) or the polyaromatic nature of the organic conductor. Additionally, the transmission spectrum of the asymmetric device **A3S** is very similar to that of the doubly linked devices. This underlines that the presence of multiple eigenchannels is related to the number of pairs of anchoring atoms bound to both electrodes, and not to their total number. Despite its asymmetry, the rectification character of **A3S** is poor.

The reported features do not seem to be exclusive to anthracene-based devices, and they can be extended to pentacene (**P**)-based devices. The 1-, 11-, and 13- positions in pentacene are again  $5.02 \text{ \AA}$ ,<sup>[49]</sup> which corresponds to a perfect match up with an Au(111) surface. The calculated binding energy  $E^{\text{ads}}$

## CHEMPHYSICHEM

J. M. Cuerva, L. Á. de Cienfuegos et al.

of 5.25 eV for **P6S** corresponds to 0.88 eV per sulfur atom. Type-P devices were then built and studied, as depicted in Figure 8.

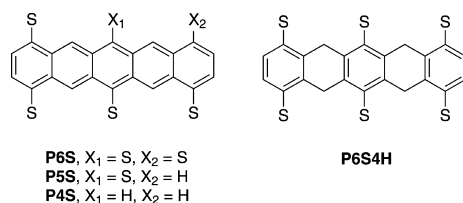
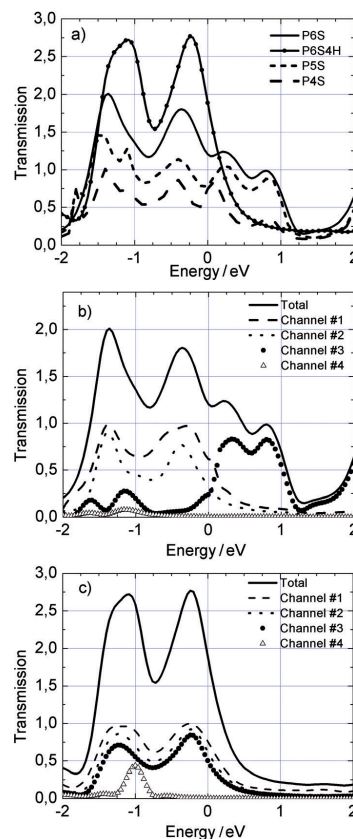
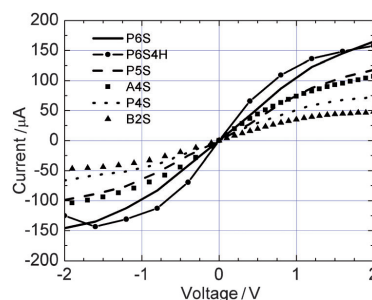


Figure 8. Pentacene-based structures.

The transmission spectra of **P** devices (Figure 9a) share significant similarities with those of **A** devices. Indeed, **P6S4H** shows again its maximum transmission values for energies below 0 eV (Fermi level), and the transmission is higher than 2.5. Although **P6S** shows lower transmission values than expected, the range of transmission is notably wider. Moreover, the maximum values of the transmission are related to the presence of the corresponding MPSH levels (HOMO–1: –0.61858 eV, HOMO: –0.41253 eV, LUMO: 0.13178 eV). In this case, the conductance values must be interpreted with caution given the limitations of our approximation mentioned in the introduction. However, the LUMO level in our **P6S4H** device is closely related to the HOMO level of the isolated molecule, because it is higher in energy than the Fermi level of gold. Hence, it can formally behave as the LUMO level of the complete device. This is the reason why we expect a strongly similar bias towards the behavior of anthracene- and benzene-based devices. The same caution must be taken in considering closely related **P5S** and **P4S** transmission spectra, which show a similar shape to that of **P6S**. The decrease in the number of linkers is correlated with a reduction of the transmission values. We performed the decomposition of the transmission spectra of **P6S** and **P6S4H** devices (Figure 9b, c). The data suggest that there are mainly three operative eigenchannels at low voltages. Figure 9b also confirms the conclusions inferred from **A4S2H**. In **P6S4H** the profile of the three first channels is quite similar to those of **A4S2H** and **B2S**. These transmission profiles strongly suggest quasi-independence of the channels from the lack of  $\pi$  conjugation between the aromatic rings.

The  $I$ - $V$  curves for optimized type-P devices are shown in Figure 10. The  $I$ - $V$  curves for **B2S** and **A4S** devices are also included for comparison. All  $I$ - $V$  curves show slight asymmetries for type-P molecules, but surprisingly no asymmetric response similar to that of **A3S** is noticed either for **P5S** or for **P4S**. The currents are congruent with expectations. The current for **P6S** is similar to the current for **P6S4H** and three times the current for **B2S**. There is only a 12% difference between the calculated currents for **P5S** and **A4S**, whereas this difference reaches the 40% when a second sulfur atom is removed (**P4S** vs. **B2S**). These changes can be related to the remaining pairs of face-to-face sulfur atoms. Results for pentacene-based devices also

Figure 9. a) Transmission spectra for pentacene-based structures and decomposition of transmission spectrum into eigenchannels spectrum for b) **P6S** and c) **P6S4H** at 0 V.Figure 10. Current-voltage characteristic for pentacene-based structures. Currents of **A4S** and **B2S** are included for comparison.

indicate that the number and location of the anchoring groups are significant factors affecting the conductivity of a single-molecule device.

## 2.2. Current Stability: Influence of Temperature

We now demonstrate the validity of our initial hypothesis of improved current stability in structures **A** and **P** compared with **B2S**. One of the key points for the implementation of these single-molecule systems in real devices is mechanical and thermal stability of the molecule–electrode contact, which is essential for system reliability. If the molecule–electrode system is subjected to expansions or contractions due to a fluctuation of the temperature or to any mechanical stress, the current flow over time will depend on the stability of the metal–molecule junction. Moreover, in our calculations we also took into account changes in the shape of the molecule due to molecular vibrations. We subjected these molecules to a molecular dynamics simulation over time, and we calculated the effect of mechanical stress on the current flow, while keeping the temperature constant. The sandwich-type junction models of compounds **B2S**, **A4S**, and **P6S** were subjected to molecular dynamics (MD) with a constant temperature of 300 K, and the corresponding currents at four different voltages (−1.0, −0.5, 0.5 and 1 V) were calculated by using the ATK code. We recorded data in the reverse and the forward directions in order to discriminate between the decrease in the conductivity stemming from partial disconnection of the anchoring groups and that related to the structure of the whole system. The results are summarized in Figure 11 and Tables 1–3.

For device **B2S** the conductivity changes drastically when it is calculated under ideal conditions at 0 K, compared with calculation at 300 K by MD. At 0.5 and 1 V the conductivity is almost reduced to half. This can be related to two phenomena observed during the simulation. First, the sulfur atoms move around the energy minimum, and these geometrical changes in the position of the anchoring groups correlate with variations in the conductivity of the system. Moreover, such movements distort the electronic coupling between the atomic orbitals of the sulfur atom and the  $\pi$  system of the device, with a corresponding decrease in conductivity. The greater the fluctu-

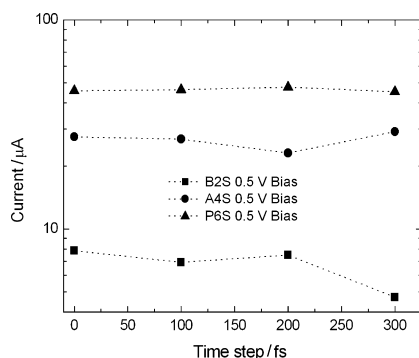


Figure 11. Current versus time for compounds **B2S**, **A4S**, and **P6S**. For more details see Tables 1–3.

T [K]	Time step [fs]	Voltage [V]			
		0.5	1.0	−0.5	−1.0
0	0	19.43	35.11	−19.43	−35.11
300	0	7.87 (20%)	17.72 (19%)	−6.84 (19%)	−14.97 (19%)
300	100	6.92 (8%)	15.81 (8%)	−6.16 (9%)	−13.16 (8%)
300	200	7.30 (13%)	16.59 (12%)	−6.52 (15%)	−13.95 (13%)
300	300	4.72 (−20%)	11.10 (−19%)	−4.20 (−19%)	−8.90 (−19%)

[a] Variation of the conductivity is defined as the percentage difference between the corresponding value and the mean value obtained from the maximum and minimum of the conductivity.

T [K]	Time step [fs]	Voltage [V]			
		0.5	1.0	−0.5	−1.0
0	0	43.94	73.48	−44.25	−73.55
300	0	27.55 (5%)	53.78 (−1%)	−26.70 (6%)	−51.41 (−2%)
300	100	26.88 (3%)	51.05 (−6%)	−28.05 (11%)	−54.39 (3%)
300	200	23.05 (−10%)	48.03 (−10%)	−22.12 (−11%)	−45.91 (−11%)
300	300	29.19 (10%)	60.84 (10%)	−27.85 (10%)	−58.97 (11%)

[a] Variation of conductivity is defined as the percentage difference between the corresponding value and the mean value obtained from the maximum and minimum of conductivity.

T [K]	Time step [fs]	Voltage [V]			
		0.5	1.0	−0.5	−1.0
0	0	51.07	100.35	−51.13	−101.05
300	0	45.73 (−3%)	88.61 (−3%)	−46.89 (0%)	−94.96 (4%)
300	100	46.30 (0%)	89.69 (−1%)	−46.53 (−1%)	−88.87 (−3%)
300	200	47.64 (3%)	92.93 (2%)	−48.01 (2%)	−94.64 (4%)
300	300	45.23 (−3%)	90.45 (0%)	−46.08 (−2%)	−87.74 (−4%)

[a] Variation of the conductivity is defined as the percentage difference between the corresponding value and the mean value obtained from the maximum and minimum of the conductivity.

ations are, the further the sulfur atoms move from the energy minimum. As the movement of both anchoring sulfur atoms is not symmetric, nonequivalent values for forward and reverse



## CHEMPHYSICHEM

J. M. Cuerva, L. Á. de Cienfuegos et al.

electron flow through the molecule are observed. The decrease in conductivity can be also related, in this relatively flexible molecule, to the thermal fluctuations of the carbon-based backbone. In this case, the  $\pi$  system, which is ultimately responsible for transmission, is also distorted. If we compare these results with the values obtained for more rigid **A4S**, we observe that the conductivity is practically doubled under ideal conditions (0 K). In any case, when the system is subjected to MD simulation at 300 K, the conductivity of **A4S** is three times higher than the conductivity of **B2S**, at 0.5 and 1 V. Moreover, the variations of conductivity over time are of 22% for **A4S** (Table 2) compared to 40% for **B2S** (Table 1). The asymmetries between the forward and reverse directions are also less pronounced, because double disconnection of the anchoring groups is unlikely. A similar study showed that hexalinked rigid structure **P6S** has an impressive stability over time at 300 K, with variations in the range of only 8% (Table 3). Noteworthy, the calculated values are very close to those calculated at 0 K by using an optimized structure. Therefore, pentacene-based device **P6S** has an excellent electronic profile and reliability over time.

### 2.3. Current Stability: Influence of Mechanical Stress

To study the stability of these systems to mechanical stress, we also pulled and pushed successively one of the electrodes to a distance of 0.3 Å away from the optimal position. We limited the mechanical stress to around 1 Å to avoid distortions in the structure (push) and/or disconnection of the anchoring groups (pull). These new positions were submitted to MD simulation at 300 K for 200 fs and the new geometry was again used to evaluate the current at four different voltages (−1.0, −0.5, 0.5, and 1 V) by using the ATK code. The results are summarized in Figure 12 and Tables 4–6.

For device **B2S** we observe large current fluctuations (up to 55%, Table 4). They can be mainly attributed to thermal distortions in the molecular backbone, and not to mechanical stress. For device **A4S**, fluctuations of 50% are again observed (Table 5). Similarly to other theoretical and experimental studies, we observed an increase in conductivity when the sulfur-electrode distance is increased.<sup>[50]</sup> This reflects that the energy minimum is not always coincident with the maximum in conductivity. Indeed, an elongation of 0.9 Å gave values only 10% lower than the corresponding to a perfect structure at 0 K. Structure **A4S** is therefore much more efficient than **B2S** in conducting the electrical current when it is subjected to mechanical stress. Nevertheless, we are mainly interested in the fluctuation of the current with respect to the mechanical stress. In this sense, there are similarities between structures **B2S** and **A4S**. Device **P6S** again showed the better profile when subjected to mechanical stress. In this case, fluctuations are greater but lie within a range of only 30% (Table 6).

All of these results indicate an influence of the molecule–metal contact on the conductivity of the system, and they reveal that molecules with more than one connection per electrode can exhibit much better electrical efficiencies and current stabilities. For these reasons, these molecules can be consid-

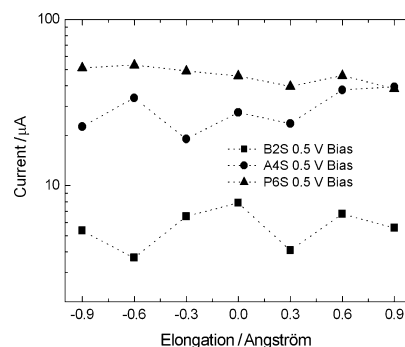


Figure 12. Current at different elongations for compounds **B2S**, **A4S**, and **P6S**. For more details see Tables 4–6.

Table 4. Current [ $\mu\text{A}$ ] and variation of conductivity [%]<sup>[a]</sup> for different elongations of compound **B2S**.

T [K]	Elongation [Å]	Voltage [V]			
		0.5	1.0	−0.5	−1.0
0	0	19.43	35.11	−19.43	−35.11
300	−0.9	5.36 (−6%)	11.47 (−9%)	−5.29 (2%)	−11.54 (2%)
300	−0.6	3.68 (−26%)	8.53 (−26%)	−3.52 (−25%)	−7.72 (−25%)
300	−0.3	6.53 (10%)	15.22 (11%)	−5.83 (10%)	−12.66 (9%)
300	0	7.87 (26%)	17.72 (26%)	−6.84 (24%)	−14.97 (24%)
300	0.3	4.08 (−21%)	9.88 (−18%)	−3.60 (−23%)	−7.94 (−23%)
300	0.6	6.74 (12%)	15.10 (11%)	−6.27 (16%)	−13.38 (14%)
300	0.9	5.57 (−3%)	12.70 (−3%)	−5.50 (5%)	−11.46 (1%)

[a] Variation of the conductivity is defined as the percentage difference between the corresponding value and the mean value obtained from the maximum and minimum of the conductivity.

ered as improved candidates for the development of real nanoelectronics devices to the detriment of the usually studied mono-anchored ones.

### 3. Conclusions

We have shown that the conductivity properties of acenes depend critically on the number and relative positions of the pairs of anchoring atoms which bind the molecule with the electrodes. Interestingly, similar conductivities can be achieved by linking covalently conductive molecules through insulating side chains. The HOMO–LUMO gaps of these two types of systems are different, and therefore different optical and electrochemical responses could be expected. For example, pentacene-based device **P6S** is not chemically stable, whereas **P6S4H** is. The mechanical and thermal stability of the current

**Table 5.** Current [ $\mu\text{A}$ ] and variation of conductivity [%]<sup>[a]</sup> for different elongations of compound **A4S**.

T [K]	Elongation [ $\text{\AA}$ ]	Voltage [V]			
		0.5	1.0	-0.5	-1.0
0	0	43.94	73.48	-44.25	-73.55
300	-0.9	22.69 (-16%)	47.55 (-12%)	-22.74 (-16%)	-47.61 (-13%)
300	-0.6	33.74 (11%)	65.85 (14%)	-32.89 (9%)	-64.43 (10%)
300	-0.3	19.12 (-25%)	41.91 (-21%)	-19.67 (-24%)	-43.18 (-20%)
300	0	27.55 (-5%)	53.78 (-4%)	-26.70 (-6%)	-51.41 (-8%)
300	0.3	23.64 (-14%)	47.55 (-12%)	-24.31 (-13%)	-49.69 (-10%)
300	0.6	37.70 (21%)	70.65 (20%)	-38.15 (23%)	-71.85 (20%)
300	0.9	39.42 (25%)	72.01 (21%)	-38.75 (25%)	-69.82 (17%)

[a] Variation of the conductivity is defined as the percentage difference between the corresponding value and the mean value obtained from the maximum and minimum of the conductivity.

**Table 6.** Current [ $\mu\text{A}$ ] and variation of conductivity [%]<sup>[a]</sup> for different elongations of compound **P6S**.

T [K]	Elongation [ $\text{\AA}$ ]	Voltage [V]			
		0.5	1.0	-0.5	-1.0
0	0	51.07	100.35	-51.13	-101.05
300	-0.9	51.05 (10%)	96.42 (9%)	-52.56 (10%)	-106.51 (12%)
300	-0.6	53.21 (14%)	103.72 (15%)	-53.65 (12%)	-105.96 (11%)
300	-0.3	49.06 (6%)	96.68 (8%)	-50.74 (7%)	-98.38 (5%)
300	0	45.73 (0%)	88.61 (0%)	-46.89 (0%)	-94.96 (1%)
300	0.3	39.57 (-11%)	73.99 (-13%)	-42.71 (-8%)	-85.38 (-8%)
300	0.6	45.98 (0%)	84.63 (-3%)	-46.48 (-2%)	-88.66 (-5%)
300	0.9	38.35 (-14%)	71.63 (-15%)	-40.68 (-12%)	-81.07 (-12%)

[a] Variation of the conductivity is defined as the percentage difference between the corresponding value and the mean value obtained from the maximum and minimum of the conductivity.

of pentacene-derived devices is also remarkable. The experimental validation of our assumptions and the study of larger systems and graphyne-based devices are underway.

### Computational Methods

**Structural Relaxations:** We optimized the junction geometries using Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) DFT code<sup>[37]</sup> within the generalized gradient approximation (GGA). The interface model was constructed by using a supercell (**A**- and **B**-type devices,  $14.41 \times 7.49 \text{ \AA}$  in the  $x$  and  $y$  axes respectively; **P**-type devices,  $20.18 \times 7.49 \text{ \AA}$  in the  $x$  and  $y$  axes

respectively) with five slab layers for each Au electrode (**A**- and **B**-type devices,  $5 \times 3$ ; **P**-type devices,  $7 \times 3$ ) and the organic molecule. In the  $z$  direction, we increased the computational unit cell by  $20 \text{ \AA}$  to avoid significant interference between the periodic images. The geometry of the supercell was optimized at the DFT level with the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized-gradient approximation (GGA-PBE) functional with double-zeta plus polarization basis set for the organic molecule and gold atoms, a  $5 \text{ mRy}$  energy-shift parameter, and a  $5 \times 5 \times 1$  Monkhorst–Pack grid for the electronic-structure calculations. Two force convergence criteria of  $0.04$  and  $0.01 \text{ eV \AA}^{-1}$  were employed in geometry relaxation and gave essentially the same results. During these calculations core electrons and nuclei were replaced by Troullier–Martins norm-conservative pseudopotentials.<sup>[51]</sup> We selected an initial Au–Au intralayer distance of  $2.88 \text{ \AA}$  as in bulk Au and kept it fixed during the optimization process, which is a reasonable assumption owing to the low Au–electrode distortion expected.<sup>[46,52,53]</sup> The binding energies  $E^{\text{bds}}$  were calculated as  $E^{\text{bds}} = (E^{\text{s}} + E^{\text{m}}) - E^{\text{s+M}}$ , where  $E^{\text{s+M}}$ ,  $E^{\text{s}}$ , and  $E^{\text{m}}$  are the total energies for the electrode slabs plus molecule, for only the electrode slabs, and for the isolated molecule respectively. The energy of the isolated molecules was calculated without the H atoms of the S–H bonds. When necessary, we performed spin-polarized calculations, and binding energies were also BSSE-corrected.

### Transport Calculations

The current through structures **B2S**, **A** and **P** is given by Landauer's expression as a function of the applied voltage by integration of the transmission spectrum using ATK code [Eq. (1)].<sup>[41,42]</sup>

$$I = \frac{2q}{h} \int_0^\infty T(E) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE \quad (1)$$

where  $T(E)$  is the transmission through the system as a function of the energy,  $f$  the Fermi–Dirac distribution function,  $q$  the absolute value of the charge of the electron,  $h$  the Planck constant, and  $\mu_{L(R)}$  the Fermi level at the applied voltage at the left (right) contact. When an external voltage  $V$  is applied, the right voltage is  $V/2$  and the left contact voltage is set to  $-V/2$ . The molecules were placed between Au(111) electrodes in a sandwich-type arrangement. Instead of simulating the Au electrodes with thousands of atoms, we simulated the Au electrode surfaces by using a  $5 \times 3$  (type-**A** and **B2S** devices) or  $7 \times 3$  (type-**P** devices) cell with periodic boundary conditions. From this, we defined a supercell consisting of two–three layers of 30–42 and 45–63 atoms, respectively, on both sides of the scattering region. The size of the supercell ensures that there is no significant interaction between the molecules of the next-neighbor supercells. We used the GGA-PBE functional with the double- $\zeta$  plus polarization basis set for the organic molecule and the single- $\zeta$  plus polarization basis set for the Au electrodes. A  $3 \times 3$  Monkhorst–Pack grid for electronic structure calculations and a  $20 \times 20 k$  sampling in the transmission spectra with a  $5 \text{ mRy}$  energy-shift parameter were selected based on convergence criteria and computational cost.

### MD Simulations

The sandwich-type junction models of compounds **B2S**, **A4S**, and **P6S** were submitted to molecular dynamics (MD) with a constant temperature of  $300 \text{ K}$  and with time steps of  $1 \text{ fs}$  using SIESTA code. After an initial equilibration phase of  $100 \text{ fs}$ , the geometry



## CHEMPHYSICHEM

J. M. Cuerva, L. Á. de Cienfuegos et al.

obtained each 100 fs was used to calculate the current at four different voltages (−1.0, −0.5, 0.5 and 1 V) using ATK code.

## Acknowledgements

We thank the Regional Government of Andalucía for financial support (Projects P06-FQM-01726 and P09-FQM-04571) and the “Centro de Supercomputación de la Universidad de Granada” and the Centro de Computación Científica-UAM for computation time. A. M.-L. thanks MICINN for her FPU fellowship, and L.Á.C. thanks University of Granada for his research contract.

**Keywords:** acenes · density functional calculations · electron transport · molecular dynamics · nanotechnology

- [1] K. S. Kwok, J. C. Ellenbogen, *Mater. Today* **2002**, *5*, 28–37.
- [2] B. A. Mantooh, P. S. Weiss, *Proc. IEEE* **2003**, *91*, 1785–1802.
- [3] C. Joachim, M. A. Ratner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 8801–8808.
- [4] A. M. Moore, B. A. Mantooh, Z. J. Donhauser, Y. Yao, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10352–10353.
- [5] D. Dulić, F. Pump, S. Campidelli, P. Lavie, G. Cuniberti, A. Filoramo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8423–8426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8273–8276.
- [6] F. Von Wrochem, D. Gao, F. Scholz, H.-G. Nothofer, G. Nelles, J. M. Wesels, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 618–624.
- [7] Y. Xing, T. H. Park, R. Venkatramani, S. Keinan, D. N. Beratan, M. J. Thierien, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7946–7956.
- [8] A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 681–750.
- [9] M. Koentopp, C. Chang, K. Burke, R. Car, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 083203.
- [10] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Science* **2008**, *321*, 792–794.
- [11] T. Stein, H. Eisenberg, L. Kronik, R. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 266802.
- [12] S. H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 201102.
- [13] K. S. Thygesen, A. Rubio, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 115333.
- [14] P. Schmitteckert, F. Evers, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 086401.
- [15] F. Evers, P. Schmitteckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14417–14420.
- [16] J. R. Reimers, G. C. Solomon, A. Gagliardi, A. Bilic, N. S. Hush, T. Frauenheim, A. Di Carlo, A. Pecchia, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5692–5702.
- [17] C. Toher, S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155402.
- [18] S. Y. Quek, L. Venkataraman, H. J. Choi, S. G. Louis, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3477–3482.
- [19] H. Basch, R. Cohen, M. A. Ratner, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1668–1675.
- [20] K.-H. Müller, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045403.
- [21] F. Pauly, J. K. Viljas, J. C. Cuevas, G. Schön, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155312.
- [22] H. Cao, J. Jiang, J. Ma, Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6674–6675.
- [23] Y. Hu, Y. Zhu, H. Gao, H. Guo, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 156803.
- [24] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, F. Evers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 318–326.
- [25] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [26] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- [27] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1990**, *B46*, 795–806.
- [28] M. Tsutsui, M. Taniguchi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10552–10556.
- [29] Y. Kim, T. Pietsch, A. Erbe, W. Belzig, E. Scheer, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3734–3738.
- [30] D. Q. Andrews, R. Cohen, R. P. Van Duyne, M. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 174718.
- [31] S. H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 144107.
- [32] R. B. Pontes, A. R. Rocha, S. Sanvito, A. Fazio, A. J. R. da Silva, *ACS Nano* **2011**, *5*, 795–804.
- [33] P. D. Jadzinsky, G. Calero, J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430–433.
- [34] P. Maksymovych, J. T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7518–7519.
- [35] S. H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15897–15904.
- [36] H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839–3842.
- [37] a) E. Artacho, E. Anglada, O. Dieguez, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejon, J. M. Pruneda, D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 064208; b) D. Sánchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453; c) For a complete description of the code, see: [www.uam.es/siesta](http://www.uam.es/siesta).
- [38] Y. Karzazi, X. Crispin, O. Kwon, J. L. Bredas, J. Cornil, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 502–508.
- [39] M. Gírlanda, I. Cacelli, A. Ferreti, M. Macucci, *J. Comput. Electron.* **2004**, *4*, 87–90.
- [40] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejon, *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *27*, 151–160.
- [41] Atomistix ToolKit version 2008.10, QuantumWise A/S ([www.quantumwise.com](http://www.quantumwise.com)).
- [42] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165401.
- [43] Y. Xue, M. A. Ratner, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 115406.
- [44] H. Chen, J. Q. Lu, J. Wu, R. Note, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 113408.
- [45] D. J. Mowbray, G. Jones, K. S. Thygesen, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 111103.
- [46] Y. Xue, M. A. Ratner, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 085403.
- [47] K. Yoshizawa, T. Tada, A. Staykov, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9406–9413.
- [48] X. Li, A. Staykov, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9997–10003.
- [49] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 705–711.
- [50] A. Bilic, Z. Crljen, B. Gumhalter, J. D. Gale, I. Rungger, S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 155101.
- [51] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
- [52] M. J. Ford, C. Masens, M. B. Cortie, *Surf. Rev. Lett.* **2006**, *13*, 297–307.
- [53] B. Kim, J. M. Beebe, Y. Jun, X.-Y. Zhu, D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970–4971.

Received: July 27, 2011

Revised: November 30, 2011

Published online on January 24, 2012

## Capítulo 4

# Supracristales de puntos cuánticos

### 4.1. Introducción

Los cristales de puntos cuánticos consisten en distribuciones ordenadas de estas nanoestructuras. En ellos, la forma, el tamaño y la manera en la que están distribuidos influye enormemente en las características del cristal, y por tanto en sus posibles aplicaciones. Por otra parte, una distancia suficientemente pequeña entre puntos consecutivos da lugar a un acoplamiento entre los niveles energéticos de los distintos puntos cuánticos generando así minibandas de energía [86]. A partir del análisis de las minibandas de energía es posible establecer las propiedades optoelectrónicas de los cristales de puntos cuánticos. Sin embargo, desde un punto de vista experimental uno de los retos más importantes a los cuales se enfrenta esta tecnología es la creación de cristales de puntos cuánticos ordenados, como muestran algunos trabajos experimentales [87].

En este capítulo se analiza la influencia que ejerce sobre la estructura de minibandas de los cristales de puntos cuánticos ordenados la presencia de una concentración de defectos. Estos defectos consisten en puntos cuánticos cuyo volumen es distinto al de los puntos que componen el cristal ordenado. Teniendo en cuenta que la primera consecuencia de la aparición de estos defectos es una rotura en la periodicidad del cristal ordenado, estos serán estudiados mediante la teoría de perturbaciones.

Antes de analizar los cambios producidos en la estructura de minibandas como consecuencia de la rotura de la periodicidad, se recapitularán las principales características de las minibandas de los puntos cuánticos perfectos.

Posteriormente se realizará un estudio teórico que proporcionará información sobre cómo cambian las estructuras de minibandas, y por tanto el gap óptico, en procesos de fabricación donde la aparición de defectos en el volumen de los puntos cuánticos es frecuente.

### Cristales de puntos cuánticos perfectos

Conocer el comportamiento optoelectrónico de los cristales de puntos cuánticos perfectos es fundamental para poder caracterizar estas estructuras y para plantear posibles aplicaciones. Además en este caso conocer la estructura de minibandas del sistema periódico es fundamental para estudiar la influencia de la concentración de defectos. Por ello, en esta sección se presentan los sistemas de puntos cuánticos utilizados en este estudio.

Se considera un cristal compuesto de puntos cuánticos ordenados de InAs/GaAs. Estos consisten en puntos cuánticos de InAs situados en el interior de una matriz de GaAs con la que comparten origen de coordenadas. A la matriz que contiene el punto cuántico se le denomina supercelda (figura 4.1). En este estudio se han considerado los cristales de puntos cuánticos ordenados propuestos en las referencias [88] y [89]. En ellos se define una separación entre puntos cuánticos consecutivos de 3 nm en las tres direcciones del espacio [88, 89]. Los volúmenes de la supercelda y del punto cuántico están determinados a partir de sus dimensiones. Estas, en el caso de la supercelda son  $L_{x,sc}$ ,  $L_{y,sc}$  y  $L_{z,sc}$ , mientras que en el caso del punto cuántico sus dimensiones son  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  (figura 4.1). Dependiendo de los valores que adquieran, las distintas estructuras pueden originar puntos cuánticos *cúbicos* ( $L_x = L_y = L_z$ ), *planos* ( $L_x = L_y = 4L_z$ ) y *elongados* ( $L_x = L_y = L_z/2$ ) (figura 4.1).

La elección de esta clase de puntos cuánticos fue originariamente realizada en [88] y [89] con el objetivo de estudiar la dependencia de la forma y el tamaño de los puntos cuánticos sobre las propiedades optoelectrónicas del sistema. En estos trabajos se calcularon las minibandas de energía de los distintos sistemas considerados y observaron que el umbral de absorción dependía tanto de la forma del punto cuántico como de la dirección de polarización de la luz. Dichos umbrales eran 200 meV para el caso de los puntos cuánticos regulares y 250 meV en puntos cuánticos elongados. Asimismo, en el caso de los puntos cuánticos planos encontraron que estos poseían una absorción inferior que los puntos cuánticos regulares y elongados. Además se constató que en todos los casos la absorción era independiente del volumen del punto cuántico [89].

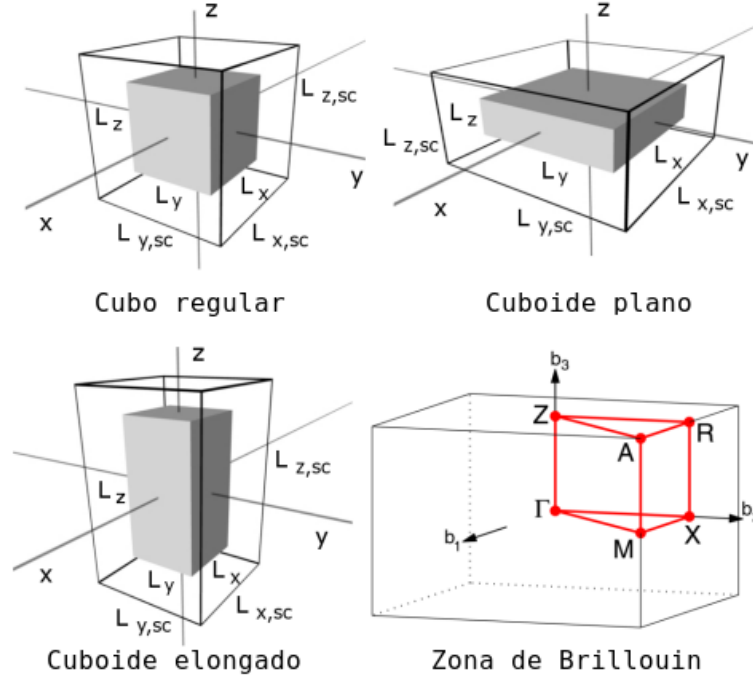


Figura 4.1: En el panel superior y esquina inferior izquierda de la figura se observan puntos cuánticos cúbicos (superior izquierda), planos (superior derecha) y elongados (inferior izquierda) situados en el interior de una supercelda con la que comparte origen de coordenadas. En el extremo inferior derecho de la figura se observa el espacio recíproco  $Q$ , cuyos puntos característicos son  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $X$ ,  $R$ ,  $A$  y  $Z$

En general, las características del sistema pueden ser extraídas del análisis de la estructura de minibandas. Con el fin de calcularla, se define la función de onda del cristal de puntos cuánticos a partir del teorema Bloch–Floquet

$$\Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \eta_{\vec{q},n}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (4.1)$$

En la expresión (4.1),  $n$  etiqueta las distintas minibandas,  $\eta_{\vec{q},n}(\vec{r})$  es una función con la periodicidad de la supercelda, y  $\vec{q}$  es un vector de onda en el espacio recíproco  $Q$ , similar a los vectores  $\vec{k}$  en el espacio  $K$  de los cristales.

La ecuación de Schrödinger del sistema se escribe como

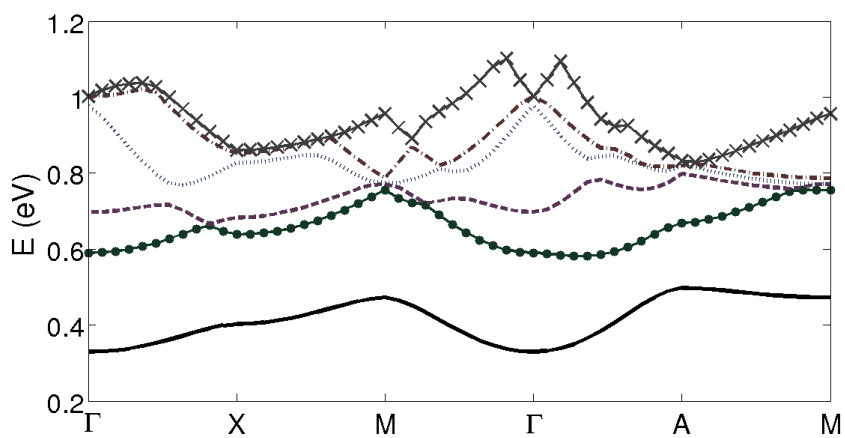
$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[ \nabla \frac{1}{m(\vec{r})} \nabla \right] \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) + V(\vec{r}) \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{q}) \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}). \quad (4.2)$$

En la ecuación (4.2),  $m(\vec{r})$  es la masa efectiva y  $V(\vec{r})$  la energía potencial electrostática, la cual tiene en cuenta los efectos de la tensión mecánica. Los parámetros que definen a  $m(\vec{r})$  y  $V(\vec{r})$  fueron obtenidos por [90, 88] a partir de la resolución del Hamiltoniano  $k \cdot p$  de  $8 \times 8$  según el modelo de Pikus-Bir. Con estas consideraciones, las masas efectivas utilizadas en este estudio son  $m_{\text{InAs}} = 0,023 \cdot m_0$  y  $m_{\text{InAs}} = 0,063 \cdot m_0$ , donde  $m_0$  es la masa del electrón en reposo. Del mismo modo, el valor de la energía potencial electrostática en la ecuación (4.2) es  $V_0 = 0,5007$  eV. Para las geometrías estudiadas, el Hamiltoniano del cristal de puntos cuánticos puede resolverse analíticamente si la función de onda se desarrolla en la siguiente base [91], [88]

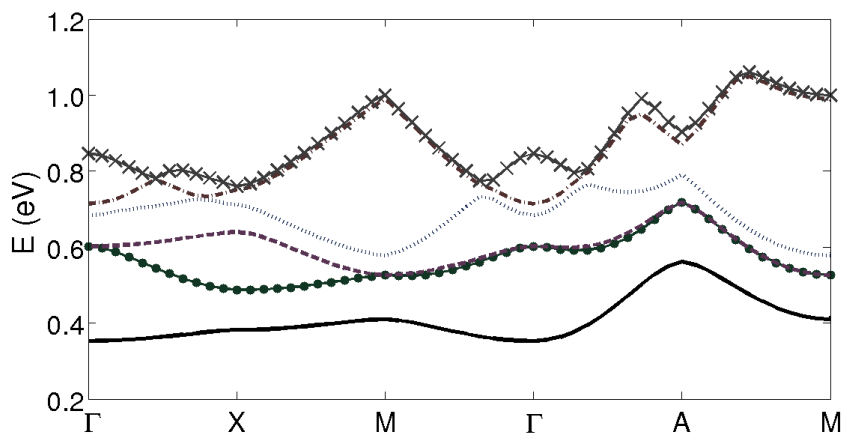
$$\Psi_{\vec{q}, n_x, n_y, n_z}(\vec{r}) = e^{2\pi i \left( \frac{n_x}{L_{x,sc}} x + \frac{n_y}{L_{y,sc}} y + \frac{n_z}{L_{z,sc}} z \right)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad (4.3)$$

donde  $n_{x,y,z} = -6, \dots, 6$ . En la expresión (4.3) se han utilizado unidades de volumen. Para un  $\vec{q}$  dado, las minibandas de energía se definen como los autovalores del Hamiltoniano del sistema y se definen a partir de  $\epsilon_n(\vec{q})$ .

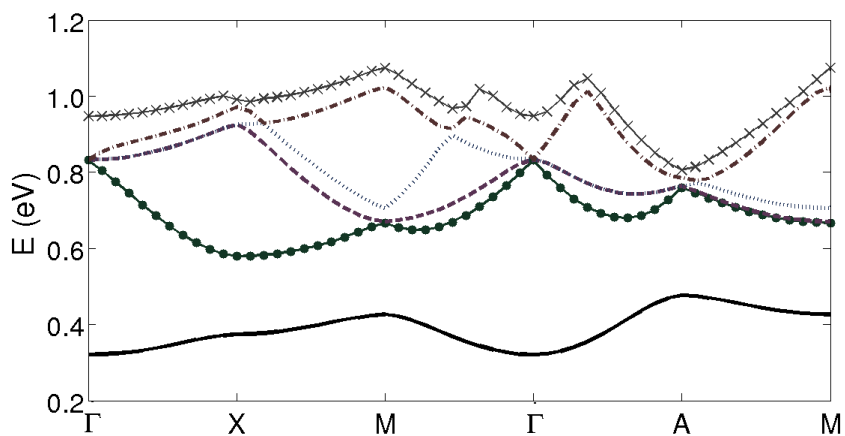
Con el objetivo de estudiar en las siguientes secciones cómo se modifican las minibandas de energía de los sistemas periódicos, se han representado las figuras 4.2, 4.3 y 4.4. En ellas se observa la energía de las seis primeras minibandas de los distintos tipos de cristales de puntos cuánticos ordenados [88, 89]. Esto se debe a que estas constituyen un número suficiente de minibandas con energía menor que la de la barrera de potencial. Como se puede observar en las figuras, conforme aumenta el número de minibandas de energía, estas se compactan cada vez más mientras que se aproximan al continuo de energía.



(a)

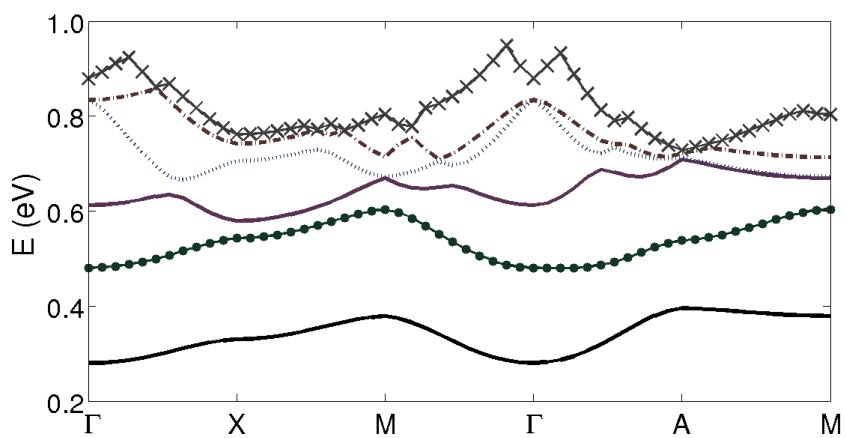


(b)

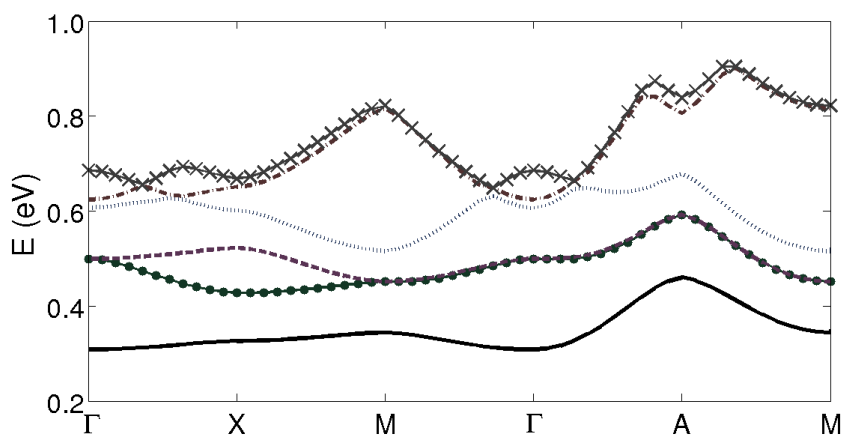


(c)

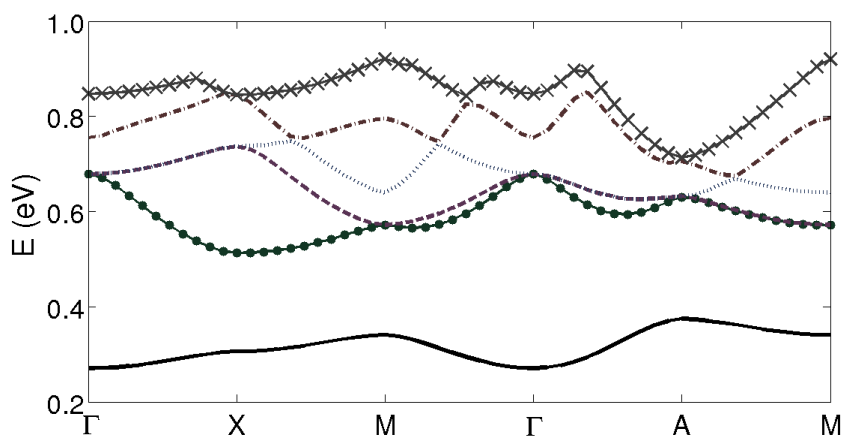
Figura 4.2: Estructura de minibandas de un cristal de puntos cuánticos, compuesto por puntos cuánticos (a) elongados, (b) planos y (c) cúbicos de  $V = 128 \text{ nm}^3$



(a)

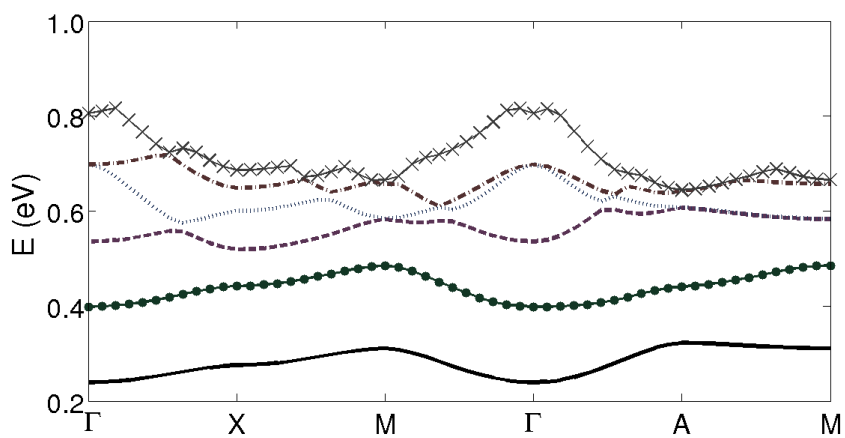


(b)

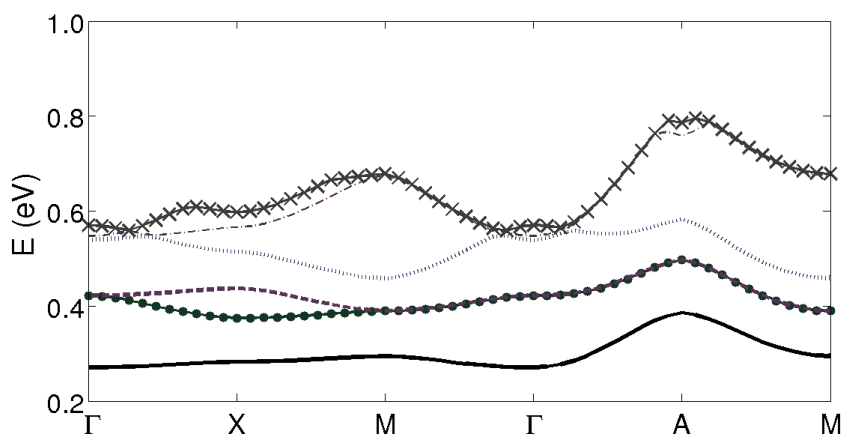


(c)

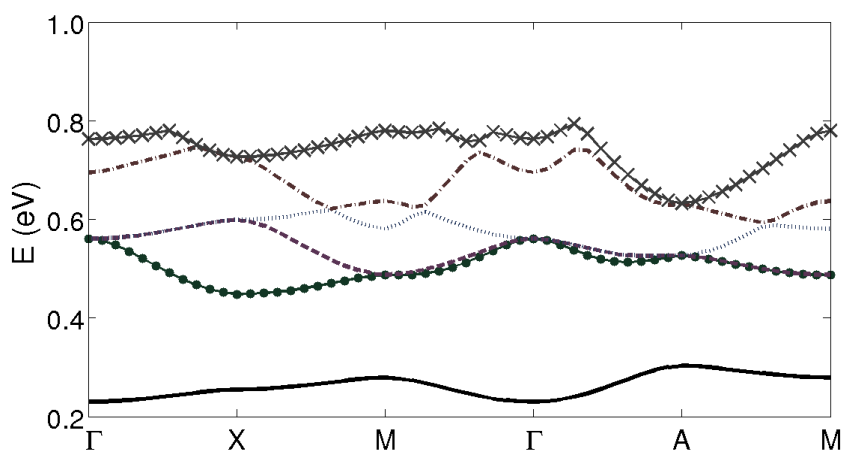
Figura 4.3: Estructura de minibandas de un cristal de puntos cuánticos, compuesto por puntos cuánticos (a) elongados, (b) planos y (c) cúbicos de  $V = 250 \text{ nm}^3$



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4: Estructura de minibandas de un cristal de puntos cuánticos, compuesto por puntos cuánticos (a) elongados, (b) planos y (c) cúbicos de  $V = 432 \text{ nm}^3$



En la primera de ellas, (figura 4.2) se muestran las minibandas de energía de un cristal de puntos cuánticos de volumen  $128 \text{ nm}^3$ . Asimismo, en las figuras 4.3 y 4.4 se representan las minibandas de los cristales de puntos cuánticos de volumen  $250 \text{ nm}^3$  y  $432 \text{ nm}^3$  respectivamente. En cada una de estas tres figuras hay representadas tres gráficas. En el panel superior se encuentra la energía de minibandas en puntos cuánticos elongados, mientras que en el panel central se representa el caso definido por puntos cuánticos planos y finalmente, en el panel inferior se sitúan los puntos cuánticos cúbicos. A partir de la estructuras de minibandas representadas en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 es posible establecer una serie de conclusiones previas al estudio que se va a realizar a continuación:

- En primer lugar se observa que los distintos tipos de puntos cuánticos comparten un perfil energético similar en los distintos puntos del espacio  $Q$ .
- Mayores energías de minibandas se obtienen en los puntos con volumen  $V = 128 \text{ nm}^3$ , mientras que los cristales de puntos cuánticos con volumen  $V = 250 \text{ nm}^3$  y  $V = 432 \text{ nm}^3$  respectivamente, se caracterizan por una energía de minibandas aproximadamente similar entre ellos.
- El comportamiento del gap difiere en los distintos caminos del espacio  $Q$  (figura 4.1).
- En el caso de los puntos cuánticos elongados, el valor del gap es aproximadamente constante en todo el espacio  $Q$ , salvo en el plano horizontal donde el gap es inferior que en el resto de los planos.
- En los puntos cuánticos planos y cúbicos el valor del gap es aproximadamente constante solamente en los caminos  $X \rightarrow M$  y  $A \rightarrow M$  (figura 4.1).

### Defectos en puntos cuánticos

En esta sección se va a introducir el modelo teórico que hemos desarrollado [92] para el estudio de la modificación de energías de minibandas causada por la presencia de defectos.

Para ello, se toma como punto de partida nuevamente la función de ondas solución del Hamiltoniano periódico

$$\Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \eta_{\vec{q},n}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \quad (4.4)$$

siendo  $\eta_{\vec{q},n}(\vec{r})$  una función con la periodicidad de la supercelda, como se mencionó en la sección anterior y siendo  $V$  el volumen total del sistema. De

este modo, las autoenergías del sistema son  $\epsilon_n(\vec{q})$ .

Se considera la rotura de la periodicidad del cristal perfecto. Esta conlleva una modificación en los operadores de energía potencial y energía cinética. Por tanto, para estudiar cómo estas modificaciones afectan a las autoenergías del cristal periódico, estas serán tratadas mediante la teoría de perturbaciones de primer orden, tal como se mencionó en la introducción. Para ello, en primer lugar se considera la ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano periódico original, la cual estaba definida en la expresión (4.2) y era

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[ \nabla \frac{1}{m_p(\vec{r})} \nabla \right] \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) + V_p(\vec{r}) \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{q}) \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}). \quad (4.5)$$

donde se ha añadido el subíndice p, el cual indica que el sistema es periódico.

Se considera el Hamiltoniano del sistema perturbado debido a la presencia de defectos en la red. Este se escribe

$$H = H_p + H' \quad (4.6)$$

donde  $H'$  representa el Hamiltoniano de la perturbación y  $H$  es el Hamiltoniano total. De este modo la energía resultante tras la perturbación es

$$E_n(\vec{q}) = \epsilon_n(\vec{q}) + \langle \Psi_{n,\vec{q}} | H' | \Psi_{n,\vec{q}} \rangle \equiv \epsilon_n(\vec{q}) + \delta E. \quad (4.7)$$

A partir de  $H' = H - H_p$ , la ecuación de Schrödinger de la perturbación se puede escribir como

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m(\vec{r})} \nabla + V(\vec{r}) - \left[ -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m_p(\vec{r})} \nabla + V_p(\vec{r}) \right] \right) \Phi = E' \Phi, \quad (4.8)$$

o lo que es lo mismo

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \left[ \frac{1}{m(\vec{r})} - \frac{1}{m_p(\vec{r})} \right] \nabla + [V(\vec{r}) - V_p(\vec{r})] \right) \Phi = E' \Phi. \quad (4.9)$$

Para resolver la expresión (4.9) se han tenido en cuenta dos defectos extremos. Estos son la supresión de un punto cuántico o *vacante* y la ocupación de toda una supercelda por un punto cuántico. Este último se denomina *punto cuántico amplio*.

### Perturbación generada por vacantes

Considerando la presencia de una vacante en el cristal, se analiza el cambio de potencial electrostático creado por esta. Este es cero en todo

el espacio salvo donde estaba definido el punto cuántico. En ese caso, el potencial electrostático se corresponde con una barrera de potencial cuyo módulo coincide con el potencial creado por el punto cuántico, es decir,  $V_p$ . Por tanto, en la expresión 4.8, se define

$$V(\vec{r}) - V_p(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{Si no existía punto cuántico} \\ V_0(\vec{r}) & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (4.10)$$

Asimismo, las masas efectivas en el operador de energía cinética se distribuyen de acuerdo a que la diferencia  $\frac{1}{m(\vec{r})} - \frac{1}{m_p(\vec{r})}$  es cero en todos los puntos del espacio salvo en los puntos que ocupa la vacante. En ellos, la masa efectiva se corresponde con la diferencia de masas efectivas entre la barrera de potencial y el pozo que definía previamente al punto cuántico.

A continuación se procede con el cálculo de los cambios generados en la energía de minibandas del sistema periódico mediante la teoría de perturbaciones de primer orden <sup>8</sup>. Para ello se calcula el valor esperado de la perturbación utilizando la función de onda del sistema periódico (ecuación (4.3)) ya que tan solo contribuirán los términos de  $k_{n,(x,y,z)}$  que satisfacen

$$k_{n,(x,y,z)} = \frac{2\pi n}{L_{sc(x,y,z)}}, \quad (4.11)$$

y que, por tanto, dependen del tamaño de la supercelda. Con estas consideraciones el valor esperado de la perturbación es

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \frac{1}{V} \int \eta_{n,\vec{q}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} (V(\vec{r}) - V_p(\vec{r})) \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{V} \int \eta_{n,\vec{q}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left( -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \left[ \frac{1}{m(\vec{r})} - \frac{1}{m_p(\vec{r})} \right] \right) \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

El potencial de la vacante se puede escribir en términos de la siguiente integral

$$V(\vec{r}) - V_0(\vec{r}) = \int_{\vec{K}} A(\vec{\chi}) e^{i\vec{\chi}\cdot\vec{r}} d\vec{\chi} \quad (4.13)$$

donde  $\vec{\chi}$  representa a todos los puntos del espacio recíproco. Esto se debe a que este potencial, que es resultado de la diferencia entre el perturbado

<sup>8</sup>En los puntos del espacio  $Q$  donde hay degeneración se realizó el cálculo mediante la teoría de perturbaciones considerando la degeneración. Sin embargo, los términos procedentes de la degeneración eran insignificantes y la aproximación pudo ser realizada mediante la teoría de perturbaciones sin degeneración sin pérdida de precisión.

y el periódico, no tiene una periodicidad definida. De este modo el valor esperado de la energía potencial electrostática de la perturbación es

$$\langle \Psi | V' | \Psi \rangle = \frac{1}{V} \int_{\mathbb{R}^3} \left[ \int_{\tilde{K}} \eta_{n,\vec{q}}^*(\vec{r}) A(\vec{\chi}) \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{\chi}\vec{r}} d\vec{\chi} \right] d\vec{r}. \quad (4.14)$$

Dado que las funciones periódicas se desarrollaron en ondas planas, y teniendo en cuenta que estas vienen dadas a partir de  $k_{m,(x,y,z)}$ , la expresión (4.14) se escribe

$$\langle \Psi | V' | \Psi \rangle = \frac{1}{V} \int_{\mathbb{R}^3} \left[ \int_{\tilde{K}} \sum_l g_l^*(\vec{q}) e^{-i\vec{k}_l \cdot \vec{r}} A(\vec{\chi}) \sum_m g_m(\vec{q}) e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} e^{i\vec{\chi}\vec{r}} d\vec{\chi} \right] d\vec{r} \quad (4.15)$$

o lo que es lo mismo

$$\langle \Psi | V' | \Psi \rangle = \frac{1}{V} \sum_l \sum_m \int_{\tilde{K}} g_l(\vec{q}) A(\vec{\chi}) g_m(\vec{q}) \delta(\vec{k}_m - \vec{k}_l + \vec{\chi}) d\vec{\chi} \quad (4.16)$$

En el desarrollo solo contribuyen los términos que cumplen que  $\vec{\chi} = \vec{k}_l - \vec{k}_m$ .

Asimismo, se realiza el cálculo del término procedente de la energía cinética

$$\langle \Psi | T' | \Psi \rangle = \int \frac{1}{V} \eta_{n,\vec{q}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \left| -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \left[ \frac{1}{m(\vec{r})} - \frac{1}{m_p(\vec{r})} \right] \nabla \right| \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (4.17)$$

Se define la función  $\zeta(\vec{r}) = \frac{1}{m(\vec{r})} - \frac{1}{m_p(\vec{r})}$  cuyos valores son cero en todos los puntos salvo en la posición donde se encuentra la vacante. En ella adquiere un valor constante e igual a la diferencia de las masas efectivas entre la barrera y el pozo.

La función  $\zeta(\vec{r})$  puede expresarse como un producto de tres funciones ventana

$$\begin{aligned} \chi(x_0, x, x_1) &= \theta(x - x_0) - \theta(x - x_1) & x_0 < x_1 \\ \chi(y_0, y, y_1) &= \theta(y - y_0) - \theta(y - y_1) & y_0 < y_1 \\ \chi(z_0, z, z_1) &= \theta(z - z_0) - \theta(z - z_1) & z_0 < z_1, \end{aligned}$$

y su función derivada se escribe, cuya componente horizontal se escribe

$$\Delta(x_0, x, x_1) = \delta(x - x_0) - \delta(x - x_1) \quad x_0 < x_1. \quad (4.18)$$

Los valores de  $\Delta$  son cero en todos los puntos salvo en el intervalo  $[x_0, x_1]$  donde  $\Delta(x_0, x, x_1)$  vale uno. Con estas consideraciones,  $\varsigma(\vec{r})$  se escribe como el producto de funciones ventana  $\chi(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \varsigma(\vec{r}) &= \left[ \frac{1}{m_{\text{barrera}}(\vec{r})} - \frac{1}{m_{\text{pozo}}(\vec{r})} \right] \\ &\times \chi(-L_x/2, x, -L_x/2) \chi(-L_y/2, y, L_y/2) \chi(-L_z/2, y, L_z/2). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Se introduce esta expresión en la ecuación (4.17) y se obtiene

$$\begin{aligned} &\frac{4\hbar^2}{V} \left( \frac{1}{m_{\text{barrera}}} - \frac{1}{m_{\text{pozo}}} \right) \times \sum_1 \sum_m \left[ \vec{q} (\vec{q} + \vec{k}_m + \vec{k}_1) + \vec{k}_m \vec{k}_1 \right] g_1^*(\vec{q}) g_m(\vec{q}) \\ &\times \frac{\sin((\vec{k}_{m,x} - \vec{k}_{1,x})L_x/2)}{(\vec{k}_{m,x} - \vec{k}_{1,x})} \frac{\sin((\vec{k}_{m,y} - \vec{k}_{1,y})L_y/2)}{(\vec{k}_{m,y} - \vec{k}_{1,y})} \frac{\sin((\vec{k}_{m,z} - \vec{k}_{1,z})L_z/2)}{(\vec{k}_{m,z} - \vec{k}_{1,z})} \end{aligned}$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{4\hbar^2}{V} \left( \frac{1}{m_{\text{barrera}}} - \frac{1}{m_{\text{pozo}}} \right) \times \sum_1 \sum_m \left[ \vec{q} (\vec{q} + \vec{k}_m + \vec{k}_1) + \vec{k}_m \vec{k}_1 \right] g_1^*(\vec{q}) g_m(\vec{q}) \times S(k_{x,y,z}) \quad (4.20)$$

donde

$$S(k_{x,y,z}) = \frac{\sin((\vec{k}_{m,x} - \vec{k}_{1,x})L_x/2)}{(\vec{k}_{m,x} - \vec{k}_{1,x})} \frac{\sin((\vec{k}_{m,y} - \vec{k}_{1,y})L_y/2)}{(\vec{k}_{m,y} - \vec{k}_{1,y})} \frac{\sin((\vec{k}_{m,z} - \vec{k}_{1,z})L_z/2)}{(\vec{k}_{m,z} - \vec{k}_{1,z})} \quad (4.21)$$

y por tanto, el Hamiltoniano de la perturbación puede escribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \frac{1}{V} \sum_1 \sum_m g_1^*(\vec{q}) g_m(\vec{q}) \\ &\times \left\{ A(\vec{k}_1 - \vec{k}_m) + \frac{8\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_{\text{barrera}}} - \frac{1}{m_{\text{pozo}}} \right) \right. \\ &\times \left. \left[ \vec{q} (\vec{q} + \vec{k}_m + \vec{k}_1) + \vec{k}_m \vec{k}_1 \right] \right\} S(k_x, k_y, k_z) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Con la expresión (4.22) se calcula la variación de energía por unidad de volumen. Como puede observarse, para un volumen muy grande la modificación de la energía tenderá a cero. Por tanto, en lugar de considerar un defecto aislado, a continuación se van a tratar concentraciones de defectos dadas por un número de defectos por unidad de volumen.

## Perturbación generada por puntos amplios

Hasta ahora se ha detallado el proceso de obtención de la modificación de energías en puntos cuánticos debido a la presencia de una vacante con un modelo analítico. Dicho modelo contemplaba dos tipos de defectos, las vacantes y los puntos amplios. En esta sección se va a desglosar el procedimiento que permite obtener los cambios en las autoenergías debido a la presencia de un punto amplio.

Se define la perturbación generada por un punto amplio. Esta se puede expresar a partir de la perturbación generada por la vacante haciendo uso de un perturbación auxiliar. De este modo la energía potencial auxiliar es  $V_0$  en toda la supercelda. Igualmente, el operador de masa efectiva auxiliar es  $\frac{1}{m_{\text{auxiliar}}} = \frac{1}{m_{\text{barrera}}} - \frac{1}{m_{\text{pozo}}}$  en toda la supercelda unidad. El Hamiltoniano de la vacante puede escribirse como la suma del Hamiltoniano auxiliar y del punto amplio

$$H_{\text{amplio}} = H_{\text{vacante}} - H_{\text{auxiliar}}. \quad (4.23)$$

Por tanto, una vez obtenida la modificación de la energía de minibandas causada por una vacante, se calcula  $\langle \Psi | H_{\text{aux}} | \Psi \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_{\text{aux}} | \Psi \rangle &= \frac{1}{V} \int_{sc} \eta_{n,\vec{q}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} V_0 \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{m_{\text{barrera}}} - \frac{1}{m_{\text{pozo}}} \right] \int_{sc} \eta_{n,\vec{q}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \nabla^2 \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (4.24)$$

o lo que es lo mismo

$$\langle \Psi | H_{\text{aux}} | \Psi \rangle = \frac{1}{V} \left[ V_{sc} V_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{m_{\text{barrera}}} - \frac{1}{m_{\text{pozo}}} \right] \sum_1 |g_1(\vec{q})|^2 (\vec{k}_1 + \vec{q})^2 \right], \quad (4.25)$$

donde  $V_{sc}$  es el volumen de la supercelda. Una vez calculadas las autoenergías de la perturbación auxiliar, la variación de la energía de minibandas debida a un punto amplio se escribe

$$\langle \Psi | H_{\text{amplio}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_{\text{vacante}} | \Psi \rangle - \langle \Psi | H_{\text{auxiliar}} | \Psi \rangle. \quad (4.26)$$

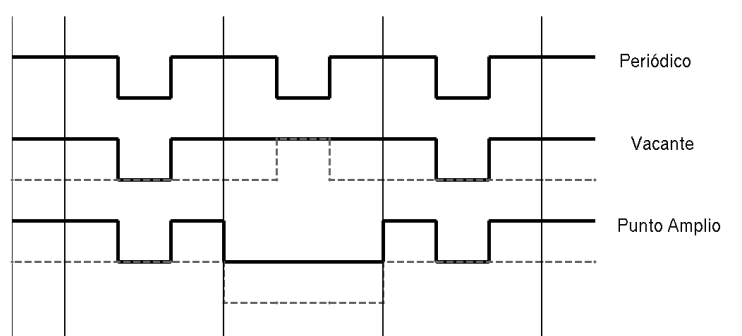


Figura 4.5: Representación esquemática de un cristal periódico, una vacante y un punto amplio (líneas continuas). Las líneas intermitentes muestran la perturbación realizada sobre el cristal perfecto para obtener una vacante en un sitio previamente ocupado por un punto cuántico y la perturbación auxiliar aplicada a la vacante para obtener un punto amplio.

### Aproximación de primeros vecinos

Hasta aquí se ha introducido el modelo teórico para el cálculo de los cambios de autoenergías en un cristal de puntos cuánticos debido a la presencia de una concentración de vacantes o de puntos amplios. En esta sección se va a establecer el límite de concentración de defectos a partir de una aproximación de primeros vecinos.

A partir de un punto cuántico tetragonal en una supercelda se define la probabilidad de que el punto cuántico vecino no sea a su vez un defecto. Esta viene dada por la expresión

$$(1 - r)^6 \quad (4.27)$$

A partir de (4.27) es posible calcular la probabilidad de que los vecinos cercanos sean también defectos. Esta viene dada por

$$P(r) = r[1 - (1 - r)^6]. \quad (4.28)$$

Mediante la función  $P(r)$  se establece que para  $r = 0,1$ , la probabilidad de defectos vecinos es inferior a 5%. De este modo, se propone como límite de concentración de defectos en los puntos cuánticos en un 10%, que desde un punto de vista experimental es un valor en concordancia con los resultados observados en [87, 93].

Una vez elegido el valor de  $r$ , la energía de las minibandas tras la perturbación se escribe como

$$E_n(\vec{q}) = \epsilon_n(\vec{q}) + r\Delta E_n(\vec{q}) \quad (4.29)$$

donde

$$\Delta E_n(\vec{q}) = \langle \eta_{\vec{q},n}(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | H'_{\text{defect}} | \eta_{\vec{q},n}(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle \quad (4.30)$$

## 4.2. Objetivos.

El objetivo principal de este capítulo es realizar una aproximación teórica de los efectos que tiene la rotura de la periodicidad en un punto cuántico. Esta rotura de la periodicidad es un elemento muy común en los procesos de fabricación de puntos cuánticos. En ellos, a menudo es posible enfrentarse a la situación de un cambio en el tamaño del punto cuántico. Por tanto, este estudio se realiza con el fin de poder establecer una conexión teórica con las observaciones experimentales de la estructura de minibandas de estos sistemas más realistas.

En particular se van a analizar dos casos extremos que consisten en la ausencia de un punto cuántico, *vacante* y su caso opuesto, un punto cuántico que ocupa todo el volumen de la supercelda. A este último se le va a denominar *punto cuántico amplio*. Las consecuencias de la rotura de la periodicidad van a ser analizadas en función de la variación de la energía de minibandas y del gap óptico.

La importancia de los dos casos que serán estudiados radica en el hecho de que cualquier otro cambio en volumen de un punto cuántico en un cristal periódico estará acotado por los resultados que se expondrán en este capítulo. Además, los resultados vendrán expresados en función de la concentración de defectos, de modo que será más factible la extrapolación a casos realistas de fabricación.

Los cálculos han sido realizados considerando cristales de puntos cuánticos de volumen  $128 \text{ nm}^3$ ,  $250 \text{ nm}^3$  y  $432 \text{ nm}^3$ . En cada uno de estos, tres tipos distintos de puntos cuánticos fueron analizados, por tanto en total se examinaron nueve casos. De este el análisis de la influencia de defectos en puntos cuánticos elongados, cúbicos y planos dio lugar a un estudio comparativo de la influencia del tamaño y la forma de los puntos cuánticos sobre la presencia de discontinuidades en la periodicidad del cristal.



### 4.3. Metodología

En la sección 4.1 se han derivado las expresiones teóricas de la variación de energía producida en las minibandas de un cristal periódico de puntos cuánticos como consecuencia de la presencia de defectos en el cristal. Para realizar la simulación de los distintos cristales de puntos cuánticos se utilizaron los valores de energía de minibandas de estos sistemas calculadas en [89]. Las simulaciones fueron realizadas con el programa de cálculo MATLAB.

### 4.4. Resultados

En esta sección se estudia el cambio de energías producido en las minibandas como consecuencia de la aparición de una concentración de defectos, los cuales, como se ha mencionado previamente son vacantes y puntos cuánticos amplios. Este cambio se analiza en función de la forma y del tamaño de los puntos cuánticos, por tanto, aplicando el procedimiento teórico explicado en la sección 4.1, se estudia el comportamiento de las minibandas en tres tipos de puntos cuánticos, estos pueden ser catalogados como *cúbicos*, *elongados* y *planos*. Los volúmenes considerados en cada uno eran  $432 \text{ nm}^3$ ,  $250 \text{ nm}^3$  y  $128 \text{ nm}^3$ .

#### Vacantes en cristales de puntos cuánticos

En esta sección se exponen los resultados de la variación de la energía de minibandas de los cristales de puntos cuánticos cuando existe una concentración de vacantes en el cristal.

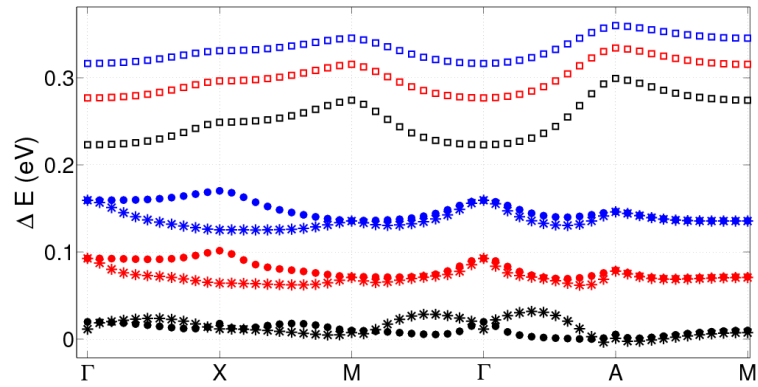


Figura 4.6:  $\Delta E$  de la primera (cuadrados), segunda (estrellas) y tercera (puntos) minibandas calculados en cristales de puntos cuánticos cúbicos con volúmenes  $432 \text{ nm}^3$  (azul),  $250 \text{ nm}^3$  (rojo) y  $128 \text{ nm}^3$  (negro).

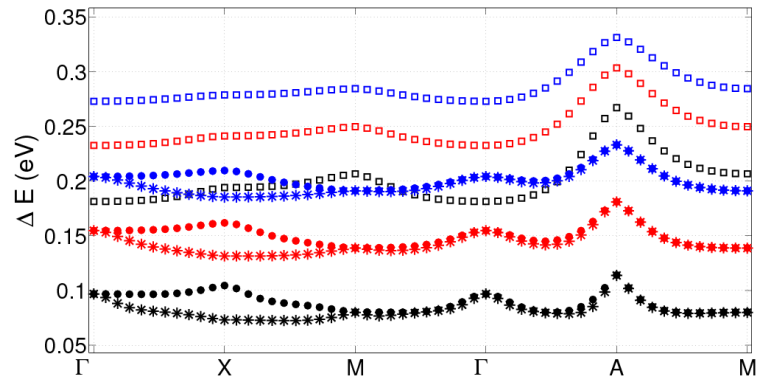


Figura 4.7:  $\Delta E$  de la primera (cuadrados), segunda (estrellas) y tercera (puntos) minibandas calculados en cristales de puntos cuánticos planos con volúmenes  $432 \text{ nm}^3$  (azul),  $250 \text{ nm}^3$  (rojo) y  $128 \text{ nm}^3$  (negro).

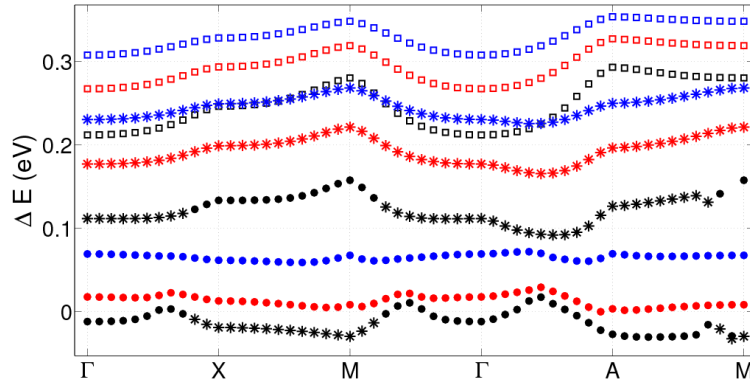


Figura 4.8:  $\Delta E$  de la primera (cuadrados), segunda (estrellas) y tercera (puntos) minibandas calculados en cristales de puntos cuánticos elongados con volúmenes  $432 \text{ nm}^3$  (azul),  $250 \text{ nm}^3$  (rojo) y  $128 \text{ nm}^3$  (negro).

Se evalúa la ecuación 4.30 con  $n = 1, 2, 3$  para una concentración de vacantes considerando puntos cuánticos cúbicos, planos y elongados. Los resultados se muestran en las figuras (4.6), (4.7) y (4.8). En ellas, se muestra  $\Delta E$  considerando la primera (cuadrados), segunda (estrellas) y tercera (puntos) minibanda. Asimismo, en cada una de las figuras se muestran los resultados obtenidos en puntos cuánticos con volúmenes  $432 \text{ nm}^3$  (azul),  $250 \text{ nm}^3$  (rojo) y  $128 \text{ nm}^3$  (negro) respectivamente.

Este estudio se ha centrado en las tres primeras minibandas, debido a que estos sistemas poseen un gap entre la primera minibanda y minibandas superiores [89]. Además, los autores de [89] demostraron que dicho gap juega un papel relevante en la absorción de fonones y por tanto se centra la atención en el estudio de este.

En un primer análisis de  $\Delta E$  se observa como para el caso de las vacantes, el valor de  $\Delta E$  correspondiente a la primera minibanda es siempre superior que  $\Delta E$  de la segunda minibanda, la cual a su vez es mayor que el valor de  $\Delta E$  obtenido para la tercera minibanda. Por otra parte se observa que la característica en común de todas estas estructuras es que tienen el mismo comportamiento independientemente del volumen. Asimismo, las estructuras con volumen  $128 \text{ nm}^3$  son las que generan un menor  $\Delta E$ . Sin embargo, se puede encontrar una excepción a este comportamiento en los puntos cuánticos elongados de  $128 \text{ nm}^3$  (figura 4.8) en los cuales tienen lugar una serie de efectos debido a la mezcla de las bandas. Esta mezcla de bandas tiene lugar en forma de saltos abruptos en la segunda y tercera minibandas y se deben a que en algunos puntos del espacio  $Q$ , las simetrías de las funciones de onda en estados excitados se intercambian entre las distintas minibandas.

Por otra parte, en relación a la forma del punto cuántico se han obtenido valores superiores de  $\Delta E$  en estructuras cúbicas. Asimismo aquellos puntos cuánticos donde los cambios sufridos por la energía de minibandas es menor son los puntos cuánticos elongados.

A continuación nos centramos en el gap entre la primera y segunda minibandas. Teniendo en cuenta que  $\Delta E$  es mayor en la primera minibanda que en la segunda en todos los casos estudiados, se puede concluir que el gap reduce su valor cuando una concentración de vacantes se encuentra presente. Asimismo, se aprecia que aunque  $\Delta E$  sea superior en los puntos cuánticos de mayor volumen, las correcciones del gap en este caso son menores ya que el cambio en la energía de las distintas minibandas es similar.

### Puntos Amplios en cristales de puntos cuánticos

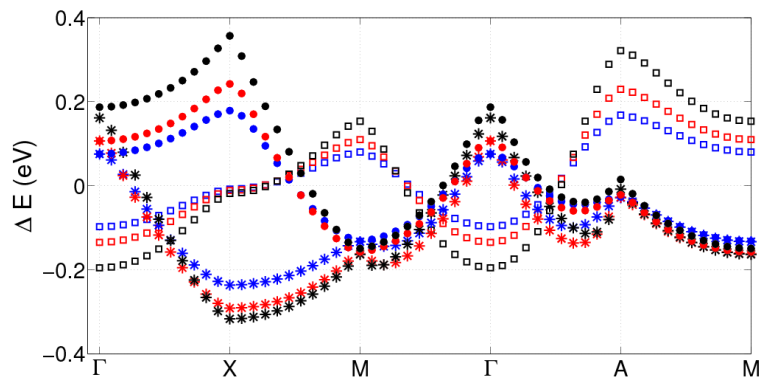


Figura 4.9:  $\Delta E$  de la primera (cuadrados), segunda (estrellas) y tercera (puntos) minibandas calculados en cristales de puntos cuánticos cúbicos con volúmenes  $432 \text{ nm}^3$  (azul),  $250 \text{ nm}^3$  (rojo) y  $128 \text{ nm}^3$  (negro) debido a la presencia de puntos cuánticos amplios.

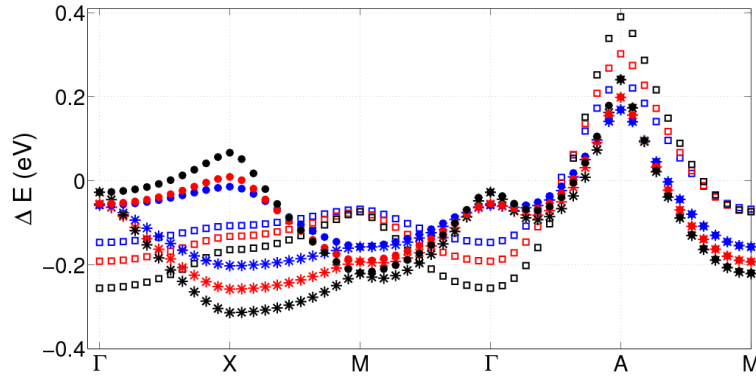


Figura 4.10:  $\Delta E$  de la primera (cuadrados), segunda (estrellas) y tercera (puntos) minibandas calculados en cristales de puntos cuánticos planos con volúmenes  $432 \text{ nm}^3$  (azul),  $250 \text{ nm}^3$  (rojo) y  $128 \text{ nm}^3$  (negro) debido a la presencia de puntos cuánticos amplios.

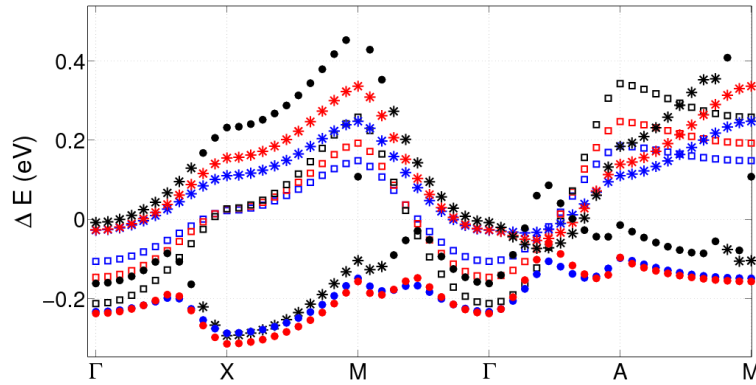


Figura 4.11:  $\Delta E$  de la primera (cuadrados), segunda (estrellas) y tercera (puntos) minibandas calculados en cristales de puntos cuánticos elongados con volúmenes  $432 \text{ nm}^3$  (azul),  $250 \text{ nm}^3$  (rojo) y  $128 \text{ nm}^3$  (negro) debido a la presencia de puntos cuánticos amplios.

En esta sección se analiza el cambio de la energía de minibandas generada por la presencia de puntos cuánticos amplios en el cristal. Los resultados obtenidos en cristales de puntos cuánticos cúbicos, planos y elongados se encuentran representados en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 respectivamente. En este caso también  $\Delta E$  presenta un comportamiento similar independientemente del volumen.

Sin embargo, al contrario de lo que sucedía en el caso de las vacantes, el valor medio de  $\Delta E$  es mayor en puntos cuánticos pequeños. Asimismo,  $\Delta E$  no presenta un patrón en su comportamiento, ya que puede variar aumen-

tando o disminuyendo a lo largo del espacio  $Q$ .

Por otra parte, las minibandas conservan la degeneración de los cristales perfectos. Este hecho es debido a poseer un valor similar de  $\Delta E$  en los puntos del espacio  $Q$  donde existía originariamente degeneración. Además, se aprecia como el cambio de las energías de minibandas en puntos cuánticos en menor que en el caso de las vacantes.

## 4.5. Modificación del gap de minibandas

A continuación se presentan los resultados de la variación del gap entre la primera y segunda minibandas. Como se ha mencionado previamente, la presencia de vacantes reduce el gap. En cuanto a los puntos cuánticos amplios se destaca que no existe una tendencia definida en el comportamiento del gap, sino que este aumenta y disminuye a lo largo del espacio  $Q$ .

Caso	X	M	A
Cubos Regulares 432 nm <sup>3</sup>	0,194 eV	0,208 eV	0,223 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,021 eV	-0,021 eV	-0,022 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0,023 eV	-0,022 eV	-0,020 eV
Cubos Regulares 250 nm <sup>3</sup>	0,207 eV	0,2304 eV	0,256 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,023 eV	-0,025 eV	-0,026 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0,028 eV	-0,027 eV	-0,026 eV
Cubos Regulares 128 nm <sup>3</sup>	0,205 eV	0,240 eV	0,282 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,023 eV	-0,027 eV	-0,029 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0,030 eV	-0,032 eV	-0,033 eV

Cuadro 4.1: Valores de las correcciones del gap causadas por la presencia una concentración de un 10% de vacantes o puntos cuánticos amplios en un cristal de puntos cuánticos cúbicos.

Las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 muestran la modificación del gap debido a una concentración de un 10% de vacantes,  $r_V$ , o puntos amplios,  $r_W$ . Los puntos escogidos para el análisis son X, M y A, ya que estos en los cristales perfectos presentan un comportamiento similar en las dos primeras minibandas, por ello se consideran altamente simétricos [89]

En la tabla 4.1 se encuentran los resultados de las correcciones del gap en cristales de puntos cuánticos cúbicos. En el caso de puntos cuánticos de volumen 432 nm<sup>3</sup>, la corrección del gap estimada es 0,194 eV en el punto X.

Caso	X	M	A
Cuboides Planos 432 nm <sup>3</sup>	0,092 eV	0,095 eV	0,112 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,009 eV	-0,009 eV	-0,010 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0,010 eV	-0,009 eV	-0,007 eV
Cuboides Planos 250 nm <sup>3</sup>	0,101 eV	0,107 eV	0,132 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,011 eV	-0,011 eV	-0,012 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0,013 eV	-0,012 eV	-0,010 eV
Cuboides Planos 128 nm <sup>3</sup>	0,106 eV	0,115 eV	0,155 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,012 eV	-0,012 eV	-0,015 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0,015 eV	-0,014 eV	-0,015 eV

Cuadro 4.2: Valores de las correcciones del gap causadas por la presencia una concentración de un 10% de vacantes o puntos cuánticos amplios en un cristal de puntos cuánticos planos.

Caso	X	M	A
Cuboides Elongados 432 nm <sup>3</sup>	0,167 eV	0,174 eV	0,112 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,008 eV	-0,008 eV	-0,010 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0,009 eV	-0,010 eV	-0,007 eV
Cuboides Elongados 250 nm <sup>3</sup>	0,212 eV	0,224 eV	0,142 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,009 eV	-0,010 eV	-0,013 eV
Correction $r_W = 10\%$	0,013 eV	0,014 eV	-0,011 eV
Cuboides Elongados 128 nm <sup>3</sup>	0,236 eV	0,282 eV	0,170 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0,026 eV	-0,030 eV	-0,016 eV
Correction $r_W = 10\%$	0,032 eV	-0,035 eV	-0,015 eV

Cuadro 4.3: Valores de las correcciones del gap causadas por la presencia una concentración de un 10% de vacantes o puntos cuánticos amplios en un cristal de puntos cuánticos elongados.

Asimismo, la modificación del gap considerando una concentración del 10% de vacantes es  $-0,021$  eV. Cuando esta concentración consiste en puntos amplios la modificación del gap pasa a ser  $-0,023$  eV. En el caso de puntos cuánticos de volúmenes más pequeños ( $250$  nm<sup>3</sup> y  $128$  nm<sup>3</sup>) las correcciones son iguales y de valor  $-0,023$  eV, mientras que si la corrección se realiza por medio de puntos amplios, los valores obtenidos son  $-0,028$  eV para un volumen de  $250$  nm<sup>3</sup> y  $-0,030$  eV en caso contrario ( $128$  nm<sup>3</sup>). Estos resultados se comparan con los obtenidos en cristales de puntos cuánticos planos y elongados (tablas 4.2 y 4.3). En estos casos se aprecia un comportamiento similar aunque ligeramente inferior que los resultados obtenidos en los cris-

tales de puntos cúbicos.

Por tanto, si tenemos en cuenta una concentración de defectos del 10%, que es el valor superior permitido por este modelo, se puede comprobar a partir de los resultados tabulados que el gap óptico no se suprime.

Estos resultados se encuentran recogidos en la publicación científica [92], la cual forma parte de esta tesis doctoral como se muestra en la próxima sección.



## 4.6. Trabajos científicos publicados

### 4.6.1. Influence on miniband structure of size variations in regimented InAs/GaAs quantum dots arrays

- Trinidad García, Francisco Manuel Gómez-Campos y Salvador Rodríguez-Bolívar.
- J. Appl. Phys. **114**, 064311 (2013).
  - Índice de impacto (2012): 2.21
  - Categoría: Physics, Applied.
  - Posición en el listado del JCR (ISI Web of Knowledge): 32/128.



## Influence on miniband structure of size variations in regimented InAs/GaAs quantum dots arrays

Trinidad García,<sup>1</sup> Francisco Manuel Gómez-Campos,<sup>1,2,a)</sup> and Salvador Rodríguez-Bolívar<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores, Universidad de Granada, Spain

<sup>2</sup>CITIC-UGR, Universidad de Granada, Spain

(Received 16 June 2013; accepted 25 July 2013; published online 14 August 2013)

The influence of breaks in the periodicity of a *InAs/GaAs* quantum dot supracrystal is theoretically investigated in this work. With this aim, we infer the order of magnitude of the change in the eigenenergies due to the spread in sizes of quantum dots in these systems. From it, it would be possible to ascertain whether effects derived from the miniband structure of a manufactured supracrystal would be detected experimentally or if they would be masked by non-periodic defects.

Thus, we have a first estimate of the differences between the behaviour of experimental samples and their ideal counterparts. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4817893>]

### I. INTRODUCTION

The fabrication of regimented semiconductor nanostructures is a topic of great interest nowadays. It is a challenge of the contemporary science and engineering to obtain artificial supracrystals, i.e., systems consisting in an ordered arrangement of nanostructures such as quantum dots. In these systems, the quantum dot plays the same role that regular atoms in regular crystals, and the coupling between quantum dots gives rise to delocalized states with energies gathered into minibands. Therefore, not only the chemical species, but also the geometry of the quantum dots and the particular arrangement would influence crucially the physical behaviour of the structures.

Many ways of approaching the fabrication of supracrystals have been reported in the last years. As a recent example, high quality quantum dot array films have been achieved starting from colloidal quantum dots.<sup>1</sup> Other efforts have pursued the order by increasing the quantum dot density using Stranski-Krastanov methods.<sup>2</sup> Examples of different techniques to obtain periodic nanostructures could be found elsewhere,<sup>3-7</sup> and some works show that theoretical and experimental results on this topic are converging.<sup>8</sup> As a result of these efforts, two- and three-dimensional arrangements have been obtained experimentally nowadays with a decent degree of accuracy. AFM images have been reported from many researches, revealing ordered structures of quantum dots closely packed in the space.<sup>2,7,8</sup> Further, evidences of miniband formation have been reported.<sup>7-9</sup>

From the theoretical point of view, several investigations have reported some physical features of such systems. Studies on thermal conduction,<sup>10</sup> charge transport,<sup>11</sup> and optical absorption<sup>12,13</sup> in these systems have been carried out in the last years.

One of the future applications of these structures is related to the improvement of the efficiency of solar cells.<sup>14</sup> It has been suggested that their minibands might lead the way to obtain the predicted intermediate band solar cell.<sup>15</sup>

Most of the theoretical frameworks used to calculate miniband formation in these structures start by considering the electron state described by Bloch-like wave functions, and solve the *Schrödinger* equation for a perfectly periodic potential due to a uniform quantum dot distribution. As far as authors know, no calculations on the effect of quantum dot size variations have been carried out to now. Therefore, there is a gap between experimental and theoretical results, since the theory predicting miniband formation is based on ideal perfectly ordered systems, and experimental evidences of miniband formation are observed in real systems, where periodicity is not perfectly achieved as microscope images show.

We consider that it would be worth to carry out a study connecting both fields in such a way that the influence of imperfections or defects in the quantum dot array might be quantified. From it, experimental researches might be tackled knowing in advance how good the periodicity should be in order to observe evidences of miniband formation. Since our interest is the breaks in the periodicity of the sample, we restrict ourselves to studies where quantum dots that should be placed in a certain region of the space do not have the volume of the rest of the array. Some experimental works quantify these size variations for samples, reporting standard deviations about 10% in one of the lengths of the dot.<sup>7</sup> Even when this standard deviation may seem low, measurements show the existence of quantum dots in that sample having lengths from 5.5 nm to 11 nm. This range of variation would be great enough to break the periodic potential. Nonetheless, evidences of miniband formation are reported in this research. This gives raise to the question of which are the limits to observe miniband formation in a supracrystal.

Extreme cases of variation in size would be when the quantum dot is not present in the right place (a vacant) and when the quantum dot has a volume occupying the full period of the array (a wide quantum dot).<sup>16</sup> These two cases are the extreme situations, and published AFM images show cases that are always midway between them, where some volume dispersion is noticed at some places of the sample. Thus, we consider that understanding the extreme cases may

<sup>a)</sup>Electronic mail: fmgomez@ugr.es

help to comprehend the behaviour of real samples, and could shed light on the tolerance in manufacturing regimented nanostructures.

In this work, we study the effects of breaks in the periodicity of supracrystals of *InAs* quantum dots embedded in a *GaAs* matrix. Since miniband formation is mainly an intraband phenomenon, we focus our investigation on the states of the conduction band. The interest in the conduction band is justified primarily because it is more likely to have miniband gaps in this band, especially useful for optoelectronic applications, than in the valence band states due to the degeneracy of the bulk bands. In particular, this system has been explored in detail in previous works,<sup>12,17</sup> revealing the importance of quantum dot size or shape and interdot distances in the miniband formation. To extend these studies, and in order to approach the above physical phenomena due to breaks in the periodicity, we investigate how vacant quantum dots and wide quantum dots would influence in the miniband structures that we reported in previous researches. In our opinion, the results obtained in this study might be extrapolated to other regimented arrays on the grounds that recent papers<sup>6</sup> have reported similarities between *InAs/GaAs* supracrystals and other arrangements such as *Ge* islands on pit-patterned *Si(100)* substrates.

## II. THEORETICAL APPROACH

In this section, we present an approach to obtain the energy shifts of regimented *InAs/GaAs* QD arrays, when there are breaks in the periodicity. This study has been carried out using the effective mass approach (EMA) in connection to previous works, where the influence of interdot distances, dot sizes, and shapes were investigated.<sup>12,17</sup> The influence of strain in conduction band offsets and effective masses were considered using the Pikus–Bir approach.<sup>12</sup> We have assumed uniform defect distributions within the samples, and calculated energy shifts using the first order perturbation theory.

The period of the regimented *InAs/GaAs* QD array is called *supercell*. In our study, it is a cuboid with lengths  $L_{x,sc}$ ,  $L_{y,sc}$ , and  $L_{z,sc}$  (see Figure 1 for more details). In accordance with previous works,<sup>17</sup> three different kinds of *InAs/GaAs* QD arrays were considered. As a function of their shape, the QDs were classified as: *regular cubes* ( $L_x = L_y = L_z$ ), *flattened cuboids* ( $L_x = L_y = 4L_z$ ), and *elongated cuboids* ( $L_x = L_y = L_z/2$ ). We kept 3 nm interdot distances for all the arrangements with the aim of limiting the effects due to changing this parameter.

Throughout this work, we considered three different quantum dot volumes, 432 nm<sup>3</sup>, 250 nm<sup>3</sup>, and 128 nm<sup>3</sup>.

This work may help to understand qualitatively the behavior of other arrays with different quantum dot shapes. For instance, our study on flattened cuboids might be helpful to shed light on how lens-shaped quantum dot arrays behave, and the conclusions for elongated cuboids might be of use to approach the effects on quantum rod arrays. Another supracrystals having other quantum dot shapes, such as pyramidal quantum dots, would be more difficult to relate with our

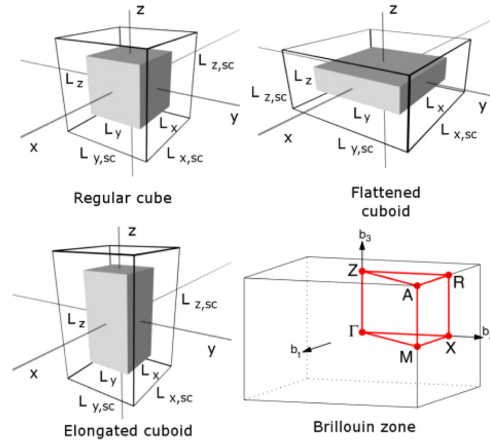


FIG. 1. (a) Regular cube, (b) flattened cuboid, and (c) elongated cuboid embedded in a supercell structure. (d) Representation of the supracrystal Brillouin zone considering the most relevant points.

results, and therefore, future works will deal with these particular cases.

For the perfectly ordered three dimensional QDs array, the *Schrödinger* equation array can be written as

$$-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m_p(\vec{r})} \nabla \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) + V_p(\vec{r}) \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{q}) \Psi_{\vec{q},n}(\vec{r}). \quad (1)$$

The subscript  $p$  in Eq. (1) stands for the periodicity of the structure and  $n$  is the miniband label.

From the Bloch–Floquet theorem, the solutions of Eq. (1) are

$$\Psi_{n,\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (2)$$

$V$  being the volume of the whole array,  $\eta_{n,\vec{q}}$  is a function having the periodicity of the system, and  $\vec{q}$  is a vector of the reciprocal space of the periodical structure, which gives rise to the  $Q$  space, equivalent to the  $K$  space of regular crystals.

A defect in a QD position involves changes in the eigenenergy of the system as a consequence of a break of periodicity in the structure defined above. The Hamiltonian for the non-periodic system can be written as

$$H = H_p + H', \quad (3)$$

where  $H'$  is the perturbation to the periodic Hamiltonian.

The energy of the regimented *InAs/GaAs* with defects,  $E_{n,\vec{q}}(\vec{q})$ , is obtained as the expected value of the non-periodic system Hamiltonian

$$E_n(\vec{q}) = \epsilon_n(\vec{q}) + \langle \Psi_{n,\vec{q}} | H' | \Psi_{n,\vec{q}} \rangle \equiv \epsilon_n(\vec{q}) + \delta E. \quad (4)$$

In this manner, it is possible to obtain the energy shift,  $\delta E$ , caused by the perturbation.

064311-3 García, Gómez-Campos, and Rodríguez-Bolívar

J. Appl. Phys. 114, 064311 (2013)

For a set of  $N$  defects, each one introducing a perturbation  $H'_j$ , Eq. (3) can be expressed as

$$H = H_p + \sum_{j=1}^N H'_j. \quad (5)$$

And thus, the perturbed eigenenergies are

$$E_n(\vec{q}) = \epsilon_n(\vec{q}) + \sum_{j=1}^N \langle \Psi_{n,\vec{q}} | H'_j | \Psi_{n,\vec{q}} \rangle. \quad (6)$$

In the above approach, we implicitly considered that the distance between defects is long enough to admit there is no interaction between them. In order to determine the limits of application of this framework, before proceeding with the discussion of results, we evaluated the probability of having neighbouring defects,  $P(r)$ ,  $r$  being the defect rate (i.e., the number of defects over the total number of quantum dots).

Taking into account that a QD in a tetragonal superlattice has six nearest neighbours, then  $(1-r)^6$  is the probability of not having a defect in any of the neighbouring positions, then  $1 - (1-r)^6$  is the probability of having at least a neighbouring defect. Thus, the probability of having neighbouring defects is

$$P(r) = r[1 - (1-r)^6] = r - r(1-r)^6. \quad (7)$$

For  $r = 0.05$ , the above function provides  $P(0.05) \simeq 0.0132$ ; for  $r = 0.1$ , the function gives  $P(0.1) \simeq 0.047$ . These calculations show that for a defect rate lower than or equal to 10%, the events of neighboring defects are under 5%.  $r = 0.1$  will be the highest defect rate considered in this paper. This value agrees well with the observed AFM images reported elsewhere.<sup>2,7</sup> These researches showed ordered systems having quantum dot size variations but no substantial defect clustering.

Once a value of  $r$  is chosen, the miniband energy is

$$E_n(\vec{q}) = \epsilon_n(\vec{q}) + r\Delta E_n(\vec{q}), \quad (8)$$

where

$$\Delta E_n(\vec{q}) = \langle \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | H'_{defect} | \eta_{n,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle. \quad (9)$$

### III. RESULTS

The miniband shift caused by a defect depend on the shape and size of the QDs. We applied the procedure described in Sec. II to different kinds of QDs: *regular cubes*, *elongated and flattened cuboids*, with volumes  $432 \text{ nm}^3$ ,  $250 \text{ nm}^3$ , and  $128 \text{ nm}^3$  in each.

#### A. Vacancies in QD arrays

We evaluate Eq. (9) with  $n = 1, 2, 3$  considering cubic (Fig. 2), flattened (Fig. 3), and elongated (Fig. 4) QDs when having vacancies in the sample. Figures 2–4 depict  $\Delta E$  of the first (squares), second (stars), and third (dots) minibands. In

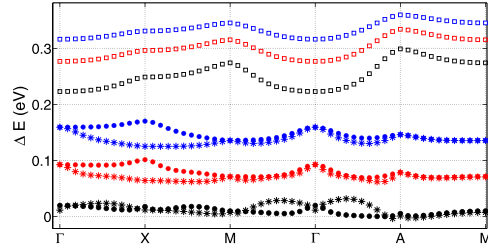


FIG. 2. (Vacancies)  $\Delta E$  of the first (squares), second (stars), and third (dots) minibands of *cubic* QD arrays with volumes  $432 \text{ nm}^3$  (blue),  $250 \text{ nm}^3$  (red), and  $128 \text{ nm}^3$  (black).

each figure, three QDs volumes are shown:  $432 \text{ nm}^3$  (blue),  $250 \text{ nm}^3$  (red), and  $128 \text{ nm}^3$  (black).

The interest of studying the lowest energy minibands (i.e., the first, second, and third energy minibands) relies on the fact that these systems have a miniband gap between the first and upper minibands (see Ref. 17 for more details). This previous work showed that these miniband gaps play a crucial role in photon absorption. This miniband gap (calculated for perfectly periodic arrangements) would be observed in experimental setups only if disruptions in periodicity are not going to imply large modifications in the eigenenergies of the states. It is the purpose of this paper to quantify these energy shifts.

According to a first analysis of  $\Delta E$  for vacancies, it is noticeable that  $\Delta E$  in the first miniband is always the highest, followed by  $\Delta E$  in the second miniband. Another feature is that all the structures have the same profile regardless of the volume, being the  $128 \text{ nm}^3$  QDs the ones with lowest  $\Delta E$  values. However, an exception to this rule is found in elongated  $128 \text{ nm}^3$  QDs (Figure 4) in which the effects of the band mixing take place. This band mixing is noticeable in the abrupt steps in the curves of the second and third minibands, switching its behaviour along the curve. Analyzing in depth, these results we concluded that at some points of the  $Q$  space, the symmetries of the wave functions of excited states (second and upper minibands) are switched, thus, physical quantities such as the energy shifts are affected. This is a well known effect observed, for example, in other systems such as the quantization of energies in the valence band of

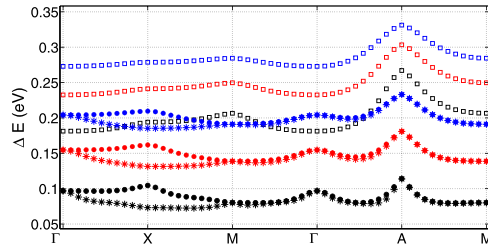


FIG. 3. (Vacancies)  $\Delta E$  of the first (squares), second (stars), and third (dots) minibands of *flattened* QD arrays with volumes  $432 \text{ nm}^3$  (blue),  $250 \text{ nm}^3$  (red), and  $128 \text{ nm}^3$  (black).

064311-4 García, Gómez-Campos, and Rodríguez-Bolívar

J. Appl. Phys. 114, 064311 (2013)

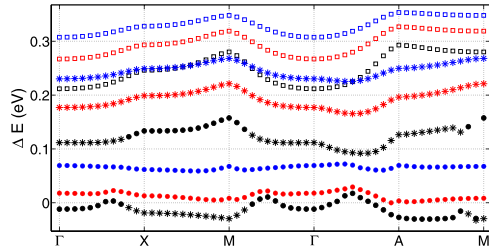


FIG. 4. (Vacancies)  $\Delta E$  of the first (squares), second (stars), and third (dots) minibands of *elongated* QD arrays with volumes  $432 \text{ nm}^3$  (blue),  $250 \text{ nm}^3$  (red), and  $128 \text{ nm}^3$  (black).

silicon in nanostructures, where heavy and light holes mix themselves along the  $K$  space switching their symmetries.<sup>18,19</sup>

Focusing on the QD shape, we have observed that for the same volume, the highest values of  $\Delta E$  are given for the cubic structures, followed by the flattened.

From the first and second miniband energy shifts, we were able to quantify the optical miniband gap variation. Taking into consideration that  $\Delta E$  is greater for the first miniband than for the second miniband, the gap is reduced in all the cases. It is noticeable that even though the highest  $\Delta E$  for all the minibands are reached in greater QDs, the gap corrections are smaller for these QDs due to the fact that the minibands show similar upward shifts.

### B. Wide dots in QD arrays

We also analyze  $\Delta E$  generated by wide QDs. The results obtained for cubic, flattened, and elongated QD are shown in Figures 5–7, respectively. It is remarkable that the three volumes considered have the same  $\Delta E$  profile.

On the contrary to the previous case, the average value of  $\Delta E$  is higher for smaller QD volumes.  $\Delta E$  does not show a defined behavior and it shows shifts upwards or downwards along the  $Q$  space.

The minibands maintain the initial degeneration due to symmetries in the quantum dots as a consequence of having obtained similar  $\Delta E$  at the points of the  $Q$  space, where the perfectly periodic array was degenerated. Comparing with

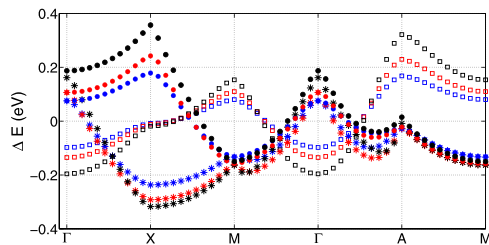


FIG. 5. (Wide quantum dots)  $\Delta E$  of the first (squares), second (stars), and third (dots) minibands of *cubic* QD arrays with volumes  $432 \text{ nm}^3$  (blue),  $250 \text{ nm}^3$  (red), and  $128 \text{ nm}^3$  (black).

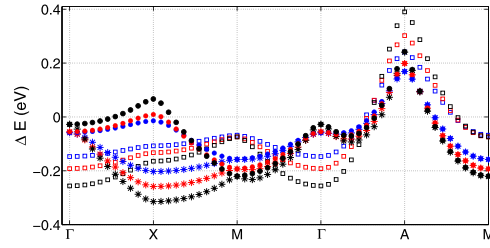


FIG. 6. (Wide quantum dots)  $\Delta E$  of the first (squares), second (stars), and third (dots) minibands of *flattened* QD arrays with volumes  $432 \text{ nm}^3$  (blue),  $250 \text{ nm}^3$  (red), and  $128 \text{ nm}^3$  (black).

the results showed in Sec. III A, it can be observed that in all the cases studied, the results show lower  $\Delta E$  for wide QDs than for vacancies.

## IV. MINIBAND GAP VARIATION

The miniband gap variations are only related to the differences between the first and second miniband shifts. As reported above, vacancies reduce the width of the miniband gap because  $\Delta E$  is greater for the first than for the second miniband. Regarding wide QDs, there is no a well defined trend for  $\Delta E$  since the first and second miniband shifts oscillate along the  $Q$  space.

Tables I, II, and III illustrate specific cases of structures in which the gap has been modified by a 10% rate of vacancies,  $r_v$ , or by a 10% rate of wide QDs,  $r_w$ . We have chosen the high symmetry points X, M, and A.<sup>17</sup>

In Table I, the results for the gap corrections in cubic QD arrays are shown.  $432 \text{ nm}^3$  cubic QD array has a gap correction of  $0.194 \text{ eV}$  at the X point. The value of the gap modification, considering a 10% vacancy rate, is  $-0.021 \text{ eV}$ . A 10% rate of wide QDs gives a gap modification of  $-0.023 \text{ eV}$ . In the case of  $250 \text{ nm}^3$  and  $128 \text{ nm}^3$  cubic QD arrays, the corrections caused by a 10% vacancy rate is  $-0.023 \text{ eV}$  in both volumes. A 10% of wide QDs generates a gap modification of  $-0.028 \text{ eV}$  in  $250 \text{ nm}^3$  QDs, and  $-0.030 \text{ eV}$  in  $128 \text{ nm}^3$  QDs. Comparing the results obtained in flattened and elongated QD arrays (Tables II and III), we observe that they show similar gap variations

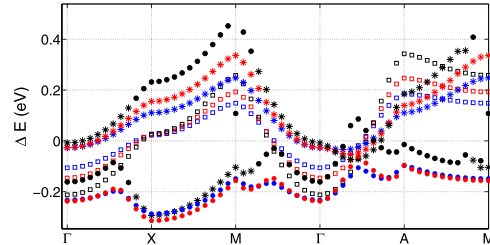


FIG. 7. (Wide quantum dots)  $\Delta E$  of the first (squares), second (stars), and third (dots) minibands of *elongated* QD arrays with volumes  $432 \text{ nm}^3$  (blue),  $250 \text{ nm}^3$  (red), and  $128 \text{ nm}^3$  (black).

064311-5 García, Gómez-Campos, and Rodríguez-Bolívar

J. Appl. Phys. 114, 064311 (2013)

TABLE I. Gap values and corrections created by a concentration of vacancies and wide QDs in regular cubes.

Case	X	M	A
Regular cubes 432 nm <sup>3</sup>	0.194 eV	0.208 eV	0.223 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.021 eV	-0.021 eV	-0.022 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0.023 eV	-0.022 eV	-0.020 eV
Regular cubes 250 nm <sup>3</sup>	0.207 eV	0.2304 eV	0.256 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.023 eV	-0.025 eV	-0.026 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0.028 eV	-0.027 eV	-0.026 eV
Regular cubes 128 nm <sup>3</sup>	0.205 eV	0.240 eV	0.282 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.023 eV	-0.027 eV	-0.029 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0.030 eV	-0.032 eV	-0.033 eV

between them, being slightly smaller than those of cubic QDs arrays.

Therefore, it is worth to mention than even taking into account the highest defect rates considered in this paper ( $r = 10\%$ ), the tabulated values show that the optical gap will not be suppressed. These results are useful to understand why experimental samples show evidences of miniband formation despite its intrinsic quantum dot size variations.

## V. SIMPLIFIED MODEL

Taking into account, the above numerical results we developed a simple framework that may help to understand the observe trends and may be helpful to generalize the obtained results for other structures as a “rule of thumb.” Let us model the wave functions of the lowest miniband as a rectangular window function with the width of the quantum dot. Outside of it the wave function is set to be zero. Regarding the excited states, we will consider them as plane waves. The first is a rough modelling for localized states in the quantum dot volume, and the second is a rough modelling for extended states along the supracrystal. This model does not take into account the variations of the wave functions along the Q space. Simple calculations also show that the values given by this model are shape independent.

This simplified model gives rise to the following results:

### A. Vacancies

Being  $\Delta E_{lm}$  the energy modification of the lowest miniband, this value is volume independent and equal to the

TABLE II. Gap values and corrections created by a concentration of vacancies and wide QDs in flattened cuboids.

Case	X	M	A
Flattened cuboids 432 nm <sup>3</sup>	0.092 eV	0.095 eV	0.112 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.009 eV	-0.009 eV	-0.010 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0.010 eV	-0.009 eV	-0.007 eV
Flattened cuboids 250 nm <sup>3</sup>	0.101 eV	0.107 eV	0.132 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.011 eV	-0.011 eV	-0.012 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0.013 eV	-0.012 eV	-0.010 eV
Flattened cuboids 128 nm <sup>3</sup>	0.106 eV	0.115 eV	0.155 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.012 eV	-0.012 eV	-0.015 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0.015 eV	-0.014 eV	-0.015 eV

TABLE III. Gap values and corrections created by a concentration of vacancies and wide QDs in elongated cuboids.

Case	X	M	A
Elongated cuboids 432 nm <sup>3</sup>	0.167 eV	0.174 eV	0.112 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.008 eV	-0.008 eV	-0.010 eV
Correction $r_W = 10\%$	-0.009 eV	-0.010 eV	-0.007 eV
Elongated cuboids 250 nm <sup>3</sup>	0.212 eV	0.224 eV	0.142 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.009 eV	-0.010 eV	-0.013 eV
Correction $r_W = 10\%$	0.013 eV	0.014 eV	-0.011 eV
Elongated cuboids 128 nm <sup>3</sup>	0.236 eV	0.282 eV	0.170 eV
Correction $r_V = 10\%$	-0.026 eV	-0.030 eV	-0.016 eV
Correction $r_W = 10\%$	0.032 eV	-0.035 eV	-0.015 eV

conduction band offset.  $\Delta E$  for higher minibands ( $\Delta E_{hm}$ ) can be approximated

$$\Delta E_{hm} \propto \frac{V_{QD}}{V_{sc}}, \quad (10)$$

$$\frac{\Delta E_{lm}}{\Delta E_{hm}} = \frac{V_{sc}}{V_{QD}}, \quad (11)$$

where the subscripts  $QD$  and  $sc$  stand for Quantum Dot and supercell, respectively (see Figure 1).

### B. Wide quantum dots

$$\Delta E_{lm} = 0, \quad (12)$$

$$|\Delta E_{hm}| \propto 1 - \frac{V_{QD}}{V_{sc}}, \quad (13)$$

and

$$\Delta E_{hm} = 0. \quad (14)$$

Regarding vacancies,  $\Delta E$  for the lowest miniband are roughly the same for all the studied cases. The higher the quantum dot volume, the better predictions from this simplified model. The smaller the dot, the lesser the confinement, and thus, the worse agreement with the model. The ratio  $\frac{\Delta E_{lm}}{\Delta E_{hm}}$  should be higher for the smallest quantum dot volume, as observed.

Regarding wide quantum dots, this simplified model predicts negligible energy modifications. This is not exactly what it is observed in the results, but  $\Delta E_{lm}$  roughly varies about zero in most of the cases. Regarding  $\Delta E_{lm}$ , the simplified model predicts higher modifications in the miniband energies for smaller quantum dots. This is roughly what have been obtained in the calculations. Moreover, the independence of the volume may be related to the similarities in the curves for a certain volume along the Q space for all the studied cases. Finally, this simplified model may help to interpolate the  $\Delta E$  values for a general size variation.  $\Delta E_{lm}$  is zero for size variations increasing the original quantum dot size, and grows linearly with the reduction of the volume of



the quantum dots under the original one.  $\Delta E_{hm}$  increases linearly when the quantum dot volume is decreased, and its absolute value increases linearly when the quantum dot volume is increased, although this variation is predicted negative with this model. Variations are proportional to volume variations. Interestingly, higher minibands would change its eigenenergies at the same rate for reductions or increases of the quantum dot volumes ( $\delta\Delta E_{hm} = \delta V_{QD}$ ).

## VI. CONCLUSIONS

We have studied the miniband corrections of arranged *InAs/GaAs* QD arrays caused by the presence of two kind of defect: vacancies and wide QDs. In order to analyze the dependence on the shape and size of the corrections, we have worked on three kinds of QD: regular cubes, flattened cuboids, and elongated cuboids, and three volumes—128 nm<sup>3</sup>, 250 nm<sup>3</sup>, and 432 nm<sup>3</sup>.

When a vacancy rate is present,  $\Delta E$  is always positive for each kind of QD, and its highest values lie within the range [0.25 eV, 0.325 eV]. In the case of 250 nm<sup>3</sup> and 128 nm<sup>3</sup> QD arrays, only the first miniband is shifted significantly, while for 432 nm<sup>3</sup> QD arrays, the second miniband also has a perceptible miniband shift (as a consequence, smaller gap corrections take place in larger volumes). Another interesting point is that the energy degeneration is kept due to a similar  $\Delta E$  in the second and third minibands. Comparing QD arrays of similar volume, we have also noticed that the regular cubes hold higher minibands shifts than the flattened and elongated QD arrays.

When wide QDs are introduced into the system, we have noticed that each kind of QD has the same  $\Delta E$  profile, independently of the volume. It is worth mentioning that  $|\Delta E|$  tends to be smaller, when it is carried out by wide QDs. In this case, for higher volumes, the first miniband corrections are smaller. However, we have found no well defined trend in the gap corrections except for the elongated QD arrays in the  $q_z = 0$  plane, where the gap increases.

According to these results, a 10% defect rate can be achieved without significant changes in the behavior of the perfect system. The results are consistent with previous experimental works, where perfect periodicity is not achieved but miniband formation is observed.<sup>2</sup>

Finally, we have developed a simplified model to predict how  $\Delta E$  would change if the QD volume vary.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support from the Spanish Ministry for Science, the TEC2010-16211 Innovation Project, and CEI BioTIC Granada Microproject number 41. We also acknowledge Dr. A. Luque-Rodríguez for fruitful discussions on the topic of the paper.

- <sup>1</sup>R. Zhang, T. J. Emge, C. Zheng, and J. Li, *J. Mater. Chem. A* **1**, 199–202 (2013).
- <sup>2</sup>C. Cornet, M. Hayne, P. Caroff, C. Levallois, L. Joulaud, E. Homeyer, C. Paranthoen, J. Even, C. Labbé, H. Follot, V. V. Moshchalkov, and S. Loualiche, *Phys. Rev. B* **74**, 245315 (2006).
- <sup>3</sup>D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, and H. Weller, *Adv. Mater.* **13**(24), 1868–1871 (2001).
- <sup>4</sup>P. Podsiadlo, G. V. Krylova, A. Demortière, and E. V. Shevchenko, *J. Nanopart. Res.* **13**(1), 15–32 (2011).
- <sup>5</sup>S. K. Chakarvarti, V. Kumar, and S. Kumar, *J. Mater. Sci.* **40**(2), 503–504 (2005).
- <sup>6</sup>M. Grydlik, G. Langer, T. Fromherz, F. Schffler, and M. Brehm, *Nanotechnology* **24**, 105601 (2013).
- <sup>7</sup>Y. J. Ma, Z. Zhong, Q. Lv, T. Zhou, X. J. Yang, Y. L. Fan, Y. Q. Wu, J. Zou, and Z. M. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 153113 (2012).
- <sup>8</sup>V. B. Verma, N. L. Dias, U. Reddy, K. P. Bassett, L. Xiuling, and J. J. Coleman, *IEEE J. Quantum Electron.* **47**(4), 417–423 (2011).
- <sup>9</sup>J.-H. Choi, A. T. Fafarman, S. J. Oh, D.-K. Ko, D. K. Kim, B. T. Diroll, S. Muramoto, J. G. Gillen, C. B. Murray, and C. R. Kagan, *Nano Lett.* **12**(5), 2631–2638 (2012).
- <sup>10</sup>O. L. Lazarenkova and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **66**, 245319 (2002).
- <sup>11</sup>J. C. Yi, *Microelectron. J.* **40**(3), 473–475 (2009).
- <sup>12</sup>S. Rodríguez-Bolívar, F. M. Gómez-Campos, A. Luque-Rodríguez, J. A. López-Villanueva, J. A. Jiménez-Tejada, and J. E. Carceller, *J. Appl. Phys.* **109**, 074303 (2011).
- <sup>13</sup>F. M. Gómez-Campos, S. Rodríguez-Bolívar, A. Luque-Rodríguez, J. A. López-Villanueva, and J. E. Carceller, *J. Appl. Phys.* **108**, 124307 (2010).
- <sup>14</sup>A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, *Chem. Rev.* **110** 11, 6873–6890 (2010).
- <sup>15</sup>A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, *Nature Photon.* **6**, 146–152 (2012).
- <sup>16</sup>Quantum dots greater than the full period may lead to coalescence. Effects of quantum dot coalescence are out of the scope of this work.
- <sup>17</sup>A. Luque-Rodríguez, S. Rodríguez-Bolívar, J. A. López-Villanueva, F. M. Gómez-Campos, J. A. Jiménez-Tejada, and J. E. Carceller, *J. Appl. Phys.* **111**, 114310 (2012).
- <sup>18</sup>S. Rodríguez-Bolívar, F. Gámiz, A. Palma, P. Cartujo, and J. E. Carceller, *J. Appl. Phys.* **88**, 1978 (2000).
- <sup>19</sup>S. Rodríguez, J. A. López-Villanueva, I. Melchor, and J. E. Carceller, *J. Appl. Phys.* **86**, 438 (1999).

## Capítulo 5

# Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio de las propiedades electrónicas en sistemas de grafeno y materiales relacionados con el grafeno desde distintos puntos de vista. Para ello han sido necesarias distintas aproximaciones y formas de abordar el problema computacional que se planteaba en cada caso.

- En el capítulo 2 se realizó un estudio de la dinámica de paquetes de onda en puntos cuánticos y anillos cuánticos de grafeno. Respecto a los anillos cuánticos, se constató que el tiempo de regeneración,  $T_R$  es un observable que muestra la degeneración entre valles  $K$  y  $K'$  en el grafeno. Además, se comprobó que los tiempos de regeneración pueden señalar la polarización del campo magnético y la presencia de una o dos capas de grafeno. Asimismo, estos adquieren valores distintos en el caso de anillos bicapa y monocapa. Esto se debe a que tanto el tiempo de regeneración como el periodo clásico dependen del espectro. Además los resultados indican que mediante estas periodicidades es posible distinguir anillos con un comportamiento semiconductor ( $U_1 = -U_2$ ) de anillos con un comportamiento metálico ( $U_1 = U_2$ ).

Además se comprobó que los resultados obtenidos mediante la función de autocorrelación en el caso de un anillo monocapa de grafeno coincidían con los que se calcularon a partir del producto de información Fisher-Shannon. Mediante esta función fue posible identificar además las regeneraciones fraccionarias, las cuales aparecían como mínimos relativos del producto Fisher-Shannon. Por tanto se concluyó que esta función representa una importante herramienta para el estudio de las degeneraciones y degeneraciones fraccionarias.



- Por otro lado se ha analizado el zitterbewegung y la regeneración en puntos cuánticos de grafeno monocapa en función del campo magnético y del radio del punto cuántico. Estos puntos cuánticos habían sido previamente definidos electrostáticamente mediante un pozo cilíndrico con paredes de alturas infinitas.

Se observó que cada una de las periodicidades tenía un comportamiento bien definido en función del campo magnético considerando puntos con distinto radio. Además, el estudio de los valles isotrópicos en los puntos cuánticos de grafeno concluyó con que el periodo clásico y de regeneración eran observables que mostraban la rotura de la degeneración de los valles, al contrario del zitterbewegung, cuyo comportamiento era independiente de los puntos  $K$  y  $K'$ . Por último, fue posible establecer un valor de radio crítico  $R \simeq 75$  nm a partir del cual las tres periodicidades en el punto cuántico eran independientes del radio y el sistema se comportaba como una lámina de grafeno infinita.

- Se ha estudiado la transmisión a través de subestructuras de grafeno. Comparando las moléculas Antraceno2SL y Antraceno2SD se comprobó que la transmisión en el caso de la segunda era sustancialmente inferior que el caso del Antraceno2SL. Realizando una combinación de ambas configuraciones, añadiendo un punto de contacto más, se obtuvo el Antraceno3S. Esta molécula presentó un comportamiento similar al Antraceno2SL. Por tanto se comprobó que en el caso de que tan solo existiera un autocanal operativo el parámetro que prevalecía sobre la transmisión era la posición de los átomos enlazantes en detrimento del número de estos. Además, en el Antraceno3S, que no era una configuración simétrica, se observaron mayores fluctuaciones en la transmisión en función de la tensión de entrada, indicando de este modo una mayor inestabilidad en la conductancia de la molécula.

Por otra parte, tan solo se apreció más de un autocanal operativo en las moléculas con cuatro puntos de contacto, como el Antraceno4SH y Antraceno4S. En estos sistemas  $\pi$ -conjugados se constató que cuando la nube  $\pi$  no estaba presente en la molécula de benceno central, Antraceno4SH, la transmisión a través de los dos principales autocanales alcanzaba aproximadamente el mismo valor, aproximándose de este modo a la transmisión que se obtendría a partir de dos dispositivos de benceno independientes. En el caso del Antraceno4S, donde la nube  $\pi$  conectaba ambas partes de la molécula, la transmisión fue significativamente inferior.

A partir de las curvas I–V de cada uno de los dispositivos se observó que la pérdida de linealidad en las curvas I–V aumentaba conforme se incrementaban los puntos de unión de la molécula con los contactos. Sin embargo, si bien había una pérdida de linealidad, la intensidad alcanzaba valores máximos cuando se incrementaba el número de átomos enlazantes. Este hecho se relacionó con el número de autocanales operativos, el cual pasó de uno a dos autocanales a partir de tres puntos de unión. En cuanto a la influencia de la nube  $\pi$  sobre las curvas I–V, se obtuvo que los sistemas  $\pi$ –conjugados presentaban características I–V similares.

En el capítulo 4 se estudiaron supracristales de puntos cuánticos de InAs/GaAs y más específicamente se analizó cómo la presencia de defectos influye en la energía de minibandas de los puntos cuánticos. En particular se consideraron dos tipos de defectos, vacantes y puntos amplios, ya que ambos constituían los dos casos extremos en la variación del volumen de un punto cuántico.

Se estudió la dependencia de las correcciones con el tamaño y la forma del punto cuántico. Para ello, se consideraron tres tipos de puntos cuánticos: puntos cuánticos cúbicos, planos y elongados. En cada uno de los cristales de puntos cuánticos se tuvieron en cuenta tres volúmenes distintos:  $128 \text{ nm}^3$ ,  $250 \text{ nm}^3$  y  $432 \text{ nm}^3$ .

Los resultados del cálculo de la corrección de la energía de minibandas mostraron que cuando la rotura de la periodicidad del cristal estaba generada por una concentración de vacantes, la corrección de la energía era siempre positiva, independientemente del tipo de punto cuántico.

En los cristales de puntos cuánticos con menor tamaño ( $250 \text{ nm}^3$  y  $128 \text{ nm}^3$ ), se observó que tan solo la primera minibanda se modificaba significativamente. Sin embargo, en caso de puntos cuánticos de  $432 \text{ nm}^3$  de volumen, también la energía de la segunda minibanda mostraba correcciones significativas. Por este motivo, las correcciones del gap fueron menores cuando el volumen era más grande.

También se analizó la degeneración en estos sistemas, y se observó que esta se conservaba debido a que los cambios de la energía de minibandas en bandas degeneradas eran similares. Por otra parte, tras una comparación entre cristales de puntos cuánticos con el mismo volumen se observó que en los puntos cuánticos cúbicos se producían mayores

correcciones que mayores correcciones.

En el caso de los puntos cuánticos amplios se obtuvo que el comportamiento de la corrección de las minibandas era independiente del volumen del punto cuántico. Además, los puntos amplios generaron correcciones de la energía de minibandas ligeramente inferiores que las vacantes.

En cuanto a la modificación del gap, no se encontró una tendencia clara en los casos de puntos cúbicos y planos. Sin embargo, en los cristales de puntos cuánticos elongados se observó un incremento del gap en el plano  $q_z = 0$ .

Mediante un cálculo probabilístico se propuso una concentración máxima de defectos de un 10 %. Con esta concentración, la probabilidad de defectos vecinos obtenida fue insignificante. Por ello, considerando un 10 % de defectos se calculó el cambio producido en el gap en los puntos teniendo en cuenta los puntos del espacio  $Q$  de alta simetría, concluyendo que el gap no se suprimiría con esta concentración de defectos.

Los resultados obtenidos fueron consistentes con resultados experimentales en los cuales a partir de sistemas no periódicos se podían observar la formación de las minibandas de energía. Además con el modelo teórico desarrollado, a partir de una concentración de defectos conocida es posible calcular con mayor exactitud la estructura de minibandas de un cristal.

## Apéndice A

# Determinante de Slater y antisimetrización.

Se considera un sistema con  $N$  electrones, en el cual la posición de cada electrón se define a partir del vector de tres coordenadas  $\vec{r}_i$ . Mediante el producto de Hartree se puede generar la función de onda de este sistema de  $N$  partículas

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\dots\Psi_N(\vec{r}_N). \quad (\text{A.1})$$

La función de onda de la ecuación (A.1) no es antisimétrica y dado que los electrones son fermiones es necesario que la función de onda satisfaga la condición de antisimetría siguiente

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (\text{A.2})$$

El determinante de Slater es una herramienta matemática utilizada para obtener la función de onda que satisfaga el principio de exclusión de Pauli. Para ello es necesario tener en cuenta todas las posibles permutaciones que pueden realizar los electrones [94]. Por este motivo se define el determinante de Slater de la siguiente forma:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

La expresión (A.3) puede ser obtenida fácilmente. Para ello, se considera el operador  $\hat{P}$ , el cual conmuta con el Hamiltoniano  $H$ , que satisface

$$\hat{P}\Psi = (-1)^P\Psi, \quad (\text{A.4})$$

donde  $(-1)^P = 1$  es para las permutaciones pares y  $(-1)^P = -1$  para permutaciones impares. Para un número total de permutaciones,  $N$ , el operador

de antisimetrización se puede escribir

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P}. \quad (\text{A.5})$$

Cuando este operador se aplica a la función de onda definida a partir del producto de Hartree (A.1), como resultado se obtendrá el determinante de Slater

$$\begin{aligned} \hat{A}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_{p(i)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\Psi(\vec{r}_i)). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

## Apéndice B

# La matriz densidad.

Se conoce como estado *puro* al estado de un sistema físico que tiene una información máxima del sistema. Por tanto, el sistema se describe completamente por  $|\Psi\rangle$ . Por el contrario, en un estado *mezcla* solo existe información parcial del sistema. De este modo, la información que se tiene de los estados mezcla es que el sistema se encuentra en una serie de estados puros  $|\Psi_1\rangle, \dots, |\Psi_n\rangle$  con probabilidad  $P_1, \dots, P_n$  [95].

El estado mezcla se describe a partir de la matriz densidad, la cual tiene en cuenta la superposición de todos los estados puros que pueden describir un cierto fenómeno, de forma similar a cómo en la mecánica estadística describe una cierta propiedad física. Cada uno de los estados puros se define por un peso  $w_k$  [95, 96].

Se considera un estado caracterizado por la superposición de los estados puros  $|\Phi_i\rangle$ .

$$|\Psi^k\rangle = \sum_i c_i^k |\Phi_i\rangle, \quad (\text{B.1})$$

el valor esperado del operador  $\hat{A}$  en el estado  $|\Psi^k\rangle$  está dado por

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi^k | \hat{A} | \Psi^k \rangle = \sum_{i,j} \langle \Phi_i | \hat{A} | \Phi_j \rangle c_j^k c_i^{k*}, \quad (\text{B.2})$$

si se considera el conjunto de los estados puros, este vendrá dado por

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{mezcla}} = \sum_{ij} \langle \Phi_i | \hat{A} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{\rho} | \Phi_i \rangle \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\langle \Phi_j | \hat{\rho} | \Phi_i \rangle = \sum_k w_k c_j^k c_i^{k*}. \quad (\text{B.4})$$

La sumatoria en la ecuación (B.3) puede escribirse

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{mezcla}} = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}). \quad (\text{B.5})$$

## Apéndice C

# Potenciales de Hartree y de Intercambio.

En este apéndice se van a calcular los potenciales de Hartree y de intercambio. Para ello se va a considerar un sistema de dos electrones cuyos operadores de energía cinética, interacción con los núcleos e interacción coulombiana vienen dados por las siguientes expresiones

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \quad (\text{C.1})$$

$$\hat{U} = -Zq\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}'|}\right) \quad (\text{C.2})$$

$$\hat{V}_{1,2} = q^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = V_{1,2}. \quad (\text{C.3})$$

El Hamiltoniano del sistema se describe como la suma del Hamiltoniano sin interacción y el término coulombiano

$$H = H_0 + V_{1,2} \quad (\text{C.4})$$

Debido a la existencia de una interacción electrón-electrón, matemáticamente solucionar la ecuación de Schrödinger de este sistema de dos electrones es inviable, ya que el método de separación de variables no desacopla la función de onda. Esto se debe a la presencia del potencial coulombiano, es decir

$$\hat{H} = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} + \hat{H}_{1,2}. \quad (\text{C.5})$$

donde  $\hat{H}_{01}$  y  $\hat{H}_{02}$  son los Hamiltonianos monoeléctricos y  $\hat{H}_{1,2}$  representa el Hamiltoniano de la interacción. Debido a que los electrones son fermiones, se recurre al determinante de Slater y de este modo se describe la función de onda.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A(\mathbf{r}_1)\Psi_B(\mathbf{r}_2) - \Psi_A(\mathbf{r}_2)\Psi_B(\mathbf{r}_1)), \quad (\text{C.6})$$



donde  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  son las funciones de onda monoeléctricas. La función de onda de la ecuación anterior representa que la partícula 1, puede encontrarse en A o B siempre que la partícula 2 se encuentre en B o A, de modo que no ocupen el mismo estado simultáneamente.

A continuación se calcula el valor esperado del Hamiltoniano

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{1,2} | \Psi \rangle \quad (\text{C.7})$$

con

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 | \Psi \rangle \\ &+ \langle \Psi | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 | \Psi \rangle \\ &+ \langle \Psi | \frac{-Zq}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} | \Psi \rangle \\ &+ \langle \Psi | \frac{-Zq}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}|} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Se resuelve la ecuación anterior término a término comenzando por la energía cinética de la partícula 1:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T}_{01} | \Psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{4m} \left( \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ &+ \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &- \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\left. - \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Teniendo en cuenta que tanto  $\int \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$  como  $\int \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \Psi_A(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$  son iguales a cero, ya que  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  son ortogonales,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T}_{01} | \Psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{4m} \left( \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right. \\ &+ \int \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &- \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \Psi_A(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ &\left. - \int \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right) \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

el valor esperado para la energía cinética de la partícula 1 es

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T}_{01} | \Psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{4m} \left( \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right. \\ &\quad \left. + \int \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right). \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Del mismo modo, para la partícula 2

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T}_{02} | \Psi \rangle &= \frac{-\hbar^2}{4m} \left( \int \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \nabla_2^2 \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right. \\ &\quad \left. + \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \nabla_2^2 \Psi_A(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right). \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

El resultado anterior indica que, por ejemplo, para la partícula 1, el valor esperado en el estado mezcla viene dado por un 50 % en el estado A y un 50 % en el estado B (sucede esto igualmente para la partícula 2). Haciendo el cambio de variable  $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1$  en el segundo término de la ecuación (C.11) y  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  en el correspondiente de la ecuación (C.12) y calculando el valor esperado de la energía cinética total del sistema se obtiene que este es igual a la suma de los valores esperados de las partículas 1 y 2.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T}_0 | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{T}_{01} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T}_{02} | \Psi \rangle \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \nabla_2^2 \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right). \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Se repite el mismo cálculo para los operadores  $\hat{U}$  y  $\hat{V}_{1,2}$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{U}_0 | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{U}_{01} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U}_{02} | \Psi \rangle \\ &= -Zq \left( \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} \Psi_A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right. \\ &\quad \left. + \int \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}|} \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right). \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

Es un resultado similar al de las ecuaciones (C.11) y (C.12) Sin embargo no sucede lo mismo con el término de interacción coulombiana

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{1,2} | \Psi \rangle &= q^2 \left( \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) V_{1,2} \Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ &\quad + \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) V_{1,2} \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad - \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) V_{1,2} \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad \left. - \int \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) V_{1,2} \Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right). \end{aligned}$$

En resumen, se ha obtenido que el valor esperado del Hamiltoniano total del sistema es la suma de los valores esperados de los Hamiltonianos de las dos partículas sin interacción, y el valor esperado de la interacción. Es decir

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | \hat{H}_0 | \Psi_i \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{1,2} | \Psi \rangle \quad (\text{C.15})$$

con  $i = A, B$ . Teniendo en cuenta la relación  $\int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d\mathbf{r} = 1$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A | \hat{H}_{01} | \Psi_A \rangle &= \int \langle \Psi_A | \hat{H}_{01} | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | \Psi_A \rangle d\mathbf{r}_1 \\ &= \int \langle \mathbf{r}_1 | \Psi_A \rangle \langle \Psi_A | \hat{H}_{01} | \mathbf{r}_1 \rangle d\mathbf{r}_1 \\ &= \int \langle \mathbf{r}_1 | \rho_A \hat{H}_{01} | \mathbf{r}_1 \rangle d\mathbf{r}_1 = \text{Tr}(\rho_A \hat{H}_{01}) \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_B | \hat{H}_{02} | \Psi_B \rangle &= \int \langle \Psi_B | \hat{H}_{02} | \mathbf{r}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \Psi_B \rangle d\mathbf{r}_2 \\ &= \int \langle \mathbf{r}_2 | \Psi_B \rangle \langle \Psi_B | \hat{H}_{02} | \mathbf{r}_2 \rangle d\mathbf{r}_2 \\ &= \int \langle \mathbf{r}_2 | \rho_B \hat{H}_{02} | \mathbf{r}_2 \rangle d\mathbf{r}_2 = \text{Tr}(\rho_B \hat{H}_{02}). \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Para obtener una expresión más explícita de la dependencia de  $\rho$  con  $\mathbf{r}$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A | \hat{H}_{01} | \Psi_A \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}'_1 \langle \mathbf{r}_1 | \hat{H}_{01} | \mathbf{r}'_1 \rangle \langle \mathbf{r}'_1 | \rho | \mathbf{r}_1 \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}'_1 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \hat{H}_{01}(\mathbf{r}_1) \rho_A(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \hat{H}_{01}(\mathbf{r}_1) \rho_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_B | \hat{H}_{02} | \Psi_B \rangle &= \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}'_2 \langle \mathbf{r}_2 | \hat{H}_{02} | \mathbf{r}'_2 \rangle \langle \mathbf{r}'_2 | \rho | \mathbf{r}_2 \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}'_2 \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) \hat{H}_{02}(\mathbf{r}_2) \rho_B(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_2 \hat{H}_{02}(\mathbf{r}_2) \rho_B(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Continuando las operaciones se podrá obtener una expresión que ofrezca una dependencia explícita de  $\rho$  con  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  en el caso de potencial de interacción, el cual, como se ha comentado anteriormente, es el único término del Hamiltoniano total que no puede ser separado en estados independientes.

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \hat{V}_{1,2} | \Psi \rangle &= q^2 \left( \int \langle \Psi | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \hat{V}_{1,2} | \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 \rangle \langle \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 | \Psi \rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \right. \\
 &= \int \langle \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 | \Psi \rangle \langle \Psi | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle V_{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \\
 &= \left. \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V_{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) \quad (\text{C.20})
 \end{aligned}$$

En las expresiones anteriores fueron utilizadas las siguientes igualdades:

$$\langle \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 | \Psi \rangle \langle \Psi | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle = \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (\text{C.21})$$

$$\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \hat{V}_{1,2} | \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 \rangle = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) \quad (\text{C.22})$$

Antes de continuar, se calcula  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  a partir del determinante de Slater. Recordando la expresión del determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) - \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1)), \quad (\text{C.23})$$

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \Psi \rangle \langle \Psi | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} (\Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) - \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}_1)) (\Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) - \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1)) \\
 &= \frac{1}{2} (\Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) \\
 &+ \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1) \\
 &- \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}_1) \Psi_A(\mathbf{r}_1) \Psi_B(\mathbf{r}_2) \\
 &- \Psi_A^*(\mathbf{r}_1) \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r}_1)). \quad (\text{C.24})
 \end{aligned}$$

Utilizando la siguiente propiedad:

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \int d\mathbf{r}_2 \Psi^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) \\
 &= \int \frac{1}{2} (\Psi_A^*(\mathbf{r}') \Psi_B^*(\mathbf{r}_2) - \Psi_A^*(\mathbf{r}_2) \Psi_B^*(\mathbf{r}')) (\Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_B(\mathbf{r}_2) - \Psi_A(\mathbf{r}_2) \Psi_B(\mathbf{r})) d\mathbf{r}_2 \\
 &= \Psi_A^*(\mathbf{r}') \Psi_A(\mathbf{r}) + \Psi_B^*(\mathbf{r}') \Psi_B(\mathbf{r}), \quad (\text{C.25})
 \end{aligned}$$

es fácil deducir que  $\rho$  es hermítica.

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_2 \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2) = \rho^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{C.26})$$

En resumen  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  puede adoptar las configuraciones siguientes:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Psi_A^*(\mathbf{r}') \Psi_A(\mathbf{r}) + \Psi_B^*(\mathbf{r}') \Psi_B(\mathbf{r}) \quad (\text{C.27})$$

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \Psi_A^*(\mathbf{r})\Psi_A(\mathbf{r}') + \Psi_B^*(\mathbf{r})\Psi_B(\mathbf{r}') \quad (\text{C.28})$$

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') = \Psi_A^*(\mathbf{r}')\Psi_A(\mathbf{r}') + \Psi_B^*(\mathbf{r}')\Psi_B(\mathbf{r}') \quad (\text{C.29})$$

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \Psi_A^*(\mathbf{r})\Psi_A(\mathbf{r}) + \Psi_B^*(\mathbf{r})\Psi_B(\mathbf{r}) \quad (\text{C.30})$$

Para realizar la siguiente expresión se han sustituido los términos de la ecuación (C.24) con las cuatro expresiones anteriores, realizando previamente los cambios de variable  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}'$  El resultado es el siguiente:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{C.31})$$

finalmente el valor esperado del Hamiltoniano total del sistema se expresará

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \int d\mathbf{r} \hat{H}_0 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{V}_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \int d\mathbf{r} \hat{H}_0 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{V}_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})). \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

Como se ha demostrado, a partir la expresión (C.31), el potencial  $V_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  puede ser separado en la suma de dos términos formados por el producto de operadores densidad de estados puros y mezclados respectivamente. Si por ejemplo se toma  $\int \hat{V}_{1,2} \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') q d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  se puede comprobar que es la misma expresión que la del potencial producido por una distribución de carga  $n(\mathbf{r}')$  [83]

$$v(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}') q d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{C.33})$$

Por lo tanto se puede establecer que  $n(\mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}')$ , y del mismo modo  $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ . Además, el segundo miembro de la ecuación (C.31) corresponde al de intercambio de partículas. Con estas consideraciones, el potencial de Hartree se define como

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \hat{V}_{1,2} \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (\text{C.34})$$

y el de intercambio de Pauli

$$v_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -q^2 V_{1,2} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{C.35})$$

El potencial de intercambio, tal como ha sido calculado no tiene en cuenta las correlaciones, y considera los procesos de intercambio de las dos partículas como independientes entre sí.

La expresión del Hamiltoniano haciendo uso de las dos expresiones anteriores es

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int (H_0 + \frac{1}{2} v_H(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int v_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (\text{C.36})$$

de este modo pueden ser expresados  $v_x$  y  $v_H$  como funcionales de la densidad de estados. De hecho, a partir del primer término de la ecuación anterior

$$\int (H_0 + \frac{1}{2} v_H(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_0[n] + E_H[n] \quad (\text{C.37})$$

Además dado que la matriz de densidad es hermítica, se puede escribir

$$\begin{aligned} \int v_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= - \int V_{1,2} |\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= - \sum_{i,j=A,B} \int V_{1,2} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}') \Psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= E_x[n]. \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

La igualdad anterior se obtiene a partir del teorema de Hohenberg-Kohn, que establece, entre otras cosas, que la energía del estado fundamental de un sistema finito es un funcional de la densidad. Por tanto,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n] = E_0[n] + E_H[n] + E_x[n] \quad (\text{C.39})$$

donde  $E_0[n]$  es el funcional de la energía sin interacción,  $E_H[n]$  es el funcional de la energía de Hartree, que es de tipo coulombiano, y por último  $E_x[n]$  es el funcional de la energía de intercambio, debido al principio de exclusión de Pauli.

En la expresión anterior los efectos de la correlación entre las partículas no se tuvieron en cuenta. Por ello se introduce la energía de *correlación*,  $E_c$ , la cual es la diferencia entre la energía no relativista del sistema y la energía que se ha obtenido con el determinante de Slater. Además, la energía de correlación tiene en cuenta la energía cinética de correlación (la energía cinética implícita en  $E_0[n]$  se calculaba como la suma de las energías cinéticas de cada partícula aislada). Por otra parte, esta energía cinética de partículas aisladas se había expresado como un funcional de la densidad, sin embargo esta es funcional de las funciones orbitales, las cuales a su vez son funcionales de la densidad. Por lo tanto, teniendo en cuenta estas consideraciones la energía total del sistema se escribe como

$$E[n] = T_s[\Phi_i[n]] + U[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (\text{C.40})$$

En (C.40) se ha introducido el término de energía de *intercambio-correlación*,  $E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]$ .

# Índice de figuras

1.1. Estructura de red del grafeno. . . . .	2
1.2. Espectro del grafeno. . . . .	3
2.1. Tiempos característicos en la evolución de paquetes de onda. . . . .	10
2.2. Espectro de anillos de grafeno monocapa con radio 50 nm. . . . .	15
2.3. Espectro de anillos de grafeno bicapa con radio 50 nm expuestos al mismo potencial. . . . .	18
2.4. Espectro de anillos de grafeno bicapa con radio 50 nm expuestos a potenciales opuestos. . . . .	19
2.5. Espectro de un punto cuántico de grafeno de radio $R = 70$ nm. . . . .	21
2.6. Dependencia de los tiempos de clásico y de regeneración con el potencial aplicado en ausencia de campo magnético. . . . .	25
2.7. Dependencia de los tiempos clásico y de regeneración con $E_{m_0}$ en ausencia de campo magnético. . . . .	26
2.8. Dependencia de los tiempos de clásico y de regeneración con el potencial aplicado con $B = 5$ T. . . . .	29
2.9. Dependencia de los tiempos de clásico y de regeneración con $E_{m_0}$ para $B = 5$ T. . . . .	30
2.10. Producto entrópico en función del tiempo de un anillo cuántico de grafeno con radio 50 nm. . . . .	32
2.11. Regeneración de paquetes de onda en un punto cuántico monocapa de radio $R = 70$ nm en presencia de un campo magnético en función de la intensidad del campo magnético. . . . .	33
2.12. Regeneración de paquetes de onda en un punto cuántico monocapa de radio $R = 140$ nm en presencia de un campo magnético en función de la intensidad del campo magnético. . . . .	34

2.13. Regeneración de paquetes de onda en un punto cuántico monocapa en función del radio para un campo magnético $B = 10$ T. . . . .	35
3.1. Subestructura de grafeno enlazada a dos contactos semiinfinitos de oro mediante átomos de azufre. . . . .	60
3.2. Transmisión y reflexión de la función de onda de la molécula en la frontera con los contactos. . . . .	63
3.3. Nomenclatura de los dispositivos considerados a partir de subestructuras de grafeno. . . . .	76
3.4. Antraceno2SL. . . . .	78
3.5. Transmisión total y $T(E)$ del Antraceno2SL con $V=0.0$ V. . .	79
3.6. Transmisión total y $T(E)$ del Antraceno2SL con $V=0.4$ V. . .	80
3.7. Transmisión total y $T(E)$ del Antraceno2SL con $V=-0.4$ V. .	81
3.8. $T(E)$ Antraceno2SL. . . . .	82
3.9. Antraceno2SD. . . . .	82
3.10. $T(E)$ Antraceno2SD. . . . .	83
3.11. Antraceno3S. . . . .	83
3.12. $T(E)$ Antraceno3S. . . . .	84
3.13. Antraceno4S. . . . .	84
3.14. Antraceno4SH. . . . .	85
3.15. $T(E)$ Antraceno4S. . . . .	85
3.16. $T(E)$ Antraceno4SH. . . . .	86
3.17. Transmisión por autocanales del Antraceno4S. . . . .	87
3.18. Transmisión por autocanales del Antraceno4S. . . . .	87
3.19. Espectro de transmisión del Benceno y Antraceno. . . . .	88
3.20. Curvas I-V de los dispositivos moleculares. . . . .	88
3.21. $T(E)$ del Antraceno3S a 0.4, -0.4, 2.0 V. . . . .	89
4.1. Punto cuántico en el interior de una supercelda y espacio $Q$ .	102
4.2. Estructura de minibandas de un cristal de puntos cuánticos de volumen $V = 128 \text{ nm}^3$ . . . . .	104
4.3. Estructura de minibandas de un cristal de puntos cuánticos de volumen $V = 250 \text{ nm}^3$ . . . . .	105



---

4.4. Estructura de minibandas de un cristal de puntos cuánticos de volumen $V = 432 \text{ nm}^3$ . . . . .	106
4.5. Representación esquemática de un cristal periódico, vacante y punto amplio . . . . .	113
4.6. Variación de la energía de las minibandas en cristales de puntos cuánticos cúbicos debido a la presencia de vacantes. . . .	116
4.7. Variación de la energía de las minibandas en cristales de puntos cuánticos planos debido a la presencia de vacantes. . . .	116
4.8. Variación de la energía de las minibandas en cristales de puntos cuánticos elongados debido a la presencia de vacantes. . .	117
4.9. Variación de la energía de las minibandas en cristales de puntos cuánticos cúbicos debido a la presencia de puntos amplios. 118	
4.10. Variación de la energía de las minibandas en cristales de puntos cuánticos planos debido a la presencia de puntos amplios. 119	
4.11. Variación de la energía de las minibandas en cristales de puntos cuánticos elongados debido a la presencia de puntos amplios. 119	

# Índice de cuadros

2.1. Tiempos clásicos y de regeneración de anillos monocapa y bicapa de grafeno, con $R = 50$ nm y $E(m_0) \approx 200$ meV . . .	23
2.2. Tiempos clásicos y de regeneración de anillos monocapa y bicapa de grafeno, con $R = 70$ nm y $E(m_0) \approx 200$ meV . . .	23
2.3. Tiempos clásicos y de regeneración de anillos monocapa y bicapa de grafeno, con $R = 50$ nm, $B = 5$ T y $E(m_0) \approx 200$ meV . . . . .	27
2.4. Tiempos clásicos y de regeneración de anillos monocapa y bicapa de grafeno, con $R = 50$ nm, $B = -5$ T y $E(m_0) \approx 200$ meV . . . . .	27
4.1. Correcciones del gap en un cristal de puntos cuánticos cúbicos con un 10% de defectos . . . . .	120
4.2. Correcciones del gap en un cristal de puntos cuánticos planos con un 10% de defectos . . . . .	121
4.3. [Correcciones del gap en un cristal de puntos cuánticos elongados con un 10% de defectos . . . . .	121

# Bibliografía

- [1] LD Landau ‘Zur theorie der phasenumwandlungen ii’, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937).
- [2] R. Peierls ‘Quelques propriétés typiques des corps solides’, *Annales de l’institut Henri Poincaré* **5**, 177 (1935).
- [3] Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov ‘The rise of graphene’, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [4] Jannik C Meyer, AK Geim, MI Katsnelson, KS Novoselov, TJ Booth, and S Roth ‘The structure of suspended graphene sheets’, *Nature* **446**, 60 (2007).
- [5] P. R. Wallace ‘The band theory of graphite’, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [6] P. Potasz, A. D. Güçlü, O. Voznyy, J. A. Folk, and P. Hawrylak ‘Electronic and magnetic properties of triangular graphene quantum rings’, *Phys. Rev. B* **83**, 174441 (2011).
- [7] J Wurm, Michael Wimmer, HU Baranger, and Klaus Richter ‘Graphene rings in magnetic fields: Aharonov–bohm effect and valley splitting’, *Semiconductor Science and Technology* **25**, 034003 (2010).
- [8] P. Recher, B. Trauzettel, A. Rycerz, Ya. M. Blanter, C. W. J. Beenakker, and A. F. Morpurgo ‘Aharonov-bohm effect and broken valley degeneracy in graphene rings’, *Phys. Rev. B* **76**, 235404 (2007).
- [9] Saverio Russo, Jeroen B. Oostinga, Dominique Wehenkel, Hubert B. Heersche, Samira Shams Sobhani, Lieven M. K. Vandersypen, and Alberto F. Morpurgo ‘Observation of aharonov-bohm conductance oscillations in a graphene ring’, *Phys. Rev. B* **77**, 085413 (2008).
- [10] O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas, and A. J. Nozik ‘Size-dependent spectroscopy of inp quantum dots’, *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 4904 (1997).
- [11] J. M. Elzerman, R. Hanson, L. H. Willems van Beveren, B. Witkamp, L. M. K. Vandersypen, and L. P. Kouwenhoven ‘Single-shot read-out of an individual electron spin in a quantum dot’, *Nature* **430**, 431 (2004).
- [12] J. R. Petta, A. C. Johnson, J. M. Taylor, E. A. Laird, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson, and A. C. Gossard ‘Coherent manipulation of coupled electron spins in semiconductor quantum dots’, *Science* **309**, 2180 (2005).

- 
- [13] F. H. L. Koppens, C. Buizert, K. J. Tielrooij, I. T. Vink, K. C. Nowack, T. Meunier, L. Kouwenhoven, and L. M. K. Vandersypen ‘Driven coherent oscillations of a single electron spin in a quantum dot’, *Nature* **442**, 766 (2006).
- [14] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim ‘The electronic properties of graphene’, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [15] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone ‘Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene’, *Science* **321**, 385 (2008).
- [16] Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau ‘Superior thermal conductivity of single-layer graphene’, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [17] Jian-Hao Chen, Chaun Jang, Shudong Xiao, Masa Ishigami, and Michael S. Fuhrer ‘Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>’, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206 (2008).
- [18] A. K. Geim ‘Graphene: Status and prospects’, *Science* **324**, 1530 (2009).
- [19] K. Novoselov ‘Beyond the wonder material’, *Phys. World* **22**, 27 (2009).
- [20] K. S. Novoselov, A. K Geim, S. V. Morozov, D Jiang, M. I Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov ‘Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene’, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [21] N. Stander, B. Huard, and D. Goldhaber-Gordon ‘Evidence for Klein tunneling in graphene PN junctions’, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 026807 (2009).
- [22] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and A.K. Geim ‘Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering’, *Nat. Phys.* **6**, 30 (2009).
- [23] G. M. Maksimova, V. Ya. Demikhovskii, and E. V. Frolova ‘Wave packet dynamics in a monolayer graphene’, *Phys. Rev. B* **78**, 235321 (2008).
- [24] Tomasz M. Rusin and Wlodek Zawadzki ‘Transient zitterbewegung of charge carriers in mono- and bilayer graphene, and carbon nanotubes’, *Phys. Rev. B.* **76**, 195439 (2007).
- [25] Tomasz M. Rusin and Wlodek Zawadzki ‘Zitterbewegung of electrons in graphene in a magnetic field’, *Phys. Rev. B* **78**, 125419 (2008).
- [26] Tomasz M. Rusin and Wlodek Zawadzki ‘Theory of electron zitterbewegung in graphene probed by femtosecond laser pulses’, *Phys. Rev. B* **80**, 045416 (2009).
- [27] Elvira Romera and F. de Los Santos ‘Revivals, classical periodicity, and zitterbewegung of electron currents in monolayer graphene’, *Phys. Rev. B* **80**, 165416 (2009).
- [28] Viktor Krueckl and Tobias Kramer ‘Revivals of quantum wave packets in graphene’, *New J. Phys.* **11**, 093010 (2009).
- [29] J. H. Bardarson, M. Titov, and P. W. Brouwer ‘Electrostatic confinement of electrons in an integrable graphene quantum dot’, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226803 (2009).
- [30] Hong-Yi Chen, Vadim Apalkov, and Tapash Chakraborty ‘Fock-darwin states of Dirac electrons in graphene-based artificial atoms’, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186803 (2007).

- [31] A. De Martino, L. Dell'Anna, and R. Egger 'Magnetic confinement of massless Dirac fermions in graphene', *Phys. Rev. Lett.* **98**, 066802 (2007).
- [32] A. Matulis and F. M. Peeters 'Quasibound states of quantum dots in single and bilayer graphene', *Phys. Rev. B* **77**, 115423 (2008).
- [33] Patrik Recher, Johan Nilsson, Guido Burkard, and Björn Trauzettel 'Bound states and magnetic field induced valley splitting in gate-tunable graphene quantum dots', *Phys. Rev. B* **79**, 085407 (2009).
- [34] S. Schnez, K. Ensslin, M. Sigrist, and T. Ihn 'Analytic model of the energy spectrum of a graphene quantum dot in a perpendicular magnetic field', *Phys. Rev. B* **78**, 195427 (2008).
- [35] P. G. Silvestrov and K. B. Efetov 'Quantum dots in graphene', *Phys. Rev. Lett.* **98**, 016802 (2007).
- [36] Björn Trauzettel, Denis V. Bulaev, Daniel Loss, and Guido Burkard 'Spin qubits in graphene quantum dots', *Nature Phys.* **3**, 192 (2007).
- [37] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, and A. K. Geim 'Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots', *Science* **320**, 356 (2008).
- [38] S. Schnez, F. Molitor, C. Stampfer, J. Güttinger, I. Shorubalko, T. Ihn, and K. Ensslin 'Observation of excited states in a graphene quantum dot', *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012107 (2009).
- [39] C. Stampfer, J. Güttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn, and K. Ensslin 'Tunable Coulomb blockade in nanostructured graphene', *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008).
- [40] J. Güttinger, C. Stampfer, T. Frey, T. Ihn, and K. Ensslin 'Graphene quantum dots in perpendicular magnetic fields', *Phys. Status Solidi (b)* **246**, 2553 (2009).
- [41] Patrik Recher and Björn Trauzettel 'Quantum dots and spin qubits in graphene', *Nanotechnology* **21**, 302001 (2010).
- [42] Péter Földi, Mihály G. Benedict, Orsolya Kálmán, and F. M. Peeters 'Quantum rings with time-dependent spin-orbit coupling: Spintronic Rabi oscillations and conductance properties', *Phys. Rev. B* **80**, 165303 (2009).
- [43] Péter Földi, Orsolya Kálmán, and Mihály G. Benedict 'Two-dimensional quantum rings with oscillating spin-orbit interaction strength: A wave function picture', *Phys. Rev. B* **82**, 165322 (2010).
- [44] A. Matos-Abiague and J. Berakdar 'Photoinduced charge currents in mesoscopic rings', *Phys. Rev. Lett.* **94**, 166801 (2005).
- [45] Zhen-Gang Zhu and Jamal Berakdar 'Photoinduced nonequilibrium spin and charge polarization in quantum rings', *Phys. Rev. B* **77**, 235438 (2008).
- [46] I. Sh. Averbukh and N. F. Perelman 'Fractional revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics', *Phys. Lett. A* **139**, 449 (1989).
- [47] J. H. Eberly, N. B. Narozhny, and J. J. Sanchez-Mondragon 'Periodic spontaneous collapse and revival in a simple quantum model', *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1323 (1980).

- 
- [48] Johathan Parker and C. R. Stroud ‘Coherence and decay of Rydberg wave packets’, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 716 (1986).
- [49] Gerhard Rempe, Herbert Walther, and Norbert Klein ‘Observation of quantum collapse and revival in a one-atom maser’, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 353 (1987).
- [50] John A. Yeazell, Mark Mallalieu, and C. R. Stroud ‘Observation of the collapse and revival of a Rydberg electronic wave packet’, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2007 (1990).
- [51] M. I. Katsnelson ‘Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene’, *Eur. Phys. J. B* **51**, 157 (2006).
- [52] Wlodek Zawadzki and Tomasz M. Rusin ‘Zitterbewegung (trembling motion) of electrons in semiconductors: A review’, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 143201 (2011).
- [53] J. J. Torres and E. Romera ‘Wave packet revivals in a graphene quantum dot in a perpendicular magnetic field’, *Phys. Rev. B* **82**, 155419 (2010).
- [54] Michael Mehring, Klaus Müller, Ilya Sh. Averbukh, Wolfgang Merkel, and Wolfgang P. Schleich ‘NMR experiment factors numbers with Gauss sums’, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 120502 (2007).
- [55] M. Gilowski, T. Wendrich, T. Müller, Ch. Jentsch, W. Ertmer, E. M. Rasel, and W. P. Schleich ‘Gauss sum factorization with cold atoms’, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 030201 (2008).
- [56] Damien Bigourd, Béatrice Chatel, Wolfgang P. Schleich, and Bertrand Girard ‘Factorization of numbers with the temporal Talbot effect: Optical implementation by a sequence of shaped ultrashort pulses’, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 030202 (2008).
- [57] Richard W. Robinett ‘Quantum wave packet revivals’, *Phys. Rep.* **392**, 1 (2004).
- [58] C. Sudheesh, S. Lakshmibala, and V. Balakrishnan ‘Manifestations of wave packet revivals in the moments of observables’, *Phys. Lett.A* **329**, 14 (2004).
- [59] S. Waldenstrøm, K. Razi Naqvi, and K. J. Mork ‘The force exerted by the walls of an infinite square well on a wave packet: Ehrenfest theorem, revivals and fractional revivals’, *Phys. Scripta* **68**, 45 (2003).
- [60] Elvira Romera and Francisco de los Santos ‘Identifying wave-packet fractional revivals by means of information entropy’, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 263601 (2007).
- [61] Elvira Romera and J. S. Dehesa ‘The Fisher–Shannon information plane, an electron correlation tool’, *J. Chem. Phys.* **120**, 8906 (2004).
- [62] A. Dembo, T. M. Cover, and J.A. Thomas ‘Information theoretic inequalities’, *IEEE Trans. Inf. Theory* **37**, 1501 (1991).
- [63] M. Zarenia, J. Milton Pereira, A. Chaves, F. M. Peeters, and G. A. Farias ‘Erratum: Simplified model for the energy levels of quantum rings in single layer and bilayer graphene [Phys. Rev. B **81**, 045431 (2010)]’, *Phys. Rev. B* **82**, 119906 (2010).
- [64] M. Zarenia, J. Milton Pereira, A. Chaves, F. M. Peeters, and G. A. Farias ‘Simplified model for the energy levels of quantum rings in single layer and bilayer graphene’, *Phys. Rev. B* **81**, 045431 (2010).
- [65] Edward McCann and Vladimir I. Falko ‘Landau-level degeneracy and quantum Hall effect in a graphite bilayer’, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086805 (2006).

- [66] Trinidad García, Salvador Rodríguez-Bolívar, Nicolás A. Cordero, and Elvira Romeira ‘Wavepacket revivals in monolayer and bilayer graphene rings’, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 235301 (2013).
- [67] A. F. Nikiforov and V. B. Vasilii Borisovich Uvarov *Special Functions of Mathematical Physics : A Unified Introduction with Applications*, Birkhäuser, Basel, Boston (1988).
- [68] A. J. Stam ‘Some inequalities satisfied by the quantities of information of Fisher and Shannon’, *Inform. Control* **2**, 101 (1959).
- [69] Iwo Białynicki-Birula and Jerzy Mycielski ‘Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics’, *Commun. Math. Phys.* **44**, 129 (1975).
- [70] Michael C. Petty *Molecular Electronics: From Principles to Practice*, Vol. 23, Wiley.com (2007).
- [71] Lucy Netzer and Jacob Sagiv ‘A new approach to construction of artificial monolayer assemblies’, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 674 (1983).
- [72] Ronald A. Wassel, Ryan R. Fuierer, Namjin Kim, and Christopher B. Gorman ‘Stochastic variation in conductance on the nanometer scale: A general phenomenon’, *Nano Lett.* **3**, 1617 (2003).
- [73] Zhenjia Wang and Lewis J. Rothberg ‘Origins of blinking in single-molecule Raman spectroscopy’, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3387 (2005).
- [74] Tobias Wassmann, Ari P. Seitsonen, A. Marco Saitta, Michele Lazzeri, and Francesco Mauri ‘Structure, stability, edge states, and aromaticity of graphene ribbons’, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 096402 (2008).
- [75] Henrik Grönbeck, Alessandro Curioni, and Wanda Andreoni ‘Thiols and disulfides on the Au (111) surface: The headgroup-gold interaction’, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3839 (2000).
- [76] San-Huang Ke, Harold U. Baranger, and Weitao Yang ‘Molecular conductance: Chemical trends of anchoring groups’, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15897 (2004).
- [77] Magnus Paulsson and Mads Brandbyge ‘Transmission eigenchannels from nonequilibrium Green’s functions’, *Phys. Rev. B* **76**, 115117 (2007).
- [78] *Atomistix ToolKit Reference Manual version 2008.10, QuantumWise A/S* ([www.quantumwise.com](http://www.quantumwise.com)).
- [79] Supriyo Datta *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press (2009).
- [80] Supriyo Datta ‘Nanoscale device modeling: the Green’s function method’, *Superlattice and Microst.* **28**, 253 (2000).
- [81] Carl M. Bender ‘Making sense of non-hermitian Hamiltonians’, *Rep. Prog. Phys.* **70**, 947 (2007).
- [82] Mads Brandbyge, Jose-Luis Mozos, Pablo Ordejon, and Kurt Stokbro ‘Density functional method for nonequilibrium electron transport’, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2008).
- [83] Klaus Capelle ‘A bird’s-eye view of density-functional theory’, *Braz. J. Phys.* **36**, 1318 (2006).

- 
- [84] Norman Troullier and José Luriaas Martins ‘Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations’, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [85] K. Stokbro ‘First-principles modeling of electron transport’, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 064216 (2008).
- [86] Olga L. Lazarenkova and Alexander A. Balandin ‘Miniband formation in a quantum dot crystal’, *J. Appl. Phys.* **89**, 5509 (2001).
- [87] Y. J. Ma, Z. Zhong, Q. Lv, T. Zhou, X. J. Yang, Y. L. Fan, Y. Q. Wu, J. Zou, and Z. M. Jiang ‘Formation of coupled three-dimensional GeSi quantum dot crystals’, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 153113 (2012).
- [88] A. L. Rodríguez, S. Rodríguez-Bolívar, F. M. Gómez-Campos, J. A. L. Villanueva, J. A. J. Tejada, T. García, and J.E. Carceller ‘Optoelectronic properties in InAs/GaAs quantum dots arrays systems, in ‘Electron Devices (CDE), 2011 Spanish Conference on’ (2011).
- [89] A. Luque-Rodríguez, S. Rodríguez-Bolívar, J. A. López-Villanueva, and F. M. Gómez-Campos ‘Influence of size and shape of InAs/GaAs quantum dots in the photophysics of regimented arrays’, *J. Appl. Phys.* **111**, 114310 (2012).
- [90] Salvador Rodríguez-Bolívar, F. M. Gómez-Campos, A. Luque-Rodríguez, J. A. López-Villanueva, J. A. Jiménez-Tejada, and J. E. Carceller ‘Miniband structure and photon absorption in regimented quantum dot systems’, *J. Appl. Phys.* **109**, 074303 (2011).
- [91] C. Y. Ngo, S. F. Yoon, W. J. Fan, and S. J. Chua ‘Effects of size and shape on electronic states of quantum dots’, *Phys. Rev. B* **74**, 245331 (2006).
- [92] Trinidad García, Francisco Manuel Gómez-Campos, and Salvador Rodríguez-Bolívar ‘Influence on miniband structure of size variations in regimented InAs/GaAs quantum dots arrays’, *J. Appl. Phys.* **114**, 064311 (2013).
- [93] C. Cornet, M. Hayne, P. Caroff, C. Levallois, L. Joulaud, E. Homeyer, C. Paranthoen, J. Even, C. Labbé, H. Folliot, V. V. Moshchalkov, and S. Loualiche ‘Increase of charge-carrier redistribution efficiency in a laterally organized superlattice of coupled quantum dots’, *Phys. Rev. B* **74**, 245315 (2006).
- [94] J. C. Slater ‘Molecular energy levels and valence bonds’, *Phys. Rev.* **38**, 1109 (1931).
- [95] U. Fano ‘Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques’, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 74 (1957).
- [96] J. J. Sakurai *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley (1967).