

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL GRAFENO CON  
ADSORBATOS DE FLÚOR: EFECTOS DEL ORDEN DE  
FLUORACIÓN Y DOPAJE ELECTRÓNICO.**

**Robert Mikhail Guzmán Arellano**  
**Doctorando**

**Gonzalo Usaj**  
Director

Abril de 2018

Teoría del Sólido – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina



Para usted, que le sea útil, y por todos los que me devolvieron el equilibrio.



# Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Resumen	ix
Abstract	xi
Introducción	xiii
<b>1. El grafeno.</b>	<b>1</b>
1.1. Descripción básica del grafeno. . . . .	1
1.2. Modelo de enlace fuerte sobre el grafeno. . . . .	2
1.3. Diagrama de bandas $\sigma$ y $\pi$ . . . . .	8
1.4. Diagrama de bandas $\pi$ y $\pi^*$ en mayor detalle. . . . .	11
1.5. Límite del continuo. . . . .	13
1.6. Nano cintas de grafeno zigzag. . . . .	17
1.7. Resumen . . . . .	24
<b>2. Potencial en medio de la cinta de grafeno de bordes zigzag.</b>	<b>27</b>
2.1. Introducción. . . . .	27
2.2. Modelo de Hubbard aplicado en cintas de grafeno zigzag. . . . .	28
2.3. Diagramas de fase de la ZGNR. . . . .	30
2.4. Magnetización local en la 8-ZGNR. . . . .	38
2.5. Transmisión a través de la región magnética de la 8-ZGNR . . . . .	42
2.6. Anti-resonancias de Fano en la 8-ZGNR. . . . .	47
2.7. Conclusiones. . . . .	49
<b>3. Teoría del funcional de la densidad.</b>	<b>51</b>
3.1. Introducción . . . . .	51
3.2. Aproximación de Borh-Oppenheimer . . . . .	52
3.3. El método de Hartree-Fock . . . . .	56
3.4. Teoría de la Funcional Densidad . . . . .	59
3.4.1. Modelo de Thomas-Fermi-Dirac. . . . .	60

3.4.2.	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	61
3.4.3.	Teoremas de Hohenberg-Kohn en campo magnético . . . . .	63
3.4.4.	Método de Kohn-Sham. . . . .	64
3.4.5.	Aproximaciones del funcional $E_{XC}$ . . . . .	69
3.4.6.	Sistemas periódicos . . . . .	73
3.4.7.	Cálculo de la estructura electrónica de los átomos . . . . .	77
3.4.8.	El pseudopotencial del átomo . . . . .	84
3.4.9.	Aplicación del pseudopotencial. . . . .	89
3.5.	Método de las bandas elásticas deformadas (NEB) . . . . .	91
3.6.	El Quantum Espresso . . . . .	96
3.7.	El Wannier90 . . . . .	100
3.8.	Resumen . . . . .	104
<b>4.</b>	<b>Canales de grafeno grabados en F-grafeno.</b>	<b>107</b>
4.1.	Introducción. . . . .	107
4.2.	Descripción del cálculo de primeros principios. . . . .	113
4.3.	Estructura cristalina del $6-\alpha\alpha$ y $6-\alpha\beta$ . . . . .	116
4.4.	Estructura electrónica del $6-\alpha\alpha$ y $6-\alpha\beta$ . . . . .	119
4.4.1.	Estructura electrónica de los canales $6-\alpha\alpha$ . . . . .	120
4.4.2.	Estructura electrónica de los canales $6-\alpha\beta$ . . . . .	125
4.5.	Equivalencia entre el canal de grafeno y los sistemas $6-\alpha\alpha$ y $6-\alpha\beta$ . . . . .	131
4.6.	Dependencia de la estructura electrónica del $n-\alpha\alpha$ y del $n-\alpha\beta$ con respecto de “n”. . . . .	133
4.6.1.	Estructura cristalina y electrónica del $n-\alpha\alpha$ . . . . .	133
4.6.2.	Estructura cristalina y electrónica del $n-\alpha\beta$ . . . . .	138
4.7.	Conclusiones . . . . .	143
<b>5.</b>	<b>Modelo de Hubbard aplicado a los canales de grafeno.</b>	<b>145</b>
5.1.	Orbitales de Kohn-Sham del $n-\alpha\alpha$ y $n-\alpha\beta$ . . . . .	146
5.2.	Ajuste de Wannier en los canales de grafeno. . . . .	152
5.3.	Construcción del Modelo Hubbard a partir de los ajustes de Wannier . . . . .	163
5.4.	Resultados del modelo de Hubbard de los sistemas $n-\alpha\alpha$ y $n-\alpha\beta$ . . . . .	180
5.5.	Conclusiones. . . . .	187
<b>6.</b>	<b>Difusión de átomos de flúor en grafeno dopado.</b>	<b>193</b>
6.1.	Introducción . . . . .	193
6.2.	Adsorbato de flúor sobre grafeno. . . . .	195
6.2.1.	Corrección de campo dipolar. . . . .	199
6.3.	Estructura cristalina y electrónica del flúor-grafeno en función del dopaje $\delta n$ . . . . .	203

---

6.4. Barrera de difusión . . . . .	208
6.5. Análisis del coeficiente de difusión. . . . .	212
6.6. Conclusiones . . . . .	213
<b>7. Acoplamiento espín-órbita inducido por adsorbatos de flúor sobre gra-</b> <b>feno.</b>	<b>215</b>
7.1. Introducción. . . . .	215
7.2. Consideraciones sobre el cálculo DFT. . . . .	221
7.3. Sistemas $N \times N$ y $2N \times N$ . . . . .	223
7.4. Estructuras electrónicas obtenidas con cálculos de la DFT. . . . .	228
7.4.1. Sistema $7 \times 7$ sin dopaje electrónico. . . . .	229
7.4.2. Sistema $6 \times 6$ sin dopaje electrónico. . . . .	230
7.4.3. Sistemas $10 \times 5$ y $5 \times 5$ sin dopaje electrónico. . . . .	234
7.5. Estructura electrónica con respecto a el dopaje electrónico. . . . .	235
7.6. Desdoblamiento de espín de las bandas inducidas por el SOC y el dopaje electrónico. . . . .	239
7.6.1. Desdoblamiento de bandas del sistema $7 \times 7$ . . . . .	240
7.6.2. Desdoblamiento de bandas del sistema $6 \times 6$ . . . . .	242
7.6.3. Desdoblamiento de bandas del sistema $10 \times 5$ y $5 \times 5$ . . . . .	243
7.7. Modelo de enlace fuerte y orbitales de Wannier . . . . .	245
7.7.1. Hamiltoniano de enlace fuerte $\mathcal{H}$ . . . . .	245
7.7.2. Cálculo de los orbitales de Wannier . . . . .	248
7.7.3. Adición de la interacción espín-órbita. . . . .	253
7.8. Conclusiones . . . . .	263
<b>8. Resumen y conclusiones.</b>	<b>267</b>
<b>A. Estructura de los estados del Grafeno y F-grafeno</b>	<b>275</b>
A.1. Carácter orbital de los estados del grafeno. . . . .	275
A.2. Descripción básica del F-grafeno. . . . .	277
<b>B. Modelo de Hubbard</b>	<b>281</b>
B.1. Método de Hartree-Fock aplicado al modelo de Hubbard. . . . .	281
<b>C. Estabilidad de las interfaces <math>\alpha</math> y <math>\beta</math></b>	<b>289</b>
C.1. Migración del flúor en las interfaces $\alpha$ y $\beta$ . . . . .	289
<b>D. Estructura electrónica del 60C1F</b>	<b>293</b>
D.1. Zona de Brillouin del 60C1F . . . . .	293
D.2. Calibración de la DFT para el 60C1F . . . . .	294
D.3. Diagrama de bandas del 60C1F . . . . .	296

D.4. Desdoblamiento de bandas inducido por el acoplamiento espín órbita .	297
<b>Publicaciones asociadas</b>	<b>323</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>325</b>

# Resumen

Se estudió la estructura electrónica del grafeno con adsorbatos de flúor en diferentes concentraciones, usando cálculos de primeros principios y analizando estos con modelos de campo medio o modelos sin interacciones. Este estudio se divide en dos partes. En la primera parte se estudió al canal de grafeno en medio de grafeno totalmente fluorado, con el fin de determinar las similitudes y las diferencias entre los canales de grafeno y las nano cintas de grafeno zigzag, dado que la estructura cristalina de estos es similar. Los resultados muestran que las propiedades del canal de grafeno dependen del grado de fluoración de sus bordes zigzag, siendo semiconductor y antiferromagnético cuando los bordes están fluorados al 100 %, y siendo semiconductor o metálico -según el ancho del canal- y ferromagnético cuando uno de sus bordes está fluorado al 50 %. Sus estados cercanos al nivel de Fermi concentran casi todo su peso en el canal de grafeno, penetrando de forma evanescente las regiones de grafeno totalmente fluorado. Esta estructura electrónica se ajustó con el modelo de Hubbard, mostrando que sus propiedades dependen de sus estados de borde, los cuales son similares a los estados de borde de las cintas de grafeno zigzag o Klein; aunque estos son menos localizados que los de las cintas de grafeno zigzag.

En la segunda parte se estudió el enlace y la barrera de difusión del flúor sobre el grafeno, en concentraciones diluidas de flúor para diferentes dopajes electrónicos. El enlace del flúor es covalente en el caso neutro, y este se incrementa con la reducción del dopaje electrónico, lo que incrementa la barrera de difusión del flúor. Por otra parte, en altos dopajes electrónicos, el exceso de carga electrónica se concentra sobre el flúor reduciendo su enlace con el grafeno, llegando este a ser del tipo carga-imagen lo que disminuye su barrera de difusión. Por otra parte, los estados con peso en el flúor se acercan más al nivel de Fermi cuando mayor es el dopaje electrónico, y esto incrementa el acoplamiento espín órbita (SOC) del sistema mucho más que las deformaciones estructurales del grafeno, dado que el SOC del flúor induce un SOC efectivo entre los portadores del grafeno. Los resultados indican que la difusión del flúor puede incrementarse en temperaturas y dopajes electrónicos alcanzables experimentalmente, y que la relajación de espín puede controlarse con el dopaje electrónico, en altas o bajas concentraciones de flúor sobre el grafeno.

**Palabras clave:** GRAFENO, ADSORBATOS DE FLÚOR, ESPÍN-ORBITA.



# Abstract

We studied the electronic structure of graphene with fluorine adatoms. We used first principles calculations and their results were analyzed with mean-field models (Hartree-Fock) or models that ignores interactions (tight-binding). The study has been divided into two parts. In the first part we studied a graphene channel patterned on fully fluorinated graphene, in order to determine the similarities and differences between them and graphene nanoribbons, where both have similar crystalline structure. The results show that the graphene channel properties depend on the degree of fluorination at the channel edges, being semiconductor and antiferromagnetic when the edges are fluorinated at 100 %, and being semiconductor or metallic -according to the width of the channel- and ferromagnetic when one of its edges is fluorinated at 50 %. The states near the Fermi Level have almost all their weight on the graphene channel and these penetrate evanescently on the fully fluorinated graphene regions. This electronic structure was adjusted with the Hubbard model, showing that its properties depend on its edge states, which are similar to the edge states of zigzag or Klein graphene nanoribbons; although these are less localized than those of graphene zigzag nanoribbons.

In the second part, we studied the bond and the diffusion barrier of fluorine adatom on graphene, on diluted concentrations and for different electronic dopings. The graphene-fluorine bond is covalent when the system is neutral, and this bond increases (reduces) with the reduction (increase) of the electronic doping, which increases (reduces) the diffusion barrier of fluorine adatom. Specially, for high electronic doping, charge is concentrated dominantly on the fluorine adatom and the graphene-fluorine bond is of a charge-image type. On other hand, the states with weight at the fluorine adatom are closer to the Fermi level when the electronic doping increases, and this increases the spin-orbit coupling (SOC) of the system much more than the structural deformations of graphene because the SOC of fluorine adatoms induces an effective SOC to the graphene carriers. The results suggest that the diffusion of fluorine adatoms can be increased at available experimental electronic doping at room temperature. In addition, the results suggest that the spin relaxation can be controlled with electronic doping, at high or low concentrations of fluorine adatoms on graphene.

**Keywords:** GRAPHENE, FLUORINE ADATOMS, SPIN-ORBIT COUPLING.

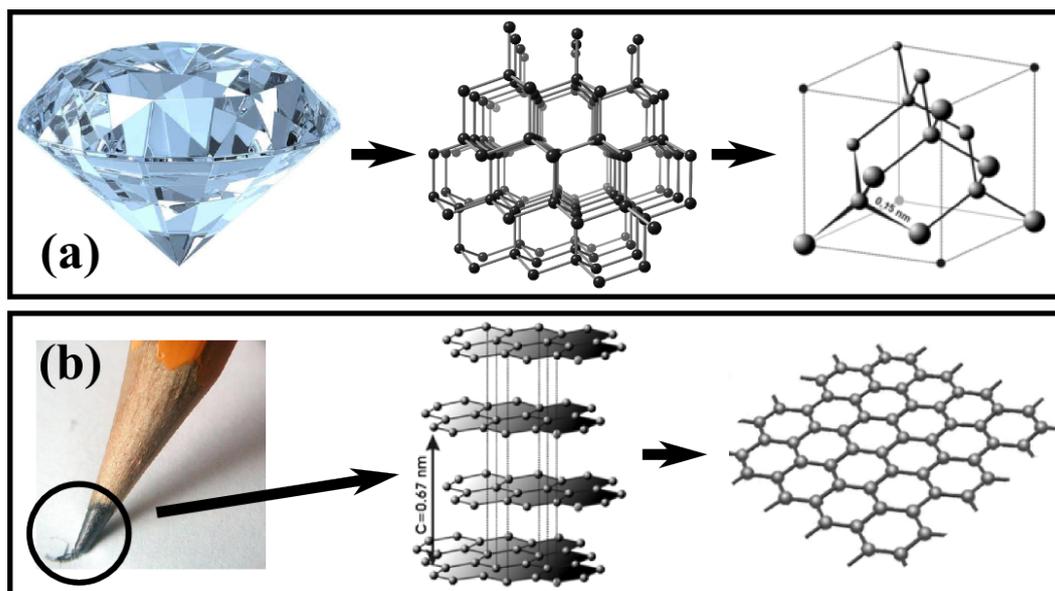


# Introducción

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes que hay en el mundo. Es además un ingrediente fundamental de diversas moléculas y sólidos cuyas propiedades electrónicas, en algunos casos, pueden ser completamente opuestas. Por ejemplo en la Fig. 1(a) presentamos al caso del *diamante* que es aislante, transparente, y de gran dureza; por otra parte en la Fig. 1(b) presentamos al caso del *grafito* que es metálico, opaco y blando. El primero es muy utilizado en la industria por su dureza a pesar de ser escaso y caro. El segundo en cambio, es abundante y barato, y comúnmente es aplicado para construir lubricantes y diversas puntas de lápices para hacer trazos; su nombre viene de la palabra griega  $\gamma\rho\alpha\phi\omega$  (*grapho*) que significa trazar, marcar, dibujar.

El diamante y el grafito se componen únicamente por átomos de carbono, y sus propiedades opuestas provienen de la diferente hibridación de sus átomos. Los átomos del diamante tienen hibridación tipo  $sp^3$ , por lo que cada átomo tiene cuatro vecinos y su estructura cristalina es de carácter intrínsecamente tridimensional. Por otro lado los átomos del grafito tienen hibridación  $sp^2$  y en consecuencia cada uno de sus átomos tiene tres átomos primeros vecinos y su estructura cristalina puede ser entendida como un apilamiento de capas, una de estas capas aisladas es lo que se denomina *grafeno* [1–3].

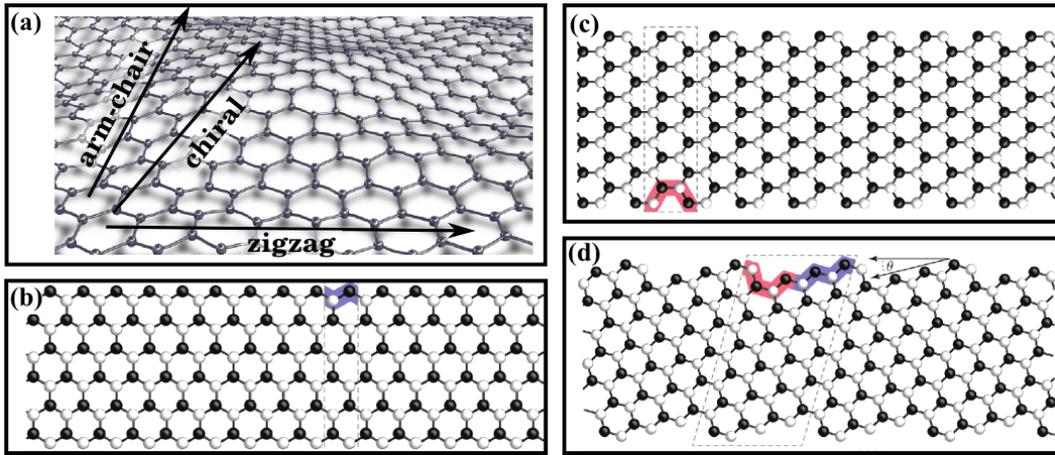
El grafeno es un arreglo bidimensional de átomos de carbono dispuestos en una red tipo panal de abejas, como se muestra en el gráfico de la derecha de la Fig. 1(b). El *grafeno* a generado mucha atención en el campo de la física y la ingeniería, y es curioso que entre los trazos de lápiz podamos encontrar este material; si removemos el trazo de lápiz con cinta de pegar tantas veces como sea necesario, obtendremos grafito con un espesor cada vez más reducido al punto de obtener una de las capas del grafito, es decir *grafeno*. Este material es el alótropo de carbono cuya existencia estaba en duda porque generalmente se encontraba al grafeno formando estructuras cilíndricas como los nanotubos, o se encontraba al grafeno enrollando sobre si mismo formando los fullerenos, además de que se presumía que los sólidos bidimensionales no son estables por el teorema de Mermin [4]; sin embargo el grafeno no se opone al teorema mencionado y el hallazgo del grafeno en laboratorio demostró lo contrario [5–7]. Desde entonces diversos experimentos han sido realizados con el fin de conocer sus propiedades [2, 8, 9].



**Figura 1:** El diamante y el grafito son dos sólidos que tienen propiedades muy diferentes que están compuestos únicamente por átomos de carbono. El primero es aislante, transparente, y de gran dureza; y el segundo es metálico, opaco y blando. En el panel (a) de izquierda a derecha mostramos al diamante, su estructura cristalina, y una ampliación de la misma. Se muestra que cada átomo está rodeado de cuatro átomos vecinos lo que evidencia la hibridación  $sp^3$  de éstos. Por otro lado en el panel (b) mostramos de izquierda a derecha al grafito (que se puede encontrar en la punta de un lápiz), su estructura cristalina y una capa de *grafeno*. El grafito está compuesto por un apilamiento de capas de grafeno, y cada átomo de este sólido está rodeado por tres átomos vecinos lo que evidencia la hibridación  $sp^2$  de éstos.

Los experimentos indican que el grafeno es un material paramagnético metálico, sin importar si se encuentra sobre un sustrato o suspendido, con exceso o defecto de carga electrónica. Además el grafeno es un material de alta resistencia mecánica [10], de alta conductividad térmica [11], y de alto potencial en aplicaciones ópticas [12]. Sin embargo, la propiedad más peculiar del grafeno se encuentra en sus estados cercanos al nivel de Fermi, los cuales se comportan como fermiones de Dirac sin masa, como expondremos en el siguiente capítulo. Dos consecuencias de esta propiedad del grafeno, por mencionar algunas, son el efecto Hall cuántico anómalo [13] y la paradoja de Klein [14], las cuales se presentan a temperatura ambiente. Además el *camino libre medio* del grafeno es mayor con respecto otros sólidos y sistemas de gases de electrones bidimensionales [1], lo cual permite construir dispositivos electrónicos de poca disipación del orden del micrómetro. Estas propiedades evidencian el gran potencial del grafeno en diversas aplicaciones tecnológicas.

Sin embargo una desventaja del grafeno es que ésta carece de una brecha de energía, la cual permitiría diseñar dispositivos como los transistores (FET, *field emission transistor*) que son ampliamente usados en electrónica digital. Con este fin se buscaron diversas estructuras cristalinas en base a grafeno, cuya estructura electrónica tenga el

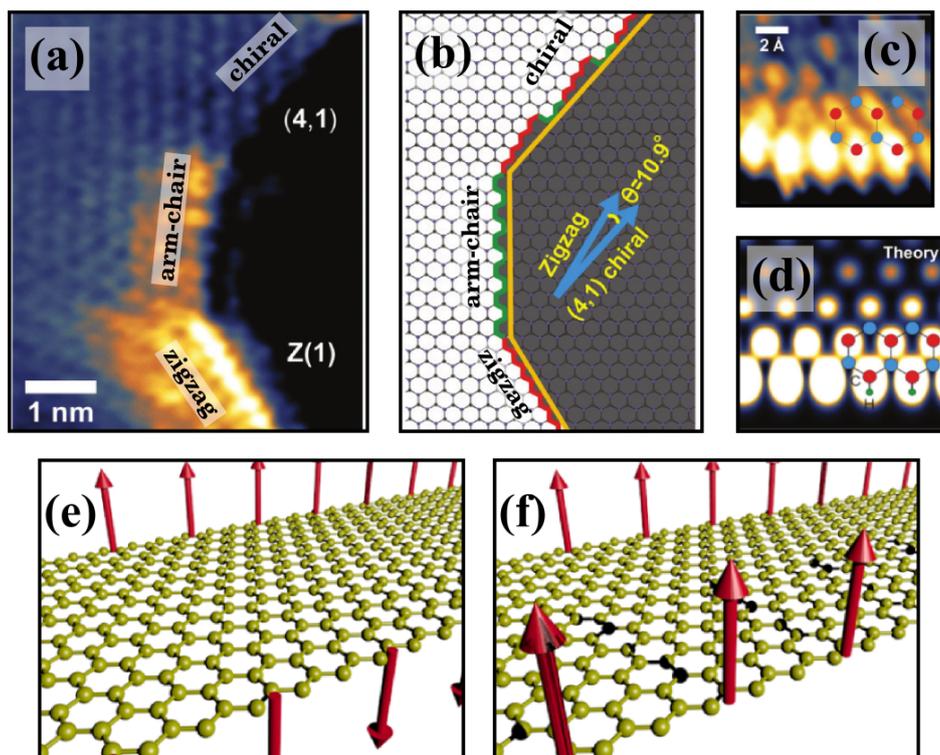


**Figura 2:** (a) Estructura cristalina del grafeno, que es un arreglo de átomos de carbono dispuestos en una red tipo panal de abejas. Su estructura cristalina es triangular con dos átomos en la base. En los paneles (b), (c) y (d) presentamos las cintas de grafeno de bordes *zigzag*, *arm-chair* y *chiral*, que son el resultado de cortar al grafeno en una determinada dirección. En las cintas presentamos a los átomos en grupos de dos colores, donde cada grupo constituye una de las subredes triangulares del grafeno. Las imágenes han sido extraídas de la Ref. [18].

nivel de Fermi en medio de una brecha de energía, y que el mismo pueda ser manipulable. Esta búsqueda puso su atención en los nanotubos de grafeno [2] cuyos estudios sugieren brechas de energía de  $\sim 0.1\text{eV}$  [15], y en las cintas de grafeno que evidencian experimentalmente una brecha de energía dependiente de sus dimensiones [16, 17]. Estas últimas estructuras las mostramos en la Fig. 2.

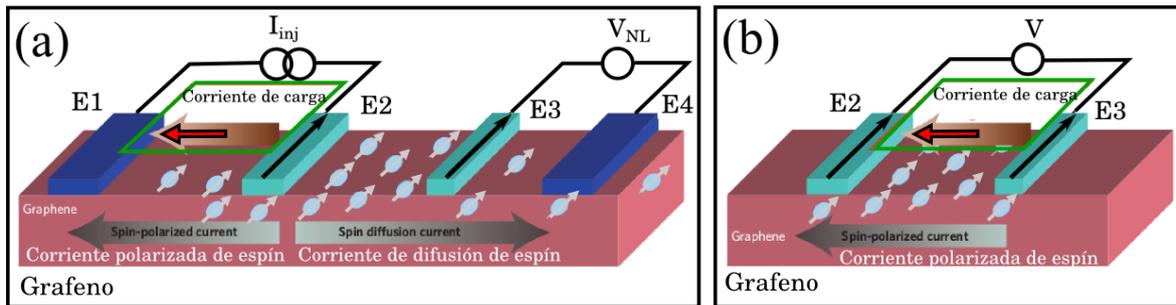
En la Fig. 2(a) mostramos al grafeno y tres direcciones particulares. La dirección *zigzag*, la dirección *arm-chair*, y una dirección *chiral* que es una dirección intermedia a las direcciones presentadas. Luego, en los paneles 2(b), 2(c) y 2(d), mostramos las cintas de grafeno *zigzag* [19], *arm-chair* [20, 21], y *chiral* [16], que son el resultado de cortar al grafeno a lo largo de estas direcciones. Los cálculos de estructura electrónica predicen propiedades que dependen de los bordes de estas cintas [16]. Las cintas de grafeno *zigzag* (ZGNR) han demostrado propiedades particularmente interesantes con respecto las demás cintas, ya que los cálculos de estructura electrónica predicen una transición semiconductor-metal de las ZGNR en función del ancho de éstas; que fue verificada experimentalmente [17].

La transición semiconductor-metal de la ZGNR está asociada a un cambio de orden magnético inducido por el incremento del ancho de esta cinta. En principio el orden magnético es producido por estados que tienen peso mayor en los bordes de la ZGNR, los cuales son llamados *estados de borde* o *edge-states* que explicaremos en el siguiente capítulo. Hasta la fecha no se ha medido orden magnético en las ZGNR, pero se ha verificado la existencia de estados cercanos al nivel de Fermi de peso elevado en los bordes *zigzag* del grafeno [24, 26], lo que favorecería la polarización de espín de los electrones



**Figura 3:** (a) Imagen obtenida con un microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés), que mide la densidad de estados en el nivel de Fermi en cada punto de la muestra. Cuando mayor es la iluminación entonces mayor es la densidad de estados local sobre la muestra. La muestra es grafeno con tres tipos de bordes, el zigzag, el arm-chair y el chiral, y véase que el borde zigzag tiene densidad de estados mayor con respecto los demás bordes. (b) Esquema de la estructura cristalina de la muestra presentada en el panel anterior. (c) Ampliación de la imagen STM sobre el borde zigzag de la muestra. (d) Simulación de la imagen STM correspondiente al borde zigzag. En los paneles (e) y (f) mostramos con flechas la polarización de espín sugerida por los cálculos de Hartree-Fock en las cintas de grafeno de bordes zigzag [17, 22, 23]. En (e) mostramos la polarización de espín que define el orden antiferromagnético, que es semiconductor. En (f) mostramos la polarización de espín que define el orden ferromagnético, que es metálico. Las imágenes de los paneles (a,b,c,d) y (e,f) han sido extraídas de la Ref. [24] y Ref. [25], respectivamente.

e induciría orden magnético en estos bordes. La evidencia sobre la existencia de los *estados de borde* lo mostramos en la Fig. 3 mediante imágenes de microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés). En esta figura mostramos un contorno del grafeno conteniendo tres tipos de bordes diferentes, de los cuales sólo el borde zigzag presenta una alta concentración de carga electrónica, característico de los estados de borde [1, 18, 23]. En principio los estados de la ZGNR producen una concentración elevada de electrones en los bordes, y para reducir la interacción de coulomb es conveniente que los electrones de diferente espín se localicen en bordes opuestos. Esto produce el orden magnético que mostramos en la Fig. 3(e), que es el orden antiferromagnético. Por otro lado, cuando existe un exceso o déficit de carga electrónica en la ZGNR, conviene que la ZGNR tenga más electrones de un espín respecto el otro para reducir la interacción

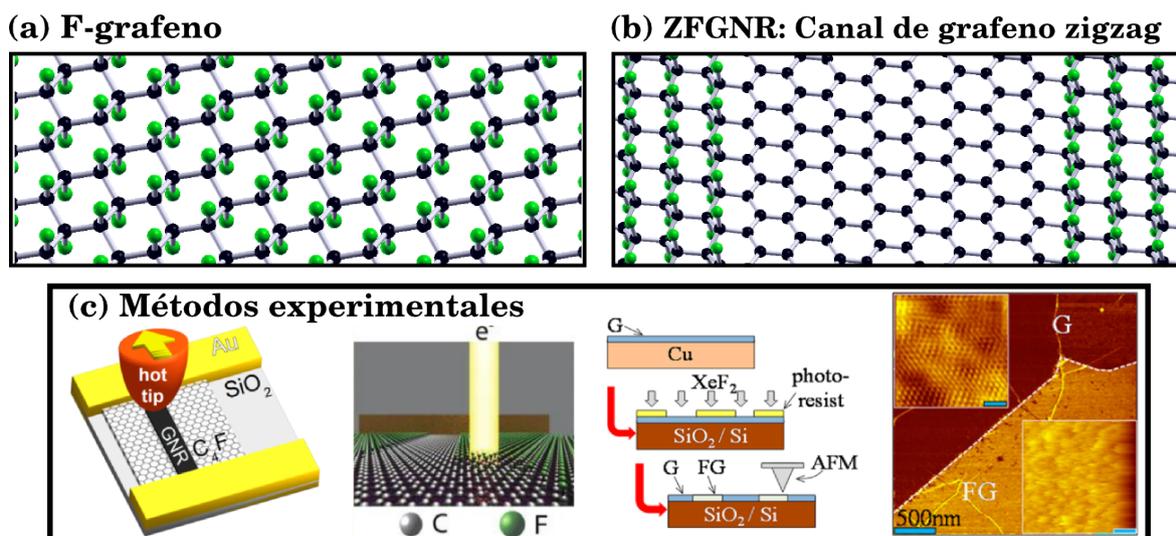


**Figura 4:** Sistemas que producen, transportan y detectan corriente polarizada en espín. Estos sistemas son llamados válvulas de espín. (a) Medición no local del transporte de espín. Los sólidos E1 y E4 son paramagnéticos mientras que los sólidos E2 y E3 son ferromagnéticos, donde éstos son los contactos del grafeno. La corriente eléctrica emerge de la fuente y va hacia E2 para que ésta se polarice en espín, luego parte de esta corriente va al contacto E1 y otra parte difunde hacia el contacto E3, y una menor porción de ésta llega al contacto E4. Con la diferencia de potencial entre E3 y E4 se obtienen las propiedades de la corriente polarizada en espín. (b) Medición del transporte de espín mediante la diferencia de potencial entre E2 y E3, donde una de éstas mediciones es la longitud de relajación de espín. Las válvulas de espín pueden ser diseñadas únicamente con grafeno siempre que en éste se pueda inducir magnetismo. Las imágenes pertenecen a la Ref. [27].

de coulomb, y que los electrones de espín mayoritario ocupen los bordes de la ZGNR; esto produce el orden ferromagnético que mostramos en la Fig. 3(f).

La ZGNR podría inducir corriente eléctrica polarizada en espín si presenta los órdenes magnéticos mostrados en la Fig. 3, y debido a que la longitud de relajación de espín (recorrido del electrón preservando su orientación de espín) del grafeno es del orden al micrómetro a temperatura ambiente [28, 29], entonces esta corriente preservaría su polarización de espín en longitudes menores del micrómetro. Por tanto el grafeno sería un buen material para aplicaciones de espintrónica porque permitiría *inducir, transportar, y detectar* corrientes polarizadas en espín [27, 28]. Bajo estas hipótesis presentamos la Fig. 4 que muestra válvulas de espín construidas con grafeno, con sólidos no magnéticos (contacto E1 y E4), y con sólidos magnéticos (contacto E2 y E3). La diferencia de potencial entre estos contactos mide la concentración de espín, y si la ZGNR es magnética podríamos construir estos dispositivos mediante el reemplazo de los contactos E2 y E3 por las ZGNR.

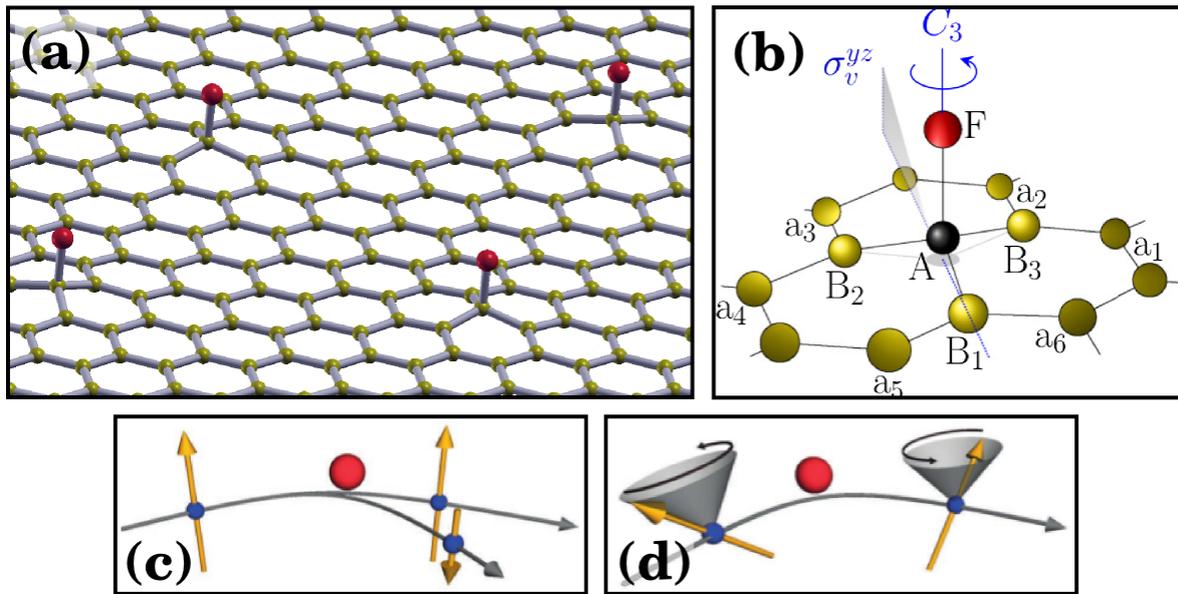
Las propiedades magnéticas de las ZGNR tienen origen en sus estados de borde, y los cálculos de primeros principios (DFT y Hartree-Fock) predicen que estos estados también se encuentran en interfases zigzag grabadas en F-grafeno [33–35] (Ver Fig. 5). El F-grafeno es grafeno saturado con átomos del flúor tal como mostramos en la Fig. 5(a), donde cada átomo de carbono (esferas negras) está enlazado con un átomo de flúor (esferas verdes). Este material es aislante y preserva su estructura a temperaturas 100°C mayores que la temperatura ambiente [36]. En este material cada átomo de carbono tiene hibridación tipo  $sp^3$ . Por otro lado en la Fig. 5(b) mostramos un canal de grafeno



**Figura 5:** (a) Estructura cristalina del F-grafeno, que es grafeno saturado con átomos de flúor donde cada átomo de carbono y flúor se encuentran enlazados de forma covalente. (b) Estructura cristalina del canal de grafeno de interfases zigzag, grabado en medio de F-grafeno. Véase que la estructura cristalina del canal de grafeno es similar a la estructura cristalina de la cinta de grafeno presentada en la Fig. 2(b). (c) Remoción de flúor del F-grafeno mediante calor [30] o radiación electrónica [31] o procesos químicos [32]; además mostramos la interfaz entre grafeno y F-grafeno obtenida experimentalmente [32].

grabado en medio de F-grafeno con interfases zigzag (ZFGNR), y en consecuencia la estructura cristalina del canal del ZFGNR es similar a la estructura cristalina de la cinta de grafeno de bordes zigzag. Los ZFGNR pueden construirse desprendiendo los átomos de flúor del F-grafeno mediante calor [30] o radiación electrónica [31], o procesos químicos [32], y estos procesos los mostramos en la Fig. 5(c). Tanto el ZFGNR y la ZGNR son sistemas que pueden ser magnéticos para inducir corrientes de espín, y una pregunta válida es cuál de los dos sistemas es más viable producir experimentalmente. Esto depende de la precisión a nivel atómico para cortar grafeno [17, 19, 37] y para desprender flúor del F-grafeno [30, 32], que han mejorando con el pasar del tiempo. Además nos preguntamos hasta dónde son similares las estructuras electrónicas de las ZGNR y del ZFGNR.

Anteriormente mencionamos que el grafeno transporta corrientes polarizadas en espín a distancias del orden del micrómetro, y creemos que este transporte también pueda llevarse a cabo en cintas de grafeno o canales de grafeno, sin importar los bordes o las interfases de estos sistemas. Sin embargo existe una discrepancia entre resultados experimentales y estimaciones teóricas asociada al transporte de espín: ¿Por qué la relajación de espín es, en el mejor de los casos, tres órdenes de magnitud más rápida respecto las estimaciones teóricas? [28]. Esta contradicción se presenta en muestras de grafeno de alta calidad que están suspendidas o sobre un sustrato, y creemos que en las impurezas (átomos o moléculas adheridas al grafeno) se encuentra una ruta para responder esta pregunta. Experimentalmente algunas impurezas reducen la longitud



**Figura 6:** (a) Grafeno con adsorbatos. (b) Detalle de la estructura cristalina alrededor del adsorbato; véase que el carbono enlazado con el flúor está elevado con respecto sus vecinos. En los siguientes paneles mostramos mecanismos de relajación de espín que pueden ser producidos por adsorbatos. (c) Mecanismo Elliott-Yafet, que invierte el espín del electrón incidente mediante la colisión con la impureza. La inversión del espín es proporcional al acoplamiento espín-órbita del sistema. (d) Mecanismo Dyakonov-Perel, que depende del acoplamiento espín-órbita del sistema, el cual rota el espín del electrón incidente. La imagen del panel (b) pertenece a la Ref. [38] y las imágenes de los paneles (c,d) pertenecen a la Ref. [27].

de relajación del espín en el grafeno [39, 40], y otras solamente reducen la movilidad electrónica [41, 42], por tanto el control de la adición y remoción de las impurezas en grafeno puede brindarnos una respuesta. En la Fig. 6 -en el panel 6(a)- mostramos una clase de impurezas sobre el grafeno, y en el panel 6(b) presentamos con más detalle la deformación local que produce esta impureza cuando se enlaza de forma covalente con el grafeno. La relajación de espín depende del acoplamiento espín-órbita de la impureza [38, 43] y de las deformaciones locales que incrementan el acoplamiento espín-órbita del grafeno [44, 45]. Con este entorno, si un electrón pasa a través de una impureza esta puede cambiar su espín mediante el acoplamiento espín-órbita total del sistema, lo cual esquematizamos en los paneles 6(c,d) [46, 47].

Si bien es cierto que el grafeno puede contener impurezas que relajen el espín, que es un efecto no deseado, removerlas no es siempre factible. Sin embargo los experimentos indican que las impurezas de flúor pueden removerse del grafeno cuando absorben electrones [31], y los cálculos de estructura electrónica sugieren que el flúor toma electrones que provienen del grafeno [35, 48] tal como mostraremos en los siguientes capítulos. Esta información nos invita a una ruta de investigación que busca conocer:

- Las semejanzas y diferencias entre las cintas de grafeno zigzag y los canales de grafeno de bordes zigzag grabados en F-grafeno.

- La deposición del flúor sobre el grafeno, el enlace y la difusión del flúor sobre el grafeno, junto con la dependencia de éstos con respecto al dopaje electrónico.
- La relajación de espín generada por las impurezas de flúor sobre el grafeno.

En esta tesis buscamos responder algunas de estas cuestiones. La estructura de la tesis es la siguiente: En el capítulo 1 describimos al grafeno y su estructura electrónica. Luego exponemos las propiedades básicas de las cintas de grafeno de bordes zigzag, detallando sus *estados de borde*. En el capítulo 2 presentamos los órdenes magnéticos de las cintas de grafeno de bordes zigzag, e investigamos el control de su orden magnético mediante el dopaje electrónico local, el cual podría ser inducido mediante potenciales de compuerta. Además estudiamos la transmisión de espín a través de una región magnetizada de la cinta. Las herramientas de cálculo para estos capítulos son el método de enlace fuerte, el método de Hubbard, el método de Hartree-Fock; y la transmisión es obtenida en el límite de respuesta lineal con el formalismo de Landauer.

En el capítulo 3 presentamos los conceptos básicos de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Esta herramienta de cálculo se usa a lo largo de los siguientes capítulos conjuntamente con los métodos de enlace fuerte, el método de Hubbard, y el método de Hartree-Fock. Con la DFT se calcula la estructura electrónica de los sistemas que investigaremos, y los demás métodos permiten la comprensión de la estructura electrónica que se logra mediante el ajuste de los cálculos DFT con métodos más sencillos.

En el capítulo 4 investigamos la estructura electrónica de los *canales de grafeno de interfase zigzag* construidos sobre F-grafeno. Este capítulo contiene los diagramas de bandas, la densidad de estados, y la proyección de estados sobre orbitales atómicos, todo obtenido con cálculos de la DFT. En el capítulo 5 interpretamos los cálculos DFT del capítulo 4 mediante el ajuste de sus resultados con métodos de Hartree-Fock. En este capítulo se detalla la semejanza y la diferencia relevante entre los canales de grafeno zigzag y las cintas de grafeno zigzag.

En el capítulo 6 investigamos la factibilidad de adicionar y remover átomos de flúor en el grafeno. Esto lo realizamos mediante el cálculo de la barrera de difusión del flúor sobre el grafeno. Nuestros resultados sugieren que el flúor es un adsorbato que puede ser fijado o desprendido del grafeno mediante el dopaje electrónico, porque la barrera de difusión puede incrementarse y reducirse con la concentración de la carga electrónica. Aprovechando esta bondad del flúor, presentamos en el capítulo 7 el acoplamiento espín-órbita del sistema compuesto por grafeno y adsorbatos de flúor en diferentes concentraciones. Además exponemos el mecanismo dominante de relajación de espín obtenido por las impurezas de flúor. Finalmente en el capítulo 8 presentamos las principales conclusiones de la presente tesis, y en los apéndices A, B, C, y D, mostramos algunas tablas y conceptos que permiten mayor comprensión de la investigación.

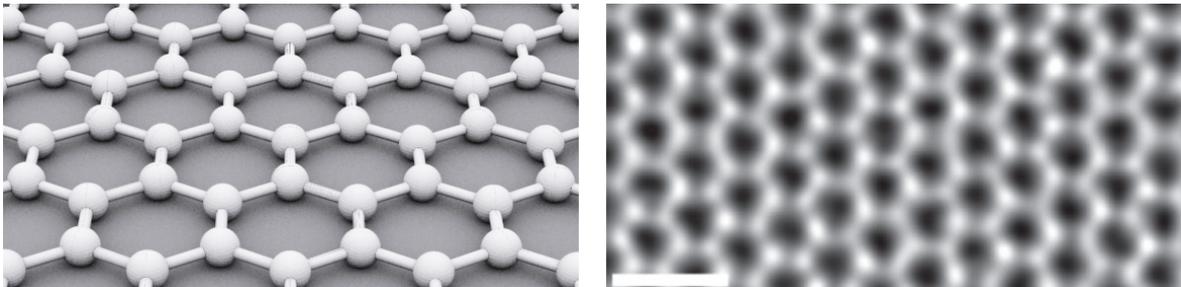
# Capítulo 1

## El grafeno.

### 1.1. Descripción básica del grafeno.

El grafeno es un arreglo de átomos de carbono (C) que están distribuidos en una red tipo panal de abejas. En la Fig. 1.1 presentamos la estructura cristalina del grafeno mediante un esquema y una imagen experimental. Su estructura cristalina es una red triangular con parámetro de red  $a = \sqrt{3} a_0$ , donde la base está compuesta por dos átomos de carbono separados  $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ .

La estructura cristalina del grafeno proviene de la hibridación de sus átomos. La configuración electrónica del carbono es  $1s^2 2s^2 2p^2$ , y las energías de sus estados ocupados son:  $E_{1s} = -290.63 \text{ eV}$ ,  $E_{2s} = -17.54 \text{ eV}$  y  $E_{2p} = -8.98 \text{ eV}$  [3]. Estas energías clasifican a los seis electrones del C en dos electrones de coraza (que ocupan el orbital  $1s$ ) y cuatro electrones de valencia (que ocupan los orbitales  $2s$  y  $2p$ ). Los electrones de valencia son los responsables del enlace entre átomos porque estos están menos ligados a su núcleo y pueden migrar de un átomo a otro, y la hibridación de sus orbitales definen la estructura de la molécula o del sólido. Por ejemplo el diamante está compuesto por carbonos de hibridación  $sp^3$  (generada por los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  y  $2s$ ), mientras



**Figura 1.1:** Panel izquierdo: Arreglo bidimensional de átomos de carbono llamado grafeno. El arreglo de átomos es del tipo panal de abejas y la separación entre sus átomos es de  $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ . Panel derecho: Imagen experimental de *transmission electron microscopy* (TEM) del grafeno [49] donde la barra blanca tiene una longitud de  $5 \text{ \AA}$ .

que el grafito está compuesto por carbonos de hibridación  $sp^2$  (generada por los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2s$ ). En particular, el grafito está compuesto por capas de grafeno apiladas una sobre otra, y estas capas están débilmente ligadas por un enlace del tipo Van der Waals, este débil acoplamiento es lo que facilita separarlas. En el año 2004 se obtuvo experimentalmente una capa de grafeno [6] sin que esta se encuentre enrollada sobre si misma (fullerenos) o enrollada sobre alguna dirección (nanotubo).

El grafeno ha mostrado tener una estructura cristalina robusta, generada por la hibridación  $sp^2$  de sus átomos (enlaces covalentes). Sus inusuales propiedades electrónicas más su alta reactividad provienen del orbital  $2p_z$  de cada uno de sus átomos [9]. Además de sus propiedades particulares, con el grafeno se inició una nueva etapa en los sólidos, debido a que el grafeno es el primer sólido bidimensional.

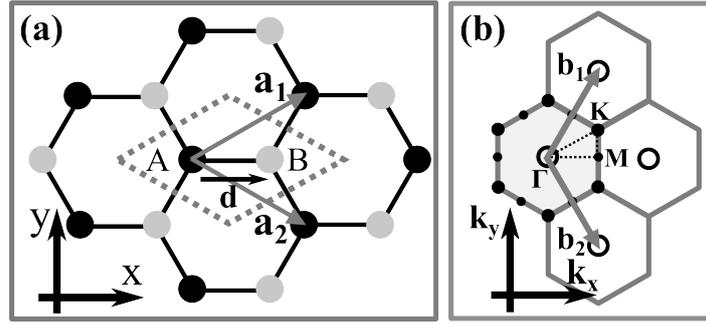
## 1.2. Modelo de enlace fuerte sobre el grafeno.

La estructura electrónica del grafeno puede ser descrita mediante el modelo de *enlace fuerte* (TB, por sus siglas en inglés), si bien es cierto el TB no considera las interacciones electrónicas, este ajusta cualitativamente los diagramas de bandas obtenidos con cálculos más precisos. Además el TB permite obtener las bandas del grafeno de forma analítica. En esta aproximación no interactuante, comenzamos por escribir el hamiltoniano de un electrón en medio de un potencial periódico:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (1.1)$$

El primer término es el operador de energía cinética y el segundo término es la suma de los potenciales efectivos del carbono  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$  que contienen las contribuciones del ión de carbono y del apantallamiento de carga electrónica. En este caso  $\mathbf{r}_n$  es la posición de cada ión de carbono y  $\mathbf{r}$  es la coordenada del electrón. Como el potencial cerca del átomo es aproximadamente el potencial del átomo aislado, se considera que la función de onda electrónica es la combinación lineal de funciones de Bloch “ $\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ” compuestas por orbitales atómicos. Para construir estas funciones describimos en la Fig. 1.2 la celda unidad y la zona de Brillouin del grafeno.

La celda unidad contiene dos átomos de carbono, que etiquetamos como A (negro) y B (gris). La separación entre estos átomos es  $\mathbf{d} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$  donde  $\mathbf{a}_{1(2)}$  son los vectores de la red. Al reproducir esta celda obtenemos las subredes triangulares que llamaremos A y B. La subred A esta formada por todos los átomos localizados en  $\mathbf{r}_n = \nu_1\mathbf{a}_1 + \nu_2\mathbf{a}_2$  con  $\nu_{1(2)} \in \mathbb{Z}$ . En cambio la subred B esta formada por los átomos localizados en  $\mathbf{r}_n + \mathbf{d}$ . Los orbitales que consideramos en este modelo son los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ , que son los orbitales de valencia del carbono, y de aquí en adelante



**Figura 1.2:** (a) Celda unidad del grafeno que esta encerrada con líneas entrecortadas. También mostramos los vectores de la red que son  $\mathbf{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})$  y  $\mathbf{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})$  cuyo módulo común es  $a = \sqrt{3}a_0$ . La red de puntos negros (grises) representa la subred triangular A (B). (b) Zona de Brillouin con sus correspondiente puntos de alta simetría ( $\Gamma, K, M$ ), la que sombreamos para su mejor visualización. También mostramos los vectores recíprocos del cristal que son  $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1)$  y  $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1)$ .

omitiremos el número 2 al escribir estos orbitales debido a que todos estos tienen el mismo número cuántico principal. Por lo tanto, tenemos 8 orbitales no equivalentes en cada celda unidad que construyen 8 funciones de Bloch diferentes para cada número de onda “ $\mathbf{k}$ ”. Estas funciones son:

$$\begin{aligned}\Phi_{A,l}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \\ \Phi_{B,l}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}}}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n - \mathbf{d}),\end{aligned}\quad (1.2)$$

donde  $\phi_l$  es el tipo de orbital ( $l = s, p_x, p_y, p_z$ ). Las funciones  $\Phi_{A,l}$  y  $\Phi_{B,l}$  tienen peso solamente sobre la subred A (B), y por comodidad contraemos los subíndices  $\zeta = A, B$  y  $l$  por un solo subíndice. Posteriormente escribimos la función de onda  $\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  como una combinación lineal de estas 8 funciones de Bloch:

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j C_{ij}(\mathbf{k}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (1.3)$$

La energía de  $\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  la calculamos con la ecuación de Schrödinger:  $E(\mathbf{k}) \Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathcal{H}\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ . Esta energía depende de los pesos  $C_{ij}(\mathbf{k})$  que se obtienen por el método variacional. La energía con respecto a los pesos  $C_{ij}(\mathbf{k})$  es:

$$E_i = \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}}{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}}, \quad (1.4)$$

donde por simplicidad omitimos  $\mathbf{k}$  en cada término, y la notación compuesta por “bra-

kets” significa que  $\langle f|\mathcal{O}|g\rangle = \int_V f^*(\mathbf{r}) \mathcal{O} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  siendo  $f(\mathbf{r})$  y  $g(\mathbf{r})$  funciones, y  $\mathcal{O}$  un operador. Por consiguiente  $H_{jj'}$  son los elementos de matriz del hamiltoniano y  $S_{jj'}$  es el solapamiento entre funciones de Bloch. Con el fin de obtener la mínima energía realizamos la variación de  $E_i$  con respecto de los pesos  $C_{ij'}$ :

$$\frac{\partial E_i}{\partial C_{ij}^*} = \frac{1}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}} \left( \sum_{j'=1}^n H_{jj'} C_{ij'} - E_i \sum_{j'=1}^n S_{jj'} C_{ij'} \right) = 0, \quad (1.5)$$

y de esta última ecuación trabajamos solamente con la expresión encerrada entre paréntesis. Definiendo a  $\mathbf{C}_i$  como un vector columna de elementos  $C_{ij'}$ , obtenemos la siguiente ecuación matricial:

$$H(\mathbf{k}) \mathbf{C}_i(\mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}) \mathbf{C}_i(\mathbf{k}) \Rightarrow \det[H(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}) S(\mathbf{k})] = 0 \quad (1.6)$$

Al calcularse el determinante de la derecha de la Ec. (1.6) obtenemos una ecuación que contiene tantas raíces como funciones de Bloch. En este caso tenemos 8 raíces  $E_i(\mathbf{k})$  y cada una de estas raíces contiene asociado un vector  $\mathbf{C}_i$ . Por lo tanto la forma de calcular la relación de dispersión del grafeno es:

- Definir las funciones de Bloch construidas con los orbitales atómicos.
- Calcular con las funciones de Bloch la matriz  $H$  del hamiltoniano y la matriz  $S$  de solapamientos.
- Calcular para cada  $\mathbf{k}$  los  $E(\mathbf{k})$  que satisfacen la ecuación (1.6).

Para obtener los elementos de matriz  $\langle \Phi_i(\mathbf{k}) | \mathcal{H} | \Phi_j(\mathbf{k}) \rangle$  calculamos sus correspondientes integrales:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i(\mathbf{k}) | \mathcal{H} | \Phi_j(\mathbf{k}) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_l V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \right) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \left( \mathcal{H}_m + \sum_{l \neq m} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \right) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) (\epsilon_j + W_m(\mathbf{r})) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.7)$$

donde  $\mathcal{H}_m$  es el hamiltoniano atómico que fue construido con el operador de energía cinética y el potencial del ión localizado en  $\mathbf{r}_m$ , por esto:

$$\mathcal{H}_m \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \quad (1.8)$$

donde  $\epsilon_j$  es la energía del nivel atómico  $j$  (sin considerar la contribución del campo cristalino). Luego el potencial  $W_m(\mathbf{r})$  es la suma de todos los potenciales de los demás iones. La evaluación de estos elementos de matriz podemos hacerla tan precisa como queramos, pero simplificamos el cálculo despreciando las integrales entre orbitales distantes porque estos orbitales se localizan exponencialmente, por lo que sólo consideramos las integrales entre orbitales que son primeros vecinos. Cuando  $\Phi_i$  y  $\Phi_j$  pertenecen a la misma subred obtenemos el elemento de matriz:

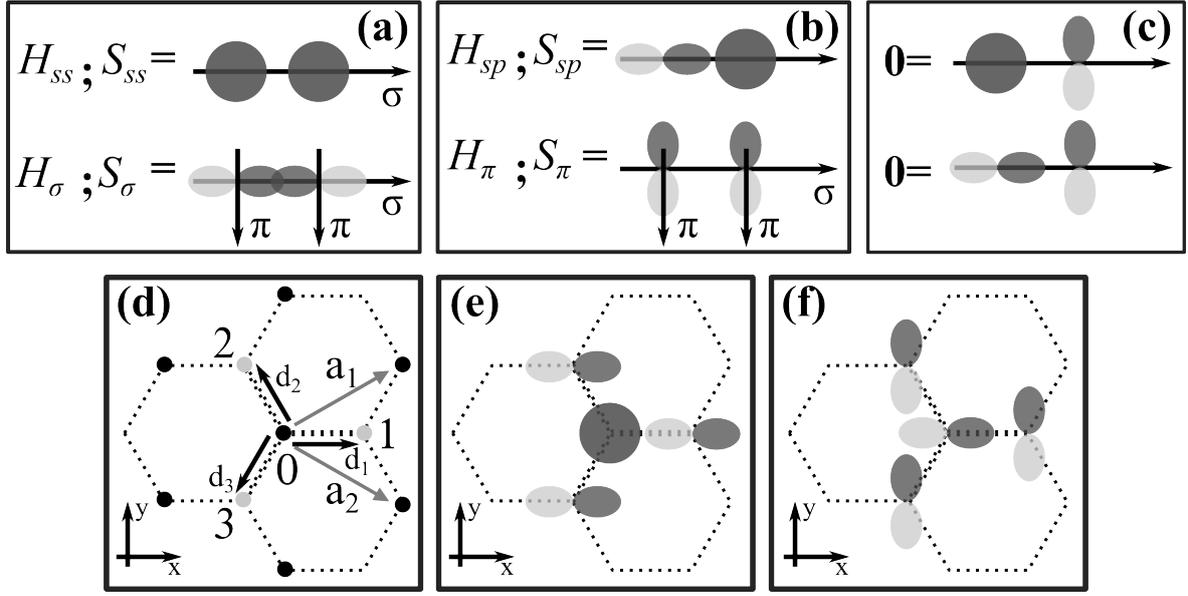
$$\langle \Phi_i(\mathbf{k}) | \mathcal{H} | \Phi_j(\mathbf{k}) \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \delta_{n,m} \delta_{i,j} d\mathbf{r} = \epsilon_j \delta_{i,j} \quad (1.9)$$

en este caso despreciamos el potencial  $W_m(\mathbf{r})$  en  $\mathbf{r}_m$ , aunque podemos incluir sus efectos corrigiendo el valor de  $\epsilon_j$ . Además los elementos de matriz entre orbitales separados más que un parámetro de red los consideramos nulos.

Cuando  $\Phi_i$  y  $\Phi_j$  pertenecen a subredes diferentes encontramos en la Ec. (1.7) integrales compuestas entre orbitales vecinos, por lo tanto estos elementos de matriz dependen de la orientación relativa entre estos orbitales, su estructura, y la coordinación de cada átomo:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i(\mathbf{k}) | \mathcal{H} | \Phi_j(\mathbf{k}) \rangle &\approx \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) (\epsilon_j + W_m(\mathbf{r})) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\mathbf{r} \\ &\approx \sum_{l=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_l} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m - \mathbf{d}_l) (\epsilon_j + W_m(\mathbf{r})) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.10)$$

donde cada término es una integral entre orbitales vecinos acompañada por un factor de fase. En la Fig. 1.3 mostramos las orientaciones entre los orbitales correspondientes a los elementos de matriz básicos para el cálculo. En el panel 1.3(a) mostramos  $H_{ss} = \langle s(0) | \mathcal{H} | s(a_0) \rangle$  que es el elemento de matriz entre orbitales  $s$ . En la zona inferior de 1.3(a) mostramos  $H_\sigma = -\langle p_\sigma(0) | \mathcal{H} | p_\sigma(a_0) \rangle$  que es el elemento de matriz correspondiente a los orbitales  $p$  orientados en la dirección  $\sigma$ , donde la dirección  $\sigma$  la mostramos con la flecha que une los centros de los orbitales. En el panel 1.3(b) mostramos  $H_{sp} = \langle p(0) | \mathcal{H} | s(a_0) \rangle$  que es el elemento de matriz entre el orbital  $p$  y  $s$ , donde el orbital  $p$  está orientado en la dirección  $\sigma$ . En la zona inferior de 1.3(b) mostramos  $H_\pi = \langle p_\pi(0) | \mathcal{H} | p_\pi(a_0) \rangle$  que es el elemento de matriz entre orbitales  $p$ , donde estos están orientados en la dirección  $\pi$  que es la dirección perpendicular a  $\sigma$ . Por último en el panel 1.3(c) exponemos los arreglos de orbitales que dan elementos de matriz nulos. Con todos estos elementos de matriz podemos escribir el hamiltoniano en la base  $\Phi_i(\mathbf{k})$ . De igual forma definimos  $S_{ij} = \langle \phi_i(0) | \phi_j(a_0) \rangle$  que son los solapamientos entre orbitales vecinos, que también son descritos con la Fig. 1.3. En la tabla 1.1 mostramos los valores de estos elementos de matriz y solapamientos [2].



**Figura 1.3:** Paneles superiores: Combinaciones entre orbitales  $s$  y  $p$  que definen los elementos de matriz  $H_{ij}$ . Estas combinaciones también definen la matriz de solapamientos  $S_{ij}$ . En estos paneles presentamos las direcciones  $\sigma$  y  $\pi$ . La dirección que une el centro de los orbitales es la dirección  $\sigma$ , mientras que la dirección  $\pi$  es perpendicular a la dirección  $\sigma$ . Paneles inferiores: Porción de grafeno y dos distribuciones de orbitales.

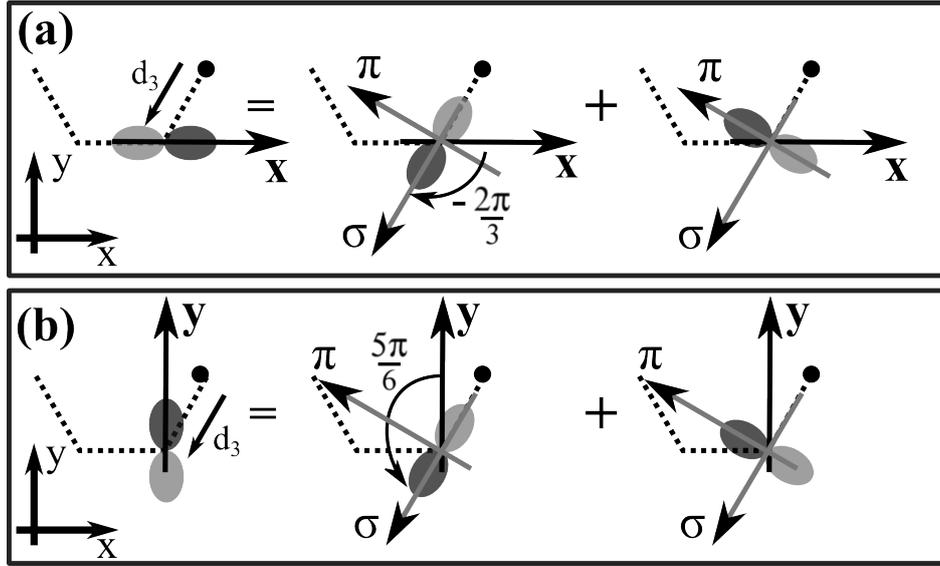
$\mathcal{H}$	Valor[eV]	$S$	Valor
$H_{ss} = \langle s(0)   \mathcal{H}   s(a_0) \rangle$	-6.769	$S_{ss} = \langle s(0)   s(a_0) \rangle$	0.212
$H_{sp} = \langle p_\sigma(0)   \mathcal{H}   s(a_0) \rangle$	-5.580	$S_{sp} = \langle p_\sigma(0)   s(a_0) \rangle$	0.102
$H_\sigma = -\langle p_\sigma(0)   \mathcal{H}   p_\sigma(a_0) \rangle$	-5.037	$S_\sigma = -\langle p_\sigma(0)   p_\sigma(a_0) \rangle$	0.146
$H_\pi = \langle p_\pi(0)   \mathcal{H}   p_\pi(a_0) \rangle$	-3.033	$S_\pi = \langle p_\pi(0)   p_\pi(a_0) \rangle$	0.129
$\varepsilon_s$	-3.033eV	$\varepsilon_p$	0.000

**Tabla 1.1:** Elementos de matriz de  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$  y  $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ . Estos elementos de matriz dependen de la posición y la orientación de los orbitales, los cuales describimos en la Fig. 1.3. Estos valores han sido extraídos de la Ref. [2].

Para evaluar los elementos de matriz conviene descomponer a los orbitales  $p_{x(y)}$  en las direcciones  $\sigma$  y  $\pi$ . En la Fig. 1.3(d) mostramos esta descomposición de orbitales presentando una porción del grafeno y señalando las distancias entre orbitales vecinos. Para algún átomo de la subred A, sus vecinos están localizados en las direcciones  $\mathbf{d}_i$ , y estas direcciones definen las direcciones  $\sigma$  y  $\pi$  de todo átomo de la subred A. Posteriormente en las Figs. 1.3(e,f) mostramos dos arreglos de orbitales vecinos.

Las integrales de la Ec. (1.10) se calculan en función de  $H_{ss}$ ,  $H_{sp}$ ,  $H_{\pi\pi}$  y  $H_{\sigma\sigma}$ , por lo que descomponemos los orbitales  $p_{x(y)}$  en las direcciones locales  $\sigma$  y  $\pi$ . Para este fin definimos el ángulo  $\theta$  entre la dirección “j” de  $p_j$  y la dirección  $\sigma$ , y escribimos el orbital  $p_j$  en función de los orbitales  $p_\sigma$  y  $p_\pi$ :

$$p_j = \cos(\theta) p_\sigma + \sin(\theta) p_\pi, \quad (1.11)$$



**Figura 1.4:** Descomposición de los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  en las direcciones  $\sigma$  y  $\pi$ . Aquí  $\sigma$  es la dirección  $\mathbf{d}_3$  definida en la Fig. 1.3(d). Los pesos en ambas direcciones dependen del ángulo  $\theta$ , que barre desde el eje del orbital hacia la dirección  $\sigma$ . En (a) vemos que  $\theta = -\frac{2\pi}{3}$  cuando el orbital descompuesto es  $p_x$ , mientras que en (b) apreciamos que  $\theta = \frac{5\pi}{6}$  cuando el orbital descompuesto es  $p_y$ .

y en la Fig. 1.4 presentemos un par de casos como ejemplo, siendo  $\sigma$  la dirección que une el orbital que está  $\mathbf{0}$  con el orbital que está en  $\mathbf{d}_3$  (como se ve en la Fig. 1.3). En el panel 1.4(a) mostramos el orbital  $p_x$  localizado en  $\mathbf{d}_3$ . En este caso el ángulo  $\theta = -\frac{2\pi}{3}$  porque barre desde “x” hacia “ $\sigma$ ” con sentido negativo u horario. En el panel 1.4(b) mostramos el caso del orbital  $p_y$ , donde  $\theta = \frac{5\pi}{6}$  porque barre desde “y” hacia “ $\sigma$ ” con sentido positivo o antihorario. La descomposición de estos dos casos se escribe:

$$\begin{aligned}
 p_x &= \cos\left(-\frac{2\pi}{3}\right) p_\sigma + \sin\left(-\frac{2\pi}{3}\right) p_\pi = -\frac{1}{2} p_\sigma - \frac{\sqrt{3}}{2} p_\pi, \\
 p_y &= \cos\left(\frac{5\pi}{6}\right) p_\sigma + \sin\left(\frac{5\pi}{6}\right) p_\pi = -\frac{\sqrt{3}}{2} p_\sigma + \frac{1}{2} p_\pi.
 \end{aligned}
 \tag{1.12}$$

Esta descomposición se repite con los demás orbitales  $p$  ubicados en la dirección  $\mathbf{d}_1$  y  $\mathbf{d}_2$ . En las siguientes igualdades presentamos -dentro de nuestra aproximación- los elementos de matriz no nulos de  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ :

$$\begin{aligned}
 \langle sB_{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | sA_{\mathbf{k}} \rangle &= H_{ss} (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3}), \\
 \langle p_x B_{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | sA_{\mathbf{k}} \rangle &= H_{sp} \left( -e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3}}{2} \right), \\
 \langle p_y B_{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | sA_{\mathbf{k}} \rangle &= -\sqrt{3} H_{sp} \left( \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3}}{2} \right).
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

$$\begin{aligned}
\langle sB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_xA_{\mathbf{k}}\rangle &= -\langle p_xB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|sA_{\mathbf{k}}\rangle, \\
\langle p_xB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_xA_{\mathbf{k}}\rangle &= -H_\sigma e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + \frac{3H_\pi - H_\sigma}{2} \left( \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3}}{2} \right), \\
\langle p_yB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_xA_{\mathbf{k}}\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2}(H_\pi + H_\sigma) \left( \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3}}{2} \right).
\end{aligned} \tag{1.14}$$

$$\begin{aligned}
\langle sB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_yA_{\mathbf{k}}\rangle &= -\langle p_yB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|sA_{\mathbf{k}}\rangle, \\
\langle p_xB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_yA_{\mathbf{k}}\rangle &= \langle p_yB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_xA_{\mathbf{k}}\rangle, \\
\langle p_yB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_yA_{\mathbf{k}}\rangle &= H_\pi e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + \frac{H_\pi - 3H_\sigma}{2} \left( \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3}}{2} \right).
\end{aligned} \tag{1.15}$$

$$\langle p_zB_{\mathbf{k}}|\mathcal{H}|p_zA_{\mathbf{k}}\rangle = H_\pi (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_3}). \tag{1.16}$$

Los elementos de la matriz  $\mathbf{S}(\mathbf{k})$  se obtienen de igual forma como se obtienen los elementos de matriz de  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ . Por lo tanto los solapamientos  $\langle \phi B_{\mathbf{k}}|\psi A_{\mathbf{k}}\rangle$  (siendo  $\phi$  y  $\psi$  los orbitales atómicos) se obtienen usando las Ecs. 1.13, 1.14, 1.15, y 1.16, intercambiando  $H_\xi$  por  $S_\xi$  (donde  $\xi = ss, sp, \sigma, \pi$ ). Los valores de  $S_\xi$  están en la tabla 1.1.

Nótese que los elementos de matriz entre orbitales  $p_z$  y los demás orbitales tienen valor nulo debido a la estructura plana del grafeno. Esto facilita el cálculo de los estados del grafeno porque podemos dividir el cálculo en dos grupos. En caso de que el grafeno esté curvado -formando por ejemplo un nanotubo- se presentan elementos de matriz que acoplan el orbital  $p_z$  con los demás orbitales, pero podemos despreciar este acople cuando el radio de curvatura es del orden de los 20Å [2, 9]. Por esta razón, comúnmente se estudia al grafeno considerando únicamente sus estados compuestos por orbitales  $p_z$ .

### 1.3. Diagrama de bandas $\sigma$ y $\pi$ .

La matriz  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$  es una matriz compuesta por dos bloques, donde uno de estos está construido sólo con las funciones de Bloch de los orbitales  $2p_z$ , y por esto los bloques de  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$  tienen dimensión  $2 \times 2$  y  $6 \times 6$ . Lo mismo sucede para  $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ . En consecuencia, para cualquier  $\mathbf{k}$ , la matriz  $\mathbf{H}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})$  es una matriz compuesta por un par de bloques, lo que permite simplificar la Ec. (1.6) de la siguiente forma:

$$\det[\mathbf{H}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})] = \det[\mathbf{H}(\mathbf{k})^\sigma - E(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})^\sigma] \cdot \det[\mathbf{H}(\mathbf{k})^\pi - E(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})^\pi] = 0 \tag{1.17}$$

Con  $\mathbf{H}(\mathbf{k})^\sigma$  y  $\mathbf{S}(\mathbf{k})^\sigma$  obtenemos seis bandas que son llamadas bandas  $\sigma$ , y con  $\mathbf{H}(\mathbf{k})^\pi$  y  $\mathbf{S}(\mathbf{k})^\pi$  obtenemos dos bandas que son llamadas bandas  $\pi$ . Las bandas  $\sigma$  las obtenemos

con resolviendo el determinante:

$$\det[\mathbf{H}(\mathbf{k})^\sigma - E(\mathbf{k}) \mathbf{S}(\mathbf{k})^\sigma] = 0. \quad (1.18)$$

donde  $\mathbf{H}(\mathbf{k})^\sigma$  y  $\mathbf{S}(\mathbf{k})^\sigma$  son detalladas en las Ecs. (1.17) y (1.18):

$$\mathbf{H}(\mathbf{k})^\sigma = \begin{pmatrix} \widehat{\epsilon} & \widehat{\mathbf{B}\mathbf{A}}_H^\dagger \\ \widehat{\mathbf{B}\mathbf{A}}_H & \widehat{\epsilon} \end{pmatrix} ; \quad \mathbf{S}(\mathbf{k})^\sigma = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \widehat{\mathbf{B}\mathbf{A}}_S^\dagger \\ \widehat{\mathbf{B}\mathbf{A}}_S & \mathbf{I} \end{pmatrix} ; \quad \widehat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_s & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

$$\widehat{\mathbf{B}\mathbf{A}}_X = \begin{pmatrix} \langle sB_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | sA_{\mathbf{k}} \rangle & \langle sB_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | p_x A_{\mathbf{k}} \rangle & \langle sB_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | p_y A_{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle p_x B_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | sA_{\mathbf{k}} \rangle & \langle p_x B_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | p_x A_{\mathbf{k}} \rangle & \langle p_x B_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | p_y A_{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle p_y B_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | sA_{\mathbf{k}} \rangle & \langle p_y B_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | p_x A_{\mathbf{k}} \rangle & \langle p_y B_{\mathbf{k}} | \mathcal{O}_X | p_y A_{\mathbf{k}} \rangle \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad de orden  $3 \times 3$ , y la matriz  $\widehat{\mathbf{B}\mathbf{A}}_X$  depende de  $X$ . Si  $X$  es  $H$  entonces  $\mathcal{O}_H = \mathcal{H}$ , y si  $X$  es  $S$  entonces  $\mathcal{O}_X = \mathbf{I}$ . Al calcular el determinante de la Ec. (1.18) obtenemos un polinomio real de sexto orden cuya variable es  $E(\mathbf{k})$ . Las raíces del polinomio son las energías  $E(\mathbf{k})$ , las cuales son obtenidas de forma numérica debido a la complejidad de las ecuaciones.

Pasamos a calcular las bandas  $\pi$  resolviendo el determinante:

$$\det[\mathbf{H}(\mathbf{k})^\pi - E(\mathbf{k}) \mathbf{S}(\mathbf{k})^\pi] = 0. \quad (1.21)$$

donde las matrices  $\mathbf{H}(\mathbf{k})^\pi$  y  $\mathbf{S}(\mathbf{k})^\pi$  se escriben como:

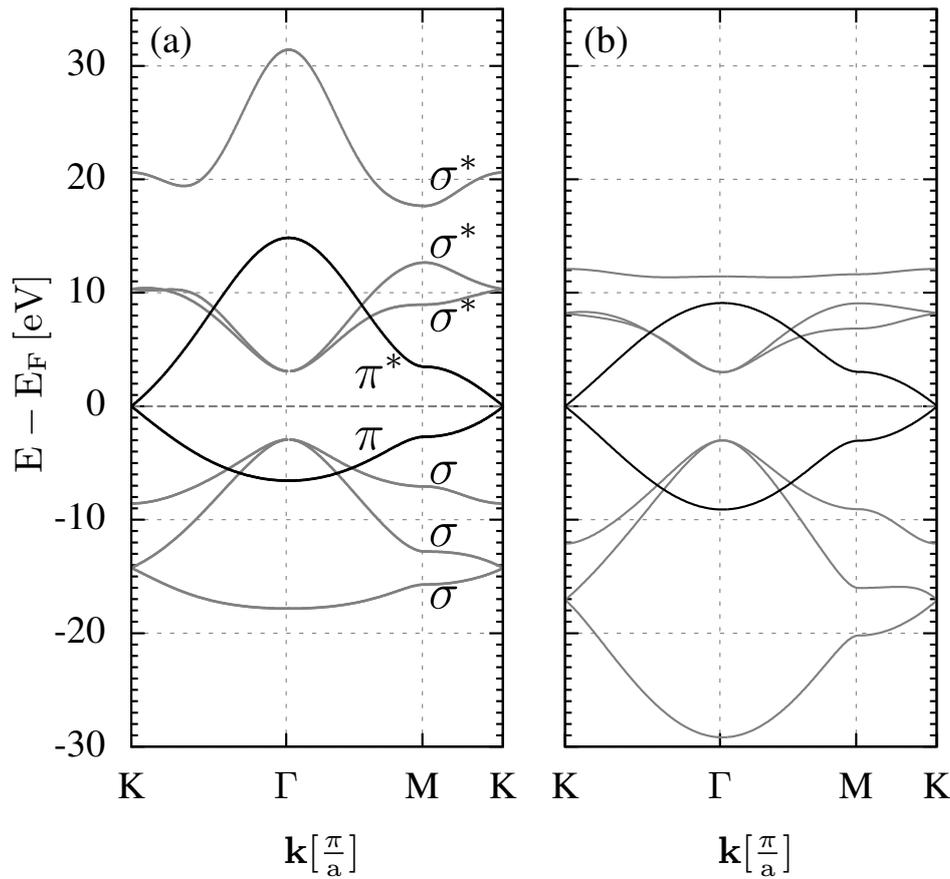
$$\mathbf{H}(\mathbf{k})^\pi = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & H_\pi f(\mathbf{k})^* \\ H_\pi f(\mathbf{k}) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} ; \quad \mathbf{S}(\mathbf{k})^\pi = \begin{pmatrix} 1 & S_\pi f(\mathbf{k})^* \\ S_\pi f(\mathbf{k}) & 1 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

donde  $f(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3}$ . La Ec. (1.21) produce una ecuación de segundo orden para  $E(\mathbf{k})$ , cuya solución es:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t |f(\mathbf{k})|}{1 \pm s |f(\mathbf{k})|} \quad (1.23)$$

donde en lugar de escribir  $H_\pi$  ( $S_\pi$ ) escribimos  $t$  ( $s$ ). Usualmente en la literatura el término  $t$  está asociado al elemento de matriz entre orbitales  $p_z$  del grafeno.

En la Fig. 1.5 mostramos el diagrama de bandas en el camino que une los puntos de máxima simetría de la zona de Brillouin; las primeras tres bandas  $\sigma$  y la primera banda  $\pi$  están ocupadas por los ocho electrones por celda unidad del grafeno. En esta figura el nivel de Fermi es usado como referencia de energía.



**Figura 1.5:** Diagrama de bandas del grafeno obtenidas mediante el modelo de enlace fuerte. En (a) mostramos las bandas obtenidas con la Ec.  $\det[\mathbf{H}(\mathbf{k}) - E \mathbf{S}(\mathbf{k})] = 0$ . En (b) mostramos las bandas considerando un solapamiento nulo entre orbitales ( $\mathbf{S} = \mathbf{I}$ ). Los parámetros correspondientes a estos resultados se encuentran en la tabla 1.1.

Como indicamos anteriormente las bandas  $\sigma$  son responsables de la estabilidad de la estructura cristalina. Los autovectores de las tres primeras bandas  $\sigma$  muestran que los orbitales atómicos están enfrentados entre sí con una hibridación tipo  $sp^2$ . En consecuencia mayor carga se deposita en medio de los átomos, y por esta propiedad estas bandas son denominadas bandas  $\sigma$  *bonding* o simplemente bandas  $\sigma$ . En cambio las últimas tres bandas  $\sigma$  tienen autovectores que muestran la oposición entre los orbitales  $sp^2$ , y por esto la carga tiene un nodo en medio de los átomos, y por esta propiedad estas bandas son denominadas bandas  $\sigma$  *anti-bonding* o simplemente bandas  $\sigma^*$ . Las bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  están separadas  $\pm 3.0\text{eV}$  del nivel de Fermi, y la estructura de sus estados se muestra en el apéndice A.

Por otro lado, a las dos bandas  $\pi$  se las denomina  $\pi$  y  $\pi^*$ . Las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  son responsables de las diversas propiedades electrónicas del grafeno porque el nivel de Fermi se encuentra en medio de estas. Estas bandas muestran que el grafeno es un semiconductor de brecha de energía nula, también llamado un *semimetal*, porque no hay solapamiento entre las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ . Esto sucede en los puntos  $\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3}(0, \pm 1)$  o más precisamente en todos los vértices de la zona de Brillouin, que también son

llamados “Puntos de Dirac”. La superficie de Fermi se localiza en los Puntos de Dirac, y alrededor de estos puntos la energía de las bandas se incrementa linealmente con el número de onda.

En la Fig. 1.5(b) mostramos las bandas que se obtienen cuando no se considera el solapamiento entre orbitales atómicos, por lo que  $\mathbf{S}(\mathbf{k}) = \mathbf{I}$ . En este caso las bandas se obtendrían con la diagonalización de  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ , sin embargo tal como vemos, estas bandas son diferentes a las mismas de la Fig. 1.5(a), aunque son muy similares entre sí alrededor del nivel de Fermi. Las bandas de la Fig. 1.5(b) son las bandas de los orbitales de Wannier sin considerar sus correcciones, y estas correcciones son la adición de elementos de matriz entre orbitales de Wannier más lejanos que los primeros vecinos [50]. La diferencia entre los orbitales atómicos y los de Wannier es que los orbitales atómicos no son ortogonales entre sí cuando estos se localizan en posiciones atómicas vecinas, en cambio los orbitales de Wannier si lo son; y en los cálculos de enlace fuerte es más frecuente usar funciones de Wannier en lugar de orbitales atómicos, debido a que las bandas se obtienen directamente con la diagonalización de  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ .

## 1.4. Diagrama de bandas $\pi$ y $\pi^*$ en mayor detalle.

Es común encontrar al hamiltoniano de grafeno escrito en la base de orbitales de Wannier  $p_z$ , y en este caso las bandas del grafeno se obtienen con la Ec. (1.21) intercambiando  $\mathbf{S}(\mathbf{k})$  por  $\mathbf{I}$ , lo que corresponde a obtener los autovalores del hamiltoniano. Sin embargo es necesario agregar elementos de matriz de segundos vecinos para ajustar mejor las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  del grafeno.

Usando la base de Wannier, los elementos de matriz entre funciones de Bloch de diferentes subredes son:

$$\langle p_z B_{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | p_z A_{\mathbf{k}} \rangle = -t_1 f(\mathbf{k}) \quad (1.24)$$

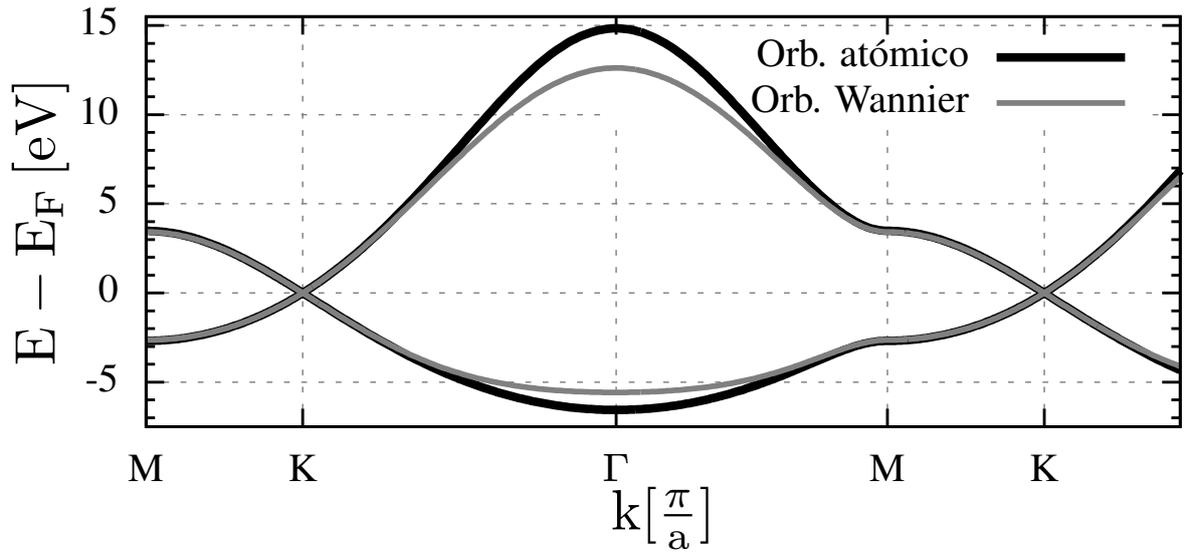
y los elementos de matriz entre funciones de Bloch de la misma subred, que anteriormente consideramos nulos, son:

$$\begin{aligned} \langle p_z A(B)_{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | p_z A(B)_{\mathbf{k}} \rangle &= t_2 (\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2))) \\ &= t_2 |f(\mathbf{k})|^2 - 3t_2, \end{aligned} \quad (1.25)$$

donde  $t_1$  y  $t_2$  son los elementos de matriz a primeros y segundos vecinos, respectivamente. En consecuencia la Ec. de Schrödinger la escribimos como:

$$\mathbf{H}_W(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_2 |f(\mathbf{k})|^2 & -t_1 f(\mathbf{k})^* \\ -t_1 f(\mathbf{k}) & t_2 |f(\mathbf{k})|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (1.26)$$

donde se tomó como referencia de energía el valor de  $-3t_2$ . Las funciones  $\alpha_{\mathbf{k}}$  y  $\beta_{\mathbf{k}}$  son



**Figura 1.6:** Bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  obtenidas con el método de enlace fuerte construidos con orbitales atómicos -Ec. (1.21)- y con orbitales de Wannier -Ec. (1.26)-, en el último caso consideramos elementos de matriz hasta segundos vecinos.

los pesos de las funciones de Bloch localizadas en la subred A y B, respectivamente. Las energía de los estados son:

$$E(\mathbf{k}) = \pm t_1 |f(\mathbf{k})| + t_2 |f(\mathbf{k})|^2 \quad (1.27)$$

Es importante indicar que la relación de dispersión obtenida en esta aproximación (Ec. 1.27) y relación de dispersión de los orbitales atómicos (Ec. 1.23) son similares alrededor del nivel de Fermi. Esto lo mostramos expandiendo la relación de dispersión de los orbitales atómicos (1.23) en el límite  $|f(\mathbf{k})| \approx 0$ , lo que sucede alrededor de los puntos de Dirac:

$$E(\mathbf{k}) = \pm t |f(\mathbf{k})| - t s |f(\mathbf{k})|^2 \quad (1.28)$$

comparando los parámetros de las Ecs. (1.28) y (1.27) obtenemos que  $t_1 = -t$  y  $t_2 = -t \cdot s$ . En conclusión es indistinto trabajar con orbitales de Wannier u orbitales atómicos alrededor del nivel de Fermi, pero hay que elegir parámetros consistentes. En la Fig. 1.6 se aprecian las bandas  $\pi$ ,  $\pi^*$  obtenidas con estas descripciones, mostrando su semejanza alrededor del nivel de Fermi.

Las bandas del grafeno que hemos presentado hasta aquí han sido obtenidas sin considerar las interacciones electrónicas, si comparamos estas con las bandas calculadas por métodos de primeros principios encontraremos muchas similitudes entre ambos resultados, como por ejemplo la similar dispersión de las bandas  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $\pi^*$  (véase el apéndice A). Sin embargo para ajustar cuantitativamente las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  de los métodos de primeros principios, es necesario usar un hamiltoniano de Wannier compuesto por elementos de matriz entre orbitales que distan hasta cuatro parámetros

de red [50]; sin embargo la estructura electrónica relevante está alrededor del nivel de Fermi, que puede ser ajustada con elementos de matriz hasta segundos vecinos.

De aquí en adelante usaremos el modelo de enlace fuerte usando las funciones de Wannier hasta segundos vecinos debido a su simplicidad y menor costo numérico, además sobre este modelo implementaremos cálculos de campo medio que mostraremos en los capítulos siguientes. Continuando con esta descripción mostramos la relación de dispersión alrededor de los puntos de Dirac:

$$E(\mathbf{k}) = \pm v_F |\mathbf{q}| + \frac{3}{4} a^2 t_2 |\mathbf{q}|^2 \quad ; \quad \mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}, \quad (1.29)$$

donde  $\mathbf{K}$  es alguno de los puntos de Dirac,  $\mathbf{q}$  es el apartamiento respecto estos puntos, y  $v_F = \frac{\sqrt{3}}{2} a t_1$ . La relación de dispersión mostrada en (1.29) indica que los portadores del grafeno se comportan como partículas sin masa, y esto da origen a las propiedades inusuales de transporte [1]. Si expandimos el hamiltoniano de la Ec. (1.26) alrededor de los puntos de Dirac (considerando sólo el término lineal en  $\mathbf{q}$ ) obtenemos una expresión simple para la ecuación de Schrödinger:

$$\mathbf{H}(\mathbf{K}_\pm + \mathbf{q}) \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = -v_F \begin{pmatrix} 0 & \gamma^*(q_x \mp i q_y) \\ \gamma(q_x \pm i q_y) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (1.30)$$

donde  $\gamma$  es una fase compleja la cual depende de los puntos de Dirac usados en la expansión. Por ejemplo en caso de que  $\mathbf{K}_\pm = \mp \frac{4\pi}{3a}(0, 1)$  tenemos que  $\gamma = e^{-i\frac{\pi}{2}}$ ,  $\mathbf{K}_\pm = \frac{4\pi}{3a}(\frac{\sqrt{3}}{2}, \pm \frac{1}{2})$  tenemos que  $\gamma = e^{i\frac{5\pi}{6}}$  y por último  $\mathbf{K}_\pm = \frac{4\pi}{3a}(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \pm \frac{1}{2})$  tenemos que  $\gamma = e^{i\frac{\pi}{6}}$ . La fase compleja y el signo negativo se absorbe mediante una transformación unitaria, y la Ec. (1.30) adquiere la forma:

$$\mathbf{H}(\mathbf{K}_+ + \mathbf{q}) = v_F [\sigma_x q_x + \sigma_y q_y] = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} \quad ; \quad \mathbf{H}(\mathbf{K}_- + \mathbf{q}) = v_F [\sigma_x q_x - \sigma_y q_y] = v_F \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{q}, \quad (1.31)$$

donde  $\sigma_j$  es la matriz de Pauli en la dirección “j”, donde  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$  y  $\boldsymbol{\sigma}^* = (\sigma_x, -\sigma_y)$  son formas vectoriales de escribir estas matrices.

## 1.5. Límite del continuo.

El límite del continuo es un método que permite obtener las excitaciones del grafeno alrededor del nivel de Fermi, cuando sobre este se aplica un potencial externo. Este método trabaja sólo con los orbitales  $p_z$  debido a que el nivel de Fermi se encuentra en medio de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  [1]. De forma general, la función de onda en el modelo de

enlace fuerte se escribe:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_A} \psi_A(\mathbf{R}_A) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \sum_{\mathbf{R}_B} \psi_B(\mathbf{R}_B) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B), \quad (1.32)$$

donde  $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  son los orbitales y  $\psi_j(\mathbf{R}_j)$  es el peso de la función de onda. La energía del sistema es:

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{j,j'=A,B} \sum_{\mathbf{R}_{jn}, \mathbf{R}_{j'm}} \psi_j^*(\mathbf{R}_{jn}) \psi_{j'}^*(\mathbf{R}_{j'm}) h_{\mathbf{R}_{jn} \mathbf{R}_{j'm}}}{\sum_{j,j'=A,B} \sum_{\mathbf{R}_{jn}, \mathbf{R}_{j'm}} \psi_j^*(\mathbf{R}_{jn}) \psi_{j'}^*(\mathbf{R}_{j'm}) s_{\mathbf{R}_{jn} \mathbf{R}_{j'm}}}, \quad (1.33)$$

donde  $h_{\mathbf{R}_{jn} \mathbf{R}_{j'm}} = \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{jn}) | \mathcal{H} | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'm}) \rangle$  son los elementos de matriz (cuando  $\mathbf{R}_{jn} \neq \mathbf{R}_{j'm}$ ) y energías locales (cuando  $\mathbf{R}_{jn} = \mathbf{R}_{j'm}$ ) del hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , mientras que  $s_{\mathbf{R}_{jn} \mathbf{R}_{j'm}} = \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{jn}) | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'm}) \rangle$  es el solapamiento entre los orbitales. Minimizando la energía, se obtiene la relación entre la energía y los pesos  $\psi_j(\mathbf{R}_j)$  de la función de onda:

$$\frac{\partial E}{\partial \psi_j^*(\mathbf{R}_{jn})} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{j'=A,B} \psi_{j'}(\mathbf{R}_{j'm}) h_{\mathbf{R}_{jn} \mathbf{R}_{j'm}} = E \sum_{j'=A,B} \psi_{j'}(\mathbf{R}_{j'm}) s_{\mathbf{R}_{jn} \mathbf{R}_{j'm}}. \quad (1.34)$$

Al considerar solamente elementos de matriz a primeros vecinos ( $-\gamma$ ), y solapamientos nulos entre orbitales vecinos, obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{R}_A) \psi_A(\mathbf{R}_A) - \gamma \sum_{l=1}^3 \psi_B(\mathbf{R}_{Bl}) &= \varepsilon(\mathbf{R}_A) \psi_A(\mathbf{R}_A) - \gamma \sum_{l=1}^3 \psi_B(\mathbf{R}_A + \mathbf{d}_l) = E \psi_A(\mathbf{R}_A), \\ \varepsilon(\mathbf{R}_B) \psi_B(\mathbf{R}_B) - \gamma \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_{Al}) &= \varepsilon(\mathbf{R}_B) \psi_B(\mathbf{R}_B) - \gamma \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_B - \mathbf{d}_l) = E \psi_B(\mathbf{R}_B). \end{aligned} \quad (1.35)$$

donde  $\varepsilon(\mathbf{R}_j)$  es la energía local en  $\mathbf{R}_j$ , y  $\mathbf{d}_l$  ( $l=1,2,3$ ) es uno de los tres vectores que indican la separación y la dirección entre sitios que son primeros vecinos entre si.

Los estados que cercanos al nivel de Fermi son una combinación entre estados del grafeno de números de onda cercanos a los puntos de Dirac, que anteriormente hemos definido como:  $\mathbf{K}_+ = \mathbf{K}_1$  y  $\mathbf{K}_- = \mathbf{K}_2$ . Por lo tanto, los pesos de estas funciones de onda tienen la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} \psi_A(\mathbf{R}_A) &= \alpha_A^{\mathbf{K}_1} e^{i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{R}_A} F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{R}_A) + \alpha_A^{\mathbf{K}_2} e^{i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{R}_A} F_A^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{R}_A) \\ \psi_B(\mathbf{R}_B) &= \alpha_B^{\mathbf{K}_1} e^{i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{R}_B} F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{R}_B) + \alpha_B^{\mathbf{K}_2} e^{i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{R}_B} F_B^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{R}_B), \end{aligned} \quad (1.36)$$

donde  $\alpha_A^{\mathbf{K}_1} = 1$ ,  $\alpha_A^{\mathbf{K}_2} = -ie^{i\theta}$ ,  $\alpha_B^{\mathbf{K}_1} = ie^{i\theta}$ , y  $\alpha_B^{\mathbf{K}_2} = 1$  son fases, que dependen de la orientación de los parámetros red con respecto de los ejes de coordenadas, lo que se

caracteriza con el ángulo  $\theta$ . Por otro lado desarrollando la Ec. (1.32) obtenemos:

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{i=A,B} \sum_{\mathbf{R}_i} \psi_i(\mathbf{R}_i) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\
&= \sum_{i=A,B} \sum_{\mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{K}_j=\mathbf{K}_1,\mathbf{K}_2} \alpha_i^{\mathbf{K}_j} e^{i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{R}_i} F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{R}_i) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\
&\approx \sum_{i=A,B} \sum_{\mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{K}_j=\mathbf{K}_1,\mathbf{K}_2} \alpha_i^{\mathbf{K}_j} e^{i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{R}_i} F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\
&= \sum_{i=A,B} \sum_{\mathbf{K}_j=\mathbf{K}_1,\mathbf{K}_2} F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{r}} \left[ \alpha_i^{\mathbf{K}_j} \sum_{\mathbf{R}_i} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) e^{-i\mathbf{K}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)} \right] \\
&= \sum_{i=A,B} \sum_{\mathbf{K}_j=\mathbf{K}_1,\mathbf{K}_2} F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{r}} \tilde{u}_{\mathbf{K}_j}^i(\mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{1.37}$$

en este caso fue fundamental suponer que  $F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{R}_i)$  es una función cuya estructura es depende de  $\mathbf{q}_j = \mathbf{k} - \mathbf{K}_j$ , que es el apartamiento del número de onda con respecto del punto de Dirac. La función  $F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{R}_i)$  es más suave con respecto de el parámetro de red conforme  $\mathbf{q}_j \rightarrow 0$ , y esto da más fidelidad a la aproximación  $F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{R}_i) \approx F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{r})$ . Por otra parte  $\tilde{u}_{\mathbf{K}_j}^i(\mathbf{r}) = \tilde{u}_{\mathbf{K}_j}^i(\mathbf{r} \pm \mathbf{a}_l)$  es una función continua y periódica, por esto los  $F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{r})$  son los pesos de la función de onda en  $\mathbf{r}$ .

El interés principal consiste en obtener las funciones  $F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{r})$  que dependen del potencial en el cual se encuentra inmerso el grafeno. El potencial es simbolizado como  $\varepsilon(\mathbf{R}_i)$  (con  $i = A, B$ ). En este caso  $\varepsilon(\mathbf{R}_i) = \varepsilon_{orb} + v(\mathbf{R}_i)$ , donde  $v(\mathbf{R}_i)$  es el potencial externo y  $\varepsilon_{orb}$  es la energía del orbital. Debido a que esta última función es discreta es necesario tomar criterios para suavizar estas funciones respecto el parámetro de red [51, 52], lo que se obtiene con la función  $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$  que cumple las relaciones:

$$\begin{aligned}
\sum_{\mathbf{R}_A} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) &= \sum_{\mathbf{R}_B} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = 1, \\
\sum_{\mathbf{R}_A} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) e^{i(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) \cdot \mathbf{R}_A} &= \sum_{\mathbf{R}_B} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) e^{i(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) \cdot \mathbf{R}_A} \cong 0, \\
\int_{\Omega} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) d\mathbf{r} &= \int_{\Omega} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) d\mathbf{r} = \Omega_0,
\end{aligned} \tag{1.38}$$

donde  $\Omega_0$  es el área de la celda unidad del grafeno y  $\Omega$  es toda la área del grafeno. Por tanto,  $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$  es finita alrededor de  $\mathbf{R}$  y es nula luego de unos cuantos parámetros de red.

Con todo lo antecedido, desarrollamos la Ec. (1.35):

$$\begin{aligned} -\gamma \sum_{l=1}^3 \psi_B(\mathbf{R}_A + \mathbf{d}_l) &= (E - \varepsilon(\mathbf{R}_A)) \psi_A(\mathbf{R}_A), \\ -\gamma \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_B - \mathbf{d}_l) &= (E - \varepsilon(\mathbf{R}_B)) \psi_B(\mathbf{R}_B), \end{aligned} \quad (1.39)$$

comenzando por multiplicar la parte superior de esta por  $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) e^{-i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{R}_A}$ , y sumando sobre todos los sitios  $\mathbf{R}_A$ . El resultado es:

$$-\gamma i e^{i\theta} \sum_{l=1}^3 e^{-i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{d}_l} F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_l) = E F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) - \varepsilon_A(\mathbf{r}) F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) + i e^{i\theta} \zeta_i(\mathbf{r}) F_A^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \quad (1.40)$$

donde hemos usado las propiedades de la Ec. (1.38) junto con las definiciones:

$$\varepsilon_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \varepsilon(\mathbf{R}_i) \quad ; \quad \zeta_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) e^{i(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) \cdot \mathbf{R}_i} \varepsilon(\mathbf{R}_i). \quad (1.41)$$

donde  $\varepsilon_i(\mathbf{r})$  es la energía local suavizada con respecto el parámetro de red, y  $\zeta_i(\mathbf{r})$  es la parte no suavizada de la energía local. En este caso  $\zeta_i(\mathbf{r})$  es diferente de cero cuando  $\varepsilon(\mathbf{R}_i)$  cambia en distancias del orden de  $|\mathbf{d}_l|$ .

Para obtener el término izquierdo de (1.39), aplicamos la expansión de Taylor aprovechando el carácter suave de  $F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r})$ :

$$\sum_{l=1}^3 e^{-i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{d}_l} F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_l) \simeq \left( \sum_{l=1}^3 e^{-i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{d}_l} \right) F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) - \left( \sum_{l=1}^3 e^{-i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{d}_l} (\mathbf{d}_l \cdot \nabla) \right) F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) \quad (1.42)$$

donde  $\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right)$ , y al desarrollar (1.42), la Ec. (1.40) adquiere la forma:

$$\gamma(\hat{\kappa}_x - i\hat{\kappa}_y) F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) = E F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) - \varepsilon_A(\mathbf{r}) F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) + i e^{i\theta} \zeta_i(\mathbf{r}) F_A^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \quad (1.43)$$

donde fue necesario elegir convenientemente el ángulo  $\theta$ , el cual produce una rotación del sistema de coordenadas, además:  $\hat{\kappa}_x = -i \frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\hat{\kappa}_y = -i \frac{\partial}{\partial y}$ .

La Ec. (1.43) permite obtener  $F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r})$  en función de los demás pesos de la función de onda, y para hallar los demás pesos de la función de onda es necesario hacer cálculos similares a los mostrados anteriormente. Para obtener  $F_A^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r})$  multiplicamos la parte superior de la Ec. (1.39) por  $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) e^{-i\theta} e^{-i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{R}_A}$  y sumamos sobre todos los  $\mathbf{R}_A$ . Para obtener  $F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r})$  multiplicamos la parte inferior de la Ec. (1.39) por  $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) e^{-i\theta} e^{-i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{R}_B}$  y sumamos sobre todos los  $\mathbf{R}_B$ . Por último para obtener  $F_B^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r})$  multiplicamos la parte inferior de la Ec. (1.39) por  $g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) e^{-i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{R}_B}$  y sumamos sobre todos los  $\mathbf{R}_B$ . Contando con la suavidad de las funciones  $F_i^{\mathbf{K}_j}$ , obtenemos las siguientes

ecuaciones que ordenamos de forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_A(\mathbf{r}) & \gamma(\hat{\kappa}_x - i\hat{\kappa}_y) & -ie^{i\theta}\zeta_A(\mathbf{r}) & 0 \\ \gamma(\hat{\kappa}_x + i\hat{\kappa}_y) & \varepsilon_B(\mathbf{r}) & 0 & -ie^{-i\theta}\zeta_B(\mathbf{r}) \\ ie^{-i\theta}\zeta_A^*(\mathbf{r}) & 0 & \varepsilon_A(\mathbf{r}) & \gamma(\hat{\kappa}_x + i\hat{\kappa}_y) \\ 0 & ie^{i\theta}\zeta_B^*(\mathbf{r}) & \gamma(\hat{\kappa}_x - i\hat{\kappa}_y) & \varepsilon_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) \\ F_A^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) \\ F_A^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.44)$$

Esta es la ecuación  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  del grafeno, y con este método notamos que los estados del grafeno responden a una ecuación tipo Dirac asociada a las partículas sin masa. Por lo tanto la Ec. (1.44) también es llamada *ecuación de Dirac* del grafeno. En resumen la función de onda en este límite es:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_A} \psi_A(\mathbf{R}_A)\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \sum_{\mathbf{R}_B} \psi_B(\mathbf{R}_B)\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \quad (1.45)$$

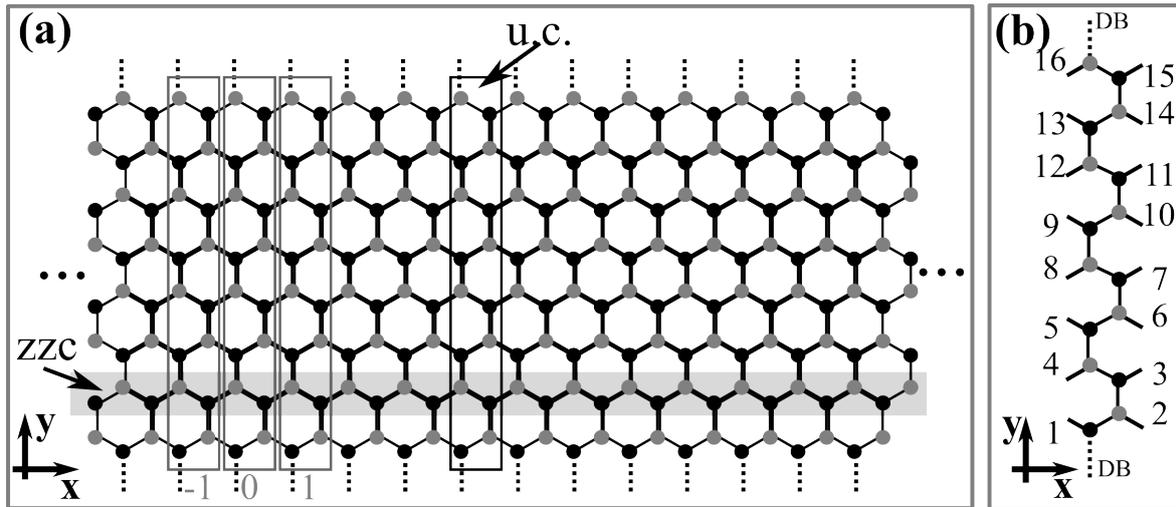
$$\begin{aligned} \psi_A(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{r}} F_A^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) - ie^{i\theta} e^{i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{r}} F_A^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \\ \psi_B(\mathbf{r}) &= ie^{i\theta} e^{i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{r}} F_B^{\mathbf{K}_1}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{r}} F_B^{\mathbf{K}_2}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.46)$$

donde los pesos  $\psi_i(\mathbf{r})$  están conformados por las funciones  $F_i^{\mathbf{K}_j}(\mathbf{r})$  que satisfacen la Ec. (1.44). Una derivación mucho más detallada la podemos encontrar en la Ref. [53], junto con diversas aplicaciones de (1.46) sobre el grafeno.

## 1.6. Nano cintas de grafeno zigzag.

Para aplicaciones directas en nano electrónica es importante la presencia de brechas de energía controlables, y diversas estructuras de grafeno han sido estudiadas con este fin. Algunas de estas estructuras son los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) y las nano-cintas de grafeno (GNR, por sus siglas en inglés) [2, 54]. Los resultados en CNT evidencian brechas de energía que dependen del diámetro y la quiralidad. Del mismo modo las GNR de bordes “arm-chair” (AGNR) evidencian brechas de energía las cuales dependen del ancho de estas cintas [1, 55, 56].

Los estudios en GNR de bordes “zigzag” (ZGNR) muestran propiedades particulares con respecto a los CNT y AGNR. Los cálculos sin interacciones muestran una densidad de estados alta en el nivel de Fermi [55–57]; y los cálculos con interacciones muestran que el sistema se polariza en espín [18, 22, 23, 58]. Estos resultados incrementaron el interés en las ZGNR, y en esta sección describiremos parte de la estructura electrónica no interactuante del ZGNR que da sustento a la investigación que presen-



**Figura 1.7:** (a) Cinta de grafeno zigzag compuesta por 8 cadenas zigzag. Estos sistemas son llamados N-ZGNR, donde “GNR” señala que el sistema es una nano cinta de grafeno, “Z” indica que los bordes de la cinta son zigzag, y “N” indica el número de cadenas zigzag que la componen. La celda unidad de la N-ZGNR la mostramos encerrándola con un cuadro, y una de las cadenas zigzag está sombreada para su presentación. En (b) detallamos la base de la celda compuesto por  $2 \times 8$  átomos, siendo esta la celda unidad del 8-ZGNR. En ambos diagramas mostramos con líneas entrecortadas los *dangling bonds* (DB, por sus siglas en inglés) que son orbitales  $sp^2$  del carbono que no están apareados, y estos se vinculan usualmente con átomos o moléculas monovalentes con el fin de satisfacer la hibridación  $sp^2$  de cada átomo de la ZGNR.

taremos en el capítulo 2.

En la Fig. 1.7 presentamos una ZGNR compuesta por 8 cadenas zigzag (8-ZGNR). En panel 1.7(a) muestra la celda unidad y una de las cadenas zigzag, y en el panel 1.7(b) presenta una mejor vista de celda unidad, la que contiene  $2 \times 8$  carbonos de hibridación  $sp^2$ ; y las líneas punteadas corresponden a los *dangling bonds* (DB, por sus siglas en inglés) que son orbitales  $sp^2$  que no están apareados, sin embargo los DB usualmente se aparean con átomos o moléculas monovalentes (H, F, grupos OH, etc) con el fin de satisfacer la hibridación  $sp^2$  de cada átomo de la N-ZGNR.

En el marco no interactuante la N-ZGNR contiene  $4 \times 2 \times N$  bandas degeneradas en espín, de las cuales  $3 \times 2 \times N$  son bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  (compuestas por orbitales tipo  $sp^2$ ) y  $2 \times N$  son  $\pi$  y  $\pi^*$  (compuestas por orbitales tipo  $p_z$ ). Al igual que en el grafeno, el nivel de Fermi se ubica en medio de las bandas  $\pi, \pi^*$ , y por esto usualmente sólo se estudian los estados de las bandas  $\pi, \pi^*$  para interpretar las propiedades electrónicas de la N-ZGNR. Iniciamos la descripción con el siguiente modelo:

$$\mathcal{H} = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i - t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j - t_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^\dagger c_j, \quad (1.47)$$

en este caso el operador  $c_i^\dagger$  ( $c_i$ ) crea (destruye) al electrón que ocupa el orbital tipo  $p_z$  de la posición “ $i$ ”, con energía  $\varepsilon_i$ . Aquí  $t_1$  y  $t_2$  son elementos de matriz entre orbitales

que son primeros y segundos vecinos. Los símbolos  $\langle i, j \rangle$  indican que la suma se hace entre orbitales que son primeros, mientras que  $\langle\langle i, j \rangle\rangle$  indica que la suma se hace entre orbitales que son segundos vecinos. Por otro lado la energía  $\varepsilon_i$  es idéntica para todos los orbitales, con excepción de los orbitales del borde de la N-ZGNR porque su entorno es diferente al resto. El hamiltoniano (1.47) es *no interactuante* y por mayor comodidad preferimos describir este sistema de forma matricial, escribiendo la Ec.  $\mathcal{H} \Psi = E \Psi$  de esta forma:

$$\begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \hat{t}_{-1,-2} & \hat{\varepsilon}_{-1} & \hat{t}_{-1,0} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \hat{t}_{0,-1} & \hat{\varepsilon}_0 & \hat{t}_{0,1} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \hat{t}_{1,0} & \hat{\varepsilon}_1 & \hat{t}_{1,2} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{-1} \\ C_0 \\ C_1 \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{-1} \\ C_0 \\ C_1 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.48)$$

Mientras que en la Ec. (1.47) cada sitio es representado con los subíndices “ $i$ ”, “ $j$ ”, en la Ec. (1.48) los subíndices “ $I$ ”, “ $J$ ” representan las celdas unidad del sistema.

En la Ec. (1.48), la matriz de la izquierda es una representación de  $\mathcal{H}$  de dimensión infinita o finita según la cantidad de celdas unidad del sistema. Cada “elemento de matriz” es una matriz cuadrada de dimensión  $2 \times N$ . La matriz  $\hat{\varepsilon}_I$  contiene los elementos de matriz y las energías locales de los orbitales de la celda unidad “ $I$ ”, mientras que la matriz  $\hat{t}_{I,J}$  contiene los elementos de matriz entre las celdas unidad “ $I$ ” y “ $J = I \pm 1$ ”. La función de onda  $\Psi$  la representamos con un vector columna de elementos  $C_I$ , donde cada uno de estos elementos es un vector de  $2 \times N$  componentes.

Si el sistema es periódico entonces  $\hat{t}_{J,J+1} = \hat{t}$  y  $\hat{\varepsilon}_J = \hat{\varepsilon}$  porque cada cada unidad es idéntica, por tanto  $\Psi$  es una función de Bloch y sus pesos en cada celda unidad cumplen la relación:  $C_J = e^{ik(Ja)} C_0$ . Evaluando  $\Psi$  sobre la fila “ $J$ ” de  $\mathcal{H}$  obtenemos la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} (\hat{t}_{J,J-1} e^{-ika} + \hat{\varepsilon}_J + \hat{t}_{J,J+1} e^{ika}) C_J &= E(k) C_J, \\ (\hat{t}^\dagger e^{-ika} + \hat{\varepsilon} + \hat{t} e^{ika}) e^{ik(na)} C_0 &= E(k) e^{ik(na)} C_0, \\ [\hat{t}^\dagger e^{-ika} + \hat{\varepsilon} + \hat{t} e^{ika}] C_0 &= E(k) C_0, \end{aligned} \quad (1.49)$$

donde simplificamos “ $e^{ik(Ja)}$ ” en la última parte de la Ec. (1.49). Los autovectores y autovalores de la matriz  $[\hat{t}^\dagger e^{-ika} + \hat{\varepsilon} + \hat{t} e^{ika}]$  son las  $2 \times N$  energías ( $E(k)$ ) y las  $2 \times N$  partes periódicas ( $C_0$ ) de la función de onda. El diagrama de bandas es obtenido evaluando la Ec. (1.49) en los puntos  $k$  de la zona de Brillouin.

Para obtener la densidad de estados (DOS) de la N-ZGNR hacemos uso de las funciones de Green  $\mathcal{G}(\xi)$ , que en el caso no interactuante está definida como:

$$\mathcal{G}(\xi) [(\xi \pm i\eta) - \mathcal{H}] = \mathcal{I} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{G}(\xi) = [(\xi \pm i\eta) - \mathcal{H}]^{-1}. \quad (1.50)$$

Si a la componente imaginaria “ $i\eta$ ” le antecede el signo positivo entonces  $\mathcal{G}(\xi)$  es la función de Green retardada  $\mathcal{G}^r(\xi)$ , en cambio si a la misma le antecede el signo negativo entonces  $\mathcal{G}(\xi)$  es la función de Green avanzada  $\mathcal{G}^a(\xi)$ . Tomamos en cuenta la identidad:

$$\mathcal{I} = \sum_{\zeta} |\Psi_{\zeta}\rangle\langle\Psi_{\zeta}|, \quad (1.51)$$

donde usamos la notación de “brackets” para representar la base del sistema. Aquí “ $\zeta$ ” representa a los números cuánticos del estado, y la suma se realiza sobre todos los estados para poder satisfacer la identidad. Si cada  $|\Psi_{\zeta}\rangle$  ( $\langle\Psi_{\zeta}|$ ) es el auto estado de  $\mathcal{H}$  representado como vector columna (fila), obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\xi) &= \mathcal{I} [(\xi + i\eta) - \mathcal{H}]^{-1} \mathcal{I} = \sum_{\zeta_1, \zeta_2} |\Psi_{\zeta_2}\rangle\langle\Psi_{\zeta_2}| [(\xi + i\eta) - \mathcal{H}]^{-1} |\Psi_{\zeta_1}\rangle\langle\Psi_{\zeta_1}|, \\ &= \sum_{\zeta_1, \zeta_2} \frac{|\Psi_{\zeta_2}\rangle\langle\Psi_{\zeta_2}| \Psi_{\zeta_1}\rangle\langle\Psi_{\zeta_1}|}{(\xi + i\eta) - E_{\zeta_1}} = \sum_{\zeta} \frac{|\Psi_{\zeta}\rangle\langle\Psi_{\zeta}|}{(\xi + i\eta) - E_{\zeta}}, \end{aligned} \quad (1.52)$$

por tanto  $\mathcal{G}$  está bien definida siempre y cuando  $\xi \neq E_{\zeta}$ . Aquí el término imaginario  $i\eta$  permite salvar esta indeterminación mediante el teorema:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \frac{1}{x + i\eta} \right) = vp \left( \frac{1}{x} \right) - i\pi\delta(x), \quad (1.53)$$

donde “ $vp$ ” es el valor principal de la función, y  $\delta(x)$  es la función delta de Dirac. Calculamos el elemento de matriz  $(j, j)$  de  $\mathcal{G}(\xi)$  usando este teorema:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{j,j}(\xi) &= \sum_{\zeta} \frac{\Psi_{\zeta,j}^* \Psi_{\zeta,j}}{(\xi + i\eta) - E_{\zeta}} = \sum_{\zeta} \frac{|\Psi_{\zeta,j}|^2}{(\xi + i\eta) - E_{\zeta}}, \\ &= vp \left( \sum_{\zeta} \frac{\Psi_{\zeta,j}^* \Psi_{\zeta,j}}{\xi - E_{\zeta}} \right) - i\pi \sum_{\zeta} |\Psi_{\zeta,j}|^2 \delta(\xi - E_{\zeta}), \end{aligned} \quad (1.54)$$

donde el término de la derecha -que es el término imaginario- de  $\mathcal{G}_{j,j}(\xi)$  contiene el peso de todas las funciones de onda de energía  $\xi$ , lo que es proporcional a la densidad de estados sobre la posición  $j$ . Por lo tanto, la *densidad local de estados* (LDOS) y la *densidad de estados total* (DOS) son:

$$\text{LDOS}_j(\xi) = \frac{-1}{\pi} \text{Im}(\mathcal{G}_{j,j}(\xi)) \quad \text{y} \quad \text{DOS}(\xi) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} \left( \sum_j \mathcal{G}_{j,j}(\xi) \right), \quad (1.55)$$

respectivamente. En este modelo del grafeno, la LDOS es equivalente a la densidad de estados sobre el orbital tipo  $p_z$  de la posición “ $j$ ”. Sin embargo las Ecs. (1.55) también se aplican en sistemas compuestos por más de un orbital por sitio, y en ese caso  $j$

etiquetaría al tipo de orbital y su posición.

Volviendo a la definición de función de Green, esta es obtenida usando la Ec. (1.50) para los sistemas sin interacciones electrónicas, o sistemas caracterizados por un campo medio auto-consistente del tipo Hartree-Fock. Simplemente  $\mathcal{G}(\xi)$  es la matriz inversa de  $[(\xi + i\eta) - \mathcal{H}]$ , y permite hallar los estados de las moléculas porque estas contienen un número finito de orbitales. En cambio para sistemas de dimensión elevada o infinita es necesario usar el método recursivo de las funciones de Green, que está detallado en la Ref. [59]. Este método produce un hamiltoniano efectivo de menor dimensión con respecto al hamiltoniano del sistema, con el cual se obtienen los estados del hamiltoniano original.

Dentro del modelo de enlace fuerte, explicamos este método usando el caso del sistema compuesto por dos sitios, donde hay un nivel de energía en cada sitio, y estos niveles están acoplados:

$$\mathbf{H}\hat{u} = \varepsilon \hat{u} = \begin{pmatrix} E_1 & V_{1,2} \\ V_{2,1} & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}, \quad (1.56)$$

y las energías de sistema se obtienen de la igualdad:  $\det |I\varepsilon - \mathbf{H}| = 0$ , y estas son:

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 + E_2}{2}\right)^2 - V_{1,2}V_{2,1}}. \quad (1.57)$$

Un procedimiento alternativo consiste en resolver las ecuaciones:  $E_1u_1 + V_{1,2}u_2 = \varepsilon u_1$ ,  $V_{2,1}u_1 + E_2u_2 = \varepsilon u_2$ . Tomando la última para obtener la relación  $u_2 = \frac{V_{2,1}}{\varepsilon - E_2}u_1$ , y reemplazando esta en la primera:

$$\varepsilon - [E_1 + V_{1,2}\frac{1}{\varepsilon - E_2}V_{2,1}] = \varepsilon - [E_1 + \Delta(\varepsilon)_{1(2)}] = 0, \quad (1.58)$$

donde los valores de  $\varepsilon$  que satisfacen la Ec. (1.58) son las que están en (1.57). Nótese que la Ec. (1.58) únicamente evalúa el sitio 1, además podemos apreciar que  $\Delta(\varepsilon)_{1(2)}$  toma la función de un “potencial efectivo”, porque corrige la energía  $E_1$  en  $\tilde{E}_1 = E_1 + \Delta(\varepsilon)_{1(2)}$ , adicionando los efectos del sitio 2. De esta manera cambiamos el sistema de dos sitios por un sistema efectivo de un sitio.

De la misma manera, mostraremos como pasar de un sistema de tres sitios:

$$\begin{pmatrix} E_1 & V_{1,2} & V_{1,3} \\ V_{2,1} & E_2 & V_{2,3} \\ V_{3,1} & V_{3,2} & E_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix}, \quad (1.59)$$

a un sistema efectivo de dos sitios eliminando el sitio central. Evaluamos la ecuación de Schrödinger del sitio 2, obteniendo  $u_2 = \frac{V_{2,1}}{\varepsilon - E_2}u_1 + \frac{V_{2,3}}{\varepsilon - E_2}u_3$ . Luego aplicamos la ecuación

de Schrödinger en el sitio 1 y 3 escribiendo  $u_2$  en función de  $u_1$  y  $u_3$ :

$$\begin{aligned} \left( E_1 + V_{1,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{2,1} \right) u_1 + \left( V_{1,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{2,3} + V_{1,3} \right) u_3 &= \varepsilon u_1, \\ \left( V_{3,1} + V_{3,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{2,1} \right) u_1 + \left( V_{3,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{2,3} + E_3 \right) u_3 &= \varepsilon u_3, \end{aligned} \quad (1.60)$$

donde y a estas últimas las escribimos como un hamiltoniano de dos sitios:

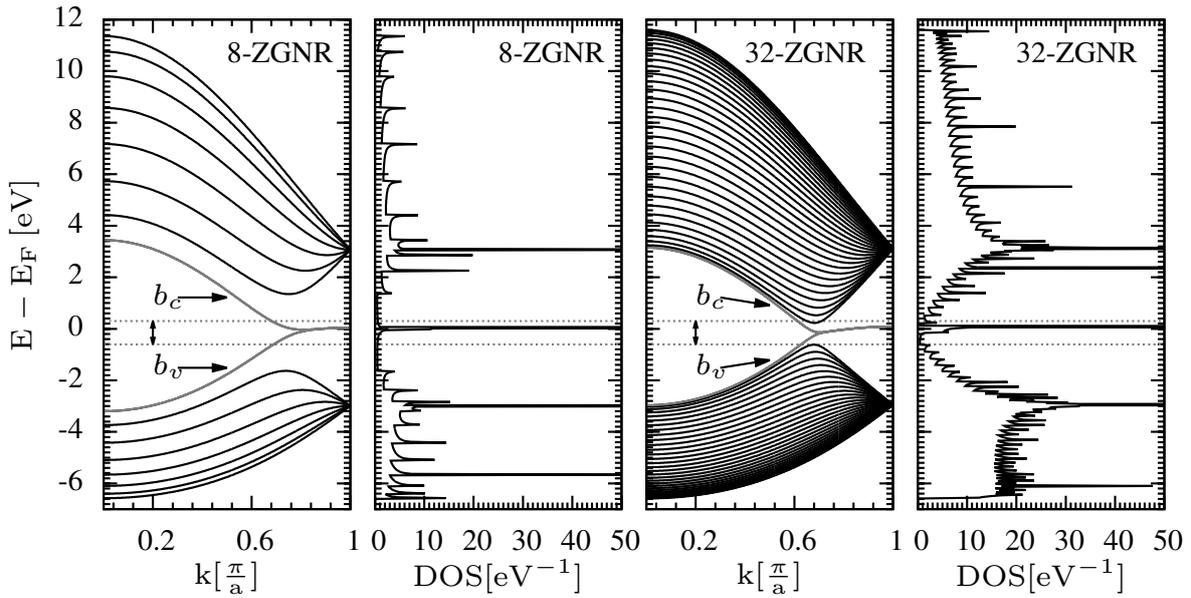
$$\mathbf{H}_{ef} \hat{u} = \begin{pmatrix} E_1 + \Delta(\varepsilon)_{1(2)} & V_{1,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{2,3} + V_{1,3} \\ V_{3,1} + V_{3,2} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{2,1} & E_3 + \Delta(\varepsilon)_{3(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{E}_1 & \tilde{V}_{1,3} \\ \tilde{V}_{3,1} & \tilde{E}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_3 \end{pmatrix}, \quad (1.61)$$

donde las energías del sistema son las mismas que la del sistema original de la Ec. (1.59). Los términos  $\Delta(\varepsilon)_{i(j)}$  de la Ec. (1.61) corresponden al potencial efectivo del sitio  $i$  generado por la “eliminación” del sitio  $j$ , que en este caso es producido por la “decimation” del sitio 2. El potencial efectivo  $\Delta(\varepsilon)_{i(j)}$  de las Ecs. (1.58) y (1.61) recibe el nombre de “energía propia” (Self energy del inglés) y comúnmente se denota con  $\Sigma$  más algunos subíndices o supraíndices que especifiquen su origen, y estos potenciales dependen de la energía  $\varepsilon$  en la que se evalúa al sistema. Si se aplicase una vez este método, cambiamos el sistema de tres sitios hacia un sistema efectivo de un sitio, y en general podemos reducir un sistema de “n” hacia un sistema efectivo de un sitio que contiene todos los efectos de los sitios eliminados.

Si deseamos conocer la densidad de estados sobre una celda unidad de la N-ZGNR, que esta compuesto por infinitas o muchas celdas unidad (caracterizado por la Ec. (1.48)), necesitamos aplicar la “decimation” hasta que la “energía propia” deje de cambiar con respecto la eliminación de las demás celdas unidad. Obtenido el hamiltoniano efectivo de la celda unidad de interés, hallamos su densidad de estados mediante la función de Green. Este método recursivo de la función de Green se encuentra explicado en las Refs. [59–61]. Habiendo explicado estas herramientas, presentamos el diagrama de bandas y la densidad de estados del 8-ZGNR y 32-ZGNR.

En la Fig. 1.8 presentamos los diagramas de bandas del 8-ZGNR y 32-ZGNR junto con sus respectivas densidades de estados, que son obtenidas con los parámetros  $\varepsilon_j=0$ ,  $t_1=t=-3.033\text{eV}$ ,  $t_2=-s.t=0.391\text{eV}$ , que corresponden a los de la tabla 1.1. Cada banda de la N-ZGNR se puede asociar a la banda de grafeno “bulk” para un determinado  $k_\perp$  constante, con excepción de las bandas más cercanas al nivel de Fermi -líneas grises- que etiquetamos como  $b_c$  y  $b_v$ . Estas últimas bandas están compuestas por estados de borde. La ventana de energía limitada con líneas punteadas resalta la dispersión reducida de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ , que producen una densidad de estados alta alrededor del nivel de Fermi.

Los resultados de la Fig. 1.8 son consistentes con los cálculos no magnéticos de pri-

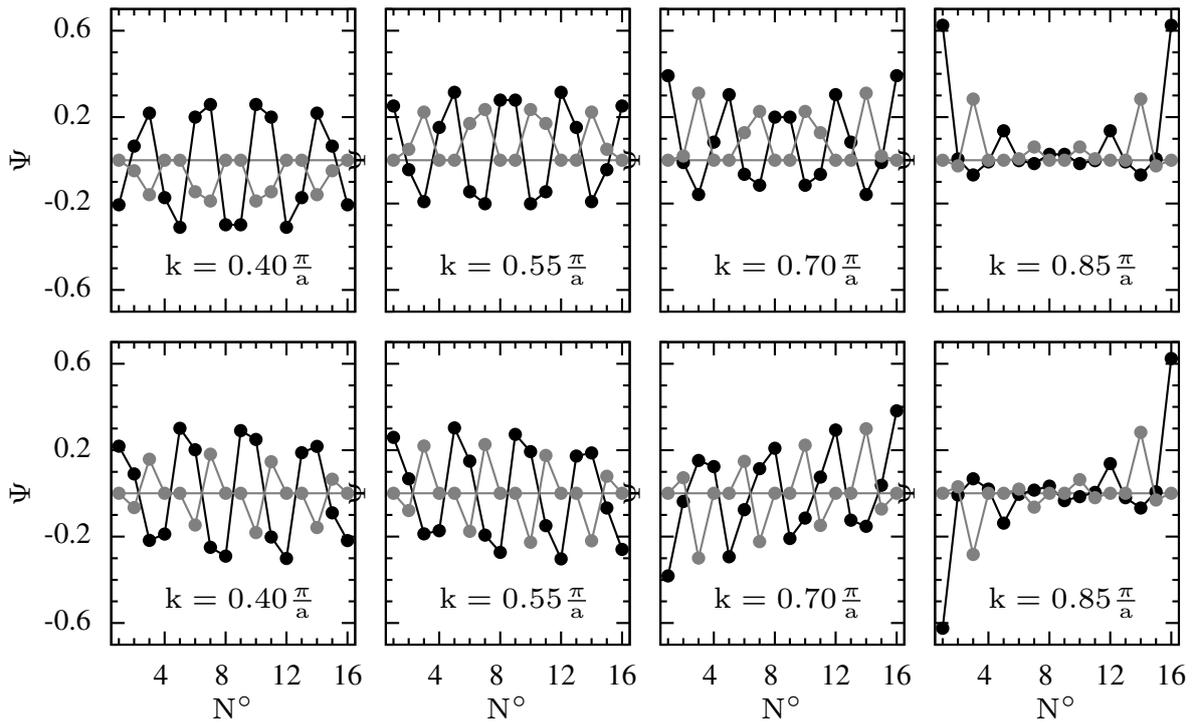


**Figura 1.8:** Diagrama de bandas y densidad de estados de la N-ZGNR. Cada banda de la N-ZGNR se puede asociar a la banda de grafeno “bulk” para un determinado  $k_{\perp}$  constante; sin embargo los estados alrededor del nivel de Fermi no pueden ser obtenidos a partir de esta premisa. Estos últimos estados son llamados *estados de borde* y son responsables de la densidad de estados alta en el nivel de Fermi.

meros principios. Estos últimos indican que la dispersión de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  dependen del pasivado de los bordes de la N-ZGNR [62], y cualquier tipo de pasivación da como resultado una elevada densidad de estados alrededor del nivel de Fermi. Indicamos que la pasivación de la N-ZGNR es la adherencia de átomos o radicales en los bordes de la N-ZGNR, que se vinculan mediante los *dangling bonds*. Esto permite anticipar, basados en el criterio de Stoner [63], que la inclusión de la interacción Coulombiana dará lugar a algún tipo de orden magnético. En efecto los cálculos posteriores de primeros principios muestran orden magnético [62, 64, 65], y en esta tesis aprovechamos esta última propiedad de la N-ZGNR para sintonizar el transporte. Esto lo presentaremos en el capítulo 2.

Pasamos a describir los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  de la Fig. 1.8 exponiendo el peso de estos estados a lo largo de la celda unidad. Para esto enumeramos cada posición de la celda unidad con el formato presentado en el panel 1.7(b). En las Figs. 1.9 y 1.10 presentamos los estados del 8-ZGNR y 32-ZGNR, respectivamente, donde cada panel indica el número de onda correspondiente de estos estados. Nótese que los estados de  $b_c$  y  $b_v$  tienen diferentes paridad, sin embargo el módulo cuadrado de estos estados es idéntico siempre y cuando estos tengan el mismo número cuántico.

Los estados de número de onda  $k \in [-\frac{2\pi}{3a} : +\frac{2\pi}{3a}]$  tienen estructura extendida sobre la dirección transversal de la cinta. En cambio los estados de  $k \in [\frac{2\pi}{3a} : \frac{4\pi}{3a}]$  tienen una estructura localizada en los bordes de la cinta, que se incrementa conforme  $k \rightarrow \frac{\pi}{a}$ . Estos últimos estados son los *estados de borde* que son responsables de la elevada densidad de



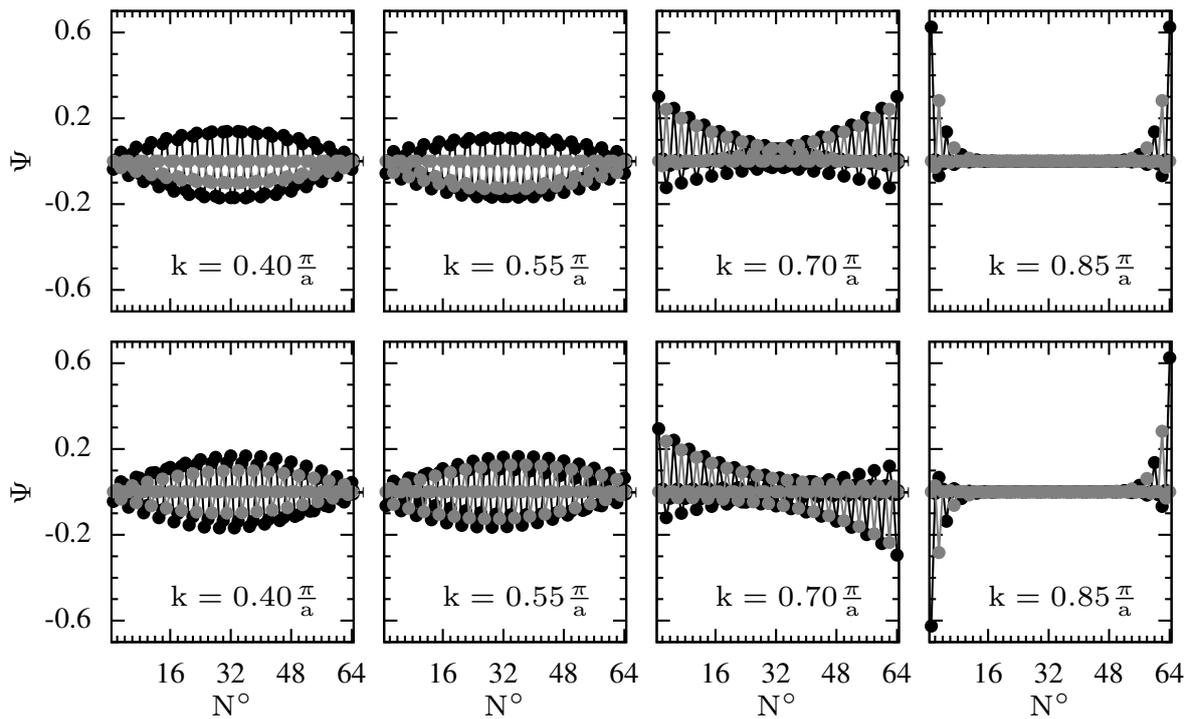
**Figura 1.9:** Para 8-ZGNR: En los paneles superiores (inferiores) mostramos la estructura de los estados de las bandas  $b_c$  ( $b_v$ ) de la Fig. 1.9. En cada panel indicamos el número de onda correspondiente a cada estado, además con líneas negras y grises mostramos la componente real e imaginaria, respectivamente, de las funciones de onda.

estados. La relación de dispersión de los estados de borde es cuatro veces degenerada (considerando el espín) alrededor en  $k = \frac{\pi}{a}$ . La adición de la interacción de Coulomb rompe esta degeneración dando lugar a los órdenes magnéticos de la N-ZGNR.

## 1.7. Resumen

En este capítulo describimos de forma básica al grafeno mediante el modelo de enlace fuerte. Inicialmente calculamos la estructura cristalina y el diagrama de bandas. En total el grafeno presenta ocho bandas, y de estas, seis (dos) son las bandas  $\sigma$  ( $\pi$ ). Cuatro de estas bandas se encuentran ocupadas, encontrándose el nivel de Fermi en medio de las bandas  $\pi$ . Por este motivo luego de describir las bandas del grafeno ponemos más atención a las bandas  $\pi$ , construyéndolas con orbitales  $p_z$  y orbitales de Wannier de tipo  $p_z$ . Ambas construcciones presentan resultados similares alrededor del Fermi, por lo que decidimos usar la descripción de Wannier para los capítulos posteriores. Por completitud se describió el modelo  $k \cdot p$  alrededor del nivel de Fermi, con las que obtenemos las famosas ecuaciones de Dirac del grafeno en el espacio real.

Por último, de forma resumida presentamos las cintas de grafeno de bordes zigzag en el régimen no interactuante. Su relación de dispersión exhibe una densidad de estados elevada alrededor del nivel de Fermi, y los estados cercanos al nivel de Fermi tienen



**Figura 1.10:** Para 32-ZGNR: En los paneles superiores (inferiores) mostramos la estructura de los estados de las bandas  $b_c$  ( $b_v$ ) de la Fig. 1.9. En cada panel indicamos el número de onda correspondiente a cada estado, además con líneas negras y grises mostramos la componente real e imaginaria, respectivamente, de las funciones de onda.

más peso en los bordes de la cinta. Estos estados dan origen al orden magnético de las cintas de grafeno zigzag, las cuales describimos en el capítulo 2.



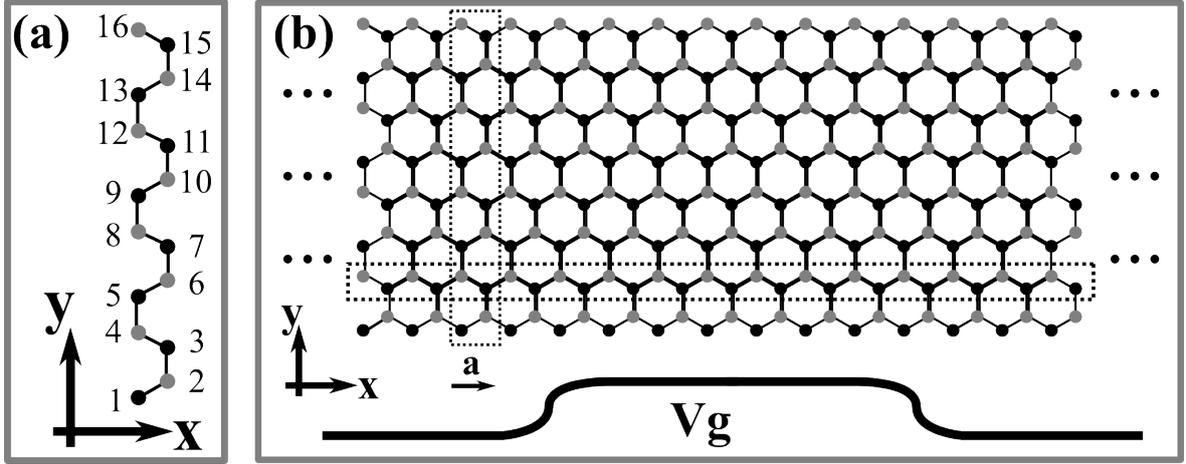
# Capítulo 2

## Potencial en medio de la cinta de grafeno de bordes zigzag.

### 2.1. Introducción.

Si bien es cierto que el grafeno es un semimetal no magnético (semiconductor de brecha de energía nula), cálculos precisos sugieren que las cintas de grafeno con bordes zigzag (ZGNR) -que son grafeno confinado en una dirección- presentan polarización de espín en los bordes de estas cintas [1]. Esto sucede por los *estados de borde* de la ZGNR, que son estados con mayor peso en los bordes de la ZGNR y de muy poca dispersión encontrándose estos en medio del nivel de Fermi [55–57]; por esta razón la densidad de estados es alta alrededor del nivel de Fermi y por lo tanto el sistema es magnéticamente inestable y adquiere polarización de espín. Sus distintos órdenes magnéticos han sido calculados usando diferentes enfoques, por ejemplo la Teoría de la Funcional Densidad [64, 66, 67], métodos de Montecarlo Cuántico [18], Diagonalización Exacta [68], o el modelo de Hubbard en campo medio [22, 23]. Los cálculos muestran que el orden magnético de la ZGNR es el antiferromagnético, que está caracterizado por presentar polarización de espín antiparalela entre los bordes de la cinta. Por otra parte los cálculos de campo medio predicen otros órdenes magnéticos que dependen de su dopaje electrónico. Los efectos de estos órdenes magnéticos en el transporte han sido discutidos ampliamente en la literatura [64, 69, 70], sin embargo los efectos del dopaje electrónico local (que induciría orden magnético local) en el transporte no ha sido explorado con mucha intensidad.

En este capítulo presentamos el transporte de espín sobre una ZGNR que está inmersa en una barrera de potencial; donde la dependencia de espín proviene del orden magnético inducido por la modulación de la densidad electrónica, siendo la última resultado de la barrera de potencial. Inicialmente presentamos el modelo de Hubbard aplicado en la ZGNR, y con este calculamos su orden magnético con respecto de el



**Figura 2.1:** (a) Celda unidad de la 8-ZGNR que se compone por  $2 \times 8$  átomos representados por puntos negros y grises, donde los átomos de color negro (gris) pertenecen a la subred A (B) de la 8-ZGNR. (b) Región de la 8-ZGNR donde encerramos con líneas entrecortadas la celda unidad y una cadena zigzag de la 8-ZGNR. El parámetro de red es  $a = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ .

dopaje electrónico uniforme y con un dopaje electrónico inducido por la barrera de potencial para un caso particular. Con respecto al último caso la ZGNR es ferromagnética en medio de la barrera y paramagnética fuera de ésta, y en este sistema calculamos el transporte electrónico en el régimen de respuesta lineal y analizamos sus resultados. Los cálculos de esta investigación se realizaron con el modelo de Hubbard resuelto con el método de Hartree-Fock y el método recursivo de la función de Green, mientras que el cálculo del transporte fue realizado con el formalismo de Landauer-Büttiker.

## 2.2. Modelo de Hubbard aplicado en cintas de grafeno zigzag.

Las cintas de grafeno zigzag se etiquetan como N-ZGNR, donde N es el número de cadenas zigzag de la cinta. La Fig. 2.1(a) muestra la celda unidad de la 8-ZGNR mientras que la Fig. 2.1(b) muestra una región de la 8-ZGNR. Los átomos son representados con puntos negros y grises para discriminar las subredes triangulares A y B presentadas en el capítulo 1, además con líneas entrecortadas señalizamos la celda unidad y una cadena zigzag de la 8-ZGNR. La N-ZGNR la describimos con el hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}} = -t_1 \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - t_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i \left( V_g(i) \hat{n}_i + \frac{U}{2} \langle \hat{n}_i \rangle \hat{n}_i - \frac{U}{2} \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \right), \quad (2.1)$$

donde  $c_{j\sigma}^\dagger$  ( $c_{j\sigma}$ ) es el operador de creación (aniquilación) de un electrón de espín  $\sigma$  localizado en el sitio “j”,  $\hat{n}_j = \sum_{\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$  es el operador “número” que contabiliza los electrones del sitio “j”,  $\hat{s}_j = \sum_{\sigma, \sigma'} c_{j,\sigma'}^\dagger \tau_{\sigma'\sigma} c_{j,\sigma}$  es el operador local de espín que contiene el operador vectorial  $\tau = \frac{1}{2}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  compuesto por las matrices de Pauli,  $t_1$  ( $t_2$ ) son los elementos de matriz entre primeros (segundos) vecinos,  $U$  es el parámetro de Hubbard que considera la interacción de Coulomb entre electrones, y  $V_g(j)$  es el potencial en el sitio “j”. Los símbolos  $\langle \dots \rangle$  y  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$  indican que las sumas de la Ec. (2.1) se realizan sobre los primeros y segundos vecinos, respectivamente.

Advertimos que el hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  admite magnetización no co-lineal que es necesario para describir todos los posibles órdenes magnéticos de la ZGNR [22, 23], además mencionamos que  $\hat{\mathcal{H}}$  está escrito en la aproximación de campo medio que reemplaza la interacción entre pares de electrones por una interacción electrón y campo efectivo, el cual explicamos en el apéndice B. Por otra parte  $V_g(j)$  es el potencial de compuerta entre la N-ZGNR y sus contactos, que permite adicionar o remover carga electrónica sobre la N-ZGNR. Esto es de importancia debido a que estudiamos la dependencia entre el orden magnético y el dopaje electrónico uniforme, y luego estudiamos un caso de orden magnético local producido por una distribución no uniforme de carga electrónica, donde en ambos casos la densidad electrónica es inducida por el potencial  $V_g(j)$ . En este capítulo se expone el estudio del transporte sobre la 8-ZGNR en el régimen de respuesta lineal, considerando que la interacción electrones es pequeña ( $\frac{U}{|t_1|} < 1$ ).

Los parámetros usados en (2.1) son  $t_1 = -2.60\text{eV}$ ,  $U = 2.00\text{eV}$ , y  $t_2 = 0.26\text{eV}$ . Con respecto a éstos, el valor de  $t_1$  se estima ajustando los diagramas de bandas  $\pi$ ,  $\pi^*$  que son obtenidos de cálculos de primeros principios [71]; el ajuste se realiza alrededor del nivel de Fermi. El valor de  $t_2$  viene del capítulo anterior al expandir la relación de dispersión del grafeno alrededor del nivel de Fermi. El valor de  $U$  está en discusión debido a que este parámetro reemplaza la interacción de Coulomb por una interacción repulsiva local. Estudios en grafeno concluyen que  $U < 2.2|t_1|$  porque si  $\frac{U}{|t_1|} \geq 2.2$  entonces el grafeno tendría orden magnético [72]. Estudios de primeros principios en grafeno con vacancias sugieren que alrededor de las vacancias se produce polarización de espín, y ajustando estos cálculos con el modelo de Hubbard se obtiene que  $\frac{U}{|t_1|} = 1.3$  [73–75], y el mismo ajuste aplicado en la polarización de espín de las ZGNR sugieren que  $\frac{U}{|t_1|} \in [0.9:1.3]$  [76]. En nuestro caso nosotros elegimos  $\frac{U}{|t_1|} = 0.77$  que es igual a  $U = 2.0\text{eV}$  porque cálculos precedentes usan estos parámetros [22, 77], con los cuales podemos hacer comparaciones y validaciones de nuestros resultados. Por otra parte en el capítulo 5 usaremos un valor mayor para  $U$  que se encuentra dentro del rango  $\frac{U}{|t_1|} \in [0.9:1.3]$ .

La estructura de cálculo es la siguiente: Primero resolvemos  $\hat{\mathcal{H}}$  de forma auto-consistente para obtener la densidad electrónica y el orden magnético en diferentes dopajes electrónicos. Si el dopaje electrónico es uniforme describimos la estructura electrónica con el diagrama de bandas, y si el dopaje no es uniforme describimos

la estructura electrónica con los diagramas de bandas obtenidos con las densidades electrónicas de cada región del sistema. Luego, mediante el método recursivo de las funciones de Green [59, 61], calculamos la conductancia de la ZGNR en energías ligeramente apartadas del nivel de Fermi.

### 2.3. Diagramas de fase de la ZGNR.

Inicialmente resolvemos la Ec. (2.1) considerando un dopaje electrónico constante, que se obtiene cuando  $V_g(i)$  es constante en  $\hat{\mathcal{H}}$ . Para esto aprovechamos la simetría de traslación de la cinta para resolver  $\hat{\mathcal{H}}$  en el espacio recíproco. Calculamos el estado fundamental de la 8-ZGNR en diferentes dopajes electrónicos y la correspondiente magnetización local. Dos magnitudes definen las diversas fases magnéticas del grafeno, la primera es el dopaje electrónico uniforme “ $\delta n$ ” que es la cantidad de electrones por celda unidad, y el ángulo “ $\theta$ ” que mide la orientación relativa entre las magnetizaciones de los bordes. Indicamos que la polarización de espín de los bordes son las más grandes, siendo estas  $\langle \hat{\mathbf{s}}_1 \rangle$  y  $\langle \hat{\mathbf{s}}_{16} \rangle$  correspondientes al sitio 1 y 16 de la 8-ZGNR, respectivamente, donde los sitios han sido presentados en la Fig. 2.1. Con estas polarizaciones de espín obtenemos el ángulo  $\theta$  como:

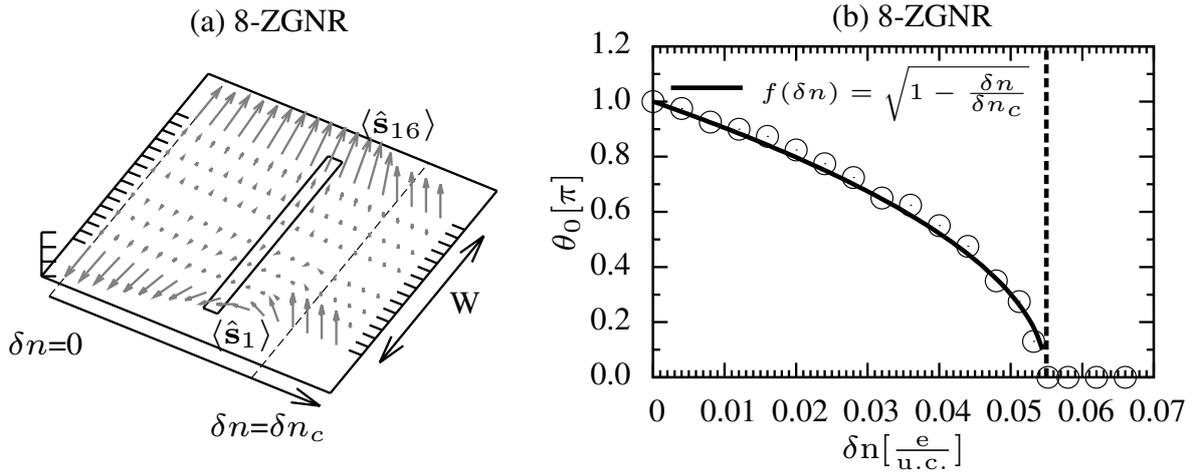
$$\theta = \arccos \left( \frac{\langle \hat{\mathbf{s}}_1 \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{s}}_{16} \rangle}{|\langle \hat{\mathbf{s}}_1 \rangle| |\langle \hat{\mathbf{s}}_{16} \rangle|} \right). \quad (2.2)$$

En general, para hallar el orden magnético estable calculamos la energía de la N-ZGNR en diversos valores de  $\theta \in [0 : \pi]$  para un determinado valor de  $\delta n$ , luego elegimos el ángulo que corresponde a la menor energía de la N-ZGNR el cual denominamos  $\theta_0$ .

En la Fig. 2.2 presentamos la orientación de la polarización de espín en diferentes dopajes electrónicos de la 8-ZGNR. El panel 2.2(a) muestra la polarización de espín sobre cada sitio de la celda unidad, que es antiparalela ( $\theta_0 = \pi$ ) cuando  $\delta n=0$ , y esto define la fase antiferromagnética (AF). Sin embargo, tan pronto como  $\delta n > 0$ , se aprecia que la polarización de espín entre los bordes cambia de orientación siendo esta no co-lineal (NC), lo que define diversas fases NC caracterizadas por  $\theta_0$ . Luego cuando  $\delta n = \delta n_c$  se aprecia que la polarización de espín entre los bordes es paralela entre sí ( $\theta_0=0$ ), lo que define la fase ferromagnética (FM).

En el panel 2.2(b) mostramos la dependencia del ángulo  $\theta_0$  con respecto de  $\delta n$ , donde  $\theta_0$  se escribe en unidades de  $\pi$ , y  $\delta n$  se escribe en unidades de electrones por celda unidad, que simbolizamos con:  $\frac{e.}{u.c.}$ . La función:

$$f(\delta n) = \pi \sqrt{1 - \frac{\delta n}{\delta n_c}} \approx \theta_0, \quad (2.3)$$



**Figura 2.2:** (a) Polarización de espín sobre la celda unidad de la 8-ZGNR. Con un cuadro resaltamos una de las polarizaciones de espín sobre la celda unidad que corresponden a un determinado dopaje electrónico; véase que la polarización de espín de los bordes son las más grandes, siendo estas  $\langle \hat{s}_1 \rangle$  y  $\langle \hat{s}_{16} \rangle$  que corresponden al sitio 1 y 16, respectivamente. (b) Relación entre el ángulo  $\theta_0$  y  $\delta n$ , donde  $\theta_0 = \arccos \left( \frac{\langle \hat{s}_1 \rangle \cdot \langle \hat{s}_{16} \rangle}{|\langle \hat{s}_1 \rangle| |\langle \hat{s}_{16} \rangle|} \right)$ . Cuando  $\delta n=0$  entonces  $\theta_0 = \pi$  lo que define la fase antiferromagnética, mientras que cuando  $\delta n = \delta n_c$  -señalizado con líneas entrecortadas- entonces  $\theta_0 = 0$  lo que define la fase ferromagnética.

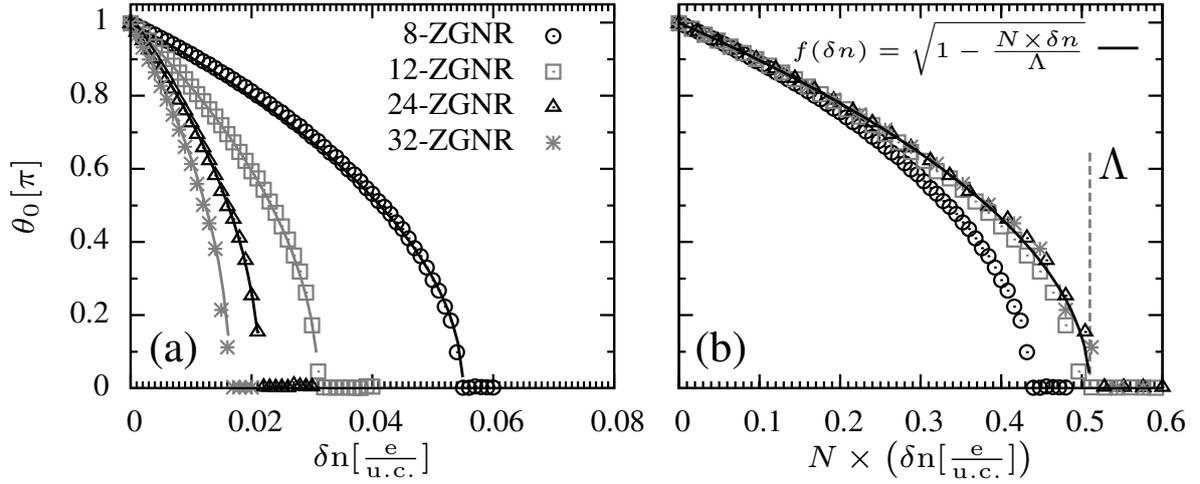
ajusta la relación entre  $\theta_0$  y  $\delta n$ , siendo  $\delta n_c = 0.055 \frac{e}{u.c.}$  el único parámetro.

El valor de la densidad electrónica superficial  $\rho^s$  con respecto a el dopaje electrónico de la celda unidad  $\delta n$  cumplen la relación:  $\delta n = S \times \rho^s$ , donde  $S$  es el área de la celda unidad:

$$S = a \times W = a_0 \sqrt{3} \times \frac{3N}{4} a_0 = \frac{3\sqrt{3}N}{4} a_0^2 = 2.619 \text{Å}^2 = N \times 2.619 \times 10^{-16} \text{cm}^2, \quad (2.4)$$

donde  $a_0 = 1.42 \text{Å} = 1.42 \times 10^{-8} \text{cm}$  es la separación entre átomos del grafeno, mientras que  $a$  y  $W$  son el parámetro de red y el ancho de la N-ZGNR, respectivamente, y  $N$  es el número de cadenas zigzag. Por tanto la  $\rho_c^s$  correspondiente al  $\delta n_c$  de la 8-ZGNR es  $\rho_c^s \approx 2.6 \times 10^{13} \frac{e}{\text{cm}^2}$ . Si bien es cierto que esta  $\rho_c^s$  es elevada, se realizó una investigación paralela que sugiere que la  $\rho_c^s$  es menor conforme mayor es el ancho de la N-ZGNR, lo que mostramos brevemente en la Fig. 2.3.

El panel 2.3(a) presentamos la relación entre  $\theta_0$  y  $\delta n$  para diferentes N-ZGNR junto con el ajuste de la función  $f(\delta n)$  de cada sistema. Se aprecia que  $\delta n_c$  es menor conforme la N-ZGNR es de mayor ancho. En estos casos etiquetamos a  $\delta n_c$  como  $\delta n_c^N$  donde  $N$  es el número de cadenas zigzag de la N-ZGNR, y el panel 2.3(a) muestra que  $\delta n_c^8 \approx 0.0550 \frac{e}{u.c.}$ ,  $\delta n_c^{16} \approx 0.0310 \frac{e}{u.c.}$ ,  $\delta n_c^{24} \approx 0.0215 \frac{e}{u.c.}$ , y  $\delta n_c^{32} \approx 0.0165 \frac{e}{u.c.}$ . En el panel 2.3(b) mostramos los mismos resultados del panel 2.3(a) aunque multiplicamos el dopaje electrónico por el número de cadenas zigzag de cada sistema. Los resultados



**Figura 2.3:** Panel (a): Dependencia del ángulo entre las magnetizaciones de los bordes ( $\theta_0$ ) con respecto a el dopaje electrónico ( $\delta n$ ) para cuatro diferentes cintas de grafeno zigzag. Panel(b): Dependencia del ángulo  $\theta_0$  y el factor  $N \times \delta n$  para los sistemas presentados en el panel (a). Se aprecia que los resultados de los diferentes sistemas tienden a solaparse entre sí, lo que es más acentuado para las N-ZGNR de mayor ancho.

muestran que para las N-ZGNR de  $N=16,24,32$  se cumple la relación:

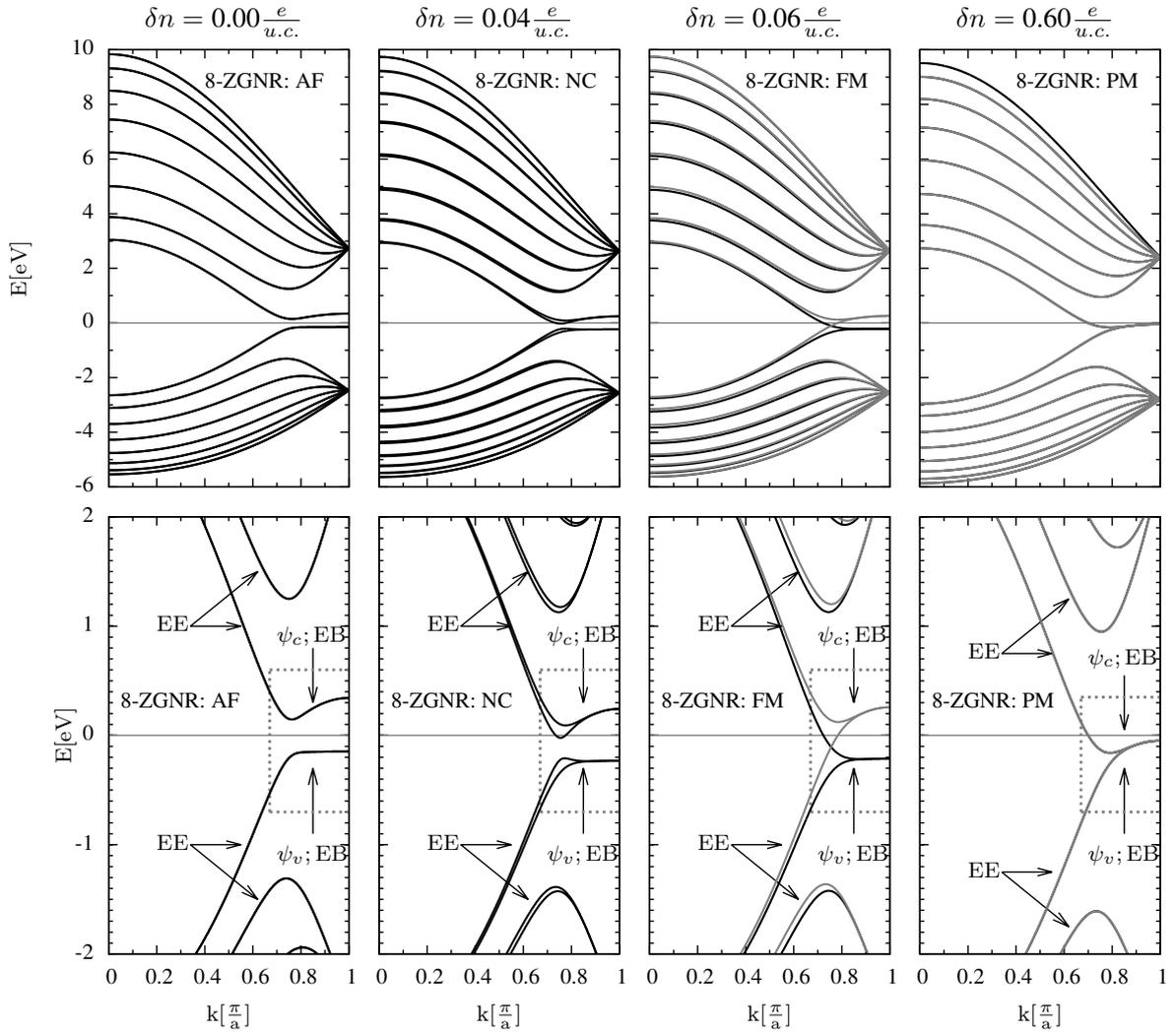
$$N \times \delta n_c^N \approx \Lambda = 0.51 \left[ \frac{e}{u.c.} \right] \Rightarrow \delta n_c^N \approx \frac{0.51}{N} \left[ \frac{e}{u.c.} \right], \quad (2.5)$$

y si esta se cumpliera para las N-ZGNR de mayor ancho podríamos sugerir el dopaje electrónico necesario para pasar de la fase AF hacia la fase FM, y aplicando una vez más la relación  $\delta n = S \times \rho^s$  obtenemos la densidad electrónica superficial mínima para este cambio de fases:

$$\rho_c^{N,s} = \frac{\delta n_c^N}{S} = \frac{\Lambda}{N \times S} \approx \frac{0.1 \times 10^{16}}{N^2} \frac{e}{cm^2}, \quad (2.6)$$

que es menor conforme más cadenas zigzag tenga la N-ZGNR, por tanto esta transición es más probable apreciarla en N-ZGNR de ancho nanométrico. Este resultado es importante porque las fases AF y NC tienen una brecha de energía alrededor del nivel de Fermi, mientras que la fase FM carece de ésta, por lo que  $\rho_c^{N,s}$  sería la densidad superficial mínima para que la N-ZGNR pase de ser semiconductor a metálica en un amplio rango de energías.

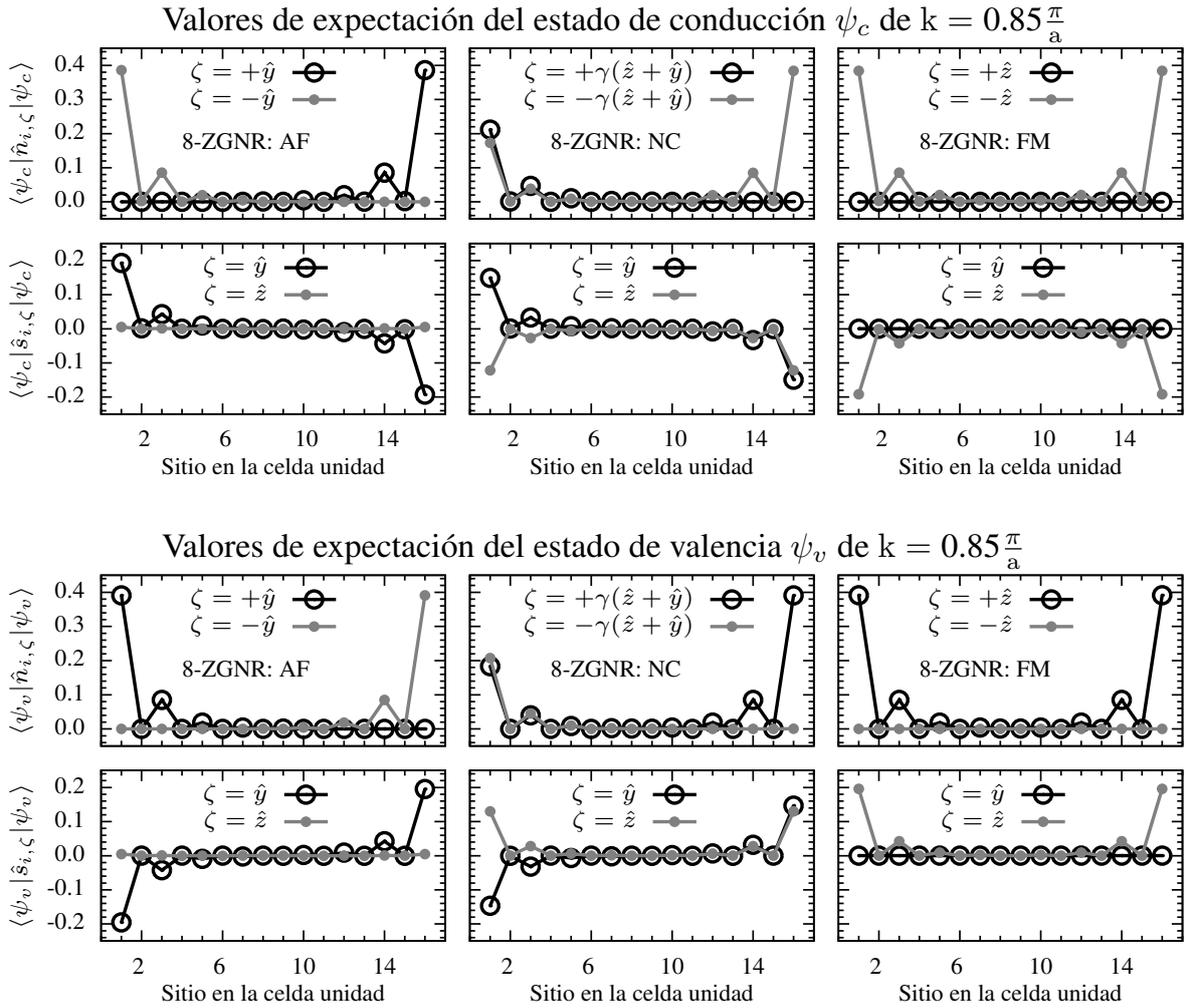
Los experimentos en N-ZGNR de bordes casi perfectos muestran que existe una transición semiconductor-metal dependiente de su ancho; cuando este ancho es menor (mayor) de 8 nanómetros entonces la N-ZGNR es semiconductor (metálica), lo que se expone en la Ref. [17]. Esta referencia sugiere que esta transición puede provenir del cambio de orden magnético de las N-ZGNR de ancho mayor, donde estas se encuentran sobre un sustrato de oro. Usando la información de la Ref. [17] y la Ec. (2.6), estimamos que la 38-ZGNR tiene un ancho cercano a la transición semiconductor-metal, y que su



**Figura 2.4:** Relación de dispersión para la 8-ZGNR en diferentes dopajes electrónicos. De izquierda a derecha mostramos las bandas de la fase antiferromagnética (AF,  $0.00 \frac{e}{u.c.}$ ), no-colineal (NC,  $0.04 \frac{e}{u.c.}$ ), ferromagnética (FM,  $0.06 \frac{e}{u.c.}$ ), y paramagnética (PM,  $0.60 \frac{e}{u.c.}$ ). Las *bandas de valencia* son aquellas cuyos estados -alrededor del nivel de Fermi- están etiquetados con  $\psi_v$  mientras que las *bandas de conducción* son aquellas cuyos estados -también alrededor del nivel de Fermi- están etiquetados con  $\psi_c$ .

respectiva  $\rho_c^{38,s} \approx 6.9 \times 10^{11} \frac{e}{cm^2}$ . Esta última densidad superficial puede ser obtenida por efectos del sustrato sin la necesidad de usar potenciales de compuerta [78, 79], por lo que creemos que las transiciones semiconductor-metal presentadas en la Ref. [17] pueden provenir por la densidad superficial de carga inducida por el sustrato.

Continuamos la exposición describiendo los órdenes magnéticos. Los diferentes órdenes magnéticos son entendidos analizando el llenado de los estados de borde. Para ello presentamos en la Fig. 2.4 los diagramas de bandas de la 8-ZGNR de diferentes órdenes magnéticos. En los paneles superiores de 2.4 se aprecia que estas bandas no presentan mayores diferencias salvo alrededor del nivel de Fermi, por tanto en los paneles inferiores de 2.4 presentamos una ampliación de las mismas. Las bandas más próximas al nivel de Fermi son cuatro en total y a estas las denominamos *bandas de valencia* y



**Figura 2.5:** Valores de expectación de  $\hat{n}_{i,\zeta}$  y  $\hat{s}_{i,\zeta}$  en los estados de borde  $\psi_v$  y  $\psi_c$ . Estos estados son de número de onda  $k=0.85 \frac{\pi}{a}$  y pertenecen a las bandas presentadas en la Fig. 2.4, donde las etiquetas AF, NC, y FM, indican la fase antiferromagnética, no-colineal, y ferromagnética, respectivamente. El operador número  $\hat{n}_{i,\zeta}$  contabiliza la ocupación de espín que apunta en la dirección  $\zeta$  mientras que el operador  $\hat{s}_{i,\zeta}$  calcula la polarización de espín en la dirección  $\zeta$ .

*bandas de conducción*, cuyos estados se pueden clasificar en dos clases. Los estados de  $k \in [\frac{2\pi}{3a}, \frac{4\pi}{3a}]$  son los *estados de borde* (EB) los cuales tienen más peso en los bordes de la cinta conforme  $k \rightarrow \frac{\pi}{a}$ , al punto que estos tienen peso únicamente en los bordes de la N-ZGNR para  $k = \frac{\pi}{a}$ . En cambio los estados de  $k \notin [\frac{2\pi}{3a}, \frac{4\pi}{3a}]$  tienen peso a lo ancho de toda la cinta, por lo que estos son denominamos *estados extendidos* (EE).

En los paneles inferiores de la Fig. 2.4 encerramos -con líneas entrecortadas- la región de las bandas que contienen EB, fuera de esta región las bandas contienen solamente EE. Se aprecia que los EB están cerca o en el nivel de Fermi, por lo que es necesario conocer su estructura para entender el correspondiente orden magnético. Lo último lo mostramos en la Fig 2.5 mediante el valor de expectación de estos estados sobre los operadores número ( $\hat{n}_{i,\zeta}$ ) y espín ( $\hat{s}_{i,\zeta}$ ) para cada sitio de la celda unidad.

Por simplicidad empezamos por la fase ferromagnética ( $\theta_0=0.00$ ,  $\delta n=0.06 \frac{e}{u.c.}$ ) que

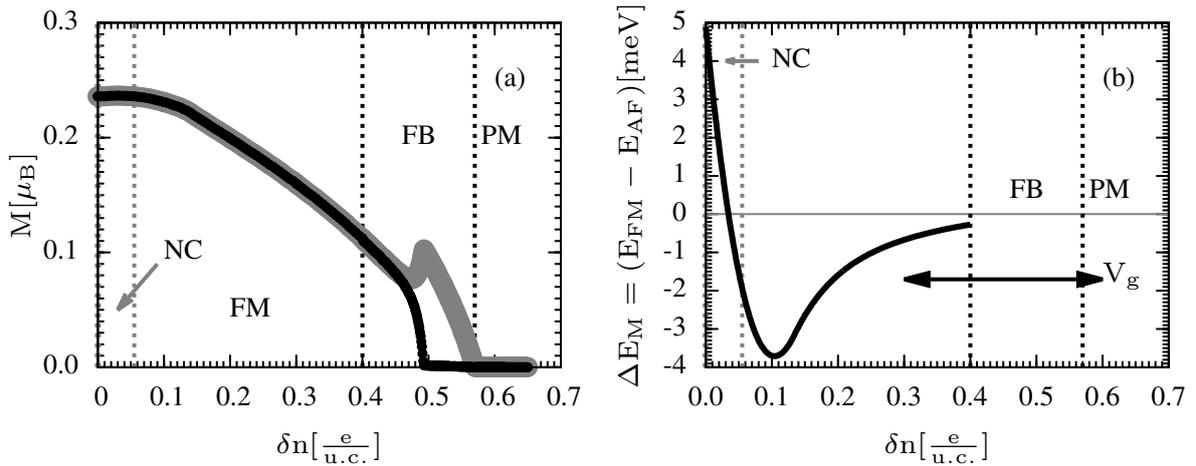
denominamos “FM”. Sus bandas se encuentran desdobladas en espín, donde mostramos las bandas de espín  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) con líneas negras (grises). La Fig. 2.4 muestra claramente el carácter metálico de la fase FM, mientras que la Fig. 2.5 muestra que los estados de valencia y conducción son estrictamente de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , respectivamente, con mayor e igual peso en los bordes de la cinta. Por lo tanto la mayor ocupación de los estados de borde de espín  $\uparrow$  producen la fase FM.

Continuamos describiendo la fase no-colineal (en particular para  $\theta_0 \approx \frac{\pi}{2}$ ,  $\delta n = 0.04 \frac{e}{u.c.}$ ) que denominamos “NC”. En este caso las mayores magnetizaciones apuntan en las direcciones  $\zeta \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{z} + \hat{y})$  y  $\zeta \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{z} - \hat{y})$  que están en cada borde de la cinta, y que en este caso particular son aproximadamente perpendiculares entre sí. Las bandas correspondientes las mostramos en la Fig. 2.4 las cuales, si bien están desdobladas en espín, no tienen un eje de cuantización bien definido. Tomando como eje de cuantización a la dirección  $\zeta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{z} + \hat{y})$ , presentamos el valor de expectación de  $\hat{n}_{i,\zeta}$  y  $\hat{n}_{i,-\zeta}$ . Éstas tienen similar magnitud en el borde izquierdo pero en el borde derecho  $\hat{n}_{i,-\zeta}$  tiene magnitud nula y  $\hat{n}_{i,\zeta}$  tiene magnitud máxima. Si hacemos el mismo cálculo tomando como eje de cuantización a la dirección  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{z} - \hat{y})$ , entonces obtenemos el mismo resultado si intercambiamos los bordes. Como se muestra en la Fig. 2.5, la polarización de espín resultante es paralela en el eje  $\hat{z}$  y antiparalela sobre el eje  $\hat{y}$ .

Por último describimos la fase antiferromagnética ( $\theta_0 = \pi$ ,  $\delta n = 0.00 \frac{e}{u.c.}$ ) que denominamos “AF”. Las bandas muestran el respectivo carácter semiconductor con una brecha de energía de 0.4eV, donde las bandas de diferente espín son degeneradas entre sí. Sin embargo la estructura de sus EB es particular porque los EB de la banda de valencia tienen peso de espín  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) únicamente sobre los sitios pares (impares), produciendo la polarización de espín alternada en la dirección transversal; esto reduce la interacción de Coulomb y asegura un llenado de estados idéntico en cada subred. Es importante señalar que la fase AF sólo es estable en el caso neutro, porque si los EB de diferente espín se ocupan conforme incrementamos  $\delta n$ , entonces incrementaríamos la energía de la N-ZGNR en un factor  $U \langle \hat{n}_{i,\zeta} \rangle \langle \hat{n}_{i,-\zeta} \rangle$ . En consecuencia es conveniente ocupar más estados de un determinado espín conforme incrementamos  $\delta n$ .

Por tanto la 8-ZGNR es AF cuando  $\delta n = 0$ , y al incrementar  $\delta n$  se ocupan EB de un tipo de espín produciendo la fase NC; luego al incrementar más el dopaje electrónico reducimos las interacciones electrostáticas cuando ocupamos los EB de una clase de espín y desocupamos los EB de espín opuesto, dando origen a la fase FM cuando  $\delta n = \delta n_c$ . La fase de la 8-ZGNR es FM para dopajes  $\delta n > \delta n_c$  siendo su respectivo diagrama de bandas similar al presentado en la Fig. 2.4. Sin embargo conforme incrementamos  $\delta n$  se reduce la magnetización porque ocupamos los EB de espín opuesto.

En la Fig. 2.6 mostramos la magnitud de la magnetización (M) en los bordes de la 8-ZGNR para un amplio rango de  $\delta n$ , donde con líneas verticales señalizamos los dopajes correspondientes a las transiciones entre fases magnéticas. Las líneas verticales

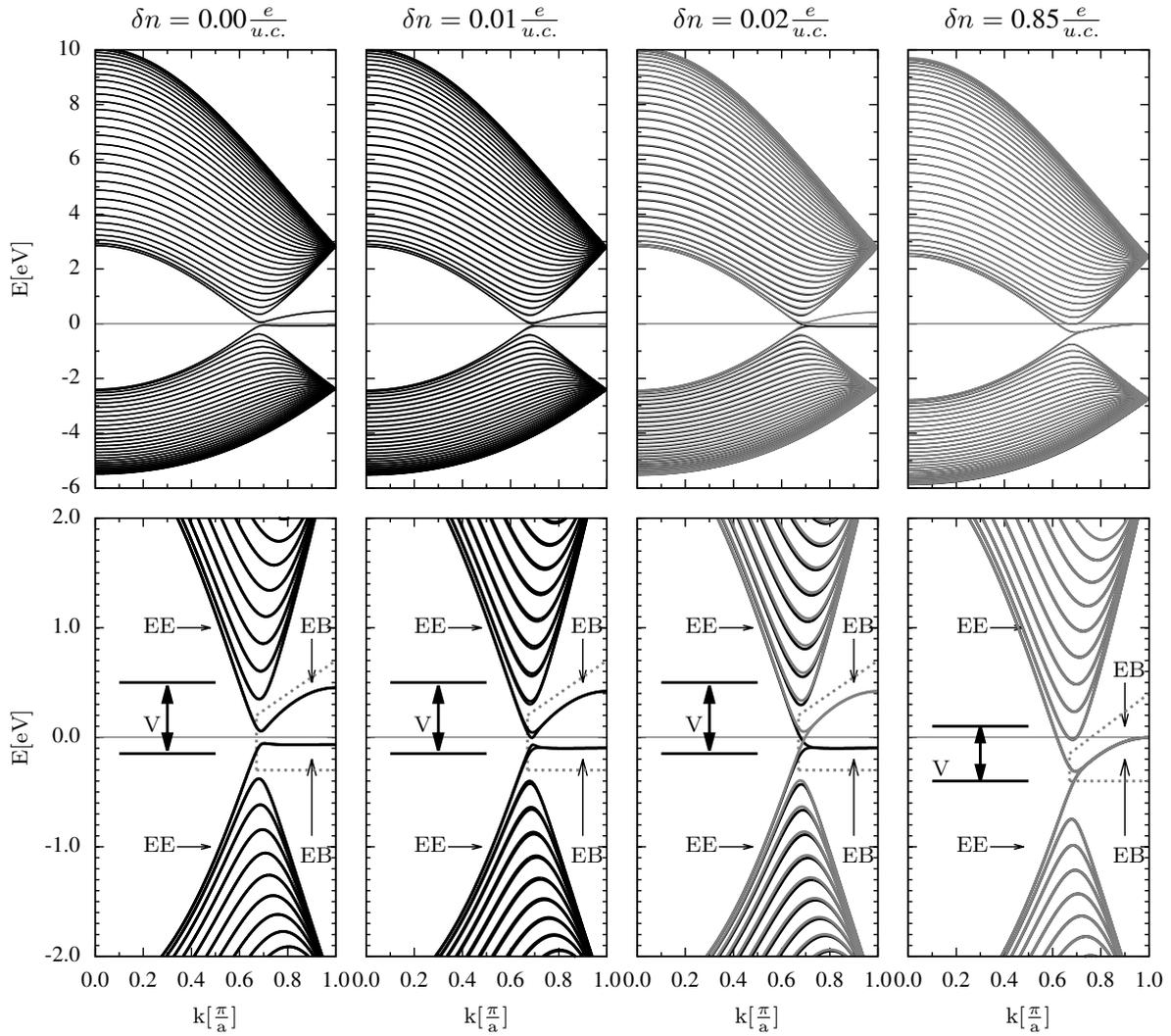


**Figura 2.6:** (a) Magnitud de la magnetización en cada borde de la 8-ZGNR, donde sus bordes están en los sitios 1 y 16 de cualquier celda unidad. La curva negra corresponde a un borde mientras que la curva gris corresponde al otro. (b) Diferencia de energías entre los órdenes ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AF) evaluados en el mismo dopaje  $\delta n$ . Para  $\delta n > 0.1 \frac{e}{u.c.}$  se aprecia que conforme menor es la magnetización menor es la diferencia de energías entre los órdenes magnéticos.

ubicadas en  $\delta n = \delta n_c$ ,  $\delta n = 0.40 \frac{e}{u.c.}$ ,  $\delta n = 0.57 \frac{e}{u.c.}$  dividen las fases magnéticas NC-FM, FM-FB y FB-PM, respectivamente, donde FB es una fase particular ferromagnética y PM es la fase paramagnética. En la Fig. 2.6(a) se aprecia la característica de la fase FB que es la magnitud diferente entre las magnetizaciones de los bordes, que se presenta en  $\delta n \in [0.40 \frac{e}{u.c.}; 0.57 \frac{e}{u.c.}]$  para el 8-ZGNR; e indicamos que este particular orden magnético también se presenta en N-ZGNR de mayor ancho [22]. La fase FB no la consideramos válida porque no respeta la simetría de los bordes de la N-ZGNR, y creemos que esta fase muestra la limitación del método de campo medio que no considera las correlaciones electrónicas. Las correlaciones electrónicas para  $\delta n \in [0.40 \frac{e}{u.c.}; 0.57 \frac{e}{u.c.}]$  son importantes porque los EB más localizados se encuentran ocupados en estos dopajes, lo que implica la mayor interacción de Coulomb entre los mismos.

En la Fig. 2.6(b) presentamos la diferencia de energías entre los órdenes magnéticos FM y AF respecto el dopaje electrónico; a esta diferencia de energías la etiquetamos como  $\Delta E_M = E_{FM} - E_{AF}$ . Se observa que  $\Delta E_M \rightarrow 0$  conforme incrementamos el valor de  $\delta n$ , o  $\Delta E_M \rightarrow 0$  conforme M decrece debido al incremento  $\delta n$ .

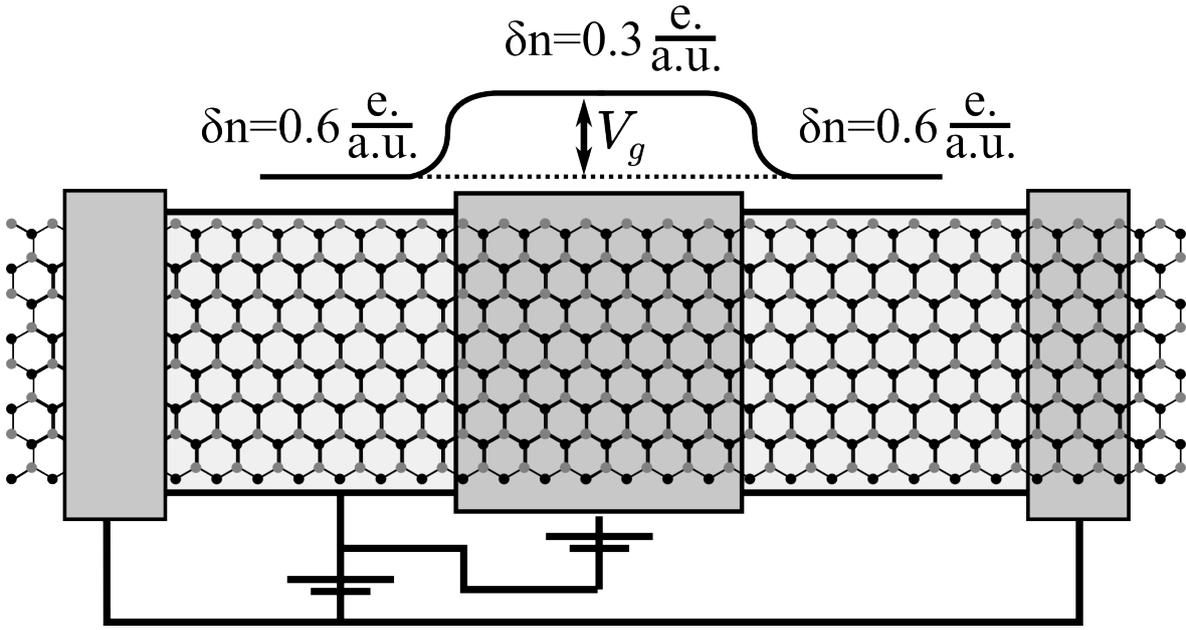
En conclusión, partiendo desde el caso neutro, la fase de la 8-ZGNR es AF ( $\theta_0 = \pi$ ) y conforme incrementamos  $\delta n$  la fase es NC ( $0 < \theta_0 < \pi$ ) hasta alcanzar la fase FM ( $\theta_0 = 0$ ) en el dopaje  $\delta n_c$ . Luego a mayores  $\delta n$  la fase es FM pero conforme se incrementa  $\delta n$  se reduce M hasta anularse en  $\delta n = 0.57 \frac{e}{u.c.}$  dado que se ocuparon todos los EB, y la ausencia de magnetismo define la fase PM. La banda PM de la 8-ZGNR la mostramos en la Fig. 2.4 en sus paneles izquierdos, donde se aprecia que todos sus EB se encuentran ocupados. Debido a efectos de tamaño, el diagrama de fases de la 8-ZGNR (de ancho  $\sim 1.7$ nm) sólo depende de la ocupación de los EB. Sin embargo el



**Figura 2.7:** Relación de dispersión de la 32-ZGNR en tres dopajes cuyas fases son la antiferromagnética (AF,  $\delta n=0$ ), la no-colineal (NC,  $\delta n=0.01 \frac{e}{u.c.}$ ), y la ferromagnética (FM,  $\delta n=0.02 \frac{e}{u.c.}$ ). La descripción de esta figura es idéntica a la descripción usada en la Fig. 2.4. En los paneles de la derecha presentamos las bandas de la fase paramagnética (PM,  $\delta n=0.85 \frac{e}{u.c.}$ ), mostrando que todos sus estados de borde y algunos estados extendidos se encuentran ocupados.

diagrama de fases para N-ZGNR de mayor ancho depende de la ocupación de los EB y de los EE dado que algunos de estos tienen las mismas energías, y para apreciar esta afirmación mostramos en la Fig. 2.7 a las bandas de la 32-ZGNR de diferentes fases magnéticas.

La Fig. 2.7 presenta las bandas de la 32-ZGNR con el mismo formato de la Fig. 2.4, y en esta figura señalizamos la ventana de energía  $V$  que encierra a todos los EB y algunos EE de otras bandas, donde los últimos se agolpan alrededor de  $k=\frac{2}{3} \frac{\pi}{a}$  y  $k=\frac{4}{3} \frac{\pi}{a}$  cerca del nivel de Fermi. Para alcanzar la fase PM es necesario ocupar todos los EB y los EE de otras bandas, y esto produce un diagrama de fases distinto al diagrama de fases de la 8-ZGNR. El diagrama de fase del 32-ZGNR es semejante al diagrama de fase de la 8-ZGNR cuando  $\delta n < \delta n_c=0.015 \frac{e}{u.c.}$ , pero cuando  $\delta n > \delta n_c$  las fases cambian



**Figura 2.8:** Esquema de la 8-ZGNR con potenciales de compuerta, donde los potenciales y los contactos permiten sintonizar el dopaje electrónico de la 8-ZGNR. En la parte superior del esquema mostramos la barrera de potencial  $V_g$  aplicada al 8-ZGNR, que tiene como fin sintonizar un dopaje local de  $\delta n = 0.6 \frac{e.}{u.c.}$  fuera de  $V_g$  y un dopaje local de  $\delta n = 0.3 \frac{e.}{u.c.}$  dentro de  $V_g$ , lo que daría como resultado un orden paramagnético fuera de  $V_g$  y un orden ferromagnético local dentro de  $V_g$ .

desde FM hacia AF sin pasar por una fase NC, luego la fase AF vuelve a cambiar hacia la fase FM que posteriormente reduce su magnetización hasta alcanzar el orden PM. Por tanto la sucesión de fases del 32-ZGNR es  $AF \rightarrow NC \rightarrow FM \rightarrow AF \rightarrow FM \rightarrow PM$  como podemos apreciar en la Ref. [22].

## 2.4. Magnetización local en la 8-ZGNR.

A partir de aquí trabajamos sólo con la 8-ZGNR por su diagrama de fases sencillo con respecto de las N-ZGNR de mayor ancho. Tomando ventaja de estas propiedades sería posible sintonizar el dopaje electrónico global de la 8-ZGNR mediante potenciales de compuerta, y si modificamos localmente este potencial (generando la barrera  $V_g$ ) produciríamos un cambio local del dopaje electrónico. En la Fig. 2.8 mostramos un esquema de este procedimiento, donde vemos al 8-ZGNR en medio de dos contactos, donde se le aplican potenciales de compuerta que producen una barrera de potencial  $V_g$  en medio de la 8-ZGNR.

Para conocer el orden magnético inducido por la barrera de potencial tenemos que resolver el hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  presentado en la Ec. (2.1), sin embargo no podemos resolver  $\hat{\mathcal{H}}$  en el espacio recíproco porque la barrera de potencial rompe la simetría de translación. Por esto fraccionamos la 8-ZGNR en tres secciones, tal como exponemos

en la Fig. 2.9. En este caso la Ec. de Schrödinger se escribe:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_I & \hat{h}_I & 0 \\ \hat{h}_I^\dagger & \hat{\mathcal{H}}_C & \hat{h}_D \\ 0 & \hat{h}_D^\dagger & \hat{\mathcal{H}}_D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_I \\ \Psi_C \\ \Psi_D \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_I \\ \Psi_C \\ \Psi_D \end{pmatrix} = E\Psi \quad (2.7)$$

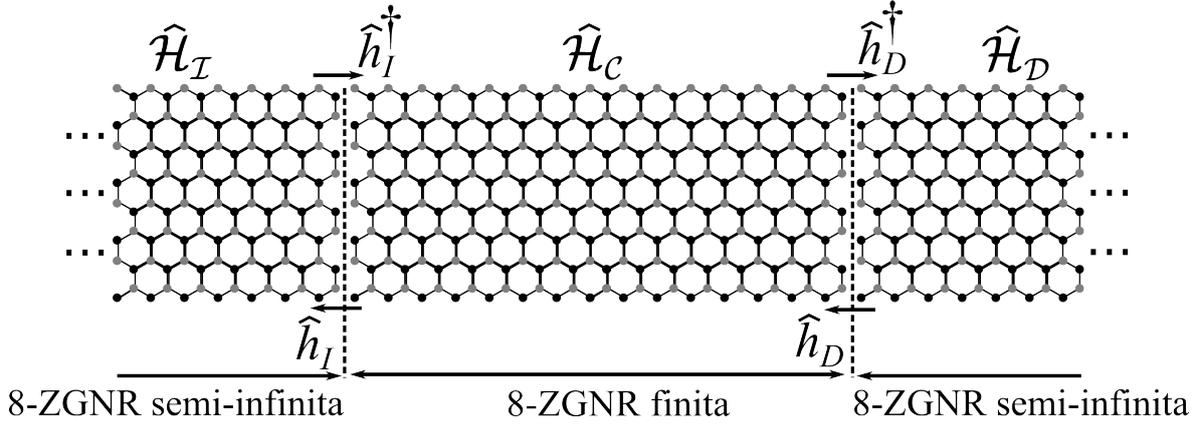
donde fraccionamos a la función de onda  $\Psi$  en tres partes correspondientes a cada sección del sistema. Describimos los operadores de la Ec. (2.7),  $\hat{\mathcal{H}}_C$  es el hamiltoniano de la sección central que está compuesto 400 celdas unidad de la 8-ZGNR,  $\hat{\mathcal{H}}_I$  y  $\hat{\mathcal{H}}_D$  son los hamiltonianos de la sección izquierda y derecha, respectivamente, que son 8-ZGNR semi-infinitas. Por último  $\hat{h}_I$  y su transpuesto conjugado  $\hat{h}_I^\dagger$  contienen los elementos de matriz entre  $\hat{\mathcal{H}}_C$  y  $\hat{\mathcal{H}}_I$  mientras que  $\hat{h}_D$  y su transpuesto conjugado  $\hat{h}_D^\dagger$  contienen los elementos de matriz entre  $\hat{\mathcal{H}}_C$  y  $\hat{\mathcal{H}}_D$ . Los elementos de matriz de  $\hat{h}_I$  ( $\hat{h}_D$ ) son nulos excepto en entre sitios de la celda unidad derecha (izquierda) de  $\hat{\mathcal{H}}_I$  ( $\hat{\mathcal{H}}_D$ ) y la celda unidad izquierda (derecha) de  $\hat{\mathcal{H}}_C$ , debido a que consideramos elementos de matriz hasta los segundos vecinos; lo que vincula únicamente a los sitios entre celdas unidad que son primeras vecinas entre sí.

Elegimos al orden PM como fase global de la 8-ZGNR, y con la barrera de potencial sintonizamos un dopaje local que favorezca el orden FM. La Fig. 2.6(b) -presentada en la sección anterior- indica que la 8-ZGNR es PM cuando  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$  mientras que el mismo es FM cuando  $\delta n = 0.3 \frac{e}{u.c.}$ . Por consiguiente la 8-ZGNR tiene un dopaje global  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$  y en medio de esta la barrera de potencial sintoniza un dopaje local de  $\delta n = 0.3 \frac{e}{u.c.}$ , y esto produciría una isla FM en medio de la 8-ZGNR y con esta isla FM podríamos modular el transporte de espín. En este caso  $V_g = 0.08 \text{eV}$  porque esta es la diferencia entre los niveles de Fermi de los dopajes  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$  y  $\delta n = 0.3 \frac{e}{u.c.}$ .

En esta investigación consideramos que la densidad electrónica de carga y espín no se alteran en los sitios lejanos a la barrera de potencial. Por esto  $\langle \hat{n}_i \rangle$  y  $\langle \hat{s}_i \rangle$  correspondientes a  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$  son parámetros de  $\hat{\mathcal{H}}_I$  y  $\hat{\mathcal{H}}_D$ . Por otra parte  $\hat{\mathcal{H}}_C$  caracteriza la sección central que contienen la barrera de potencial, por tanto en esta sección  $\langle \hat{n}_i \rangle$  y  $\langle \hat{s}_i \rangle$  son hallados de forma auto-consistente. La barrera de potencial tiene el siguiente perfil:

$$V_g(j) = \begin{cases} 0 & ; j \in (-\infty : 100] \\ V_g \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \left( \frac{\pi(j-100)}{50} \right) \right) & ; x \in [101 : 150] \\ V_g & ; x \in [151 : 250] \\ V_g \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \left( \frac{\pi(j-250)}{50} \right) \right) & ; x \in [251 : 300] \\ 0 & ; x \in [301 : \infty) \end{cases} \quad (2.8)$$

donde  $j$  enumera a las celdas unidad de la 8-ZGNR, donde la sección central se extiende desde la celda  $j=1$  hasta la celda  $j=400$ . Para obtener el orden magnético alrededor de la barrera de potencial calculamos la función de Green de  $\hat{\mathcal{H}}$  en los sitios de la sección



**Figura 2.9:** Descomposición de la 8-ZGNR en tres secciones, las secciones izquierda y derecha son 8-ZGNR semi-infinitas caracterizadas por los hamiltonianos  $\hat{\mathcal{H}}_D$  y  $\hat{\mathcal{H}}_I$ , respectivamente, y la sección central es una 8-ZGNR finita caracterizada por el hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}_C$ . Los operadores  $\hat{h}_I$  y  $\hat{h}_D$  contienen la hibridación de  $\hat{\mathcal{H}}_C$  con  $\hat{\mathcal{H}}_I$  y  $\hat{\mathcal{H}}_D$ , respectivamente. El hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  del sistema está escrito en la Ec. (2.1) y en la Ec. (2.7), donde en la última están los operadores presentados en este esquema, siendo  $V_g=0$  en  $\hat{\mathcal{H}}_D$  y  $\hat{\mathcal{H}}_I$  mientras que  $V_g$  es finito en  $\hat{\mathcal{H}}_C$ .

central, y para obtener esta desarrollamos la Ec. (2.7):

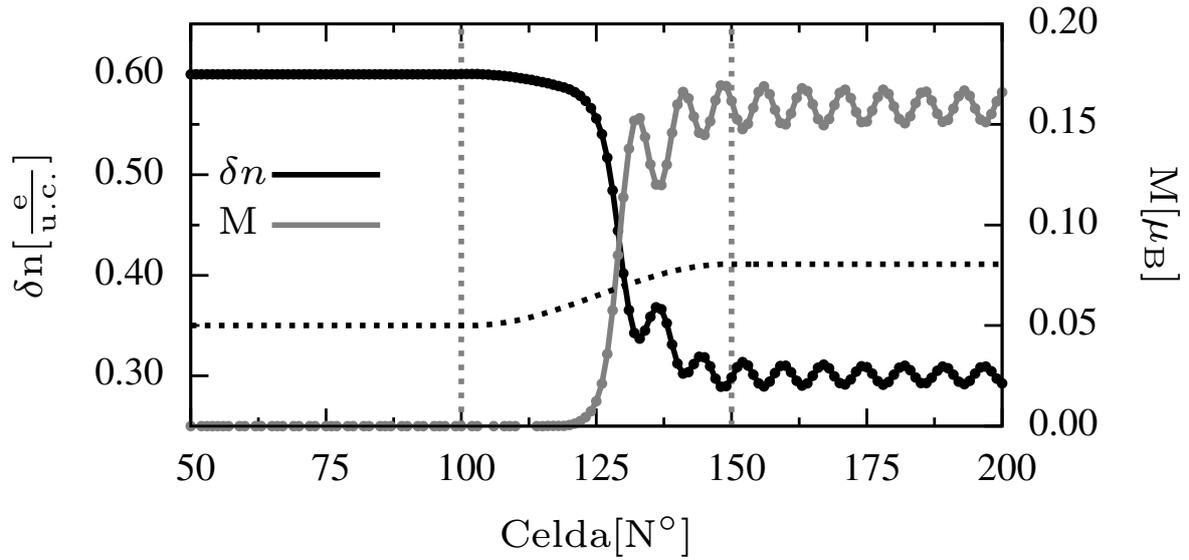
$$\begin{aligned}
 \hat{h}_I \Psi_C &= (E - \hat{\mathcal{H}}_I) \Psi_I \Rightarrow (E - \hat{\mathcal{H}}_I)^{-1} \hat{h}_I \Psi_C = \hat{\mathcal{G}}_I(E) \hat{h}_I \Psi_C = \Psi_I \\
 \hat{h}_I^\dagger \Psi_I + \hat{\mathcal{H}}_C \Psi_C + \hat{h}_D \Psi_D &= E \Psi_C \\
 \hat{h}_D^\dagger \Psi_D &= (E - \hat{\mathcal{H}}_D) \Psi_D \Rightarrow (E - \hat{\mathcal{H}}_D)^{-1} \hat{h}_D^\dagger \Psi_C = \hat{\mathcal{G}}_D(E) \hat{h}_D^\dagger \Psi_C = \Psi_D
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

donde  $\hat{\mathcal{G}}_I(E)$  y  $\hat{\mathcal{G}}_D(E)$  son las funciones de Green de las ZGNR semi-infinitas de las secciones izquierda y derecha, respectivamente, y con estas obtenemos  $\Psi_I$  y  $\Psi_D$  en función de  $\Psi_C$ . Es importante resaltar que solamente es necesario conocer  $\hat{\mathcal{G}}_I(E)$  y  $\hat{\mathcal{G}}_D(E)$  en los sitios de la celda  $j=0$  y  $j=401$ , respectivamente, debido a que sólo estos sitios se vinculan con la sección central. Para obtener  $\hat{\mathcal{G}}_I(E)$  y  $\hat{\mathcal{G}}_D(E)$  en estos sitios usamos el método recursivo de las funciones de green. Por otra parte la igualdad de la Ec. (2.9) se puede escribir de esta forma:

$$\left( \hat{h}_I^\dagger \hat{\mathcal{G}}_I(E) \hat{h}_I + \hat{\mathcal{H}}_C + \hat{h}_D \hat{\mathcal{G}}_D(E) \hat{h}_D^\dagger \right) \Psi_C = \hat{\tilde{\mathcal{H}}}_C(E) \Psi_C = E \Psi_C \tag{2.10}$$

donde  $\hat{\tilde{\mathcal{H}}}_C(E)$  es el hamiltoniano efectivo que caracteriza a la región central del sistema. Obtenido  $\hat{\tilde{\mathcal{H}}}_C(E)$  calculamos su correspondiente función de Green y con esta obtenemos la densidad local de estados de la sección central:

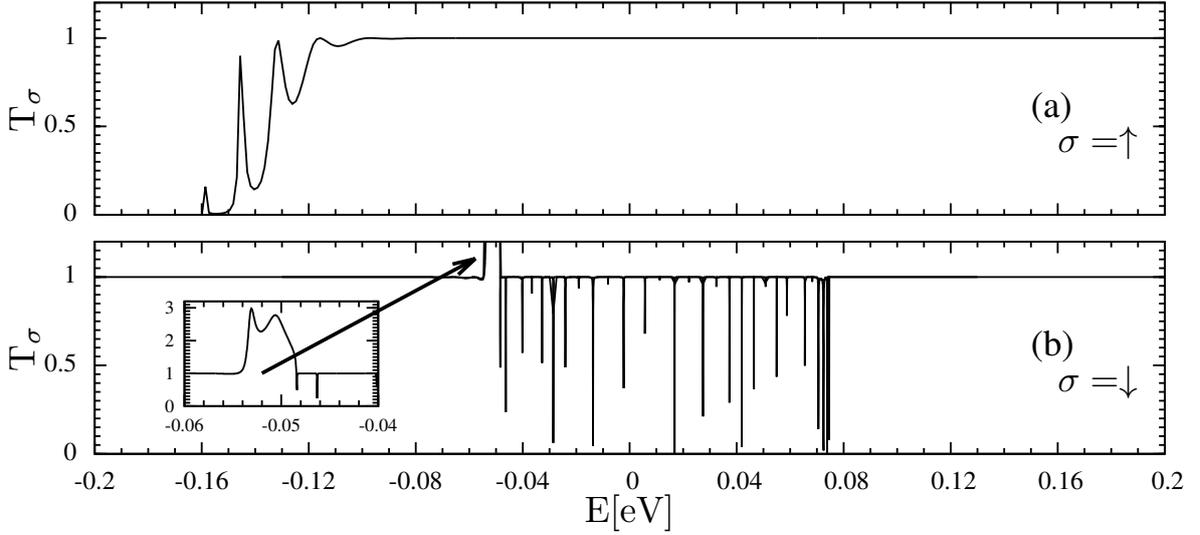
$$\text{LDOS}_j(\xi) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} \left( \left( \xi - \hat{\tilde{\mathcal{H}}}_C(\xi) \right)_{i,l}^{-1} \right) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} \left( \tilde{\mathcal{G}}_{C,l,l}(\xi) \right) \tag{2.11}$$



**Figura 2.10:** Densidad electrónica y polarización de espín de la 8-ZGNR inducido por la barrera de potencial  $V_g(j)$  presentada en la Ec. (2.8). El nivel de Fermi sintoniza el dopaje  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$  al cual le corresponde la fase paramagnética, y posteriormente  $V_g(j)$  cambia localmente el dopaje electrónico desde  $\delta n \approx 0.6 \frac{e}{u.c.}$  hacia  $\delta n \approx 0.3 \frac{e}{u.c.}$ , induciendo el orden ferromagnético local. Con líneas negras mostramos el dopaje local “ $\delta n(j)$ ”, con líneas grises mostramos la magnetización local  $M(j)$  sobre uno de los bordes de la 8-ZGNR, y con líneas entrecortadas mostramos el perfil de  $V_g(j)$ .

donde “ $l$ ” es alguna posición de la sección central, siendo  $\tilde{\mathcal{G}}_{c,l,l} = \langle l | \tilde{\mathcal{G}}_c | l \rangle$ . La integración de la LDOS $_l(\xi)$ , desde el fondo de banda hasta el nivel de Fermi, brinda la distribución de carga y espín en el sitio “ $l$ ”. Para iniciar el cálculo auto-consistente de la distribución de carga usamos la siguiente condición inicial: La distribución de carga fuera de la barrera es la de  $\delta n = 0.6 \frac{e}{c.u.}$ , mientras que esta dentro la barrera es la de  $\delta n = 0.3 \frac{e}{c.u.}$ . Los resultados del este cálculo los mostramos en la Fig. 2.10.

En la Fig. 2.10 mostramos el dopaje electrónico “ $\delta n(l)$ ” (líneas negras) y la magnetización “ $M(l)$ ” (líneas grises) local sobre uno de los bordes del sistema. De las 400 celdas de la sección central, sólo mostramos las primeras 200 porque las restantes son simétricas respecto el centro de la barrera de potencial. En esta figura también mostramos el perfil de  $V_g(l)$ . Los resultados muestran una isla de orden FM inmersa en medio de la 8-ZGNR, y el valor de la magnetización en medio de esta isla es similar al valor de la magnetización de la 8-ZGNR de dopaje uniforme  $\delta n = 0.3 \frac{e}{u.c.}$ , dado que en esta región se presentan las oscilaciones tipo Friedel para la carga electrónica y la polarización de espín. Por otro lado se observa que el cambio de magnetización y densidad electrónica es abrupto en relación al encendido o apagado del potencial.



**Figura 2.11:** (a) Transmisión de los estados incidentes de espín  $\uparrow$  sobre la barrera de potencial. (b) Transmisión de los estados incidentes de espín  $\downarrow$  sobre la barrera de potencial. Las transmisiones de cada espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  son distintas debido a la polarización de espín local inducida por la barrera de potencial  $V_g$ .

## 2.5. Transmisión a través de la región magnética de la 8-ZGNR

Habiendo determinado la estructura electrónica del sistema auto-consistentemente, calculamos la transmisión en el régimen de respuesta lineal usando el enfoque de Landauer. La transmisión de los estados incidentes de energía  $\xi$  -que van de izquierda a derecha- lo obtenemos con la función de Green mediante la Ec. de Fisher-Lee [80]:

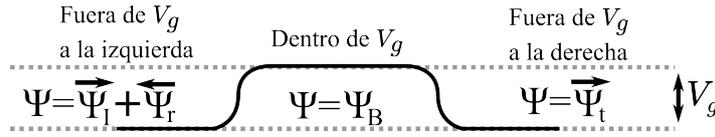
$$T(\xi) = \text{Tr} \left( \hat{\Gamma}_I(\xi) \cdot \hat{\mathcal{G}}_c(\xi) \cdot \hat{\Gamma}_D(\xi) \cdot \hat{\mathcal{G}}_c^\dagger(\xi) \right) \quad (2.12)$$

donde  $\hat{\mathcal{G}}_c^\dagger(\xi)$  (función de Green avanzada) es la transpuesta conjugada de la función de Green  $\hat{\mathcal{G}}_c(\xi)$  (función de Green retardada). Por otra parte  $\hat{\Gamma}_I$  y  $\hat{\Gamma}_D$  son:

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_I(\xi) &= i \left( \hat{h}_I^\dagger \hat{\mathcal{G}}_I(\xi) \hat{h}_I - \left[ \hat{h}_I^\dagger \hat{\mathcal{G}}_I(\xi) \hat{h}_I \right]^\dagger \right) \\ \hat{\Gamma}_D(\xi) &= i \left( \hat{h}_D \hat{\mathcal{G}}_D(\xi) \hat{h}_D^\dagger - \left[ \hat{h}_D \hat{\mathcal{G}}_D(\xi) \hat{h}_D^\dagger \right]^\dagger \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

que comúnmente son llamadas *funciones de ancho de nivel*. Por último  $\text{Tr} \left( \hat{\Xi} \right)$  representan la traza sobre el operador  $\hat{\Xi}$ . El valor de  $T(\xi)$  va desde cero hasta el número de estados incidentes con energía  $\xi$ . Una descripción detallada de la Ec. (2.12) se encuentra en la Ref. [60].

En la Fig. 2.11 presentamos la transmisión para energías cercanas al nivel de Fermi.

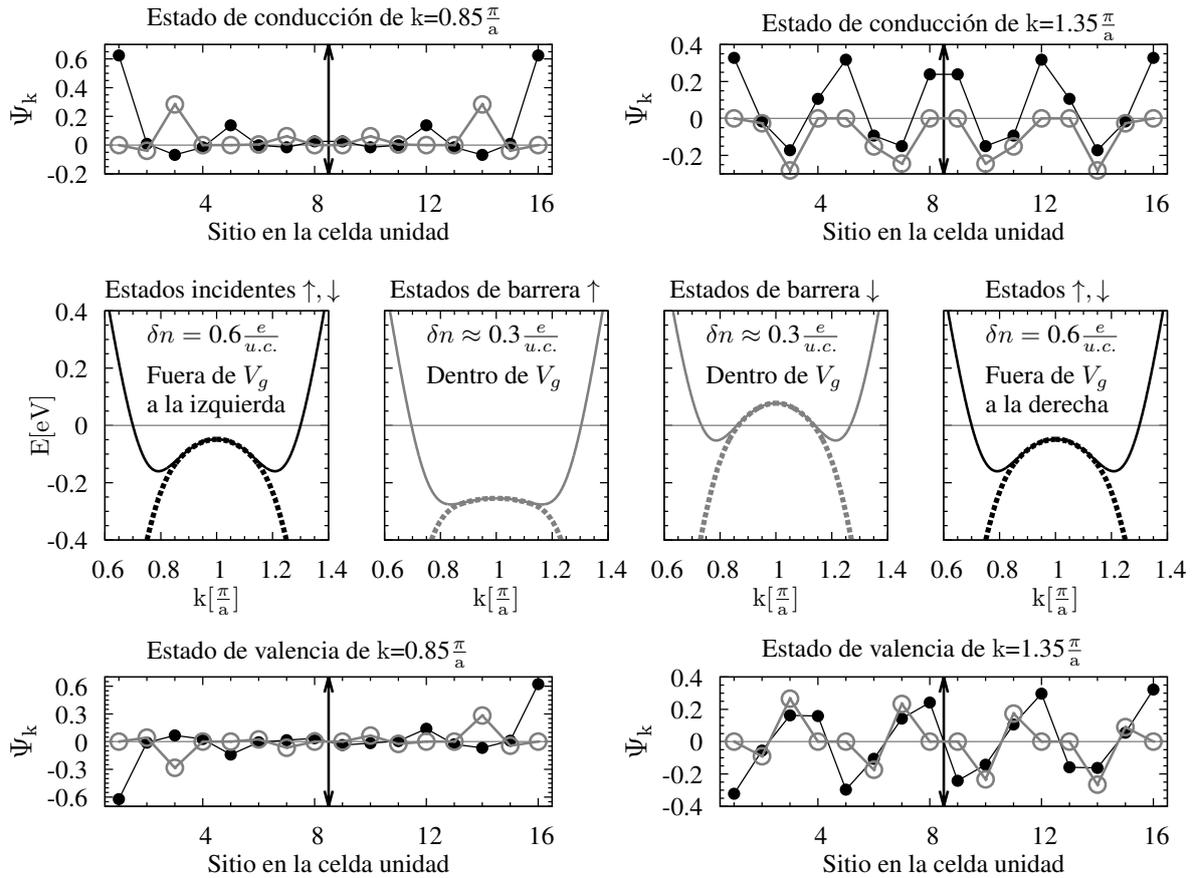


**Figura 2.12:** Esquema de la función de onda  $\Psi$  descrita con funciones de onda asintóticas  $\Psi_I$ ,  $\Psi_r$ ,  $\Psi_B$ , y  $\Psi_t$ , siendo estas la parte incidente, la parte reflejada, la parte de la barrera, y la parte transmitida, respectivamente. Las funciones de onda asintóticas son las funciones de onda correspondientes al 8-ZGMR de dopaje electrónico uniforme, que fuera  $V_g$  son las funciones de onda PM del dopaje  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$ , y dentro de  $V_g$  son las funciones de onda FM del dopaje  $\delta n \approx 0.3 \frac{e}{u.c.}$ .

En los paneles 2.11(a) y 2.11(b) mostramos la transmisión de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , respectivamente, donde se aprecia una mayor estructura en la transmisión de espín  $\downarrow$ . En particular dentro del panel 2.11(b) mostramos detalladamente el máximo valor de la transmisión, indicando que aproximadamente tres estados incidentes de espín  $\downarrow$  (de energía cercana a  $-0.05\text{eV}$ ) cruzaron la barrera de potencial.

Para interpretar la relación entre la transmisión, la energía, y el espín, necesitamos conocer la función de onda  $\Psi$  dentro y fuera de la barrera de potencial. Postulamos que la estructura transversal de  $\Psi$  lejos y en medio de  $V_g$  es la estructura de los estados asintóticos donde los últimos son los estados de la 8-ZGMR de dopaje uniforme. Postulamos que  $\Psi$  lejos de  $V_g$  es alguna combinación de estados asintóticos paramagnéticos mientras que  $\Psi$  en medio de  $V_g$  es alguna combinación de estados asintóticos ferromagnéticos que llamaremos estados de barrera. En la Fig. 2.12 mostramos un esquema de  $\Psi$  usando los estados asintóticos  $\Psi_I$ ,  $\Psi_r$ ,  $\Psi_B$ ,  $\Psi_t$ , donde  $\Psi_I$  es el estado incidente,  $\Psi_r$  es la componente reflejada del estado incidente,  $\Psi_B$  es el estado de barrera dado que esta habita dentro de la barrera de potencial, y  $\Psi_t$  es la componente que se transmite.

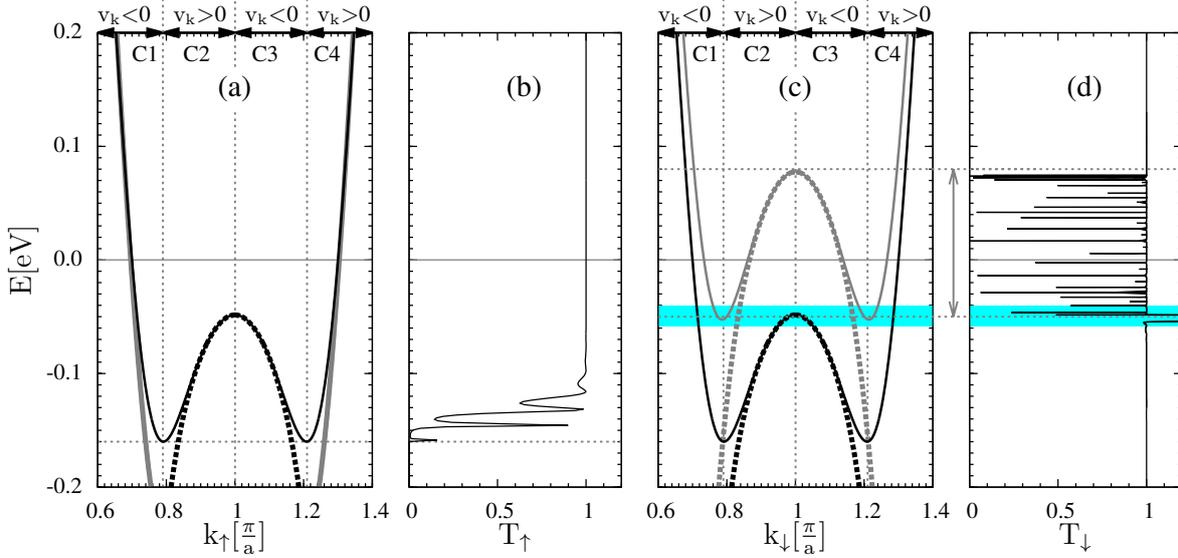
En la Fig. 2.13 mostramos el diagrama de bandas de los estados asintóticos (paneles centrales) junto con su estructura local sobre la celda unidad (paneles inferiores y superiores). Las bandas negras han sido obtenidas con la distribución electrónica de las secciones izquierda y derecha (correspondiente a  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$ ), mientras que las bandas grises han sido obtenidas con la distribución electrónica de la celda que está en medio de la barrera de potencial (celda  $j=200$  donde  $\delta n \approx 0.3 \frac{e}{u.c.}$ ). Como hipótesis pensamos que estas bandas permiten apreciar la cantidad de estados incidentes de una determinada energía, junto con la cantidad de estados de barrera que permiten la transmisión de éstos. Las bandas descritas con líneas continuas están compuestas por estados de paridad par y las llamamos bandas pares, mientras que las bandas descritas con líneas a trazos están compuestas por estados de paridad impar y por esto las llamamos bandas impares. En los paneles superiores e inferiores mostramos la estructura de los estados de paridad par e impar, respectivamente, donde con puntos llenos (vacíos) mostramos la componente real (compleja) de éstos. Estos estados son simétricos o antisimétricos respecto a el centro de la 8-ZGMR, lo que impone una restricción en la transmisión



**Figura 2.13:** Paneles superiores: Estructura de los estados asintóticos de paridad par. Paneles centrales: Diagrama de bandas de los estados asintóticos que están fuera y dentro de  $V_g$ , estas son obtenidas usando la densidad electrónica que está lejos (en medio) de  $V_g$ , donde  $\delta n = 0.6 \frac{e}{u.c.}$  ( $\delta n \approx 0.3 \frac{e}{u.c.}$ ). Las bandas descritas con líneas continuas (entrecortadas) están compuestas por estados que tienen paridad par (impar) con respecto a el centro de la 8-ZGNR. Paneles inferiores: Estructura de los estados asintóticos de paridad impar. La estructura de los estados es presentada sobre la celda unidad, donde con puntos llenos y vacíos mostramos la componente real y compleja de los mismos, y con una flecha doble señalizamos el centro de la 8-ZGNR.

dado que no es posible empalmar estados de diferente paridad [81]. En consecuencia la transmisión es posible cuando los estados incidentes y los estados de barrera tienen la misma paridad. Por otro lado la transmisión es mejor conforme los estados incidentes y los estados de barrera son más similares, lo que sucede cuando los números de onda de estos son próximos.

En la Fig. 2.14 mostramos la transmisión de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  junto con el diagrama de bandas de los estados asintóticos. Para una mejor descripción fraccionamos las bandas en cuatro secciones que están detalladas con flechas dobles. Los estados incidentes son los mismos para cada espín y pertenecen a las bandas negras, siendo estos los estados que tienen velocidad  $v_k = \frac{\partial E(k)}{\partial k} > 0$ . Con respecto al rango de energía presentado en la Fig 2.14, para energías mayores a  $\sim -0.05\text{eV}$  se aprecia que los estados incidentes provienen de la sección C4 de la banda par, y para energías menores a  $\sim -0.16\text{eV}$  se

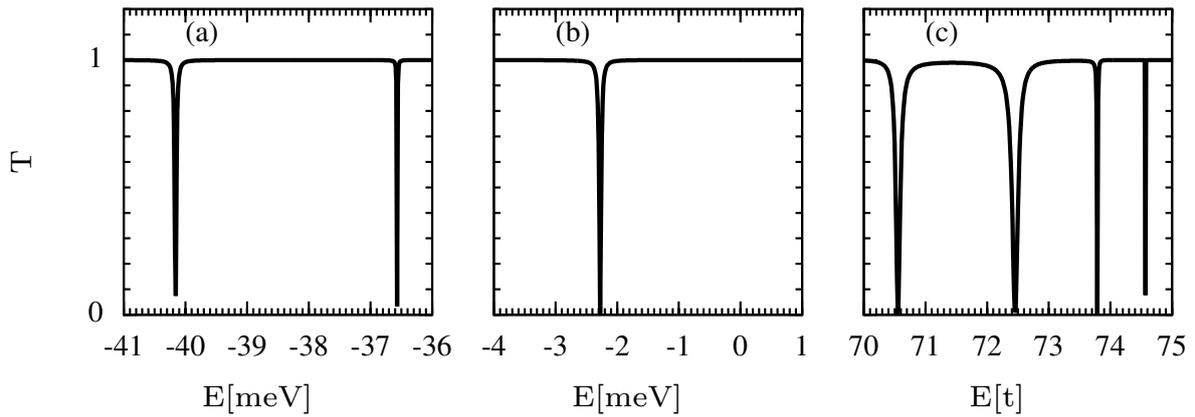


**Figura 2.14:** Transmisión de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  junto con el diagrama de bandas de los estados asintóticos; estos son presentadas con el mismo formato de las Figs. 2.11 y 2.13. Los estados incidentes tienen velocidad  $v_k = \frac{\partial E(k)}{\partial k} > 0$  y pertenecen a las bandas descritas con líneas negras, mientras que los estados de barrera pertenecen a las bandas descritas con líneas grises.

observa que los estados incidentes provienen de la sección C2 de la banda impar. En el rango  $[-0.16\text{eV}; -0.05\text{eV}]$  se aprecian que los estados incidentes provienen de las secciones C2 y C4 de la banda par y de la sección C2 de la banda impar. Por tanto para cada espín y cada valor de energía, desde  $-0.2\text{eV}$  hasta  $\sim -0.16\text{eV}$  existe un estado incidente, desde  $\sim -0.16\text{eV}$  hasta  $\sim -0.05\text{eV}$  existen tres estados incidentes, y desde  $\sim -0.05\text{eV}$  hasta  $0.20\text{eV}$  existe un estado incidente. Por otra parte los estados de barrera están descritos por las bandas presentadas con líneas grises siendo estas diferentes para cada espín, lo que explica las diferencias entre las transmisiones de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ .

Explicamos la transmisión para los estados incidentes de espín  $\uparrow$ . Por debajo de los  $\sim -0.16\text{eV}$  se aprecia una transmisión nula debido a que los estados de barrera y los estados incidentes tienen diferente paridad, sin embargo por arriba de  $\sim -0.16\text{eV}$  la transmisión deja de ser nula porque el estado incidente de la sección C4 se empalma con alguna combinación de los estados de barrera de las secciones C1 y C4, dado que estos tienen la misma paridad y son estados extendidos, siendo la transmisión menor o igual a la unidad. Entre las energías  $\sim -0.16\text{eV}$  y  $\sim -0.10\text{eV}$  se aprecia el incremento de la transmisión junto con algunos picos debido al mejor empalme entre los estados, porque los estados incidentes son más similares a los estados de barrera conforme mayor es la energía. Por otra parte la transmisión es cercana a la unidad por arriba de  $\sim -0.10\text{eV}$  porque los estados mencionados deben presentar similar estructura, dado que el estado de barrera de  $v_k > 0$  y el estado incidente tienen el mismo número de onda.

La transmisión de espín  $\downarrow$  muestra una mayor estructura. Los estados de barrera de energías menores a  $\sim -0.05\text{eV}$  forman canales de transmisión compuestos por la sección

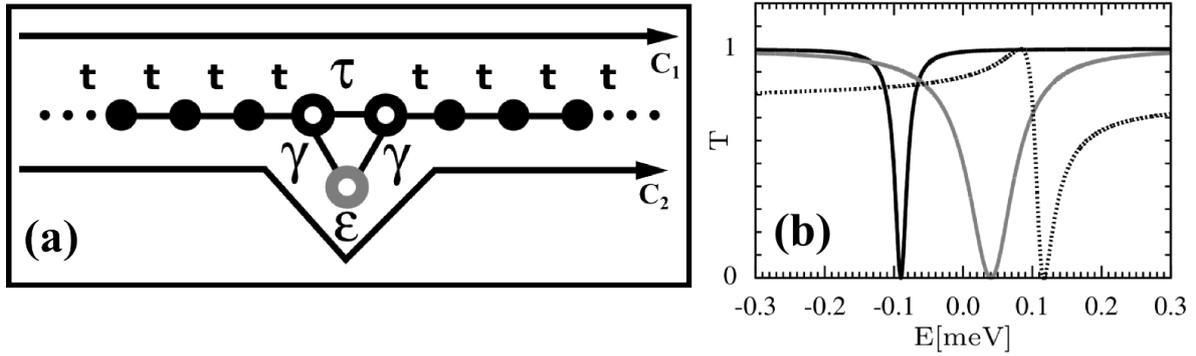


**Figura 2.15:** Anti-resonancias en la transmisión de los estados de espín  $\downarrow$  en tres ventanas de energías. Estos resultados provienen de la Fig. 2.11.

C2 y C3 de la banda impar, y por este medio se transmite un estado incidente impar para cada energía. Por otra parte los paneles 2.14(c,d) muestran una región sombreada alrededor de  $-0.05\text{eV}$  que resalta la convivencia de estados incidentes y estados de barrera, mostrando que hay tres estados incidentes de  $v_k > 0$  para cada energía, y que existen hasta seis estados de barrera de diferente paridad que permiten la transmisión de los estados incidentes. Esta última imagen justifica la triple transmisión que fue presentada con más detalle en la Fig. 2.11.

Continuando con el caso de espín  $\downarrow$ , para energías mayores a  $\sim -0.04\text{eV}$  la transmisión vuelve a ser menor o igual a la unidad porque solamente existe un estado incidente por energía. Entre las energías  $\sim -0.05\text{eV}$  y  $\sim 0.08\text{eV}$  se aprecia una estructura muy particular en la transmisión que detallaremos más adelante, mientras que para energías mayores a  $\sim 0.08\text{eV}$  se aprecia una transmisión perfecta debido al buen empalme entre los estados incidentes y estados de barrera de la secciones C1 y C4.

Pasamos a estudiar la transmisión de espín  $\downarrow$  en la ventana  $(-0.05\text{eV}, 0.08\text{eV})$ . En esta ventana existe un estado incidente para cada energía el cual es par, y los estados de barrera que permiten su transmisión son tanto de carácter extendido y carácter localizado en los bordes. La estructura de los estados de barrera fue mostrada en los paneles superiores e inferiores de la Fig. 2.13, donde el estado de  $k=0.85\frac{\pi}{a}$  pertenece a la sección C2 mientras que el estado de  $k=1.35\frac{\pi}{a}$  pertenece a la sección C4. Volviendo a la Fig. 2.14, en la ventana  $(-0.05\text{eV}, 0.08\text{eV})$  se aprecia que la transmisión es cercana a la unidad pero en algunos valores de energía la transmisión decae. En la Fig. 2.15 mostramos una ampliación de estos resultados y se aprecia que la transmisión presenta interferencias destructivas. Este patrón de interferencias es un patrón de anti-resonancias de Fano [82] que es entendida como la interferencia entre un medio de transmisión continuo en energías y un medio de transmisión resonante.

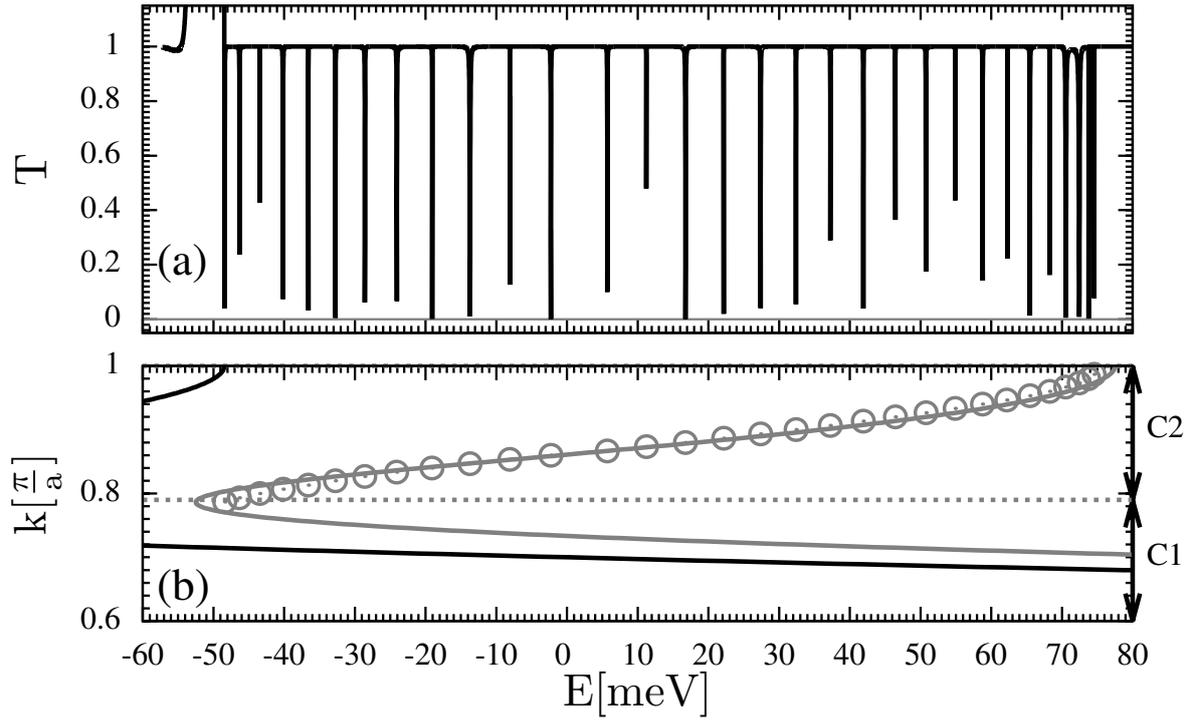


**Figura 2.16:** (a) Representación de una cadena lineal de niveles y un nivel resonante. La transmisión de este sistema presenta anti-resonancias de Fano, y su estudio permite interpretar la transmisión de la 8-ZGNR. (b) Anti-resonancias de Fano del sistema compuesto por la cadena lineal y el nivel resonante, para mayor detalle léase el texto.

## 2.6. Anti-resonancias de Fano en la 8-ZGNR.

Las anti-resonancias de Fano presentes en la transmisión son el resultado del acople entre niveles de energía continuos y algún nivel discreto. Esto fue estudiado por Ugo Fano analizando el efecto Auger en átomos. El efecto Auger permite que los niveles ligados del átomo se acoplen con los niveles de partícula libre. Esto sucede cuando un electrón de coraza es removido del átomo mediante un fotón, luego un electrón ligado al átomo ocupa esta vacancia y la energía liberada en esta ocupación la recibe otro electrón ligado al átomo. La energía recibida por este último electrón le permite desprenderse del átomo, y en consecuencia, la reacción inicial *fotón-átomo* produce una doble ionización del átomo y dos electrones libres [83, 84]. Este proceso evidencia como el átomo -luego de absorber el fotón y emitir el electrón de coraza- puede vincular sus estados ligados (que son niveles de energía discretos) con los estados de partícula libre (que son niveles de energía continuos) lo cual produce la conocida anti-resonancia de Fano [82, 85]. Por otra parte las anti-resonancias de Fano también se presentan en diversos sistemas físicos, entre estos se encuentran los sistemas mesoscópicos [86].

Un modelo sencillo que contiene la física de Fano se muestra en la Fig. 2.16 en el panel 2.16(a). En esta figura presentamos un conjunto de niveles que forman una cadena lineal de estados, y debajo de esta cadena está un nivel resonante de energía  $\epsilon$ . El acoplamiento “ $t$ ” entre niveles de la cadena lineal produce niveles de energía continuos, mientras que el acoplamiento  $\gamma$  vincula el nivel resonante con los niveles de energía continuos de la cadena lineal. Por último  $\tau$  evalúa el cambio del acoplamiento entre los niveles de la cadena, que también es inducido por el nivel resonante. En este sistema el electrón incidente se transmite de un extremo al otro por dos caminos. El primer camino es la cadena lineal, y el segundo camino es la cadena lineal pasando por el nivel resonante. Esto da lugar a un fenómeno de interferencia entre los dos caminos mencionados, cuyo resultado produce la anti-resonancia de Fano.



**Figura 2.17:** (a) Espectro de anti-resonancias en la transmisión  $\downarrow$  de la 8-ZGNR. Cada interferencia es una anti-resonancia tipo Fano [82, 86], y se origina por el acople entre el estado incidente y los dos estados de barrera. (b) Energías de las anti-resonancias  $-\varepsilon(k_n)$  sobre la sección C2 de la banda de los estados de barrera. El número de onda para cada anti-resonancia fue ajustado con  $k_n \approx \frac{n\pi}{L} + k_0$  donde  $k_0 = 0.78 \frac{\pi}{a}$  y  $L = 150a$ .

La transmisión de este sistema lo calculamos con la Ec. (2.12) procediendo de forma similar al cálculo de la transmisión de la 8-ZGNR, y una solución analítica de este sistema sencillo se encuentra en la Ref. [61]. En la Fig. 2.16(b) presentamos 3 casos de esta transmisión que están definidos por la triada  $(\varepsilon, \tau, \gamma)$ . El caso presentado con líneas negras corresponde a  $(-0.1, -1.0, -0.1)$  y el caso presentado con líneas grises corresponde a  $(0.0, -1.0, -0.2)$ . Con estos casos apreciamos que el ensanchamiento de la anti-resonancia es mayor conforme mayor es la hibridación entre los niveles continuos y el nivel resonante. Por otra parte el caso presentado con líneas entrecortadas corresponde a  $(0.1, -0.6, -0.1)$ , y muestra que la transmisión en función de la energía no es total cuando  $\tau \neq t$ .

Usando la física del sistema “cadena lineal + nivel resonante” describimos cualitativamente los resultados de la transmisión  $\downarrow$  de la 8-ZGNR, los cuales presentamos con más detalle en la Fig. 2.17. En el panel 2.17(a) mostramos la transmisión  $\downarrow$  donde se puede apreciar mejor la separación entre las anti-resonancias, mientras que en el panel 2.17(b) mostramos únicamente las bandas de energía involucradas en esta transmisión. Los estados de barrera que conforman los niveles continuos de energía son los estados de la sección C1 y C4 de la banda gris, los cuales tienen un buen acople con los estados incidentes dado que la transmisión es cercana a la unidad; y el análogo al

sistema sencillo sugiere que  $\tau \sim t$ . Por otra parte las anti-resonancias deben provenir de estados discretos que tienen poca hibridación con los estados incidentes, debido a que el ensanchamiento de la resonancia es menor o del orden del meV. El análogo con el sistema sencillo sugiere que  $\gamma \ll \tau, t$  debido al reducido solapamiento entre los estados incidentes (sección C4 de la banda negra) y los estados de borde de barrera (sección C2 y C3 de la banda gris). Las anti-resonancias en la transmisión  $\downarrow$  indican que los estados de borde de la barrera están separados en energía conformando un grupo de niveles discretos, y esta discretización proviene del confinamiento de los estados localizados en la barrera de potencial. Si asumimos que el confinamiento tiene longitud efectiva  $L$ , que sería la longitud de la región con magnetización finita, entonces los estados confinados tienen números de onda  $k_n \simeq \frac{n\pi}{L} + k_0$ , donde  $n$  es un número entero y  $k_0$  es una corrección de la aproximación de pared dura de la barrera de potencial. Para apreciar la consistencia de esta interpretación extraemos las energías donde se presentan las anti-resonancias de fano ( $\varepsilon_n$ ) y las graficamos en función de  $k_n$ , considerando que la resonancia de mayor energía es la de  $n=31$  con  $k_0=0.78\frac{\pi}{a}$  y  $L=150a$ , lo cual presentamos en el panel 2.17(b). Indicamos que  $n$  fue obtenido ajustando  $k_n$  y  $\varepsilon_n$  sobre la sección C2 de la banda gris, mientras que  $L$  fue obtenido mediante el conteo de las celdas unidad que presentan orden magnético (véase la Fig. 2.10). El panel 2.17(b) muestra que la interpretación es correcta debido a que las resonancias de Fano se encuentran más separadas donde la dispersión de la banda gris es mayor. Por ejemplo la dispersión de la banda gris es mayor alrededor del nivel de Fermi, y se aprecia que las antiresonancias están separadas en  $\sim 5\text{meV}$ , mientras que alrededor del máximo de la banda gris se agolpan las anti-resonancias.

## 2.7. Conclusiones.

Inicialmente estudiamos las fases magnéticas de la N-ZGNR poniendo más atención en las fases correspondientes al 8-ZGNR, donde caracterizamos el orden magnético del mismo desde el dopaje neutro hasta el dopaje donde este deja de ser magnético. El estudio muestra que el orden antiferromagnético es semiconductor, con una brecha de energía que es menor conforme la cinta es más ancha, y que los órdenes ferromagnético y paramagnético son metálicos sin brechas de energía.

Posteriormente investigamos el orden magnético inducido por una barrera de potencial, donde esta barrera se encuentra en medio de la 8-ZGNR de fase paramagnética. La altura de la barrera es sintonizada de tal forma que el dopaje de la 8-ZGNR (dentro de la barrera) corresponda al orden ferromagnético, y el cálculo auto-consistente de la distribución electrónica muestra una isla magnética en medio de la 8-ZGNR de orden paramagnético, que presenta oscilaciones de la polarización de espín que evidencian la extensión finita de la barrera de potencial. Posteriormente calculamos la transmisión

a través del potencial, y se aprecia que la transmisión depende del espín del estado incidente. Los estados incidentes se acoplan con estados que habitan en la barrera de potencial, y este acople genera un patrón de interferencias en la transmisión semejantes a las anti-resonancias tipo Fano. Estas interferencias en la transmisión se presentan sólo en los estados incidentes de espín minoritario, y esto sucede porque algunos estados de barrera están confinados en la barrera de potencial y presentan niveles de energía discretos (resonancias). Por otra parte los estados incidentes de espín mayoritario cruzan la barrera de potencial en un amplio rango de energías, siendo su transmisión cercana a la total.

Los resultados muestran que los potenciales locales aplicados en las cintas de grafeno zigzag producen fluctuaciones en los coeficientes de transmisión, hasta el punto de que la transmisión dependa del espín. Esta dependencia viene del orden magnético inducido por el dopaje local, donde el dopaje local depende del respectivo potencial local. Estos resultados sugieren la obtención de corriente polarizada en espín siempre y cuando el nivel de Fermi se encuentre alrededor de las energías que presentan anti-resonancias, lo que puede ser sintonizado con la altura de la barrera de potencial. Esta investigación se realizó en la 8-ZGNR debido a su sencillo diagrama de fases con respecto a el dopaje electrónico, donde buscamos que los órdenes magnéticos involucrados carezcan de brechas de energía. Recientemente se han desarrollado técnicas para obtener cintas de grafeno con precisión atómica en sus bordes [17, 87, 88], y creemos que en un futuro puedan presentarse los efectos de transporte expuestos aquí. Estos resultados han sido publicados en la revista “Journal of Low Temperature Physics” [89].

# Capítulo 3

## Teoría del funcional de la densidad.

### 3.1. Introducción

En el capítulo 1 describimos la estructura electrónica del grafeno y de las cintas de grafeno de bordes zigzag (N-ZGNR). Posteriormente en el capítulo 2 presentamos la transmisión sobre la N-ZGNR cuando esta se encuentra inmersa en una barrera de potencial, considerando los efectos del orden magnético en el transporte. Estos resultados se calcularon con el modelo de Hubbard resuelto con el método de Hartree-Fock. El modelo de Hubbard ha mostrado ser útil en muchas investigaciones asociadas al grafeno [22, 23, 50, 68, 89], sin embargo antes de aplicar el modelo de Hubbard necesitamos conocer la estructura cristalina del sistema y el carácter de los estados próximos al nivel de Fermi, porque este modelo generalmente se construye con orbitales localizados consistentes con el carácter de los estados, más sus respectivos elementos de matriz junto con la repulsión de Coulomb asociada a la doble ocupación de estos los orbitales.

En lo que sigue de esta tesis, estudiaremos al *grafeno modificado* con adsorbatos de flúor. El fin es conocer las propiedades del grafeno en diferentes concentraciones de estos adsorbatos, y obtener un sistema similar a las cintas de grafeno zigzag construido a partir de grafeno saturado con estos adsorbatos; por lo que es necesario calcular la estructura cristalina estable del grafeno modificado mediante procesos de relajación que minimizan su energía. Para estos cálculos usamos la *teoría del funcional densidad* (DFT, por sus siglas en inglés) porque esta considera la interacción de intercambio y correlación entre electrones, lo que permite contabilizar con precisión las fuerzas entre los núcleos atómicos.

Los cálculos de primeros principios (también conocidos como *ab-initio*) son aquellos que no necesitan parámetros o datos empíricos para su implementación, y la DFT es uno de estos. Si bien es cierto que la DFT es una herramienta pesada, a mostrado ser eficiente dado que en muchos casos sus resultados están en acuerdo con resultados

experimentales, tales como las energías de enlace, energías de ionización, etc. Sin embargo, para poder interpretar sus resultados es necesario conocer los aspectos básicos del formalismo y su implementación. En este capítulo presentaremos la DFT, sus bases, sus aproximaciones, y presentaremos sus limitaciones, con el fin de conocer la energía y la estructura electrónica del *grafeno modificado*.

### 3.2. Aproximación de Borh-Oppenheimer

Un sólido está compuesto por un arreglo periódico de átomos, y estos están compuestos por sus electrones y sus correspondientes núcleos. Las propiedades del sólido las podemos caracterizar mediante la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  que es obtenida con la Ec. de Schrödinger:

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (3.1)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}$  es el hamiltoniano,  $E$  es la energía,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  y  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  son las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente, y  $t$  es el tiempo. La función de onda  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  es antisimétrica con respecto a las permutaciones de las coordenadas electrónicas (carácter fermiónico). Por otro lado  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  es simétrica (antisimétrica) ante permutaciones de coordenadas nucleares si los núcleos son bosones (fermiones), siempre que los núcleos sean idénticos entre sí. En función de estas variables, y considerando las interacciones electrostáticas, el hamiltoniano no relativista del sólido es:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I}^{N,M} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde “ $\hat{T}_e$ ” y “ $\hat{T}_n$ ” es la energía cinética de los electrones y los núcleos, respectivamente, “ $\hat{V}_{e-e}$ ” y “ $\hat{V}_{n-n}$ ” son la interacción de Coulomb entre electrones y núcleos, respectivamente, y el operador “ $\hat{V}_{e-n}$ ” es la interacción coulombiana entre electrones y núcleos que vincula la dinámica de ambas clases de partículas. En la parte inferior de la Ec. (3.2) mostramos explícitamente cada operador respetando el orden de presentación.

De todos los operadores presentes, el operador  $\hat{V}_{e-n}$  dificulta el hallazgo de  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  porque relaciona las posiciones de núcleos y electrones; en particular la vibración de los núcleos modifican el movimiento de los electrones. Sin embargo, dentro de la imagen clásica se sabe que la inercia de los núcleos es mucho mayor que la inercia de los electrones (para el hidrógeno la relación de masa es  $\frac{m_I}{m_e} = 1836$ ) y por tanto se postula que los electrones se adaptan inmediatamente al movimiento de los núcleos debido a su mayor velocidad. Tomando esta hipótesis se escribe la función de onda de forma

general de la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_q \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)_q = \sum_q \Theta(\mathbf{R}, t)_q \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q, \quad (3.3)$$

donde las funciones  $\Theta(\mathbf{R}, t)_q$  y  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q$  son la parte nuclear y electrónica del estado  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q$ . Solamente  $\Theta(\mathbf{R}, t)_q$  tiene la dependencia temporal porque los electrones siguen “inmediatamente” el movimiento de los núcleos, y por tanto  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q$  es independiente del tiempo y considera como parámetros a las coordenadas nucleares. Cada  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q$  cumple con la relación:

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q = \left( \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q = E_q \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q, \quad (3.4)$$

donde  $E_q$  es obtenido considerando a  $\hat{V}_{e-n}$  como un campo externo aplicado a los electrones. Posteriormente pasamos a describir la parte nuclear de la función de onda. Para esto aplicamos la función de onda (3.3) sobre el hamiltoniano (3.2), luego multiplicamos el resultado con la función  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q^*$  para hacer la integración sobre las coordenadas electrónicas. El resultado es:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Theta_q = \left( E_q + \hat{V}_{n-n} + \hat{T}_n \right) \Theta_q - \sum_l \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \langle \Phi_q | \nabla_I^2 | \Phi_l \rangle \Theta_l - \sum_l \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{m_I} \langle \Phi_q | \nabla_I | \Phi_l \rangle \nabla_I \Theta_l, \quad (3.5)$$

donde  $\langle \Phi_q | \hat{\mathcal{O}} | \Phi_l \rangle$  simboliza el valor de expectación del operador  $\hat{\mathcal{O}}$  entre las componentes electrónicas de la función de onda, que dependen sólo de los parámetros  $\mathbf{R}$ . Es importante señalar que los primeros tres términos de (3.5) no producen mezclas entre las componentes  $\Theta_q$  de la función de onda, sin embargo los últimos dos términos producen la mezcla entre componentes nucleares y componentes electrónicas de  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , mostrando que la dinámica de sólido permite transferencia de energía entre electrones y núcleos. En consecuencia la función de onda de la forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Theta(\mathbf{R}, t)_q \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q, \quad (3.6)$$

es solución del sistema siempre y cuando ignoremos los últimos términos de (3.5), y esta es la función de onda del estado electrónico adiabático “q”. Se dice que el sistema es adiabático cuando se cumple la siguiente relación:

$$\left| \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{I=1}^M \langle \Theta_p | \nabla_I | \Theta_q \rangle \langle \Phi_p | \nabla_I | \Phi_q \rangle \right| \ll |E_p - E_q|, \quad (3.7)$$

siendo la energía  $E_p$  ( $E_q$ ) la correspondiente al estado adiabático “p” (“q”). Esta condición permite despreciar el último término de (3.5) y por tanto no esperamos transiciones

entre estados adiabáticos “ $p$ ” y “ $q$ ”, lo que simplifica la Ec. (3.5) en:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Theta_q = \left( E_q + V_{n-n} + T_n - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \langle \Phi_q | \nabla_I^2 | \Phi_q \rangle \right) \Theta_q, \quad (3.8)$$

donde la Ec. (3.8) define la *aproximación adiabática del sólido* [90, 91], la cual fue postulado inicialmente en moléculas por Born-Oppenheimer [92]. Indicamos que la condición (3.7) se cumple en moléculas dado que estos tienen estados electrónicos discretos, pero en los sólidos la condición (3.7) no es válida porque sus estados forman un espectro de energías continuo. Sin embargo una condición más sutil permite usar la aproximación adiabática en los sólidos, debido a que los anchos de bandas del sólido son del orden del eV y que las temperaturas de Fermi son mucho mayores que las temperaturas en la que el sólido está expuesto. A temperatura ambiente las excitaciones del sólido son del orden de  $k_B T = 23 \text{ meV}$ , lo que modifica ligeramente las propiedades del sólido. Por tanto la descripción del sólido puede comenzar por la *aproximación adiabática* resolviendo las ecuaciones (3.4) y (3.8), y posteriormente las propiedades no obtenidas en este límite se obtienen mediante perturbaciones. Un ejemplo de este caso se visualiza en la adición de las interacciones electrón-fonón [93, 94].

El factor  $\hat{T}_n \Phi_q = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 \Phi_q$  de la Ec. (3.8) es ignorado frecuentemente en los cálculos de estructura electrónica porque es menor con respecto a otros factores. Suponiendo que  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})_q = \Phi_q(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  [3], donde  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$  representa las distancias relativas entre núcleos y electrones, estimamos la corrección en la energía:

$$-\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \langle \Phi_q | \nabla_I^2 | \Phi_q \rangle = \langle \Phi_q | \hat{T}_n | \Phi_q \rangle = \frac{m_e}{m_I} \langle \Phi_q | \hat{T}_e | \Phi_q \rangle \propto \frac{m_e}{m_I} E_q, \quad (3.9)$$

que es por lo menos tres órdenes de magnitud menor con respecto de la energía  $E_q$ . Cuando se ignora el término  $\langle \Phi_q | \nabla_I^2 | \Phi_q \rangle$  de la Ec. (3.8) entonces el sólido es analizado en la *aproximación de Born-Oppenheimer* [3, 90, 91] que es la aproximación comúnmente usada en los cálculos de estructura electrónica. En lo que sigue de esta sección usamos la *aproximación de Born-Oppenheimer*, donde la Ec.:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Theta_q(\mathbf{R}, t) = \left( -\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_q(\mathbf{R}) \right) \Theta_q(\mathbf{R}, t), \quad (3.10)$$

define la energía del estado  $\Theta_q(\mathbf{R}, t)\Phi_q(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , donde  $E_q(\mathbf{R})$  proviene de (3.4).

Para determinar la estructura cristalina del sólido es necesario conocer las posiciones medias de los núcleos atómicos. Con este fin pasamos del límite cuántico al límite clásico mediante el *Teorema de Ehrenfest* [95] para determinar las fuerzas sobre los núcleos

del sólido:

$$i\hbar \frac{d\langle \mathbf{R} \rangle}{dt} = \langle [\mathcal{H}, \mathbf{R}] \rangle = i\hbar \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{m_I} \Rightarrow i\hbar \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle}{dt} = \langle [\mathcal{H}, \mathbf{P}] \rangle = -i\hbar \langle \nabla \xi_q \rangle \Rightarrow m_I \frac{d^2 \langle \mathbf{R} \rangle}{dt^2} = -\langle \nabla \xi_q \rangle, \quad (3.11)$$

donde:

$$\xi_q = E_q(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.12)$$

por tanto necesitamos conocer el gradiente de estos términos con respecto de las coordenadas nucleares. Para esto usamos el teorema de Hellman-Feynman [96] el cual indica que:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \langle \Psi | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \lambda} | \Psi \rangle, \quad (3.13)$$

tomando al hamiltoniano dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer y usando como parámetro de variación  $\lambda = \mathbf{R}_I$ , obtenemos la fuerza aplicada sobre el núcleo atómico “I”:

$$\mathbf{F}_I = m_I \frac{d^2 \langle \mathbf{R}_I \rangle}{dt^2} = - \left\langle \nabla_I \left( E_q(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \right\rangle = - \langle \nabla_I (E_q(\mathbf{R}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R})) \rangle. \quad (3.14)$$

Según la Ec. (3.12) la expresión  $\xi_q = E_q(\mathbf{R}) + \langle \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) \rangle$  se comporta como la energía potencial clásica del sólido, incluso se le llama *Potencial Energy Surface* (PES), y esta última sumada con la contribución cinética de los núcleos  $\langle \hat{T}_{n-n} \rangle$  da la energía total del sólido dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. El arreglo  $\tilde{\mathbf{R}}$  que minimise el PES corresponde al arreglo periódico más estable de los núcleos atómicos, y en estas posiciones las fuerzas la Ec. (3.14) son nulas.

A temperatura ambiente la *longitud térmica* es  $\lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_I k_B T}} \approx 0.2 \text{ \AA}$  y por esto las partículas separadas una longitud mayor que esta no exhiben coherencia cuántica, entonces no debe existir coherencia cuántica entre los núcleos atómicos porque la separación entre estos es mayor de  $1.0 \text{ \AA}$ , a menos que el sistema se encuentre a temperaturas por debajo de los  $5 \text{ K}^\circ$ , donde se presentan efectos de intercambio [90]. Por tanto  $\langle \mathbf{R}_I \rangle$  son las posiciones clásicas de los núcleos atómicos del sólido, y podemos calcular  $\langle \hat{V}_{n-n} \rangle$  de forma clásica.

En conclusión, para caracterizar al sistema comenzamos por elegir las posiciones de sus núcleos atómicos, luego resolvemos la Ec. (3.4) que es la Ec. de Schrödinger para los electrones, posteriormente se calculan las fuerzas sobre los núcleos atómicos usando el PES. Por último corregimos las posiciones de los núcleos con algún criterio de desplazamiento. Todos estos pasos se repiten hasta satisfacer algún criterio de convergencia relacionado con las fuerzas entre los núcleos, y en particular las relajaciones presentadas en esta tesis satisfacen la condición:  $|\mathbf{F}_I| < 0.005 \text{ eV \AA}^{-1}$ , que es una fuerza

despreciable entre núcleos atómicos, de menor intensidad que las fuerzas producidas por enlaces covalentes o iónicos.

La aproximación de Born-Oppenheimer puede aplicarse en moléculas porque la Ec. (3.4) define una función de onda de tantas variables como electrones tenga la molécula, que es una cantidad finita. Sin embargo la aproximación de Born-Oppenheimer no puede aplicarse directamente en sólidos porque la Ec. (3.4) define una función de onda de infinitas o muy elevada cantidad de variables, y antes de aplicar esta aproximación es necesario considerar la simetría de traslación del sólido y postular que la función de onda puede escribirse como un producto de funciones de onda monoeléctricas. Tomando estas consideraciones, el sólido es entendido como una red periódica con una determinada celda unidad, y la Ec. (3.4) se resuelve en el espacio recíproco del sólido para cada número de onda. En este caso la Ec. (3.4) se transforma en un grupo de ecuaciones para cada número de onda, y en cada grupo hay tantas ecuaciones como electrones en la celda unidad del sólido. Mayor información sobre este tema lo podemos encontrar en las Ref. [90, 91].

### 3.3. El método de Hartree-Fock

El *método variacional* es uno de los métodos más usados en mecánica cuántica que estima la energía y la función de onda del estado fundamental. Consiste en postular la función de onda, obtener su correspondiente energía con el hamiltoniano del sistema, y minimizar la energía con respecto de los parámetros de la función de onda. En esta sección presentamos el método de Hartree-Fock. [97–99] que se construye en función del método variacional, postulando un *Determinante de Slater* como función de onda  $\Phi(\{\mathbf{r}\})$  del sistema de  $N$  electrones:

$$\Phi(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_{N-1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{N-1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{N-1}(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_{N-1}(\mathbf{r}_N) \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.15)$$

el cual es un producto antisimétrico de funciones de onda monoeléctricas  $\phi_i(\mathbf{r}_n)$  de espín definido. Las funciones  $\phi_i(\mathbf{r}_n)$  son ortogonales entre sí y también son llamadas *orbitales de espín*. En la notación usada, los índices “ $i, j$ ” representan el estado caracterizado por los números cuánticos y el espín. Por tanto  $\phi_i(\mathbf{r}_n)$  es el orbital de espín del estado  $i$  del  $n$ -ésimo electrón. El valor medio de la energía lo obtenemos aplicando

$\Phi(\{\mathbf{r}\})$  en el hamiltoniano  $\mathcal{H}_e$  de la Ec. (3.4), lo que resulta:

$$E = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_j \phi_i \rangle \right), \quad (3.16)$$

donde los dos primeros términos de la Ec. (3.16) son la energía cinética y la interacción entre electrones y núcleos, y sus aportes a la energía se escriben como:

$$T_e = \langle \Phi | \hat{T}_e | \Phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int_{\Omega} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

$$V_{e-n} = \langle \Phi | \hat{V}_{e-n} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \int_{\Omega} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \right] \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.18)$$

Por otro lado el último término de (3.16) es el término de Coulomb que evalúa la interacción entre electrones, y está compuesto por dos integrales:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_i \phi_j \rangle = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int_{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_j \phi_i \rangle = \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.20)$$

donde las integrales  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  son llamadas *integrales de Coulomb* (factor de Hartree) e *integrales de intercambio* (factor de Fock), respectivamente. El término  $J_{ij}$  depende del producto  $|\phi_i|^2 |\phi_j|^2$ , y se interpreta como la interacción clásica entre los estados  $\phi_i$  y  $\phi_j$ ; además mencionamos que el “término de Hartree” es la energía obtenida con la suma de los  $J_{ij}$ . Por otro lado,  $K_{ij}$  proviene de la forma antisimétrica de la función de onda dado que el electrón puede estar tanto en el estado  $\phi_i$  como el estado  $\phi_j$ , y está definida cuando los estados  $\phi_i$  y  $\phi_j$  tienen la misma proyección de espín; además mencionamos que el “término de Fock” es la energía obtenida con la suma de los  $K_{ij}$ .

Es importante aclarar que la energía mostrada en (3.16) proviene del hamiltoniano presentado de la Ec. (3.4), que contiene la restricción  $i \neq j$  en el término de Coulomb. En consecuencia las integrales  $J_{ii}$  y  $K_{ii}$  no deberían estar en la Ec. (3.16) porque representan la apócrifa auto-interacción, sin embargo el término de Coulomb depende de  $J_{ij} - K_{ij}$  y es nulo cuando  $i = j$ . Por tanto considerar o no considerar los  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  de  $i = j$  da lo mismo, lo que aprovechamos para usar a  $i$  y  $j$  como índices independientes

de la Ec. (3.16).

La minimización de la energía se realiza respetando la ortogonalidad y la norma de las  $\phi_i$ , por tanto la condición en la minimización es:

$$\int_{\Omega} \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad (3.21)$$

y la función objetivo a minimizarse es:

$$F = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Phi \rangle - \sum_{i,j}^N \lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{i,j}). \quad (3.22)$$

Al calcular  $\frac{\delta F}{\delta \phi_i^*} = 0$  obtenemos la siguiente igualdad:

$$\left( \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \int_{\Omega} \sum_{j=1}^N \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \right) \phi_i(\mathbf{r}_1) - \int_{\Omega} \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \delta_{\sigma_i, \sigma_j}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \phi_j(\mathbf{r}_1) = \sum_j^N \lambda_{i,j} \phi_j(\mathbf{r}_1), \quad (3.23)$$

y haciendo una transformación unitaria entre los  $\phi_i$  obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{HF} \phi_i(\mathbf{r}_1) &= \left( T_e + V_{e-n} + \int_{\Omega} \sum_{j=1}^N \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 - \int_{\Omega} \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \delta_{\sigma_i, \sigma_j}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \left( \frac{\phi_j(\mathbf{r}_1)}{\phi_i(\mathbf{r}_1)} \right) \right) \phi_i(\mathbf{r}_1) \\ &= \left( \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_c + \hat{V}_x \right) \phi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde definimos dos operadores: El operador de Coulomb “ $\hat{V}_c$ ”, que es la repulsión electrostática clásica entre el electrón y la densidad de carga del entorno, y el operador de intercambio “ $\hat{V}_x$ ”, que es no local porque la función  $\phi_i$  se evalúa en todo el espacio.

La Ec. (3.24) muestra que el método de Hartree-Fock obtiene la energía de forma auto-consistente, por lo que necesitamos  $N$  funciones  $\phi_i$  como condición inicial para construir los operadores  $\hat{V}_c$  y  $\hat{V}_x$ . Comúnmente la condición inicial está compuesta por los  $N$  auto-estados de menor energía del hamiltoniano no interactuante  $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n}$ , que denominamos  $\phi_i^0$ , y con estos obtenemos  $\hat{V}_c$  y  $\hat{V}_x$ . El cálculo comienza resolviendo la Ec. (3.24), luego se obtienen los  $N$  auto-estados de menor energía de la 1-ésima iteración ( $\phi_i^1$ ), y con estos últimos obtenemos  $\hat{V}_c$  y  $\hat{V}_x$  redefiniendo la Ec. (3.24). Repetimos este procedimiento tantas veces sea necesario hasta que  $\phi_i^{n-1} = \phi_i^n = \phi_i$  o se cumpla algún criterio de convergencia. Posteriormente se construye  $\Phi(\mathbf{r})$  usando las  $N$  funciones  $\phi_i$  de menor energía  $\varepsilon_i$ , y calculamos la energía del sistema  $E_{HF} = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Phi \rangle$  en función

de  $\varepsilon_i$  y  $\phi_i$ :

$$E_{HF} = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_j \phi_i \rangle \right). \quad (3.25)$$

Las  $\phi_i$  pueden ser expandidas en diversas bases. Una base es el conjunto de ondas planas que facilitan la construcción de estados periódicos; y otra base es la base de orbitales de Wannier u orbitales atómicos. En general dentro de esta tesis aplicaremos este método considerando el último caso, porque los sistemas que presentaremos más adelante pueden ser estudiados dentro del modelo de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés).

El método de Hartree-Fock permite intercambiar el hamiltoniano de  $N$  variables electrónicas por  $N$  hamiltonianos de un electrón, reduciendo el cálculo de la estructura electrónica. Si bien es cierto que este método considera el “intercambio” electrónico de forma exacta, este método ignora las correlaciones electrónicas de Coulomb porque las reemplaza por un campo efectivo. Sin embargo este método es útil en átomos, moléculas (teniendo en cuenta la cantidad de electrones), y sólidos de bandas llenas [100, 101].

### 3.4. Teoría de la Funcional Densidad

La Teoría de la Funcional Densidad (DFT) es una herramienta ampliamente usada en la *física de la materia condensada* y la *química cuántica*. Las ideas básicas de la DFT nacieron con los trabajos de Hohenberg-Kohn [102] que muestran la relación inyectiva entre la densidad electrónica y potencial externo aplicado al gas de electrones, siempre y cuando estudiemos el estado fundamental a temperatura cero. Posteriormente Mermin realizó una extensión de la DFT para el caso termodinámico [103], y luego el trabajo de W. Kohn y L. Sham permitió obtener la densidad electrónica a partir de métodos auto-consistentes [104].

Para un sistema de  $N$  electrones a temperatura cero, se define la *densidad electrónica*  $\rho(\mathbf{r})$  mediante la siguiente ecuación:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Phi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (3.26)$$

que es una función positiva. En esta expresión  $\Phi(\{\mathbf{x}\})$  es la función de onda del sistema que se escribe en función de las coordenadas y los espines de los  $N$  electrones, en este caso  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  y  $d\sigma_i$  más la integral denotan la suma sobre la componente de espín del  $i$ -ésimo electrón. Por tanto  $\rho(\mathbf{r})$  depende únicamente de  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ , y su integración

en el espacio cumple con la relación:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.27)$$

En la DFT se describe la energía y cada observable del sistema en función de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , lo que es una gran ventaja respecto de otros métodos que buscan función de onda  $\Phi(\{\mathbf{r}\})$ . Los resultados de esta teoría han sido -y son- comparados por cálculos más sofisticados (Montecarlo, diagonalización exacta) de sistemas sencillos (gases de electrones, átomos, moléculas) o resultados experimentales; esto ha producido una gran cantidad de investigaciones que mejoraron la DFT al punto que muchos de sus resultados están en acuerdo con los experimentos.

### 3.4.1. Modelo de Thomas-Fermi-Dirac.

Según la DFT, es posible conocer las propiedades del estado fundamental del sistema siempre y cuando conozcamos su densidad electrónica. Por lo tanto los observables del sistema pueden escribirse en función de su densidad electrónica. En el caso del gas de electrones, L. H. Tomas y E. Fermi [105, 106] propusieron un modelo que describe la energía cinética en función de la densidad electrónica, sin embargo este modelo ignora la correlación y el intercambio electrónico. Más adelante el modelo Thomas-Fermi fue extendido por P. Dirac adicionando el término de intercambio, y posteriormente se adicionó el término de correlación de Wigner, los cuales también están en función de la densidad local [90, 91, 107]. Los resultados de estos trabajos se resumen en el funcional de energía:

$$E[\rho] = C_1 \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + C_2 \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - 0.056 \int \frac{\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}} d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}(\rho, \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.28)$$

donde las unidades de energía y distancia son el Hartree ( $E_h=27.2\text{eV}$ ) y el Radio de Bohr ( $a_0=0.529\text{\AA}$ ), y las constantes son  $C_1=\frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}=2.871$  y  $C_2=-\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{\frac{1}{3}}=-0.738$ . Describimos los términos de la Ec. (3.28) desde la izquierda hacia la derecha. El primer término es la energía cinética, el segundo término es la energía asociada al potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ , el tercer término es la energía obtenida por el intercambio electrónico, el cuarto término es el término de Hartree que es la repulsión electrostática clásica, y el quinto es el término de correlación [108]. La Ec. (3.28) muestra que cada término de la energía puede ser escrito como una función dependiente de la densidad electrónica " $\rho(\mathbf{r})$ ", donde  $\varepsilon_{\alpha}(\rho, \mathbf{r})$  es la energía por electrón en el punto  $\mathbf{r}$ , y el subíndice  $\alpha$  indica si esta corresponde a la energía cinética, correlación electrónica, intercambio, etc.

Para obtener la densidad electrónica del estado fundamental minimizamos la Ec. (3.28) con respecto de la densidad electrónica, cumpliendo la condición:  $0 = N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ . Por lo que minimizamos el funcional de energía aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{r})} \left( E[\rho] - \mu \left( N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \right), \quad (3.29)$$

lo que define al nivel de Fermi:

$$\mu = \frac{5}{3} C_1 \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + \frac{4}{3} C_2 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left( 0.056 \int \frac{\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}} d\mathbf{r} \right). \quad (3.30)$$

Resaltamos que la Ec. (3.30) ilumina la idea principal de la DFT; porque el operador  $\hat{V}_{ext}$  puede describirse como un funcional de  $\mu$  y  $\rho$ . Una de las ideas básicas de la DFT es la unicidad entre el potencial externo y la densidad electrónica del estado fundamental, esto es lo que detallaremos en las siguientes secciones. Si bien es cierto que el modelo de Thomas-Fermi-Dirac es una aproximación del sólido que no anda bien en diversos metales, es el punto de partida de la DFT porque muestra la energía del sistema en función de su densidad electrónica.

### 3.4.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Mediante la función de onda  $\Phi(\{\mathbf{r}\})$  podemos determinar las diversas propiedades del sistema, sin embargo  $\Phi(\{\mathbf{r}\})$  es una función difícil de obtener cuando el sistema está compuesto por muchos electrones. En esta sección mostraremos que para hamiltonianos del tipo:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{V}_{ext}, \quad (3.31)$$

donde  $\hat{V}_{ext}$  es un potencial electrostático externo, la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle \quad \text{con:} \quad \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}\sigma) \hat{\Psi}(\mathbf{r}\sigma), \quad (3.32)$$

determina las propiedades del sistema en su estado fundamental, donde redefinimos la densidad usando el operador de campo  $\hat{\Psi}(\mathbf{r}\sigma)$ . Para mostrar esta conclusión presentamos los dos teoremas de Hohenberg-Kohn que dan origen a la DFT, donde por simplicidad consideramos que el estado fundamental del sistema es no degenerado [102]. El primer teorema dice:

- El potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$  está determinado, unívocamente, por la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  a menos de una constante aditiva en el potencial.

En este caso  $\rho_0(\mathbf{r}) = \langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle$ , donde  $\Phi_0(\{\mathbf{r}\})$  es la función de onda del estado fundamental, de aquí extraemos un corolario. Si  $\rho_0(\mathbf{r})$  define  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ , entonces  $\rho_0(\mathbf{r})$  define el hamiltoniano del sólido  $\hat{\mathcal{H}}$  presentado en (3.32). Entonces con  $\hat{\mathcal{H}}$  podemos definir todos los estados del sistema. En consecuencia todas las propiedades del sistema están determinadas por  $\rho_0(\mathbf{r})$ . El segundo teorema dice:

- Sea  $E[\rho(\mathbf{r})]$  el *funcional de la energía*:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{donde: } F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_e | \Phi[\rho] \rangle, \quad (3.33)$$

entonces la energía del estado fundamental es el mínimo valor de  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , y la  $\rho_0(\mathbf{r})$  que minimiza  $E[\rho(\mathbf{r})]$  es la densidad exacta del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

Aquí  $\Phi[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional del estado fundamental de un determinado potencial externo, al que le corresponde una densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . De aquí extraemos otro corolario. El funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  permite hallar la energía del estado fundamental y su correspondiente densidad electrónica.

Las demostraciones de estos teoremas los podemos encontrar en libros de estructura electrónica [90, 91]. Pero básicamente el primer teorema se prueba por *reducción al absurdo*, suponiendo que dos potenciales externos producen la misma densidad del estado fundamental. En cambio el segundo teorema tiene su base en el principio variacional de Rayleigh-Ritz aplicado sobre la densidad electrónica.

Parte de  $E[\rho(\mathbf{r})]$  puede ser escrito de forma universal, porque las interacciones entre electrones están caracterizadas por la interacción de Coulomb, y el término restante corresponde al del potencial externo; esto lo escribimos de la siguiente forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.34)$$

donde  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional universal de Hohenberg-Kohn. Posteriormente buscamos el mínimo valor de la Ec. (3.34) respetando la condición:  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ . Lo que se obtiene es la Ec. de “*Euler Lagrange*”:

$$\frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (3.35)$$

donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange que corresponde al potencial químico del sistema [90, 91]. Si conociéramos el funcional  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  entonces obtendríamos explícitamente la relación entre  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$  y la  $\rho(\mathbf{r})$  del estado fundamental, sin embargo  $F_{HK}$  se conoce de forma aproximada en determinados límites.

### 3.4.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn en campo magnético

El análisis de Hohenberg-Kohn también se extiende para sistemas inmersos en un campo magnético  $\hat{\mathbf{B}}_{ext}(\mathbf{r})$ . En este caso los sistemas están caracterizados por un hamiltoniano del tipo:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{V}_{ext} + \int \hat{\mathbf{B}}_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (3.36)$$

donde  $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$  es el operador que define la densidad de magnetización  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ :

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle \quad \text{con:} \quad \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = \mu_B \sum_{\sigma, \sigma'=\uparrow, \downarrow} \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}\sigma) \boldsymbol{\sigma}_{\sigma, \sigma'} \hat{\Psi}(\mathbf{r}\sigma'), \quad (3.37)$$

que escribimos usando el operador de campo  $\hat{\Psi}(\mathbf{r}\sigma)$ , donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  son las matrices de Pauli.

Para hamiltonianos del tipo (3.36) podemos extender los teoremas de Hohenberg-Kohn considerando cuatro densidades del sistema, correspondientes a la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  y la densidad de magnetización  $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = (m_x(\mathbf{r}), m_y(\mathbf{r}), m_z(\mathbf{r}))$ . Considerando que el estado fundamental del sistema en estudio es no degenerado, se puede demostrar que:

- Dos diferentes estados fundamentales  $\Phi_0$  y  $\Phi'_0$  -que son obtenidos con hamiltonianos del tipo (3.36)- siempre conducen a un grupo de densidades  $(\rho_0, \mathbf{m}_0)$  y  $(\rho'_0, \mathbf{m}'_0)$ , respectivamente, que son distintas entre sí. Esto significa que  $\Phi_0$  está unívocamente determinada por  $(\rho_0, \mathbf{m}_0)$ .

Por la relación unívoca entre  $\Phi_0$  y  $(\rho_0, \mathbf{m}_0)$  podemos definir el funcional  $\Phi[\rho, \mathbf{m}]$ , que es el funcional del estado fundamental correspondiente a un campo magnético y potencial externo de densidades  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ . En consecuencia todos los observables del sistema -en el estado fundamental- pueden escribirse en función de  $(\rho, \mathbf{m})$ . La siguiente declaración es:

- Mediante el funcional  $\Psi[\rho, \mathbf{m}]$  se define el funcional de la energía  $E[\rho, \mathbf{m}]$ :

$$\begin{aligned} E[\rho, \mathbf{m}] &= F[\rho, \mathbf{m}] + \int \left( \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{B}}_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\ F[\rho, \mathbf{m}] &= \langle \Phi[\rho, \mathbf{m}] | T + V_e | \Phi[\rho, \mathbf{m}] \rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

el cual satisface la desigualdad:

$$E[\rho_0, \mathbf{m}_0] < E[\rho, \mathbf{m}] \quad \text{para todo:} \quad (\rho_0, \mathbf{m}_0) \neq (\rho, \mathbf{m}) \quad (3.39)$$

donde  $(\rho_0, \mathbf{m}_0)$  son las densidades del estado fundamental correspondientes al potencial  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$  y al campo magnético  $\hat{\mathbf{B}}_{ext}(\mathbf{r})$  externo.

Para minimizar el funcional  $E[\rho, \mathbf{m}]$  se usa la condición de que el sistema está compuesto por  $N$  electrones, por tanto  $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , lo que define las siguientes ecuaciones:

$$\left. \frac{\delta E[\rho, \mathbf{m}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0, \mathbf{m}=\mathbf{m}_0} = \mu \quad ; \quad \left. \frac{\delta E[\rho, \mathbf{m}]}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0, \mathbf{m}=\mathbf{m}_0} = \mathbf{0}. \quad (3.40)$$

### 3.4.4. Método de Kohn-Sham.

Las Ecs. 3.35 y 3.40 brindan un medio para conocer la densidad electrónica del sistema según el potencial externo. Sin embargo necesitamos conocer el funcional de la energía  $E[\rho(\mathbf{r})]$  que contiene la energía cinética de los electrones, las interacciones entre éstos, y su interacción con el campo externo; y hasta la fecha no se conoce la forma exacta de la energía cinética o las interacciones electrónicas en función de la densidad electrónica.

Si la función de onda se escribe como una combinación lineal de diversos determinantes de Slater (véase la Ec. 3.15), entonces la densidad electrónica de un sistema de  $N$  electrones se escribe:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{tal que} \quad N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.41)$$

donde  $f_i$  es la ocupación de  $\phi_i$ . Es importante aclarar que los  $\phi_i(\mathbf{r})$  pueden ser *espinores* (funciones de dos componentes, una por proyección de espín del electrón), y que  $|\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$  suma las diversas proyecciones de espín, por tanto  $\rho(\mathbf{r})$  sólo depende de  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . Con la funciones  $\phi_i$  podemos escribir la energía cinética de esta forma:

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} f_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} f_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.42)$$

donde  $f_i$  es el peso de la función  $\phi_i(\mathbf{r})$ . W. Kohn y L. J. Sham [104] postularon la existencia de un sistema no interactuante, el cual llamaremos *sistema de referencia*, donde la densidad y la energía cinética se escriben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad , \quad T_R[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.43)$$

donde  $\psi_i$  son los *orbitales de Kohn-Sham* (OKS). Los  $N$  primeros OKS de menor energía están ocupados ( $f_i=1$ ) mientras que los demás no lo están ( $f_i=0$ ). El sistema de referencia está caracterizado por un hamiltoniano tipo:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_R(\mathbf{r}), \quad (3.44)$$

donde “ $\hat{V}_R(\mathbf{r})$ ” es el potencial que define al sistema de referencia. Para obtener  $\hat{V}_R(\mathbf{r})$  usamos el funcional de la energía  $E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  el cual reescribimos:

$$E[\rho] = T_R[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{J[\rho] \text{ potencial de Hartree}} + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho], \quad (3.45)$$

donde el término de la derecha es:

$$E_{XC}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_R[\rho] - J[\rho] = \underbrace{T[\rho] - T_R[\rho]}_{\text{parte cinética}} + \underbrace{V_{e-e}[\rho] - J[\rho]}_{\text{parte coulombiana}}, \quad (3.46)$$

es la energía electrónica de *intercambio y correlación* de la interacción de Coulomb y la energía cinética.

Para obtener  $V_R$  minimizamos  $E[\rho]$  respetando la condición de ortogonalidad entre los OKS:  $\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$ . Entonces el funcional a minimizar es:

$$\Xi[\{\psi_i\}] = E[\rho] - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left( \int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right), \quad (3.47)$$

donde  $\varepsilon_{ij}$  son los multiplicadores de Lagrange. La variación en función de los OKS sobre la densidad y los funcionales es:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \Rightarrow \frac{\delta \rho}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}) \\ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r})} - \frac{\delta (E[\rho] - T_R[\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \hat{V}_R(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.48)$$

y con estos minimizamos la Ec. (3.47) y realizamos una transformación unitaria entre los OKS:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_R \right) \psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}}_{\hat{V}_R} \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (3.49)$$

donde  $\hat{V}_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ . La Ec. (3.49) muestra las *Ecuaciones de Kohn-Sham*, y al resolver estas ecuaciones auto-consistentemente podemos reconstruir el funcional de la energía en función de los autovalores de los OKS [109, 110]:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - J[\rho] + E_{XC}[\rho] - \int \hat{V}_{XC}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.50)$$

que usa los primeros “ $N$ ”  $\psi_i$  de menor energía, y con estos se calcula la densidad electrónica para luego obtener la energía del sistema. La ecuación (3.49) es válida cuando el estado fundamental del sistema -caracterizado por (3.31) y (3.44)- es no degenerado, y por esto el estado fundamental no está polarizado en espín porque si lo fuese, entonces el estado fundamental sería degenerado presentando dos o más orientaciones equivalentes de la magnetización. En este caso cada  $\psi_i$  puede escribirse como  $\psi_i = \psi_\alpha \chi(\sigma)$ , siendo  $\alpha$  la etiqueta del estado y  $\chi(\sigma)$  la componente de espín, y se encuentran ocupados “ $\frac{N}{2}$ ”  $\psi_\alpha \chi(\sigma)$  de espín  $\sigma = \uparrow$  y  $\sigma = \downarrow$ .

Cuando el sistema presenta polarización de espín, existe otro enfoque para obtener el sistema de referencia de Kohn-Sham, donde se usa el funcional de energía de la Ec. (3.38), el cual reescribimos:

$$E[\rho, \mathbf{m}] = T_R[\rho, \mathbf{m}] + J[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \hat{B}_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho, \mathbf{m}], \quad (3.51)$$

y en esta descripción los OKS son funciones de dos componentes. Con estos se obtiene la densidad electrónica, la densidad de magnetización, y la energía cinética:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_i f_i (|\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_{i\downarrow}(\mathbf{r})|^2), \\ \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \mu_B \sum_{\sigma, \sigma'=\uparrow, \downarrow} \sum_i f_i \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \psi_{i\sigma'}(\mathbf{r}), \\ T_R[\rho, \mathbf{m}] &= -\frac{1}{2} \sum_i f_i \int (\psi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}) (\nabla^2 \psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})) + \psi_{i\downarrow}^*(\mathbf{r}) (\nabla^2 \psi_{i\downarrow}(\mathbf{r}))) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

donde la ocupación de los estados es:

$$f_i = \begin{cases} 1 & \text{cuando } \varepsilon_i < E_F, \\ 0 \leq f_i \leq 1 & \text{cuando } \varepsilon_i = E_F, \\ 0 & \text{cuando } \varepsilon_i > E_F, \end{cases} \quad \text{con: } \sum_i f_i = N, \quad (3.53)$$

definiendo el correspondiente nivel de Fermi  $E_F$ . Al minimizar el funcional de energía (3.51) con respecto de los OKS, obtenemos las ecuaciones de Kohn-Sham para un sistema magnético:

$$\begin{pmatrix} -\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_R + \mu_B \hat{B}_{z,R} & \mu_B (\hat{B}_{x,R} - i\hat{B}_{y,R}) \\ \mu_B (\hat{B}_{x,R} + i\hat{B}_{y,R}) & -\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_R - \mu_B \hat{B}_{z,R} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\alpha\uparrow} \\ \psi_{\alpha\downarrow} \end{pmatrix} = \varepsilon_\alpha \begin{pmatrix} \psi_{\alpha\uparrow} \\ \psi_{\alpha\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (3.54)$$

donde  $(\hat{B}_{x,R}(\mathbf{r}), \hat{B}_{y,R}(\mathbf{r}), \hat{B}_{z,R}(\mathbf{r})) = \hat{\mathbf{B}}_R(\mathbf{r})$ , y los potenciales de referencia son:

$$\begin{aligned}\hat{V}_R(\mathbf{r}) &= \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho, \mathbf{m}]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \\ \hat{B}_R(\mathbf{r}) &= \hat{\mathbf{B}}_{ext}(\mathbf{r}) + \left( \frac{\delta E_{XC}[\rho, \mathbf{m}]}{\delta m_x(\mathbf{r})}, \frac{\delta E_{XC}[\rho, \mathbf{m}]}{\delta m_y(\mathbf{r})}, \frac{\delta E_{XC}[\rho, \mathbf{m}]}{\delta m_z(\mathbf{r})} \right),\end{aligned}\quad (3.55)$$

siendo  $(m_x(\mathbf{r}), m_y(\mathbf{r}), m_z(\mathbf{r})) = \mathbf{m}(\mathbf{r})$ . Nótese que del funcional de intercambio y correlación aparece un campo magnético, inducido por el campo magnético externo.

La forma más común del método del funcional densidad se obtiene cuando el campo magnético se encuentra restringido sobre una dirección, digamos la dirección z:  $\hat{\mathbf{B}}_R(\mathbf{r}) = (0, 0, \hat{B}_{z,R}(\mathbf{r}))$ . Por esta restricción el sistema está descrito por la densidad electrónica y la magnetización  $m_z(\mathbf{r})$ , pero es más cómodo describir al sistema mediante  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  que son las densidades de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , respectivamente. En este caso la densidad y la energía cinética se escriben:

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha\sigma} |\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad ; \quad T_R[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\alpha} f_{\alpha\sigma} \int \psi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{r}) (\nabla^2 \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.56)$$

donde la densidad total es:  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ . La función  $f_{\alpha\sigma}$  es la ocupación del estado  $\alpha$  de espín  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ :

$$f_{\alpha\sigma} = \begin{cases} 1 & \text{cuando } \varepsilon_{\alpha\sigma} < E_F, \\ 0 \leq f_{\alpha\sigma} \leq 1 & \text{cuando } \varepsilon_{\alpha\sigma} = E_F, \\ 0 & \text{cuando } \varepsilon_j > E_F, \end{cases} \quad \text{con: } \sum_{\alpha} f_{\alpha\sigma} = N_{\sigma} \ \& \ N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}, \quad (3.57)$$

donde  $N_{\sigma}$  es el número de electrones de espín  $\sigma$ , y  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$  es el número total de electrones. Para obtener las ecuaciones de Kohn-Sham de esta descripción escribimos el funcional de la energía en función de  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ , lo que resulta:

$$\begin{aligned}E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] &= T_R[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + J[\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}] + E_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \\ &+ \int \left( \left[ \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \mu_B \hat{B}_{ext}(\mathbf{r}) \right] \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \left[ \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \mu_B \hat{B}_{ext}(\mathbf{r}) \right] \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r},\end{aligned}\quad (3.58)$$

y con la variación de este funcional con respecto a los  $\psi_{\alpha\sigma}$  obtenemos las ecuaciones de Kohn-Sham dependiente del espín:

$$\left( \underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext} + \mu_B \hat{B}_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\uparrow}}}_{\hat{V}_{R\uparrow}} \right) \psi_{\alpha\uparrow} = \varepsilon_{\alpha\uparrow} \psi_{\alpha\uparrow}, \quad (3.59)$$

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + \underbrace{\hat{V}_{ext} - \mu_B \hat{B}_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\downarrow}}_{\hat{V}_{R\downarrow}} \right) \psi_{\alpha\uparrow} = \varepsilon_{\alpha\downarrow} \psi_{\alpha\downarrow}, \quad (3.60)$$

donde se muestran los potenciales de referencia  $\hat{V}_{R\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $\hat{V}_{R\downarrow}(\mathbf{r})$ . Estas ecuaciones se resuelven de forma auto-consistente, y obtenidos los autovalores, reescribimos la energía del sistema [109, 110]:

$$E = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left( \sum_{\alpha} f_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} - \int \frac{\delta E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma} d\mathbf{r} \right) - J[\rho] + E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (3.61)$$

El método de Kohn-Sham [104] es el más usado en el cálculo de estructura electrónica por su sencillez, aunque para su total efectividad se necesita conocer exactamente  $E_{XC} \Rightarrow \hat{V}_{XC}(\mathbf{r})$ , el cual hasta la fecha es uno de los objetivos más ambiciosos de la Física. Una forma de estimar  $E_{XC}$  se realiza mediante el cálculo de la energía exacta “ $E$ ” de sistemas sencillos (gas de electrones, átomos, o moléculas) por cálculos Monte Carlo, diagonalización exacta, etc. Al adquirir  $E$  se calcula  $E_{XC} = E - T_R[\rho] - J[\rho]$ , para luego ajustar este de forma polinómica (o con otras funciones) en función de  $\rho$ ,  $\nabla\rho$ ,  $\nabla^2\rho$ , y cada uno de estos ajustes define un funcional de intercambio y correlación.

El trabajo original de Kohn-Sham propone que la densidad electrónica del sistema se construya con los “ $N$ ” OKS de menor energía [104]. Sin embargo esta afirmación se relaciona con una interrogante fundamental de la DFT, que es la existencia del *sistema de referencia* no interactuante cuya densidad electrónica es la densidad electrónica del estado fundamental del sistema en estudio. Según las referencias [90, 91, 109] se verifica la existencia de este sistema en gases electrónicos y en algunos átomos, pero hasta ahora no hay una prueba rigurosa.

Otra de las interrogantes más delicadas de la DFT es el significado de los OKS, que se definen *únicamente* para describir la densidad electrónica y la energía del estado fundamental. La DFT afirma que todo el sistema está bien descrito con la densidad electrónica, pero el método de Kohn-Sham garantiza sólo hallar la energía del estado fundamental, su correspondiente densidad electrónica, y el potencial químico. Aún con estas advertencias se considera a los OKS como los estados que describen las bandas del sólido alrededor del nivel de Fermi, y esta suposición permite que la DFT estime la estructura electrónica del sólido. Algunos trabajos dan soporte a esta interpretación de los OKS [111], indicando que la diferencia entre los autovalores de los OKS son una buena aproximación de las excitaciones del sólido, siendo el término de Hartree, el intercambio, y el resto del  $E_{XC}$ , las correcciones de orden cero, primero, y mayores

órdenes, respectivamente. En esta tesis consideramos válida esta interpretación. Mayor detalle sobre la validez del método de Kohn-Sham se pueden encontrar en las referencias [90, 91, 109].

### 3.4.5. Aproximaciones del funcional $E_{XC}$ .

Si bien es cierto que los términos  $T_R[\rho]$  y  $J[\rho]$  contienen la mayor parte del funcional de la energía  $E[\rho]$ , el término  $E_{XC}$  es el más relevante porque estima la distinta correlación e intercambio electrónico de diferentes sistemas. Diversos funcionales  $E_{XC}$  son construidos con el fin de obtener: La estructura electrónica de los sólidos, las energías de formación, las energías de adsorción, las barreras de migración de átomos, el enlace covalente, el enlace iónico, el enlace Van der Waals, etc. En la Ref. [112] se expone una de las estrategias más extendidas para el desarrollo de los funcionales  $E_{XC}$ , la cual es llamada *Escala de Jacob*. Esta estrategia propone cinco niveles de los funcionales de intercambio y correlación, los cuales expondremos brevemente.

#### Aproximación Local de la Densidad

La *Aproximación Local de la Densidad* (LDA, por sus siglas en inglés) fue la inicial aproximación del funcional  $E_{XC}$  y es el primer escalón de la *escala de Jacob*. En este enfoque  $E_{XC}$  depende de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  en el punto  $\mathbf{r}$ . Dentro de esta aproximación es conveniente escribir  $E_{XC}=E_X + E_C$ , donde  $E_X$  es la energía asociada al intercambio y  $E_C$  es la energía asociada a la correlación, porque  $E_X$  es conocido de forma analítica dentro del modelo de Hartree-Fock para un gas de electrones homogéneo:

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_{\zeta} \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}, \quad (3.62)$$

que fue obtenido reemplazando la densidad uniforme del gas de electrones “ $\rho$ ” por la densidad dependiente de la posición “ $\rho(\mathbf{r})$ ” [91].

Por otro lado, inicialmente  $E_C$  fue calculado mediante la teoría de perturbaciones (*Random Phase Approximation*) [113, 114], sin embargo este se reemplazó por cálculos más precisos realizados en Montecarlo Cuántico [115]. Los diversos ajustes de  $E_C$  producen las variedades de funcionales LDA, y en las Refs. [116–118] se encuentran algunos ajustes de  $E_C$  que dan origen a los funcionales de intercambio y correlación Perdew-Zunger [117], Perdew-Wang [118], y otros.

Los funcionales LDA han sido usados desde hace tres décadas o más en cálculos de estructura cristalina, estructura de bandas y densidad de estados, y sus resultados se ajustan mejor en sistemas metálicos con reducidas variaciones en la densidad. Sin embargo los funcionales LDA generalmente sobrestiman la energía de enlace y subestiman la separación entre átomos; además estos funcionales no describen correctamente

la densidad electrónica entre átomos dado que el decaimiento de la densidad electrónica no se ajusta a los cálculos más precisos [90].

### Aproximación de Gradiente Generalizado

Con el fin de mejorar los funcionales  $E_{XC}$  de la aproximación LDA, se implementaron otros funcionales denominados funcionales *Aproximación de Gradiente Generalizado* (GGA, por sus siglas en inglés), que se encuentran en el segundo escalón de la *escalera de Jacob*. Estos funcionales son del tipo:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int_{\zeta} f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.63)$$

que dependen de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  y del gradiente de la misma  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  en cada posición  $\mathbf{r}$ , y por esta característica los funcionales GGA son llamados funcionales semi-locales. Los funcionales GGA caracterizan correctamente los enlaces covalentes, iónicos, metálico y puente de hidrógeno [119].

La primera funcional de la descripción GGA es la Perdew-Wang(86) [120] que fue mejorada con el funcional Perdew-Wang(91) [118, 121], y al igual que el caso LDA, se construyeron funcionales GGA separando sus contribuciones de intercambio y correlación con el fin de combinar funcionales de diferente autoría para obtener mejores resultados. Por ejemplo el funcional BLYP es combinación del funcional de intercambio de Becke(88) [122] con el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr [123], además el funcional BPW91 es combinación del funcional de intercambio de Becke(98) [124] con el funcional Perdew-Wang(91) [118, 121]. Entre estos funcionales la descripción BLYP es la más usada en química.

Por otro lado, un funcional que produce buenos resultados es el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE, por sus iniciales) [125]. Este funcional también separa las contribuciones energéticas de intercambio y correlación, y cada una de estas satisface propiedades físicas. Por ejemplo su componente de intercambio satisface el criterio de Lieb-Oxford [126] el cual define un límite inferior en las interacciones de Coulomb, además ajusta bien con los resultados de Montecarlo Cuántico del gas de electrones considerando o sin considerar la polarización de espín. En adición a esto, la componente de correlación satisface los resultados de Montecarlo Cuántico expandidos hasta segundo orden en el gradiente de la densidad, y se anulan las singularidades logarítmicas del enfoque LDA en altas densidades [90, 91]. En particular el funcional PBE reproduce los resultados correctos de los funcionales LDA con o sin dependencia de espín, además cumple con el principio de exclusión de Pauli que es conocido como *regla de suma*. Este funcional contiene menos parámetros respecto de otros funcionales GGA, y estos parámetros no provienen de ajustes experimentales. Una versión mejorada de este fun-

cional es el funcional PBE revisada [127] porque ajusta mejor la adsorción de átomos o moléculas sobre superficies, sin embargo este funcional podría no cumplir el criterio de Lieb-Oxford porque se acerca de forma asintótica al límite inferior de las interacciones de Coulomb. En la Ref. [128] podemos observar de forma explícita algunos funcionales LDA y GGA comúnmente usados en la DFT.

### Aproximaciones del funcional $E_{XC}$ de mayor orden.

Las funcionales LDA y GGA describen correctamente átomos, moléculas y sólidos dentro de una respectiva tolerancia. Sin embargo, con el fin de mejorar la descripción química (energías de activación, energías de formación) y física (geometría molecular, barreras de difusión, caracterización de enlaces) se implementaron otra clase de funcionales de intercambio y correlación que van más allá de las descripciones LDA y GGA; estas son las *Funcionales Orbitales* [119] los cuales dependen de la densidad electrónica, de su gradiente, y de los orbitales de Kohn-Sham.

Los funcionales que están en el tercer escalón de la *escalera de Jacob* son los funcionales meta-GGA. Estos funcionales usan a los OKS para estimar la energía cinética del sistema, y de forma general estos son del tipo:

$$E_{XC} = E_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})) \quad ; \quad \tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\sum_j |\nabla\psi_j|^2, \quad (3.64)$$

donde  $\tau(\mathbf{r})$  es la *densidad de energía cinética de Kohn-Sham*, que escribimos con  $\hbar=1$  y  $m_e=1$  para ser consistentes con las unidades mostradas anteriormente. La densidad de energía cinética, para un gas de electrones y para un orbital localizado es:

$$\tau^{gas} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \tau^{orb}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8}\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (3.65)$$

respectivamente, y con el parámetro:

$$\zeta = \frac{\tau - \tau^{orb}}{\tau^{gas}} \quad (3.66)$$

se puede contabilizar si el sistema es más cercano a un sistema metálico ( $\zeta \sim 1$ ) o a un sistema molecular ( $\zeta \sim 0$ ).

Los funcionales meta-GGA y PBE presentan resultados similares en sólidos, sin embargo los funcionales meta-GGA son más eficientes que los funcionales PBE en sistemas bidimensionales o superficies, porque estos describen mejor las energías asociadas a la adsorción de átomos y energías de ionización [129]; pero generalmente no describen correctamente los parámetros geométricos del enlace [130, 131]. Por otra parte, en junio del 2016 se presentó un funcional meta-GGA que calcula la energía al punto que

se pueden describir las interacciones de Van-Der-Waals [132], este funcional se llama *strongly constrained and appropriately normed* (SCAN) el cual no está diseñado con parámetros empíricos, y cumple con las restricciones físicas asociadas a los funcionales semi-locales [133].

Una particularidad de las ecuaciones de Kohn-Sham es que estas son las mismas para todos los OKS porque dependen de la densidad electrónica. Sin embargo, al buscar mejorar los  $E_{XC}$  se definieron otros funcionales  $E_{XC}[\{\psi\}]$  que dependen de los OKS, con el fin de ir más allá de las descripciones LDA, GGA, y meta-GGA. Con los  $E_{XC}[\{\psi\}]$  se obtienen otras “ecuaciones de Kohn-Sham” las cuales pueden llegar a ser distintas para cada tipo de OKS. Ejemplos de estos  $E_{XC}[\{\psi\}]$  son los funcionales Híbridos [90] o los funcionales de la descripción *Self-Interaction Corrección* [134, 135], los cuales corrigen la energía de auto-interacción producida por cada “OKS” [119], pero estos  $E_{XC}[\{\psi\}]$  se alejan de la descripción DFT.

Con el fin de preservar la descripción DFT, nació el método *optimized effective potential* (OEP, por sus siglas en inglés) [136] que permuta el funcional  $E_{XC}[\{\psi\}]$  en un potencial  $V_{XC}(\mathbf{r})$  que depende de la posición, y posteriormente se demostró la equivalencia entre este método y la DFT [137, 138]. Aplicando el OEP se llega al cuarto escalón de la *escalera de Jacob*, donde están los funcionales  $E_{XC}$  de *intercambio exacto* que son etiquetados como EXX por sus siglas en inglés [136, 139, 140]. Estos funcionales corrigen la energía de auto-interacción, lo que ajusta mejor el decaimiento del potencial en el vacío (que es  $\pm \frac{e}{r}$ ) corrigiendo el decaimiento exponencial obtenido con los funcionales LDA y GGA. Los EXX dan buenos resultados en átomos y sólidos, sin embargo sus costos numéricos son mayores con respecto a los funcionales LDA, GGA, y meta-GGA [141].

El quinto y último escalón de la *escalera de Jacob* se resume en calcular la correlación electrónica de forma exacta preservando el intercambio electrónico. Hasta donde sabemos no se ha implementado algún funcional que se involucre a este nivel, sin embargo para el gas de electrones se hicieron cálculos considerando las correlaciones electrónicas de la forma más exacta posible [142].

### Funcionales híbridas.

Una clase de estos funcionales orbitales son los *funcionales híbridos*, que están compuestas por las descripciones LDA y GGA más el intercambio exacto de Hartree-Fock. Estos funcionales son frecuentemente usados en la descripción *generalized Kohn-Sham* de la DFT [90], donde cada OKS se obtiene con una ecuación particular. De forma general este funcional se escribe:

$$E_{XC}^{hib}[\{\psi\}] = a_0 E_X^{HF}[\{\psi\}] + (1 - a_0) E_{DFT}^X[\rho] + E_{DFT}^C[\rho] \quad (3.67)$$

donde  $a_0$  es un valor específico como  $\frac{1}{2}$ , o se ajuste a algunas propiedades obtenidas de una base de datos de sistemas moleculares. Aquí  $E_{DFT}^C$  y  $E_{DFT}^X$  son los funcionales de intercambio y correlación, respectivamente, que pueden ser el resultado de una combinación de las descripciones LDA y GGA. Por otra parte  $E_X^{HF}$  es el funcional de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock, la cual se obtiene únicamente a partir de los orbitales de Kohn-Sham.

El funcional híbrido más usado en química es el funcional B3LYP [143] el cual se construyó a partir del funcional de Becke [122], y en las Refs. [90, 91] podemos encontrar otros funcionales híbridos que pueden reproducir y predecir las energías de enlace de forma precisa; sin embargo los funcionales híbridos exigen un costo numérico mayor con respecto de los funcionales LDA y GGA.

Habiendo presentado brevemente las características de los funcionales de intercambio y correlación, indicamos que en esta tesis trabajamos con la descripción GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof debido a que este funcional ha demostrado ser preciso en cálculos de estructura electrónica de átomos (para átomos livianos sin contar el hidrógeno) y sólidos formados por enlaces covalentes entre sus átomos [144], siendo algunos de estos el grafeno y sus derivados. Además este funcional fue construido sin ajustes experimentales por lo que construcción sólo proviene de la física asegurando su universalidad. Para una mejor descripción del funcional PBE sugerimos revisar las Refs. [90, 91, 125].

### 3.4.6. Sistemas periódicos

Un sólido perfecto -el cual no tiene vacancias o impurezas o deformaciones locales- está compuesto por un arreglo periódico de átomos. Este arreglo periódico se reproduce con la base del sólido -encerrada en la *celda unidad* - y los vectores de red  $\mathbf{a}_j$ , mediante la repetición de la base del sólido en cada posición  $\mathbf{R}_j = \sum_j n_j \mathbf{a}_j$ . El hamiltoniano  $\hat{H}$  y el operador de traslación  $\hat{T}_{\mathbf{R}_j}$  conmutan entre sí por la periodicidad del sistema, y por esto los estados están caracterizados por números cuánticos asociados a la periodicidad del sistema, siendo uno de estos el número de onda  $\mathbf{k}$ . Con esta información, dentro del método de Kohn-Sham, los estados del sólido son funciones de Bloch caracterizadas por su número de onda  $\mathbf{k}$  y su índice de banda  $\zeta$ . Por tanto los orbitales de Kohn-Sham (OKS) son estados de Bloch y pueden ser escritos de la siguiente forma:

$$\psi_{\zeta, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U_{\zeta}(\mathbf{r}) \quad ; \quad U_{\zeta}(\mathbf{r}) = U_{\zeta}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j), \quad (3.68)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el número de onda perteneciente a la primera Zona de Brillouin, y  $U_{\zeta}(\mathbf{r})$  es la componente periódica del OKS. Generalmente es conveniente expandir a los OKS en la base de ondas planas para facilitar los cálculos numéricos de estructura electrónica,

dado que la precisión de los cálculos es proporcional al incremento de la base de ondas planas, además de usar sus propiedades bien estudiadas por la Teoría de Fourier.

### Aproximación de ondas planas

Es conveniente expandir los OKS usando la base de ondas planas, por tanto la expresión (3.68) adquiere la forma:

$$U_{\zeta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\zeta, \mathbf{G}} e^{i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad \Rightarrow \quad \psi_{\zeta, \mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\zeta, \mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.69)$$

donde  $\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca del sólido. La suma de los módulos de los OKS brinda la densidad electrónica, y conocida esta obtenemos la energía del sistema. La densidad electrónica depende de  $U_{\zeta}$ , y su precisión está relacionada con la cantidad de ondas planas usadas en la expansión (3.69), lo que muestra el compromiso entre el costo computacional y la precisión de la densidad y la energía. Este compromiso es contabilizado con la *energía de corte*  $E_{cut}$  que define el límite de la expansión de ondas planas:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G}|^2 < E_{cut}, \quad (3.70)$$

donde  $E_{cut}$  es uno de los parámetros de calibración más importante del cálculo DFT.

Los cálculos de esta tesis -que se realizan con el Quantum-Espresso- usan dos energías de corte. La primera es *ecutwfc* “ $E_f$ ” que caracteriza el límite (3.70) de la expansión para los OKS. La segunda es *ecutrho* “ $E_{\rho}$ ” que caracteriza el límite (3.70) de la expansión de la densidad electrónica. La relación entre *ecutrho* y *ecutwfc* depende del *pseudopotencial* que se haya usado en el cálculo, lo cual detallaremos más adelante, pero generalmente  $ecutrho \geq 4 \text{ ecutwfc}$ .

### Aproximación del espacio recíproco.

Los vectores de red  $\mathbf{a}_j$  ( $j=1,2,3$ ) definen el espacio recíproco, y los vectores que definen a este espacio son:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \quad ; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_2(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)|} \quad ; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_3(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)|} \quad (3.71)$$

y la celda primitiva de la red recíproca, ubicada en  $\mathbf{k} = (0, 0, 0) = \Gamma$ , es la primera Zona de Brillouin (ZB). Los estados del sólido  $\psi_{\zeta, \mathbf{k}}$  (los estados de Kohn-Sham para la DFT) están definidos por dos parámetros, el número de onda “ $\mathbf{k}$ ” y el índice de banda “ $\zeta$ ”. Por un lado hay tantos  $\zeta$  como estados dentro de la celda unidad, en consecuencia  $\zeta$  es un parámetro discreto. Sin embargo, existen infinitos valores de  $\mathbf{k}$  porque es un parámetro continuo en la zona de Brillouin, y es necesario otro compromiso entre la

precisión del sistema y el número de puntos  $\mathbf{k}$  usados en el cálculo DFT.

Los cálculos DFT deberían realizar integrales sobre la primera zona de Brillouin, pero esto produciría un cálculo de infinitos puntos e ilimitado, por lo que las integrales son reemplazadas por sumas sobre un mallado de la ZB:

$$\int_{ZB} \frac{1}{\Omega_{ZB}} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \quad (3.72)$$

Es conveniente usar las simetrías de rotación y reflexión de la estructura cristalina para reducir el mallado de la Zona de Brillouin, posteriormente mapeamos discretamente la zona de Brillouin restante considerando los pesos adecuados para cada punto  $\mathbf{k}$ . En el año 1976 Monkhorst-Pack presentaron un método eficiente para este trabajo [145], el cual hasta la fecha sigue siendo usado.

Para aplicar el método Monkhorst-Pack es preciso definir el mallado de la Zona de Brillouin. En esta tesis usamos el símbolo “ $nkp_j$ ” (number of k points, por sus siglas en inglés) para indicar el número de puntos  $\mathbf{k}$  en la dirección “ $\frac{\mathbf{a}_j}{|\mathbf{a}_j|}$ ”. Por ejemplo el mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3 = 12 \times 12 \times 1$  significa que dividimos la Zona de Brillouin en 12 puntos en la dirección de  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  preservando únicamente un punto en la dirección  $\mathbf{b}_3$ . En el programa QE que más adelante detallaremos, un punto del mallado se escribe de la siguiente forma:

$$\mathbf{k} = \frac{n_1 - 1}{nkp_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2 - 1}{nkp_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3 - 1}{nkp_3} \mathbf{b}_3, \quad (3.73)$$

con  $n_j \leq nkp_j$ , por tanto mediante el método de Monkhorst-Pack seleccionamos sólo los puntos más relevantes y no equivalentes de la Ec. (3.73) a los cuales se le asigna un peso determinado según la simetría del sistema. El mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$  define otra de las calibraciones necesarias del cálculo DFT que más adelante detallaremos.

Por último aclaramos que el volumen del espacio recíproco se reduce cuando incrementamos el volumen de la celda unidad. Por ejemplo si el mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$  genera una precisión  $\delta\epsilon$  en los cálculos de la energía, y posteriormente incrementamos esta celda unidad “N” veces, entonces la zona de Brillouin se reduce “N” veces y por tanto precisamos  $\frac{nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3}{N}$  puntos  $\mathbf{k}$  para obtener la misma precisión  $\delta\epsilon$ . Esto es cierto siempre y cuando se verifique que los puntos de alta simetría se encuentren dentro del nuevo mallado.

### Métodos de integración “smearing”

Anteriormente mencionamos que el método de Kohn-Sham permite calcular la energía del sistema y su estructura electrónica. Para esto es necesario obtener la den-

sidad que se consigue en función de los OKS:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j f(\varepsilon_j) |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad ; \quad f(\varepsilon_j) = \begin{cases} 1 & \text{cuando } \varepsilon_j \leq \varepsilon_F \\ 0 & \text{cuando } \varepsilon_j > \varepsilon_F \end{cases}, \quad (3.74)$$

donde “ $j = \{\zeta, \mathbf{k}\}$ ” y  $\varepsilon_j$  es el autovalor del OKS “ $\psi_j(\mathbf{r})$ ”. El valor de  $\varepsilon_F$  define el peso  $f(\varepsilon_j)$  que sintoniza el número “N” de electrones del sistema:

$$N = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\Omega} \sum_{\varepsilon_j \leq \varepsilon_F} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (3.75)$$

que *no siempre* se puede calcular de forma correcta. La Ec. (3.75) puede ser obtenida sin problemas cuando el sistema es aislante o semiconductor, y en este caso  $\varepsilon_F$  es la energía del máximo OKS de las bandas de valencia. Pero cuando el sistema es metálico las bandas están parcialmente ocupadas y el cálculo no discrimina eficientemente que OKS se encuentra dentro o fuera de la suma de la Ec. (3.75).

Debido a que el método de Kohn-Sham es un método auto-consistente, es necesario que la densidad electrónica converja luego de alguna cantidad de pasos. Si el sistema es metálico, el resultado de la Ec. (3.75) puede encontrarse entre dos o más valores dentro de un bucle infinito, y así el cálculo auto-consistente nunca converge a menos que usemos un mallado muy denso de la zona de Brillouin -que es costoso numéricamente- o usemos una técnica de convergencia.

Una técnica de convergencia radica en cambiar la función  $f(\varepsilon_j)$  de la Ec. (3.74) por una función suavizada con el fin de que la densidad del sistema converja. Este proceso de convergencia se llama *smearing* (“dispersar” del inglés), y dentro del QE existen cuatro clases de *smearing* para converger sistemas metálicos:

- Fermi-Dirac: Cambiamos  $f(\varepsilon_j)$  por una función de distribución tipo Fermi-Dirac centrada en  $\varepsilon_F$  [90].
- Gaussiano: Cambiamos  $f(\varepsilon_j)$  por una función cuya derivada respecto de la energía reproduzca a la función gaussiana centrada en  $\varepsilon_F$  [146].
- Marzari-Vanderbilt: Se fundamenta en el método de la Funcional densidad dependiente de la temperatura [147].
- Methfessel-Paxton: Aproximadamente es una expansión del smearing gaussiano en polinomios de Hermite. Es sólo de primer orden [148].

Cada uno de estos smearing define una variable comúnmente llamada *temperatura electrónica* “ $T_e$ ” que de forma efectiva ensancha la energía de los OKS. Este ensanchamiento es proporcional a  $k_B T_e$  (donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann), pero  $T_e$  no

es una temperatura real sino simplemente es un parámetro de convergencia. Si  $T_e=0$  entonces la función  $f(\varepsilon_j)$  es la función presentada en la Ec. (3.74) y pueda que la densidad electrónica no converja, pero si ensanchamos la energía de los OKS -en proporción a  $k_B T_e$ - el sistema converge pero pueda que la densidad electrónica no sea la correcta. Otro ajuste necesario de la DFT es el balance entre el mallado de puntos  $\mathbf{k}$ , la selección del “smearing”, y la elección de  $T_e$ , que en el Quantum-Espresso se denomina “*degauss*”. Esta calibración la detallaremos más adelante.

La adición del parámetro  $T_e$  dentro de la DFT modifica considerablemente el cálculo de la estructura electrónica del sistema, porque para hallar la densidad se necesita minimizar una *energía libre*  $F[\rho, T_e]$  efectiva en lugar de la energía  $E[\rho]$  del sistema. Para mayores detalles de este tipo de tratamiento podemos revisar las Refs. [149, 150] donde el funcional  $F[\rho, T_e]$  es obtenido con las ideas de la DFT dependiente de la Temperatura construida por Mermin [103].

### 3.4.7. Cálculo de la estructura electrónica de los átomos

Para tener intuición de la estructura electrónica de los sólidos, es conveniente conocer la estructura electrónica de sus correspondientes átomos. La estructura electrónica de los átomos se calcula usualmente en tres límites: El límite *no relativista*, *total relativista*, y *escalar relativista*. En el límite *no relativista* los estados están definidos por el número cuántico principal y su momento angular orbital, y en este límite no se consideran las correcciones relativistas de masa. En el límite *totalmente relativista* los estados están definidos por su número cuántico principal, su momento angular orbital, y su momento angular total. En este límite los cálculos consideran el acoplamiento *espín-orbita* -acople entre el espín y la órbita del electrón- y las correcciones de masa relativista. Por último en el límite *escalar relativista* los estados están definidos por su número cuántico principal y su momento angular orbital, considerando las correcciones relativistas de masa y promediando los estados de diferente espín.

De forma breve mencionamos el cálculo de la estructura electrónica de los átomos en estos límites, mostrando las ecuaciones diferenciales que caracterizan a los estados atómicos. En primer lugar consideramos que el núcleo no se mueve, y su posición es el origen de coordenadas. En segundo lugar el potencial del núcleo es un potencial de simetría esférica. Por último el potencial sobre un electrón es el potencial del núcleo más el potencial generado por los demás electrones; a este potencial lo etiquetamos como  $V_{eff}(r)$ .

En el límite *no relativista*, la estructura electrónica del átomo se obtiene con la Ec. de Schrödinger:

$$\mathcal{H} \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nl} \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}), \quad (3.76)$$

considerando a  $V_{eff}(r)$  como un potencial de simetría esférica que no depende del espín. Se postula la siguiente función de onda:

$$\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \frac{1}{r} \varphi_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \quad ; \quad \int_0^\infty |\varphi_{nl}(r)|^2 dr = 1, \quad (3.77)$$

donde “ $n$ ”, “ $l$ ”, y “ $m_l$ ” son el *número cuántico principal*, el *momento angular* (su operador es  $\mathbf{L}$ ), y la *proyección del momento angular* en la dirección  $\hat{\mathbf{z}}$  (su operador es  $L_z = \mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{z}}$ ), respectivamente. Aquí  $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$  es el armónico esférico correspondiente a “ $l, m_l$ ”. Aplicando la función (3.77) en la Ec. de Schrödinger (3.76) obtenemos la siguiente Ec. diferencial:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \varphi_{nl}(r) + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) - \varepsilon_{nl} \right] \varphi_{nl}(r) = 0, \quad (3.78)$$

la cual es una Ec. diferencial de segundo orden que puede resolverse de forma tan precisa como queramos. Por la simetría esférica de  $V_{eff}(r)$  los estados  $\psi_{nlm_l}$  de diferentes  $m_l$  son  $2l + 1$  degenerados, en consecuencia la energía del estado  $\psi_{nlm_l}$  sólo depende del nivel atómico “ $n$ ” y del momento angular “ $l$ ”.

Por otro lado en el límite *total relativista* necesitamos usar la Ecuación de Dirac para obtener los estados electrónicos del átomo [151]:

$$\mathcal{H} \psi(\mathbf{r}) = [\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \boldsymbol{\beta} m_e + V_{eff}(r)] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (3.79)$$

donde  $\boldsymbol{\alpha}$  es un vector compuesto por matrices ( $\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{\alpha}_x, \boldsymbol{\alpha}_y, \boldsymbol{\alpha}_z)$ ) y  $\mathbf{p}$  es el operador momento ( $\mathbf{p} = -i\nabla$ ). Las matrices  $\boldsymbol{\alpha}_j$  ( $j=x,y,z$ ) y  $\boldsymbol{\beta}$  son matrices de orden  $4 \times 4$ :

$$\boldsymbol{\alpha}_j = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_j \\ \boldsymbol{\sigma}_j & 0 \end{pmatrix} ; \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (3.80)$$

que están compuestas por las *Matrices de Pauli* y la matriz identidad de orden  $2 \times 2$ :

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} ; \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.81)$$

En este límite cada estado atómico está compuesto por la función de onda de cuatro componentes. Los estados atómicos están caracterizados por “ $n$ ”, “ $j$ ”, y “ $m$ ” que son el *número atómico principal*, el *momento angular total* (su operador es  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  donde  $\mathbf{S}$  es el operador de espín), y la *proyección del momento angular total* en la dirección  $\hat{\mathbf{z}}$  (su operador es  $J_z = \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{z}}$ ). Por tanto escribimos al estado  $\psi_{njm}$  de forma general

como:

$$\psi_{njm}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} i \frac{G_{nj}^+(r)}{r} \vartheta_{jm}^+ + i \frac{G_{nj}^-(r)}{r} \vartheta_{jm}^- \\ \frac{F_{nj}^+(r)}{r} \vartheta_{jm}^- + \frac{F_{nj}^-(r)}{r} \vartheta_{jm}^+ \end{bmatrix}, \quad (3.82)$$

donde las funciones  $\vartheta_{jm}^\pm$  son vectores columna asociados a un valor de  $j$ :

$$\vartheta_{jm}^+ = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}+m}{2l+1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}-m}{2l+1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{bmatrix}; \quad \vartheta_{jm}^- = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}-m}{2l+1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ -\sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}+m}{2l+1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{bmatrix}, \quad (3.83)$$

donde la componente superior (inferior) es la componente de espín  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ), y la función  $\vartheta_{jm}^+$  ( $\vartheta_{jm}^-$ ) indica que el momento angular y el espín tienen orientación paralela (antiparalela). Por tanto para un determinado  $j$  se construyen las funciones  $\vartheta_{jm}^-$  y  $\vartheta_{jm}^+$  con armónicos esféricos de  $l = j + \frac{1}{2}$  y  $l = j - \frac{1}{2}$ , respectivamente, que son momentos angulares diferentes. Aplicando los operadores sobre estas funciones obtenemos:

$$\mathbf{J}^2 \vartheta_{jm}^\pm = j(j+1) \vartheta_{jm}^\pm; \quad \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} \vartheta_{jm}^\pm = \left( \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \frac{3}{4} \right) \vartheta_{jm}^\pm = -(1+\kappa) \vartheta_{jm}^\pm, \quad (3.84)$$

con:

$$\kappa = \begin{cases} -(l+1) & = -(j + \frac{1}{2}) \text{ cuando: } j = l + \frac{1}{2} \\ +l & = +(j + \frac{1}{2}) \text{ cuando: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}, \quad (3.85)$$

por otro lado, estas funciones cumplen la relación:

$$\vartheta_{jm}^+ = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r} \vartheta_{jm}^-; \quad \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r} \right) \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r} \right) = \mathbf{I}, \quad (3.86)$$

que permite escribir a la función de onda con un armónico esférico de paridad par o impar ( $Y_l^{m_l}(-\mathbf{r}) = (-1)^l Y_l^{m_l}(\mathbf{r})$ ). Por tanto la Ec. de Dirac presenta dos tipos de soluciones para un determinado momento angular total, la cual se puede escribir con un determinado momento angular:

$$\psi_{njm}^l(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} i \frac{G_{nlj}(r)}{r} \vartheta_{jm}^l \\ \frac{F_{nlj}(r)}{r} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r} \vartheta_{jm}^l \end{bmatrix} \text{ donde: } \vartheta_{jm}^l = \begin{cases} \vartheta_{jm}^+ \text{ para: } j = l + \frac{1}{2} \\ \vartheta_{jm}^- \text{ para: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}, \text{ y:} \quad (3.87)$$

$$G_{nlj} = \begin{cases} G_{nj}^+ \text{ para: } j = l + \frac{1}{2} \\ G_{nj}^- \text{ para: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}; \quad F_{nlj} = \begin{cases} F_{nj}^+ \text{ para: } j = l + \frac{1}{2} \\ F_{nj}^- \text{ para: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}. \quad (3.88)$$

Aplicando la función (3.87) en la Ec. de Dirac (3.79) obtenemos cuatro ecuaciones

acopladas entre sí. Sin embargo la siguiente identidad [151]:

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{\lambda(r)}{r} \vartheta_{jm}^l = \left[ \frac{1}{i} \frac{d}{dr} \frac{\lambda(r)}{r} - i(1 + \kappa) \frac{\lambda(r)}{r^2} \right] \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r} \right) \vartheta_{jm}^l, \quad (3.89)$$

permite separar la componente angular y radial de la Ec. de Dirac, y con esto las cuatro ecuaciones acopladas se reducen a dos ecuaciones que contienen sólo a las funciones dependientes del radio:

$$\begin{aligned} [\varepsilon - m_e - V_{eff}(r)] G_{nlj}(r) &= -\frac{d F_{nlj}(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r} F_{nlj}(r) \\ [\varepsilon + m_e - V_{eff}(r)] F_{nlj}(r) &= +\frac{d G_{nlj}(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r} G_{nlj}(r) \end{aligned}, \quad (3.90)$$

que son ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden. Las funciones  $G_{nlj}$  y  $F_{nlj}$  definen el estado atómico de momento angular total  $j$  construido con el armónico esférico de momento angular  $l$ ; en consecuencia para un mismo  $l$  obtenemos dos estados atómicos, uno para  $j=l+\frac{1}{2}$  (donde  $\kappa=-l-1$ ) y otro para  $j=l-\frac{1}{2}$  (donde  $\kappa=l$ ). La diferencia de energía entre los estados de  $j=l \pm \frac{1}{2}$  es la diferencia de energías obtenidas por el *acoplamiento espín órbita* atómico.

En el límite *escalar relativista* se promedian los estados de diferente momento angular total  $j=l \pm \frac{1}{2}$ . Este promedio parte de las ecuaciones (3.90) que pasamos a combinar para obtener una ecuación de segundo orden. En primer lugar escribimos a la función  $F_{nlj}$  como:

$$F_{nlj} = \frac{1}{2 M_e} \left( \frac{d G_{nlj}}{dr} + \frac{\kappa}{r} G_{nlj} \right), \quad (3.91)$$

donde:

$$M_e = m_e \left( 1 + \frac{\tilde{\varepsilon} - V_{eff}}{2 m_e} \right) \quad ; \quad \tilde{\varepsilon} = \varepsilon - m_e. \quad (3.92)$$

La Ec. (3.91) muestra que  $F_{nlj}$  es mucho menor respecto a  $G_{nlj}$ , al punto que se puede considerar despreciable [91]. Usando la expresión (3.91) en la primera ecuación de (3.90), obtenemos una ecuación diferencial de segundo orden para  $G_{nlj}$ :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{4 M_e} \frac{d V_{eff}}{dr} \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) + \left( \frac{\kappa + \kappa^2}{2 r^2} - M_e(\tilde{\varepsilon} - V) \right) \right] G_{nlj} = 0. \quad (3.93)$$

Al resolver la Ec. (3.93) obtenemos  $G_{nlj}$ , posteriormente obtenemos la función  $F_{nlj}$  mediante la igualdad (3.91). De esta forma obtenemos los estados para cada uno de los dos  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Sin embargo en la aproximación *escalar relativista* se “promedian” los estados de  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Este “promedio” consiste en la semisuma de la Ec. (3.93) de

$j=l + \frac{1}{2}$  con la Ec. (3.93) de  $j=l - \frac{1}{2}$ , que resulta ser:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{4M_e} \frac{dV_{eff}}{dr} \left( \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) + \left( \frac{l(l+1)}{2r^2} - M_e(\tilde{\varepsilon} - V) \right) \right] G_{nl} = 0, \quad (3.94)$$

y esta es la Ec. diferencial que define el límite *escalar relativista*, el cual considera los términos de masa y promedia las energías entre estados de diferente de espín [90, 91].

Ahora pasamos a describir un poco el potencial efectivo  $V_{eff}(r)$ . Este potencial es el resultado del potencial generado por el núcleo más el potencial generado por la configuración electrónica, este último potencial es producido de forma auto-consistente dentro del método de Hartree Fock o el método de Kohn-Shan de la DFT. Dentro de la DFT el potencial  $V_{eff}$  es función de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  y tiene la forma:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \int_{\Omega} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_1 + \hat{V}_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.95)$$

donde el primer término es el potencial del núcleo, el segundo término es el potencial de Hartree, y el tercer término es el potencial de intercambio y correlación  $\hat{V}_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ .  $V_{eff}$  no necesariamente tiene simetría esférica a menos que la densidad electrónica tenga esta simetría. La densidades electrónicas para el límite *no relativista*, *escalar relativista*, y *total relativista* las presentamos en las Ecs. (3.96), (3.97) y (3.98), respectivamente, las cuales no necesariamente tienen simetría esférica:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nlm_l} \left| \frac{\varphi_{nl}(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \right|^2 \approx \rho(r) = \sum_{nl} \lambda_{nl} \frac{\varphi_{nl}^2(r)}{4\pi r^2}, \quad (3.96)$$

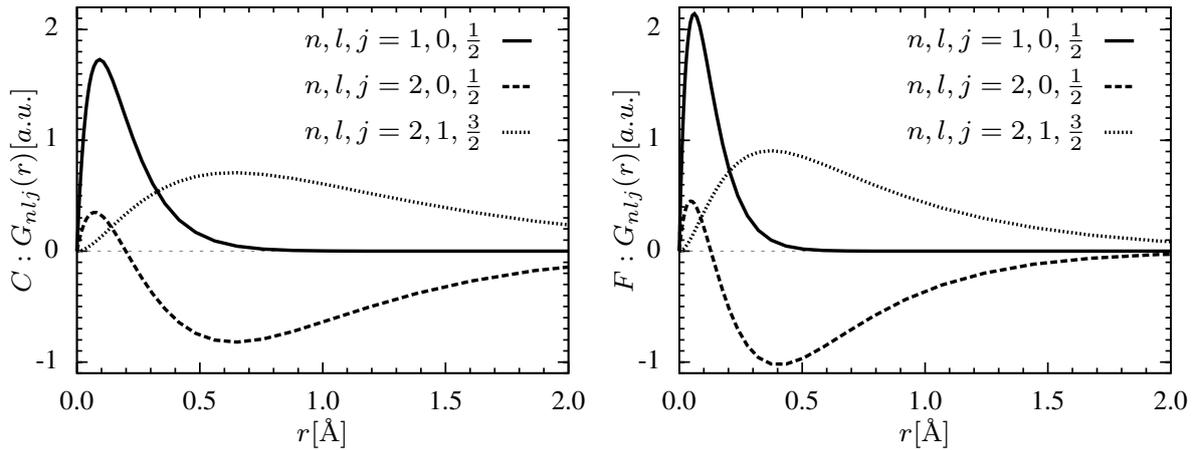
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nlm_l} \left| \frac{G_{nl}(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \right|^2 \approx \rho(r) = \sum_{nl} \lambda_{nl} \frac{G_{nl}^2(r)}{4\pi r^2}, \quad (3.97)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{njm} \left[ \frac{G_{nlj}^2(r)}{r^2} + \frac{F_{nlj}^2(r)}{r^2} \right] [(\vartheta_{jm}^l)^* \cdot \vartheta_{jm}^l] \approx \rho(r) \sum_{n,j} \lambda_{nlj} \left( \frac{G_{nlj}^2(r) + F_{nlj}^2(r)}{4\pi r^2} \right), \quad (3.98)$$

donde  $\lambda_{nl}$  ( $\lambda_{nlj}$ ) indica la cantidad de estados ocupados en el subnivel  $nl$  ( $nlj$ ). A la izquierda de las Ecs. (3.96, 3.97, 3.98) mostramos la densidad electrónica de forma exacta, y a la derecha de estas mostramos la aproximación de la simetría esférica de la densidad, que es frecuentemente usada en el cálculo DFT.

¿Cuándo la densidad electrónica tiene simetría esférica?. Según la regla de los armónicos esféricos:

$$\sum_{m_l=-l}^l (Y_l^{m_l}(\theta, \phi))^* Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi}, \quad (3.99)$$



**Figura 3.1:** Parte radial de los estados atómicos del carbono y del flúor exhibidos en los paneles izquierdo y derecho, respectivamente. Estas funciones han sido calculadas en el límite *total relativista*, sin embargo las funciones calculadas en los límites *no relativista* y *escalar relativista* son similares a las funciones exhibidas en estos paneles.

cuya suma no depende de la dirección, indica que la densidad electrónica tiene simetría esférica cuando los subniveles atómicos se encuentran llenos. Por ejemplo los *gases nobles* -que etiquetamos como  $[\Lambda]$ - tienen sus niveles completamente ocupados, y los *alcalinos térreos* tienen el subnivel  $[\Lambda] s^2$  completamente ocupado. Otro ejemplo es el  $\text{Zn}:[\text{Ar}]4s^23d^{10}$  que tiene el subnivel  $3d$  completamente ocupado. Por otro lado, dentro del límite *no relativista*, algunas configuraciones electrónicas producen una densidad electrónica de simetría esférica distinta para cada espín. Algunos ejemplos son el  $\text{Mn}:[\text{Ar}]4s^23d^5$  y el  $\text{As}:[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$ , los cuales tienen un subnivel semi-lleno con estados de un tipo de espín.

Cuando alguno de los subniveles se encuentra parcialmente ocupado perdemos la simetría esférica de la densidad electrónica, y en consecuencia deberíamos resolver el sistema considerando la simetría cilíndrica tomando un eje de referencia. Sin embargo alrededor del 1960 se planteó un método para hallar los estados atómicos preservando la dependencia radial del potencial [152, 153]. Por otro lado también se considera la ocupación parcial de los subniveles con el fin de preservar la simetría esférica, y por tanto precisamos condiciones de contorno que permitan respetar el cálculo de los demás estados del átomo [90, 91].

Mencionamos que uno de los programas del Quantum Espresso es el código “atomic” también conocido como “ld1.x”, este programa realiza cálculos de estructura electrónica atómica considerando la aproximación esférica de la densidad electrónica y del potencial efectivo. En consecuencia el Quantum Espresso calcula los estados del átomo usando las Ecs. (3.78), (3.90), y (3.94), y las Refs. [154–157] detallan el cálculo de los estados atómicos bajo esta aproximación.

En la Fig. 3.1 mostramos la parte radial de la función de onda correspondiente a los estados atómicos del carbono y del flúor. Estos resultados se obtienen con el “ld1.x”

$n, l$	$E_C^{\text{nr}}$ [eV]	$E_C^{\text{er}}$ [eV]	$E_F^{\text{nr}}$ [eV]	$E_F^{\text{er}}$ [eV]	$n, l, j$	$E_C^{\text{tr}}$ [eV]	$E_F^{\text{tr}}$ [eV]
1,0	-273.258	-273.380	-662.643	-663.374	$1,0,\frac{1}{2}$	-273.363	-663.340
2,0	-13.739	-13.751	-29.820	-29.900	$2,0,\frac{1}{2}$	-13.747	-29.895
2,1	-5.289	-5.286	-11.121	-11.112	$2,1,\frac{1}{2}$	-5.288	-11.150
—	—	—	—	—	$2,1,\frac{3}{2}$	-5.279	-11.086

**Tabla 3.1:** Energías de los estados atómicos del carbono (C) y del flúor (F) calculadas en los límites *no relativista* (nr), *escalar relativista* (er), y *total relativista* (tr). La diferencia de energía entre los estados de  $2,1,\frac{1}{2}$  y  $2,1,\frac{3}{2}$  es la energía del *acoplamiento espín órbita*, que es comúnmente escrito como  $\alpha_j \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ . El valor de  $\alpha_j$  para  $l=1$  es de 9meV para el carbono y de 64meV para el flúor.

usando el funcional PBE [125] de intercambio y correlación. En particular mostramos las funciones  $G_{nlj}$  obtenidas con las ecuaciones (3.90), sin embargo las funciones  $\varphi_{nl}$  y  $G_{nl}$  obtenidas con las ecuaciones (3.78) y (3.94), respectivamente, son muy similares a esta función. La energía de estos estados las mostramos en la tabla 3.1.

La Fig. 3.1 y la tabla 3.1 muestran que los estados de  $n=1$  tienen mayor peso alrededor del núcleo, por lo que estos se encuentran fuertemente ligados al núcleo. Sin embargo los estados de  $n=2$  tienen peso más extendido e incluso tienen peso a distancias del orden de los 2Å con respecto del núcleo, y su energía muestra que son 10 veces menos ligados con respecto de los estados de  $n=1$ . Los estados de  $n=2$  tienen peso finito a distancias del orden de la separación atómica del grafeno, F-grafeno, o algún otro compuesto o molécula entre el flúor y el carbono, por este motivo los estados del nivel  $n=2$  se relajan cuando se forman estructuras cristalinas o moléculas produciendo los enlaces químicos.

Por otra parte, la interacción del *acoplamiento espín órbita* del átomo se contabiliza en límite total relativista. Para un potencial central, esta interacción se escribe de la siguiente forma:

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{1}{2mc^2} \left( \frac{\partial V(r)}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} \right) \cdot (\mathbf{S} \times \mathbf{p}) \approx \alpha_\zeta (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} = \alpha_\zeta \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (3.100)$$

por tanto esta está definida con el parámetro  $\alpha_\zeta$  que encierra las variaciones de potencial alrededor del núcleo. Este parámetro lo podemos calcular mediante la diferencia de energía de los estados de  $n, l, j=2,1,\frac{1}{2}$  y  $n, l, j=2,1,\frac{3}{2}$  para cada átomo. Usando la tabla 3.1 obtenemos que  $\alpha_C=9\text{meV}$  para el carbono y  $\alpha_F=64\text{meV}$  para el flúor.

Los cálculos de estructura electrónica atómica de los diversos límites (*no relativista*, *total relativista*, y *escalar relativista*) han sido realizados considerando todos los electrones del sistema; por esto son llamados cálculos *all-electron*. Sin embargo, esta clase de cálculo no se limita solamente a los átomos, también se realizan en moléculas u sólidos tomando en cuenta diversas aproximaciones, pero los cálculos all-electron en la

estructura electrónica de moléculas u sólidos exigen un alto costo numérico, sobre todo cuando el cálculo se realiza con la base de ondas planas; y estos motivan la búsqueda de otros métodos para obtener la estructura electrónica de diversos sistemas. Uno de estos métodos es el método del *pseudopotencial*.

### 3.4.8. El pseudopotencial del átomo

La Fig. 3.1 y la tabla 3.1 permite discriminar a los estados atómicos en dos grupos. El primer grupo lo conforman los *estados de coraza*, que están muy ligados al núcleo atómico y no participan en los enlaces químicos. El segundo grupo lo conforman los *estados de valencia*, que están extendidos alrededor del núcleo y que son responsables de los enlaces químicos. Los átomos más pesados tienen estados con propiedades intermedias a los estados de coraza y de valencia, y por esto son denominados *estados de semi-coraza*. Sin embargo, en esta tesis no trabajamos con átomos de mayor peso atómico que el del flúor.

En general, todos los estados del átomo participan en diferente medida de los enlaces químicos, sin embargo esta clasificación se realiza dentro de la *Frozen Core Approximation*. En esta aproximación los estados de coraza no se relajan por el potencial del medio, y por esto la estructura electrónica del sistema depende de la relajación de los estados de valencia. Por lo tanto para el cálculo de la estructura electrónica de alguna molécula u sólido, podemos intercambiar los estados de coraza de cada átomo por un potencial efectivo que describa correctamente a sus estados de valencia. A este potencial efectivo se le denomina *pseudopotencial*.

Anteriormente indicamos que los cálculos de estructura electrónica en sólidos son realizados usando a las ondas planas como base. Sin embargo, los estados del sólido alrededor de cada núcleo tienen una estructura similar a los estados atómicos, y dentro de la *Frozen Core Approximation*, esta es la estructura de los estados de valencia que pueden contener oscilaciones. En consecuencia expandir los estados del sólido en ondas planas exige un elevado costo numérico a menos que intercambiamos la estructura interna de los estados de valencia por una estructura más suave. Este intercambio es factible porque la estructura electrónica interna del átomo -que se encuentra a distancias menores de  $0.7\text{\AA}$  del núcleo- no participa de forma relevante en los enlaces químicos [90, 91, 158]. En consecuencia es conveniente intercambiar la estructura de los estados de valencia por una estructura más suave que respete la estructura externa del átomo. Estos estados suaves que denominamos pseudo-estados, están caracterizados por el *pseudopotencial*.

En consecuencia, la aplicación del *pseudopotencial* en los cálculos de estructura electrónica reduce los costos numéricos. Tres clases de pseudopotenciales han exhibido buenos resultados en el cálculo de la estructura electrónica de moléculas y sólidos. Estos

son los pseudopotenciales *norma conservada*, *ultra suaves*, y *proyección de onda aumentada*. De aquí en adelante escribimos a los estados del átomo como  $\Psi = R_\zeta(r) \Xi(\theta, \phi)$  y escribimos a los pseudo-estados como  $\tilde{\Psi} = \tilde{R}_\zeta(r) \Xi(\theta, \phi)$ . En estas expresiones  $\zeta$  representa los números cuánticos de los estados y pseudo-estados.

### El pseudopotencial de norma conservada

El pseudopotencial de norma conservada (NCP, por sus siglas en inglés) [159] podría ser considerado como el pseudopotencial que brindó los primeros resultados del cálculo de la estructura electrónica de moléculas y átomos. Estos pseudopotenciales tienen las siguientes propiedades:

- Las energías de los pseudo-estados coinciden con las energías de los estados de valencia.
- La función  $\tilde{R}_\zeta(r)$  carece de nodos, y la igualdad  $\tilde{R}_\zeta(r) = R_\zeta(r)$  se cumple para  $r \geq r_c$ , donde  $r_c$  es llamado radio de corte.
- La norma de  $\tilde{R}_\zeta(r)$  es idéntica a la norma de  $R_\zeta(r)$  en el dominio  $r \in [0 : r_c]$ :

$$\int_0^{r_c} |\tilde{R}_\zeta(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_\zeta(r)|^2 r^2 dr. \quad (3.101)$$

- La derivada logarítmica de  $\tilde{R}_\zeta(r)$  y  $R_\zeta(r)$  son idénticas para  $r_0 \geq r_c$ :

$$\left. \frac{d}{dr} \ln \left( \tilde{R}_\zeta(r) \right) \right|_{r_c} = \left[ \frac{1}{\tilde{R}_\zeta(r)} \frac{d \tilde{R}_\zeta(r)}{dr} \right]_{r_c} = \left[ \frac{1}{R_\zeta(r)} \frac{d R_\zeta(r)}{dr} \right]_{r_c} = \left. \frac{d}{dr} \ln \left( R_\zeta(r) \right) \right|_{r_c}. \quad (3.102)$$

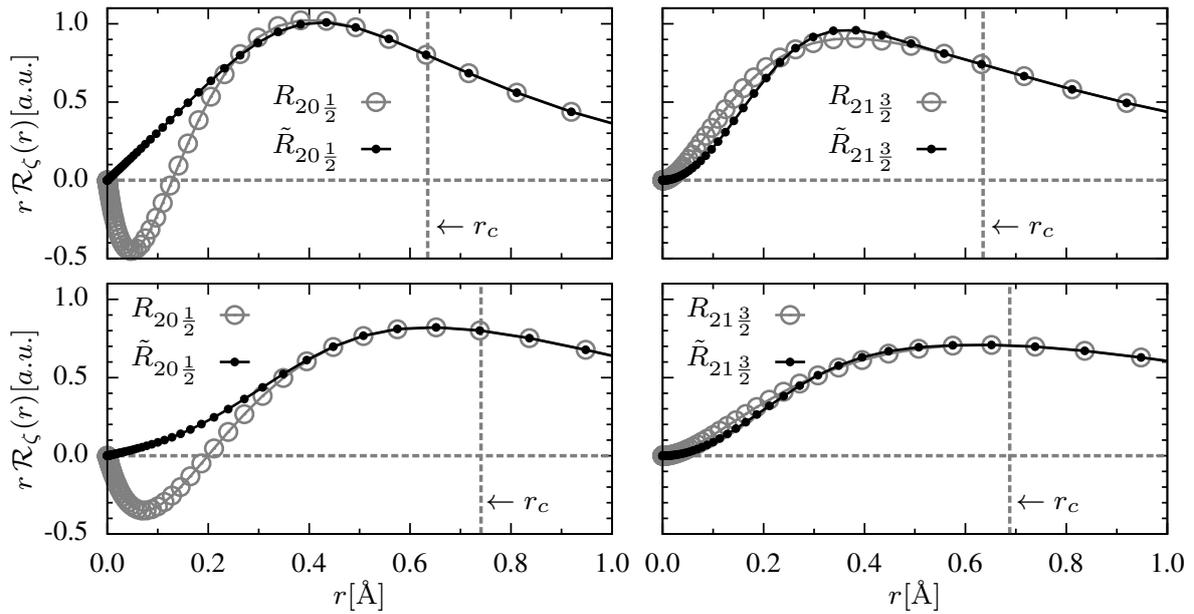
Una consecuencia importante producida por la conservación de la norma es que la Ec. (3.102) no solo es válida en las energías de los estados de valencia del átomo, sino que también es válida para energías próximas de estos estados, lo que expresamos con la siguiente Ec.:

$$\left[ \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{d}{dr} \ln \left( \tilde{R}_\zeta(\varepsilon, r) \right) \right) \right]_{r_c} = \left[ \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{d}{dr} \ln \left( R_\zeta(\varepsilon, r) \right) \right) \right]_{r_c}, \quad (3.103)$$

donde la conservación de la norma del pseudo-átomo se relaciona con esta última expresión de la siguiente forma [158]:

$$-\frac{1}{2} \left[ \left| r \tilde{R}_\zeta(\varepsilon, r) \right|^2 \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{d}{dr} \ln \left( \tilde{R}_\zeta(\varepsilon, r) \right) \right) \right]_{r_c} = \int_0^{r_c} |\tilde{R}_\zeta(\varepsilon, r)|^2 r^2 dr, \quad (3.104)$$

y esta es la razón por lo que los NCP pueden ser usados en otros sistemas como moléculas y sólidos. Los pseudopotenciales que tienen esta propiedad se les llama transferibles,



**Figura 3.2:** Comparación de la parte radial de las funciones de onda de los estados de átomo y del pseudo-átomo, donde el último está definido por un pseudopotencial de norma conservada. Los estados del carbono (flúor) se muestran en los paneles inferiores (superiores), y los estados del átomo son presentados con círculos grises mientras que los estados del pseudo-átomo son presentados con puntos negros.

porque ante perturbaciones los estados del pseudopotencial se modifican de igual forma como se modifican los estados obtenidos por cálculos *all-electron*, por lo menos a primer orden en la energía.

Existen diversos métodos para calcular la estructura interna de  $\tilde{R}_\zeta$ . Los más usados son el método *Bachelet-Hamann-Sluter* [160, 161], *Kerker* [162], *Troullier-Martins* frecuentemente conocido como TM [163], *Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos* frecuentemente conocido como RRKJ [164], *Lin-Qteish-Payne-Heine* [165], entre otros.

En la Fig. 3.2 mostramos las funciones  $R_\zeta$  calculadas en el límite total relativista, y las comparamos con las funciones  $\tilde{R}_\zeta$  obtenidas con el NCPP. Esto lo realizamos para los estados del carbono y flúor que mostramos en la Fig. 3.1. Los resultados de la Fig. 3.2 muestran que  $\tilde{R}_\zeta$  de  $n, l = 2, 0$  son mucho más suaves con respecto de  $R_\zeta$  de  $\zeta = n, l = 2, 0$ , sin embargo las funciones  $R_\zeta$  y  $\tilde{R}_\zeta$  de  $\zeta = n, l = 2, 1$  tienen estructura similar; lo que generalmente sucede con los estados de valencia de los subniveles  $2p$  (desde el B al F),  $3d$  (desde el Sc al Zn), y  $4f$  (desde el La al Lu) porque estas tienen funciones  $R_\zeta$  carentes de nodos, y las funciones  $\tilde{R}_\zeta$  asociados a estos son muy similares entre sí. En conclusión los NCPP no siempre producen pseudo-estados más suaves que los estados de valencia, sin embargo encierran los efectos de los estados de coraza y calculan la estructura externa de los estados de valencia de forma eficiente, tanto en el régimen no relativista, escalar relativista, y total relativista. Hasta la fecha los NCPP son los más confiables para el cálculo de estructura electrónica en sólidos y moléculas.

Las mejoras del NCPP se realizaron con el fin de reducir su costo numérico en los cálculos de estructura electrónica e incrementar su transferencia. Una de estas mejoras es la descomposición del NCPP en potenciales dependientes del momento angular, y cuando un pseudopotencial tiene esta característica se le llama pseudopotencial no local [166]. Otra mejora del NCPP es la adición de estados de energías cercanas a las energías de los estados de valencia, que son estados que divergen conforme  $r \Rightarrow \infty$  que son llamados *unbound-states*. Con los pseudo-estados de valencia y los *unbound-states* se incrementa la validez de la Ec. (3.103) [167].

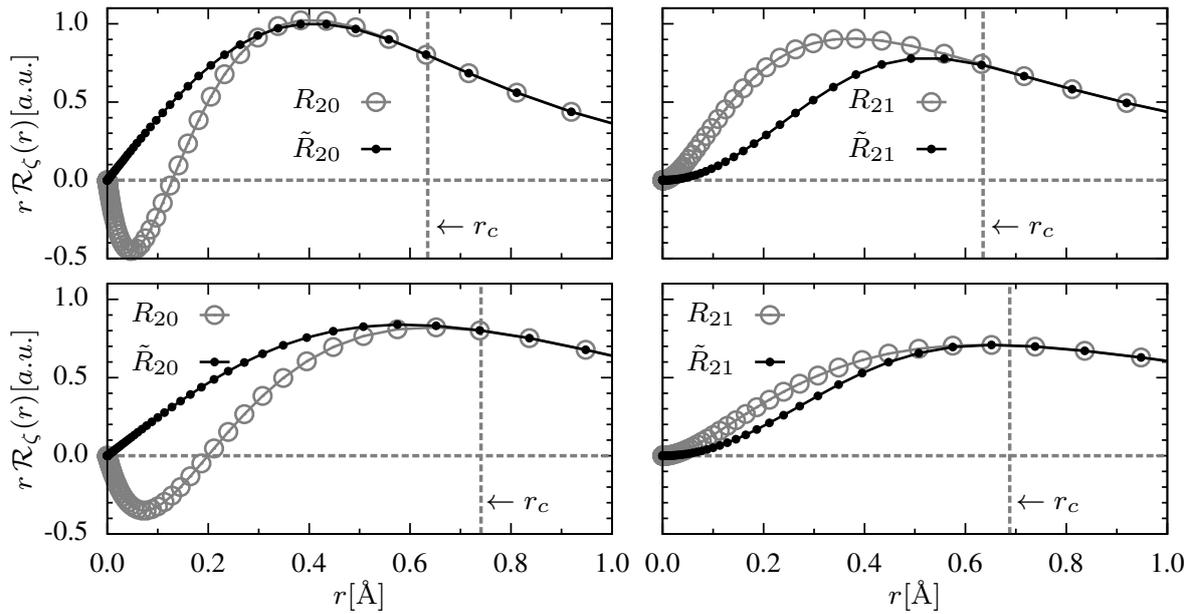
### El pseudopotencial ultra suave.

El pseudopotencial ultra suave (USPP, por sus siglas en inglés) [168] nace en la búsqueda de superar las limitaciones de los pseudopotenciales de norma conservada. Los USPP son pseudopotenciales no locales que tienen las siguiente propiedades:

- El USPP es no-local dentro de la estructura interna del átomo ( $r < r_c$ ), y local fuera de él ( $r > r_c$ ).
- Los USPP cumplen con la la Ec. (3.103), que se justifica mediante una correcta construcción, en consecuencia el USPP puede ser usado en diferentes sistemas.
- Las funciones de onda del USPP no conservan la norma de los estados de valencia. Esta propiedad permite construir pseudo-estados mucho más suaves que los pseudo-estados de norma conservada.
- El USPP es construido mediante un proceso auto-consistente de apantallamiento, que mejora la transferencia del USPP respecto de los diversos cambios en la distribución de carga. Esto permite incrementar los valores de  $r_c$  sin sacrificar la propiedad de transferencia del USPP.

Aclaremos algunos puntos. El USPP depende de la posición  $r$ , pero su valor es diferente para cada momento angular cuando  $r < r_c$ , y por esto se le llama potencial no-local o semi-local. En cambio el USPP depende únicamente de la posición  $r$  cuando  $r > r_c$ , y debido a que no depende del momento angular ni de otra variable que no sea la posición  $r$  entonces se le llama potencial local. Por otro lado la condición de transferencia de las Ecs. (3.103) y (3.104) se modifican para el USPP de la siguiente forma [90, 168]:

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \left[ |r \tilde{R}_\zeta(\varepsilon, r)|^2 \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{d}{dr} \ln \left( \tilde{R}_\zeta(\varepsilon, r) \right) \right) \right]_{r_c} &= \int_0^{r_c} |\tilde{R}_\zeta(\varepsilon, r)|^2 dr + Q_{\zeta\zeta} \\
 &= \int_0^{r_c} |R_\zeta(\varepsilon, r)|^2 dr,
 \end{aligned} \tag{3.105}$$



**Figura 3.3:** Comparación de la parte radial de las funciones de onda de los estados de átomo y del pseudo-átomo, donde el último está definido por un pseudopotencial ultra suave. Los estados del carbono (flúor) se muestran en los paneles inferiores (superiores), y los estados del átomo son presentados con círculos grises mientras que los estados del pseudo-átomo son presentados con puntos negros.

donde  $Q_{\zeta\zeta}$  es el déficit de carga de la función de onda del USPP. Esto sucede porque los USPP no conservan la norma de los estados de valencia, y esto permite que la parte radial de los pseudo-estados sean más suaves respecto de los estados de valencia obtenidos con cálculos all-electron, tal como presentamos en la Fig. 3.3.

El cálculo de  $Q_{\zeta\zeta}$  tiene que realizarse en cada proceso de convergencia. Esto exige el ajuste de los radios de corte y la selección de estados no vinculados *-unbound-states-* durante su proceso de construcción [167], con el fin de mejorar su propiedad de transferencia. Mayores detalles en la construcción de los USPP los podemos encontrar en las Refs. [90, 91, 168].

### Método de la Proyección de ondas aumentadas

El método *projector augmented-wave* (PAW) [169–171], que llamaremos *projector de ondas aumentadas*, es un método que combina el método del *pseudopotencial* [159, 168] con los métodos *augmented plane-wave* (APW) [172–174], siendo el resultado una reformulación optimizada del método *orthogonalized plane wave* (OPW) [175, 176]. El método PAW proporciona toda la estructura de la función de onda ( $\psi$ ) y en consecuencia proporciona la estructura completa de la densidad electrónica.

La estructura de  $\psi$  es diferente en distintas regiones del sistema. En la región de enlaces  $\psi$  ( $r \geq r_c$ , entre los núcleos atómicos) la función de onda es suave por lo que es factible expandir está con ondas planas. Sin embargo en las región de los núcleos

( $r < r_c$ , cerca de cada núcleo),  $\psi$  tiene una estructura localizada y oscilante haciendo costosa numéricamente su expansión con ondas planas.

La estrategia del método PAW es expandir la función de onda con dos bases. En las regiones de los núcleos  $\psi$  se expande con *ondas-parciales* ( $\psi_m$ ), las cuales se obtienen resolviendo la Ec. de Schrödinger del átomo. Por otro lado en la región de enlaces  $\psi$  se expande con ondas planas o en alguna función conveniente, a estas últimas funciones se les denomina *funciones envolventes*. Posteriormente la función de onda es construida empalmando las *funciones envolventes* con las *ondas-parciales*  $\psi_m$  a una distancia  $r = r_c$  de cada núcleo.

Debido a que las funciones  $\psi_m$  son de estructura costosa para cálculos numéricos, es conveniente intercambiar  $\psi_m$  por  $\tilde{\psi}_m$  que son funciones de estructura más suave, pero cuando  $r \geq r_c$  cumplen que  $\tilde{\psi}_m = \psi_m$ . Para realizar este paso es necesario mapear el espacio de Hilbert de  $\psi_m$  con el espacio de Hilbert de  $\tilde{\psi}_m$ , lo que define la transformación  $\mathcal{T}$  que relaciona estas funciones. Para un átomo la transformación  $\mathcal{T}$  se escribe:

$$|\psi\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m \left( |\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle \right), \quad (3.106)$$

donde  $c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle$ , siendo  $\tilde{p}_m$  un operador de proyección que cumple la relación  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_j \rangle = \delta_{ij}$ . La cantidad de proyectores por lo general van desde 1 a 3 para cada subnivel atómico [168, 177], y si sólo hubiera una proyección por subnivel, la Ec. (3.106) se reduce a la ecuación asociada al método OPW. Nótese que la transformación  $\mathcal{T}$  no es unitaria para  $r < r_c$ , por lo que la conservación de la carga no necesariamente se cumple. Por lo que la densidad electrónica se obtiene con  $\tilde{\psi}$  y se corrige con  $\psi_m$  y  $\tilde{\psi}_m$ .

Con  $\tilde{\psi}$ ,  $\psi_m$  y  $\tilde{\psi}_m$  podemos construir pseudopotenciales PAW que usan un menor radio de corte con respecto de los NCPPs y USPPs, sin embargo construir los pseudopotenciales PAW exigen diversas pruebas para su validación, con un preciso criterio de selección de proyectores y ondas-parciales. Para mejor detalle de este método, invitamos al lector ver las Refs [169–171], en especial la sección VI de la Ref. [169]. Por último indicamos que las pseudo-funciones de onda atómicas obtenidas con el método PAW son similares a las pseudofunciones de onda presentadas en la Fig. 3.3.

### 3.4.9. Aplicación del pseudopotencial.

Como vimos anteriormente, el pseudopotencial es construido a partir de la estructura electrónica del átomo [178]. Inicialmente se define la configuración electrónica de cada átomo, y mediante cálculos all-electron (DFT o Hartree-Fock) se calculan los estados de coraza, los estados de valencia, y algunos estados no ligados, siendo estos últimos denominados como *unbound-states*. Este cálculo se realiza considerando la simetría esférica en cualquiera de los límites *total relativista*, *no relativista*, *escalar*

*relativista*, por lo que sólo es necesario conocer la estructura radial de cada estado.

Luego de realizar los cálculos all-electron, se procede a intercambiar el potencial auto-consistente de cada átomo por pseudopotenciales, comúnmente definidos en cada momento angular  $l$  o momento angular total  $j = l \pm \frac{1}{2}$ , asociados a los estados de valencia y *unbound-states*. Los pseudopotenciales son clasificados según las pseudofunciones de onda que reproducen, entre estas clasificaciones están los NCPPs, USPPs, y pseudopotenciales PAW. En el cálculo de estructura electrónica del átomo, todas las pseudofunciones de onda deben ser idénticas a las funciones de onda de los estados de valencia para  $r \geq r_c$ , donde  $r_c$  es el radio de corte que separa la región nuclear y la región de enlace de sus átomos. Los pseudopotenciales obtenidos mediante este método son llamados pseudopotenciales apantallados ( $\tilde{V}_{sc}$ ) porque han sido construidos ajustando el potencial auto-consistente  $V_{eff}$  del átomo -que contiene el potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación- que están definidos con la densidad electrónica.

En consecuencia cada pseudopotencial está definido con la diferencia entre el potencial  $\tilde{V}_{sc}^\zeta$  y los potenciales definidos con la densidad electrónica [90, 91]:

$$\tilde{V}^\zeta(r) = \tilde{V}_{sc}^\zeta(r) - \int_{\Omega} \frac{\rho_v(r_2)}{|r_2 - r|} r_2^2 dr_2 - \hat{V}_{XC}[\rho_v(r) + \rho_c(r)], \quad (3.107)$$

donde  $\zeta = n, l, j$  etiqueta el subnivel correspondiente de este pseudopotencial. Indicamos que  $\rho_v(r)$  es la densidad obtenida con las pseudofunciones de onda, y  $\rho_c(r)$  es la densidad de los electrones de coraza. Según el tipo de pseudopotencial,  $\rho_c(r)$  se obtiene con la función de onda de los electrones de coraza (método PAW) o es reemplazada por una función oscilante que ajusta la densidad de los estados de coraza (véase la sección 7.2 de la Ref. [90]). Por lo tanto el pseudopotencial se puede escribir [90]:

$$\tilde{V}(r) = \tilde{V}_{loc}(r) + \sum_l \left( \tilde{V}^l(r) - \tilde{V}_{loc}(r) \right) \mathbf{P}_l \quad ; \quad \mathbf{P}_l = \sum_{m=-l}^l |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m| \quad (3.108)$$

donde  $\mathbf{P}_l$  es el operador que proyecta a los estados en un determinado valor del momento angular, y  $Y_l^m$  es la función armónico esférico. Por otro lado adicionamos en  $\tilde{V}$  un potencial local  $\tilde{V}_{loc}$  que sirve para calcular estados asociados a un subnivel no ocupado por el átomo, que posiblemente se ocupe al formar el sistema en estudio. El pseudopotencial (3.108) considera al momento angular “ $l$ ” como número cuántico suficiente de los estados de valencia, lo que es cierto en el límite *no relativista* o *escalar relativista*, dado que los estados de valencia son del mismo nivel “ $n$ ” (con excepción de los estados de semi-coraza). Sin embargo en el límite *total relativista* (donde se considera el espín

electrónico  $s = \pm\frac{1}{2}$ ) el pseudopotencial se escribe [90]:

$$\tilde{V}(r) = \sum_l \left( \tilde{V}_\Lambda^l(r) + \tilde{V}_\Delta^l(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right) \mathbf{P}_l \quad (3.109)$$

donde  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  son los operadores de momento angular, y los potenciales  $\tilde{V}_\Lambda^l$  y  $\tilde{V}_\Delta^l$  son:

$$\tilde{V}_\Lambda(r) = \frac{1}{2l+1} \left[ l \tilde{V}^{l-\frac{1}{2}} + (l+1) \tilde{V}^{l+\frac{1}{2}} \right] \quad ; \quad \tilde{V}_\Delta(r) = \frac{2}{2l+1} \left[ \tilde{V}^{l-\frac{1}{2}} - \tilde{V}^{l+\frac{1}{2}} \right] \quad (3.110)$$

donde el potencial  $\tilde{V}_\Lambda^l$  contiene la energía asociada a las contribuciones escalares relativistas del átomo, y el término  $\tilde{V}_\Delta^l$  contiene el término relativista de espín órbita que está asociado a la diferente orientación de espín de los estados. De igual forma que en la Ec. (3.108), se puede adicionar un potencial local en la Ec. (3.110) para calcular estados asociados a un subnivel no ocupado por el átomo.

Los pseudopotenciales construidos con las Ecs. (3.107, 3.108, 3.109, 3.110) han sido mejorados con el fin de incrementar su propiedad de transferencia. Esto se logra construyendo el pseudopotencial con estados ligados y no ligados del átomo. Este conjunto de estados intercambian a los estados de valencia por los canales de valencia. Cada canal está asociado a un nivel de valencia, y el canal está definido con el proyector del estado ligado y los proyectores de los estados no ligados [166, 177]. Si bien es cierto que esta construcción mejora la transferencia del pseudopotencial, esta construcción podría dar lugar a *estados fantasma* [90], que son estados de energía menor respecto de los estados de valencia del átomo. Si el pseudopotencial presenta *estados fantasma*, entonces este pseudopotencial no es apto para los cálculos de estructura electrónica porque el cálculo se realizaría con pseudo-estados que no tienen vínculo con los estados de valencia. Por tanto al momento de construir un pseudopotencial es necesario verificar la ausencia de estados fantasma en diversas configuraciones electrónicas del átomo.

### 3.5. Método de las bandas elásticas deformadas (NEB)

En la aproximación de *Born-Oppenheimer* se consideran congeladas a las coordenadas nucleares ( $\{\mathbf{R}\}$ ) del sistema porque los núcleos tienen mayor inercia que los electrones. Por lo tanto, la energía del sistema es la energía de los electrones más la interacción entre los núcleos atómicos:

$$E_{BO}(\{\mathbf{R}\}) = \langle \Phi | H_e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) | \Phi \rangle + V_{n-n}(\{\mathbf{R}\}), \quad (3.111)$$

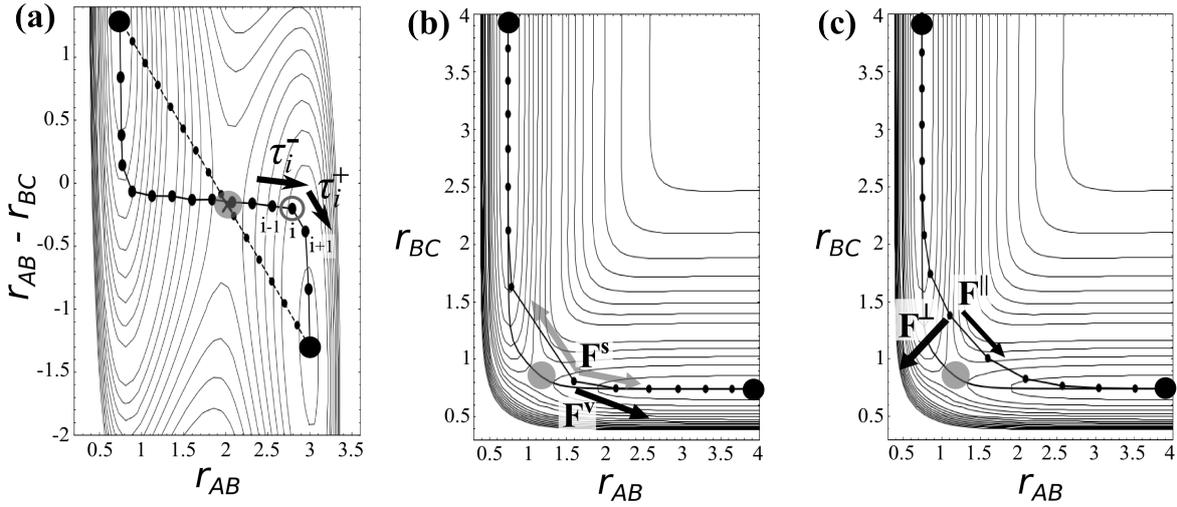
$$H_e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) = T_e(\{\mathbf{r}\}) + V_{e-e}(\{\mathbf{r}\}) + V_{e-n}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (3.112)$$

donde  $\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})$  es la función de onda electrónica,  $\{\mathbf{r}\}$  es el conjunto de coordenadas electrónicas del sistema, y  $\{\mathbf{R}\}$  es la configuración del sistema, siendo esta las posiciones de las coordenadas nucleares. El operador  $H_e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})$  es el hamiltoniano electrónico que se compone por la energía cinética  $T_e(\{\mathbf{r}\})$ , la energía de interacción electrón-electrón  $V_{e-e}(\{\mathbf{r}\})$ , y el potencial cristalino  $V_{e-n}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$  correspondiente a la configuración del sistema. A cada configuración  $\{\mathbf{R}\}$  le corresponde su función de onda electrónica  $\Phi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})$ , y a esta le corresponde su energía  $E_{BO}(\{\mathbf{R}\})$  como mostramos en la Ec. (3.111). Tomando las configuraciones  $\{\mathbf{R}\}$  como dominio y sus correspondientes energías como el rango  $E_{BO}(\{\mathbf{R}\})$ , se define la superficie  $[\{\mathbf{R}\}, E_{BO}(\{\mathbf{R}\})]$  que comúnmente es llamada *superficie de energía potencial* (PES) [90].

Habiendo recordado a la PES (que fue presentada en la sección 3.2), pasamos a definir la *cadena de estados*. Una cadena de estados es una secuencia ordenada de configuraciones, donde la configuración inicial y final corresponden a mínimos de la PES. Por ejemplo un sistema compuesto por átomos de carbono tienen varias configuraciones estables  $\{\mathbf{R}\}$ , una de estas es el arreglo de posiciones atómicas del diamante, y otra es el arreglo de posiciones atómicas del grafito. Otro ejemplo de configuraciones estables de un sistema lo encontramos en una reacción química, estas son las posiciones atómicas de los reactivos y de los productos. La cadena de estados permite visualizar el camino entre dos configuraciones estables del sistema sobre la PES, y para pasar de una configuración estable a otra se necesita superar una o varias barreras de energía.

En la Fig. 3.4 mostramos la PES de un sistema sencillo compuesto por los átomos A, B, y C, usando curvas de nivel. Las variables del sistema son la separación entre A y B ( $r_{AB}$ ) y la separación entre B y C ( $r_{BC}$ ) donde restringimos el movimiento de los átomos en una dirección. Sobre la PES mostramos algunas cadenas de estados que ilustramos con puntos negros y una línea que une sucesivamente a éstos. En el panel 3.4(a) mostramos dos cadenas de estados. La primera cadena de estados está compuesta por la interpolación lineal entre las configuraciones estables, donde cada configuración se encuentra unida con una línea entrecortada. La segunda cadena de estados está compuesta por las configuraciones unidas por una línea continua, y esta se encuentra sobre *el camino de menor energía* entre las configuraciones estables del sistema.

El *camino de menor energía* (MEP, por sus siglas en inglés) es un conjunto de configuraciones sucesivas que definen el camino con mayor peso estadístico y sentido físico entre dos configuraciones estables del sistema. La diferencia de energías entre configuraciones consecutivas del MEP -que van de una configuración estable a otra- es la mínima posible, lo que asegura el mayor peso estadístico entre configuraciones sucesivas. Con el MEP podemos estimar las energías de activación entre diferentes configuraciones estables del sistema, como las transiciones moleculares, reacciones químicas, difusión en sólidos, entre otros. Una configuración particular del MEP es la configuración  $\mathbf{R}_{sp}$  que se denomina “punto de ensilladura” o *saddle point*; esta tiene las siguientes propiedades:



**Figura 3.4:** PES del sistema compuesto por los átomos A,B, y C, presentada con curvas de nivel  $-E(r_{AB}, r_{BC}) = cte$  sobre el plano  $r_{AB}, r_{BC}$ . La configuración del sistema es  $\{\mathbf{R}\} = (r_{AB}, r_{BC})$ , donde  $r_{AB}$  ( $r_{BC}$ ) es la separación entre A y B (B y C), y  $E(r_{AB}, r_{BC})$  es la energía del sistema. Los dos puntos grandes negros son las dos configuraciones estables del sistema, y el punto grande gris es el “punto de silla” ( $\mathbf{R}_{sp}$ ). (a) Cadenas de estados, siendo una de estas la interpolación lineal entre configuraciones estables del sistema, mientras que la otra es el resultado del proceso de relajación NEB, estando esta sobre el *el camino de mínima energía* (MEP). El MEP está definido por el camino trazado por configuraciones intermedias sucesivas de menor energía, y este es el camino física y estadísticamente más favorable para la evolución del sistema entre dos configuraciones estables. (b) Fuerzas aplicadas sobre una configuración, que están definidas por la teoría *bandas elásticas planas* (PEB). (c) Fuerzas aplicadas sobre una configuración, que están definidas con el *método de las bandas elásticas deformadas* (NEB). En (b,c) presentamos al MEP con líneas continuas, y los puntos pequeños representan las configuraciones de la cadena de estados. [179, 180]

- El  $\mathbf{R}_{sp}$  es la configuración de mayor energía del MEP.
- $E_{BO}(\mathbf{R}_{sp} + \delta\mathbf{R}) > E_{BO}(\mathbf{R}_{sp})$  cuando  $\delta\mathbf{R}$  se aparta del MEP.
- $\Delta = E_{BO}(\tilde{\mathbf{R}}_{sp}) - E_{BO}(\mathbf{R}_0)$  es la energía de activación entre las configuraciones estables, donde  $\mathbf{R}_0$  es la configuración inicial.

De aquí en adelante escribiremos  $V(\{\mathbf{R}\})$  en lugar de  $E_{BO}(\{\mathbf{R}\})$  para ser consistente con las referencias precedentes. De las propiedades del punto  $\mathbf{R}_{sp}$ , el resultado más relevante es  $\Delta$  porque dentro de la teoría de transición [181], la tasa de reacción depende de  $\Delta$  y de los modos de vibración entre la configuración inicial y la configuración  $\mathbf{R}_{sp}$ . Una gran dificultad para obtener  $\Delta$  consiste en conocer la PES del sistema. Sin embargo podemos obtener la MEP sin conocer toda la PES, lo que se logra mediante el método *Bandas Elásticas Deformadas* (NEB, de *Nudged Elastic Band*), el cual es una mejora del método de las *Bandas Elásticas Planas* (PEB, de *Plane Elastic Band*) [180].

La PEB y la NEB son métodos que buscan ajustar la cadena de estados sobre el MEP de forma ordenada. Ambos métodos usan el funcional  $S(\{\mathbf{R}\})$  que está construido

con el PES y potenciales armónicos[180]:

$$S(\{\mathbf{R}\}) = S(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N-1}, \mathbf{R}_N) = \sum_{i=0}^N V(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=1}^N \frac{k}{2} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2, \quad (3.113)$$

que se le llama *función objetivo*, donde las configuraciones  $\mathbf{R}_0$  y  $\mathbf{R}_N$  son las configuraciones estables del sistema. Para hallar el MEP necesitamos minimizar la funcional  $S(\{\mathbf{R}\})$  con respecto de las configuraciones intermedias  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N-1}$ , las cuales están distribuidas de forma secuencial porque el potencial armónico  $\frac{k}{2} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2$  separa cada par de configuraciones  $\mathbf{R}_i$  y  $\mathbf{R}_{i-1}$ .

El método PEB minimiza la función  $S(\{\mathbf{R}\})$  en cada configuración, por tanto la ecuación:

$$\mathbf{F}_i = -\vec{\nabla}_{\mathbf{R}_i} S(\{\mathbf{R}\}) = \mathbf{F}_i^v + \mathbf{F}_i^s = 0, \quad (3.114)$$

donde:

$$\mathbf{F}_i^v = -\vec{\nabla} V(\mathbf{R}_i) \quad ; \quad \mathbf{F}_i^s = k(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) - k(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}), \quad (3.115)$$

debe cumplirse en cada configuración  $\mathbf{R}_i$ . En la Ec. (3.115)  $\mathbf{F}_i^v$  es la “fuerza” obtenida por el PES, y  $\mathbf{F}_i^s$  es la “fuerza” obtenida por el potencial armónico. La cadena de estados se aproxima al MEP cuando  $\mathbf{F}_i = 0$  en cada configuración, pero algunas de sus configuraciones no están contenidas en el MEP debido a que los potenciales armónicos tienden a evitar regiones de mayor estructura del PES. Esta dificultad se genera por las direcciones de las fuerzas elásticas y la elevada separación entre las configuraciones vecinas. En el panel 3.4(b) presentamos con flechas negras y grises a las fuerzas  $\mathbf{F}_i^v$  y  $\mathbf{F}_i^s$ , respectivamente, y también presentamos la MEP la cual representamos con una línea continua. El balance de fuerzas en cada configuración produce una cadena de estados que no se superpone con el MEP, lo que sucede alrededor de  $\mathbf{R}_{\text{sp}}$  debido a que el PES tiene mucha estructura en este punto. Este problema puede persistir si incrementamos el número de configuraciones de la cadena de estados, o aún si calibramos las constantes armónicas  $k$ .

El método NEB es una mejora del método PEB, el cual modifica las fuerzas con el fin de ubicar cada configuración sobre el MEP. Para esto es necesario calcular la dirección tangente  $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i = \boldsymbol{\tau}_i / |\boldsymbol{\tau}_i|$  de cada configuración, donde  $\boldsymbol{\tau}_i$  se escribe como:

$$\boldsymbol{\tau}_i = a_- \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|} + a_+ \frac{\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i}{|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i|} = a_- \boldsymbol{\tau}_i^- + a_+ \boldsymbol{\tau}_i^+, \quad (3.116)$$

donde un ilustración de las componentes  $\boldsymbol{\tau}_i^+$  y  $\boldsymbol{\tau}_i^-$  de  $\boldsymbol{\tau}_i$  las mostramos en 3.4(a) para la configuración encerrada con un círculo gris, donde con  $a_- = a_+$ . En el método NEB, la fuerza sobre la configuración  $i$  es la suma entre la fuerza  $\mathbf{F}_i^s$  en la dirección paralela a  $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$  ( $\mathbf{F}_i^{\parallel}$ ), más la fuerza  $\mathbf{F}_i^v$  en la dirección perpendicular a  $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$  ( $\mathbf{F}_i^{\perp}$ ). Estas fuerzas se

escriben de la siguiente forma:

$$\mathbf{F}_i^{\parallel} = (k[(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})] \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i) \hat{\boldsymbol{\tau}}_i, \quad (3.117)$$

$$\mathbf{F}_i^{\perp} = -\vec{\nabla}V(\mathbf{R}_i) + ([\vec{\nabla}V(\mathbf{R}_i)] \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i) \hat{\boldsymbol{\tau}}_i.$$

Estas fuerzas tienen un fin.  $\mathbf{F}_i^{\parallel}$  separa las configuraciones a lo largo de una trayectoria que busca ser suave, y  $\mathbf{F}_i^{\perp}$  busca sintonizar esta trayectoria a lo largo de la MEP. El NEB usa una condición de estabilidad entre el valor de  $k$  y la curvatura del PES:

$$F < 2 \cdot k \cdot R, \quad (3.118)$$

donde  $R = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|$  y  $|\mathbf{F}_i^{\perp}| = F$ . En caso de no cumplir esta condición, las configuraciones estarán alrededor del MEP pero no sobre él, lo que dificulta hallar el punto  $\mathbf{R}_{\text{sp}}$ . En el panel 3.4(c) presentamos la aplicación del método NEB sobre una configuración, y también mostramos al MEP con una línea continua. Se observa que la fuerza  $\mathbf{F}_i^{\perp}$  dirige la configuración  $i$  hacia el MEP.

Dos mejoras del método NEB han sido implementadas. La primera mejora busca reducir las deformaciones de la cadena de estados afinando la dirección del vector  $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$  de cada configuración, lo que se logra usando sus configuraciones vecinas y sus respectivas energías [181]:

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}_i = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_i^+ & \text{cuando } V(\mathbf{R}_{i+1}) > V(\mathbf{R}_i) > V(\mathbf{R}_{i-1}), \\ \boldsymbol{\tau}_i^- & \text{cuando } V(\mathbf{R}_{i+1}) < V(\mathbf{R}_i) < V(\mathbf{R}_{i-1}), \end{cases} \quad (3.119)$$

así damos preferencia a la dirección donde existe la mayor variación del PES, sea positivo o negativo el cambio. En caso de encontrarnos alrededor de un mínimo ( $V(\mathbf{R}_{i+1}) > V(\mathbf{R}_i) < V(\mathbf{R}_{i-1})$ ) o un máximo ( $V(\mathbf{R}_{i+1}) < V(\mathbf{R}_i) > V(\mathbf{R}_{i-1})$ ) de la PES, el vector tangente es sobre una configuración es:

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}_i = \begin{cases} \delta V_i^{\max} \boldsymbol{\tau}_i^+ + \delta V_i^{\min} \boldsymbol{\tau}_i^- & \text{si } V(\mathbf{R}_{i+1}) > V(\mathbf{R}_{i-1}) \\ \delta V_i^{\min} \boldsymbol{\tau}_i^+ + \delta V_i^{\max} \boldsymbol{\tau}_i^- & \text{si } V(\mathbf{R}_{i+1}) < V(\mathbf{R}_{i-1}) \end{cases}, \quad (3.120)$$

el cual debe ser normalizado. Aquí  $\delta V_i^{\max}$  y  $\delta V_i^{\min}$  son el mínimo y el máximo del conjunto  $\{|V(\mathbf{R}_i) - V(\mathbf{R}_{i-1})|, |V(\mathbf{R}_{i+1}) - V(\mathbf{R}_i)|\}$ , respectivamente. Definido  $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$  calculamos las fuerzas con las Ecs. (3.117) y modificamos la cadena de estados hasta obtener fuerza nula sobre cada imagen.

La segunda mejora del NEB busca sintonizar  $\mathbf{R}_{\text{sp}}$  modificando la fuerza aplicada sobre una configuración particular. En la literatura esta configuración tiene el nombre

de *imagen escaladora* porque su objetivo es localizarse en el valor más alto del MEP [182], que justamente es el punto  $\mathbf{R}_{\text{sp}}$ . La fuerza aplicada sobre esta configuración es:

$$\mathbf{F}_i = -\vec{\nabla}V(\mathbf{R}_i) + 2([\vec{\nabla}V(\mathbf{R}_i)] \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i)\hat{\boldsymbol{\tau}}_i = \mathbf{F}_i^\perp + ([\vec{\nabla}V(\mathbf{R}_i)] \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i)\hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (3.121)$$

que depende únicamente del PES. En este caso, la componente  $\mathbf{F}_i^\perp$  acerca a la imagen escaladora hacia el MEP, y la componente  $([\vec{\nabla}V(\mathbf{R}_i)] \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i)\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$  acerca a la imagen escaladora hacia el punto  $\mathbf{R}_{\text{sp}}$  del MEP. La estructura del MEP depende de las configuraciones estables del sistema, y en algunos casos la MEP contiene más de una configuración  $\mathbf{R}_{\text{sp}}$  debido a que en medio del MEP pueden encontrarse otras configuraciones estables. Por tanto el número de imágenes escaladoras usadas en el cálculo debería ser igual al número de configuraciones  $\mathbf{R}_{\text{sp}}$ , lo cual no es intuitivo de conocer salvo que realicemos un mapeo previo de la energía con respecto a -por ejemplo- las configuraciones de máxima simetría del sistema.

Todo el algoritmo del NEB está implementado en el *Quantum Espresso* [178]. Las constantes elásticas, el número de configuraciones de la cadena, las tolerancias en las fuerzas aplicadas, y la asignación de imágenes escaladoras, pueden ser controladas para obtener el MEP entre dos configuraciones estables. El Quantum Espresso calcula la energía de cada configuración de la cadena de estados, y las fuerzas que separan cada configuración. Las propiedades de las configuraciones estables se calculan una vez, mientras que las propiedades de las demás configuraciones se calculan tantas veces como sea necesario para sintonizar el MEP.

### 3.6. El Quantum Espresso

El Quantum Espresso (QE) [178] es un conjunto de programas dedicados al cálculo de estructura electrónica en sólidos y moléculas, aunque las últimas con menor eficiencia. Sus programas son diseñados con la DFT usando el sistema de referencia de Kohn-Sham, por lo que estos resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (3.49),(3.54) y (3.59,3.60), que corresponden al caso no magnético, no-colineal en espín y polarizado en espín en una dirección, respectivamente, realizados con o sin campo magnético externo. Para la correcta operación del QE necesitamos definir:

1. La estructura cristalina del sólido o molécula.
2. El número de configuraciones del sólido o molécula a estudiar, cada configuración es un arreglo intermedio de átomos, el cual permite visualizar la evolución de un determinado proceso físico (por ejemplo difusión de átomos, ruptura de enlaces) o químico (reacciones químicas, formación de los productos a través de los reactivos). Cada configuración está definida por sus parámetros y vectores de red

más la base de átomos.

3. El mallado del espacio recíproco, etiquetado como KPOINTS:  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$ .
4. Las energías de corte correspondientes a la expansión de los estados de Kohn-Sham ( $E_f$ ) y la densidad electrónica ( $E_\rho$ ).
5. El método de integración de la densidad electrónica (*smearing*) y el ensanchamiento energético de los estados (*degauss*), que también es llamado temperatura efectiva.
6. La cantidad de Orbitales de Kohn-Sham (*nbnd*) calculados en cada punto  $k$  de la zona de Brillouin.
7. Selección del proceso de paralelización del cálculo de estructura electrónica.

Mencionamos algunas aclaraciones respecto a cada punto. Para los puntos 1 y 2 indicamos que los sólidos y moléculas están definidos por la celda unidad y la base de átomos, y cada átomo está definido por su pseudopotencial. Esto es así porque el QE considera al sistema como un gas de electrones inmerso en un potencial externo, y este potencial externo es generado por los pseudopotenciales de los átomos. Aclaremos que los pseudopotenciales deben ser generados con el mismo potencial de intercambio y correlación “ $\hat{V}_{XC}$ ”, y podemos usar pseudopotenciales de diferentes descripciones (NCP, USPP, o PAW), aunque en esta tesis trabajamos con una descripción a la vez.

Para los procesos de difusión o reacciones químicas, es necesario definir diversas configuraciones del sistema que sean consistentes su evolución. Para el QE estas configuraciones son llamadas *imágenes*. Por ejemplo para estudiar la difusión del flúor sobre grafeno necesitamos dos imágenes de equilibrio y un conjunto de imágenes intermedias, donde las últimas describen el camino de difusión del flúor. Para una mayor comprensión puede revisarse el cálculo de la difusión del flúor que se encuentran en el capítulo 6.

Los puntos 3, 4 y 5 están asociados al compromiso entre la precisión del cálculo y el costo computacional. Conforme mayor sean los parámetros  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$ ,  $E_f$ ,  $E_\rho$ , y menor sea el *degauss*, entonces más preciso será el cálculo de la energía del sistema. En esta tesis la tolerancia para la energía es  $\delta \mathcal{E} = 10^{-3} \text{eV}$  por átomo, y un ejemplo de calibración se presenta en el apéndice D.

De forma breve indicamos el proceso de calibración, este comienza con un cálculo auto-consistente de la densidad electrónica, para que posteriormente se calculen las bandas del sistema a lo largo del camino que une los puntos de máxima simetría de la zona de Brillouin. Si el nivel de Fermi está en medio de una brecha de energía, podemos usar cualquier tipo de *smearing* (véase la sección 3.4.6) o podemos evitarlo con el parámetro *occupations*=“fixed” del QE. Por otro lado, si el nivel de Fermi corta las bandas del sólido, es necesario seleccionar el tipo de *smearing* según la dispersión de

la banda en el nivel de Fermi. Sea  $\varepsilon(\mathbf{k})$  la dispersión esta banda, y sea  $a_j$  el parámetro de red en la dirección “j”. Si en el nivel de Fermi se aprecia que:  $\frac{\delta\varepsilon(\mathbf{k})}{\delta\mathbf{k}} \leq 10^{-1}\text{eV}\frac{a_j}{\pi}$ , entonces sugiero usar el smearing tipo “gaussian” (indicamos que el smearing “Fermi-Dirac” se usa poco, pero es similar al smearing “gaussian”). En caso de que  $\frac{\delta\varepsilon(\mathbf{k})}{\delta\mathbf{k}} > 10^{-1}\text{eV}\frac{a_j}{\pi}$  entonces podemos usar los smearing “Marzari-Vanderbilt” o “Methfessel-Paxton”, los cuales permiten reducir el mallado de la zona de Brillouin.

Por otra parte, el valor de ensanchamiento de los estados o la temperatura efectiva, llamada *degauss*, también es elegido con la dispersión de las bandas en el nivel de Fermi. La elección del *degauss* debe cumplir que  $\frac{\delta\varepsilon(\mathbf{k})}{\delta\mathbf{k}} \cdot \Delta\mathbf{k} > \text{degauss}$ , siendo  $\Delta\mathbf{k}$  el espaciado entre puntos  $\mathbf{k}$  correspondientes al mallado de la zona de Brillouin. En lo personal, prefiero iniciar los cálculos de estructura electrónica con el smearing “gaussian” debido a que este es más estable con respecto a los mencionados, con un *degauss*=0.005Ry que es la mitad de lo comúnmente usado en cálculos de estructura electrónica.

Continuamos describiendo la calibración de las energías  $E_f$  y  $E_\rho$  que son llamadas *ecutwfc* y *ecutrho*, respectivamente. La proporción entre  $E_\rho = \lambda\tilde{E}_f$  depende del pseudopotencial, y dentro de estos se encuentran los valores sugeridos para  $E_f$  y  $E_\rho$ . Para pseudopotenciales que caracterizan a los átomos de carbono y flúor, el valor de  $\lambda$  es 4, 6 y 8 para los NCPP, PAW y USPP, respectivamente; sin embargo algunos pseudopotenciales pueden necesitar un  $\lambda > 8$  debido a que los pseudopotenciales dependen de la configuración electrónica del átomo. Preservando la relación  $E_\rho = \lambda \times E_f$ , se calcula la dependencia de la energía del sistema con respecto a  $E_f$  que etiquetamos como  $\mathcal{E}(E_f)$ . Este cálculo no necesita un mallado denso, podríamos usar sólo el punto  $\Gamma$  cuando el sistema es semiconductor o aislante, y podríamos usar el mallado  $nkp_j = 2$  cuando el sistema es metálico, o cuando sea necesario considerar el acoplamiento espín-órbita debido a que este depende de la velocidad de los OKS. Para esta calibración es necesario tomar una energía de corte de referencia, que usualmente es de 200Ry [183], luego buscamos la energía de corte que cumpla la relación:  $|\mathcal{E}(200\text{Ry}) - \mathcal{E}(\tilde{E}_f)| \leq \delta\mathcal{E}$ , donde  $\delta\mathcal{E}$  es la precisión que elegimos en el cálculo.

Luego de sintonizar  $E_f$  y  $E_\rho$ , pasamos a sintonizar el mallado de la zona de Brillouin  $nkp_j$  mediante el cálculo de la energía del sistema para diferentes mallados  $nkp_1 \times kkp_2 \times kkp_3$ , seleccionando aquel mallado que cumple la relación:  $|\mathcal{E}(nkp_j) - \mathcal{E}(nkp'_j)| \leq \delta\mathcal{E}$ , siendo  $nkp_j < kkp'_j$ . Es necesario verificar que el mallado elegido contenga todos los puntos de máxima simetría de la zona de Brillouin.

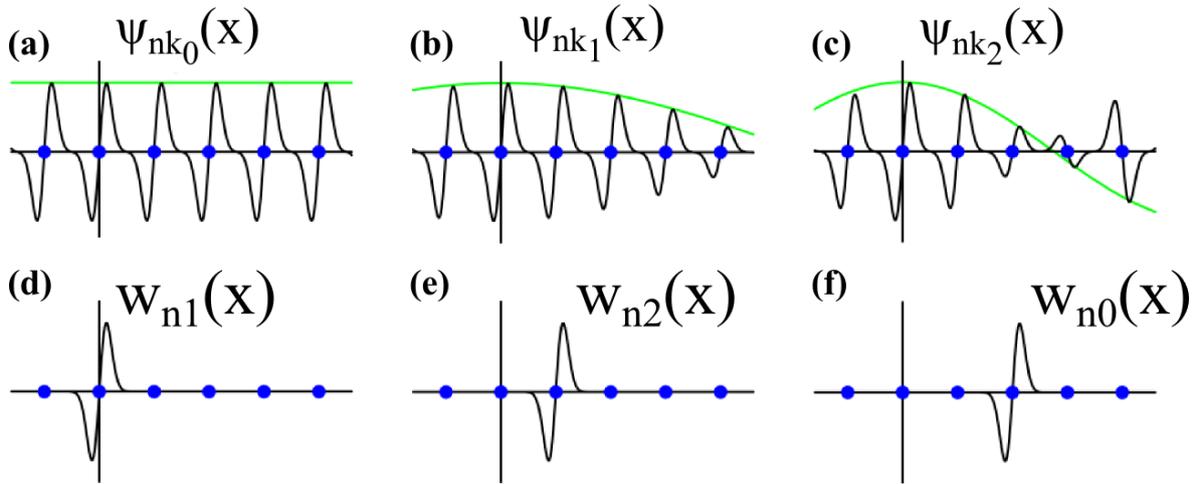
Por otra parte, mencionamos que el cálculo de la densidad de estados y sus derivados necesita un mallado más denso que el elegido en la calibración. Para grafeno o sistemas compuestos de grafeno más flúor, la densidad de estados se aprecia decentemente cuando dividimos la extensión  $\frac{2\pi}{a_j}$  con  $nkp_j=120$  ( $a_j \approx 2.5\text{\AA}$ ), usando el smearing “gaussian” con *degauss*=0.005Ry. La densidad de estados puede calcularse de otra

forma usando el método *tetrahedra* implementado dentro del QE; este método no es variacional e interpola las bandas entre los puntos del mallado  $nkp_j$ , y para el cálculo de la densidad de estados necesita un mallado menor (50 %-60 % por dirección de la Zona de Brillouin) que el sugerido anteriormente, lo que evidencia su eficiencia. El método *tetrahedra* calcula la energía de forma auto-consistente y no auto-consistente, pero no calcula eficientemente las fuerzas entre átomos; por lo tanto antes de aplicar este método es necesario relajar al sistema con cálculos auto-consistentes que usan smearing y *degauss*. Si bien es cierto que el método *tetrahedra* calcula la densidad de estados, lo que permite apreciar todo el espectro de energías del sistema, el mismo no calcula la densidad local de estados o la proyección de la densidad de estados dentro del QE, lo que en un futuro podría implementarse.

Continuando con los datos que necesita el QE, el punto 6 está asociado al tiempo que toma calcular la estructura electrónica, el cual se reduce si calculamos sólo los Orbitales de Kohn-Sham (OKS) necesarios para definir la densidad electrónica del sistema. El QE calcula de forma automática los OKS necesarios para el cálculo de la densidad electrónica, más un 20 % de estas, siempre que usemos smearing en los cálculos. Esto produce un exceso computacional para el cálculo de la energía del sistema a menos que le indiquemos explícitamente cuantos OKS debe calcular el QE. La variable *nbnd* del QE sintoniza la cantidad de OKS calculados en cada punto  $\mathbf{k}$ , y el valor más conveniente de *nbnd* es aquel que permite calcular todas las bandas que cruzan el nivel de Fermi. En esta tesis usamos  $nbnd = \#e_v + 4$  para los cálculos realizados con pseudopotenciales *total relativistas*, donde “ $\#e_v$ ” es el número de electrones de valencia por celda unidad, y usamos  $nbnd = \frac{\#e_v}{2} + 4$  para cálculos con pseudopotenciales *no relativistas* o *escalares relativistas* con o sin polarización de espín. En todos los casos verificamos que el cálculo contenga todas las bandas que cruzan el nivel de Fermi, con algunas excepciones que generalmente suceden para sistemas de muchos átomos en su celda unidad.

Por último, el punto 7 menciona el proceso de paralelización del QE [184]. El QE puede dividir y operar de forma simultánea los distintos pasos del cálculo de estructura electrónica. La primera división se realiza por el número de imágenes que están etiquetados por la variable “*nimage*”. Posteriormente en cada imagen se calculan los OKS correspondientes a cada punto de la zona de Brillouin; este cálculo se realiza dividiendo a los puntos  $\mathbf{k}$  en “*npool*” grupos. Luego los OKS del punto  $\mathbf{k}$  podrían clasificarse en “*nband*” grupos para incrementar su velocidad de cálculo, sin embargo hasta la fecha no se ha optimizado la paralelización asociada a “*nband*”. La siguiente forma de dividir el cálculo es fraccionando la base de ondas planas en “*ntg*” grupos, debido a que los OKS y la densidad electrónica se expanden en esta base.

La última división de tareas está asociada al método de cálculo de los OKS. Estos OKS son obtenidos con la diagonalización de matrices de dimensiones proporcionales a  $nbnd \times nbnd$ . La diagonalización puede ser realizada con un proceso -que no es



**Figura 3.5:** En los paneles (a,b,c) mostramos tres de todas las funciones de Bloch del cristal, estas funciones están etiquetadas por el punto  $\mathbf{k}$  de la Zona de Brillouin. En los paneles (d,e,f) mostramos tres de las funciones de Wannier, que son obtenidas a partir de las funciones de Bloch del cristal. Cada función de Wannier está etiquetada por la celda unidad  $\mathbf{R}$  del cristal. Estas imágenes son extraídas de la Ref. [186].

conveniente- o con  $\lambda^2 = \text{“ndiag”}$  procesos. Lo último es conveniente porque la matriz de diagonalización se divide en “ndiag” matrices, que son operadas simultáneamente para incrementar la velocidad del cálculo de diagonalización.

### 3.7. El Wannier90

Dentro de la descripción no interactuante, los estados del sólido son funciones de Bloch descritas por el número de onda  $\mathbf{k}$  y el índice de banda, y estas funciones pueden ser intercambiadas por funciones de Wannier mediante una operación similar a la transformada inversa de Fourier [185]. Las funciones de Wannier se caracterizan por su estructura altamente localizada dentro de la celda unidad  $\mathbf{R}$ , y porque estas son ortogonales entre sí. Por ejemplo, la Fig. 3.5 muestra algunas funciones de Bloch y algunas funciones de Wannier correspondientes al sistema de la cadena lineal, mostrando el carácter periódico de la primera y el carácter localizado de la segunda.

Con el programa Wannier90 [187] podemos obtener las Funciones de Wannier de Localización Máxima (MLWF, por sus siglas en inglés) a partir de las funciones de Bloch. Esto se realiza con la siguiente transformación:

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \left[ \sum_{m=1} T_{mn}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}, \quad (3.122)$$

donde  $w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  es la MLWF del tipo  $n$  localizada en la celda unidad  $\mathbf{R}$ , y  $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es una función de Bloch de la banda  $m$  con número de onda  $\mathbf{k}$ . La matriz  $\mathbf{T}^{(\mathbf{k})}$  mezcla los  $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  de las bandas con el fin de obtener  $w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  más localizadas. Por último la

integración sobre la zona de Brillouin (ZB) borra la fase de estas funciones.

Las MLWF se obtienen minimizando su dispersión  $\Lambda$ , que está definida por:

$$\Lambda = \sum_n^\zeta \langle (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}_n)^2 \rangle_n = \sum_n^\zeta \langle r^2 - 2\mathbf{r} \cdot \bar{\mathbf{r}}_n + |\bar{\mathbf{r}}_n|^2 \rangle_n = \sum_n^\zeta [\langle r^2 \rangle_n - |\bar{\mathbf{r}}_n|^2], \quad (3.123)$$

donde “ $\zeta$ ” es la cantidad de MLWF a calcular, y  $\langle \Theta \rangle_n = \bar{\Theta}_n = \langle w_{n\mathbf{0}} | \Theta | w_{n\mathbf{0}} \rangle$ , donde  $\mathbf{0}$  representa la celda unidad ubicada en el origen de coordenadas. Es conveniente escribir  $\Lambda$  de esta forma [187]:

$$\Lambda = \Lambda_I + \tilde{\Lambda} = \sum_n^\zeta \left[ \langle w_{n\mathbf{0}} | r^2 | w_{n\mathbf{0}} \rangle - \sum_{m\mathbf{R}} |\langle w_{m\mathbf{R}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}} \rangle|^2 \right] + \sum_n^\zeta \left[ \sum_{m\mathbf{R} \neq n\mathbf{0}} |\langle w_{m\mathbf{R}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}} \rangle|^2 \right], \quad (3.124)$$

y más adelante explicaremos la importancia de separar  $\Lambda$  en  $\Lambda_I$  y  $\tilde{\Lambda}$ . Los elementos de matriz de la Ec. (3.124) se obtienen con las funciones de Bloch:

$$\begin{aligned} \langle w_{m\mathbf{R}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}} \rangle &= i \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{m\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k}, \\ \langle w_{m\mathbf{R}} | r^2 | w_{n\mathbf{0}} \rangle &= -\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{m\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k}, \end{aligned} \quad (3.125)$$

donde  $u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es la parte periódica de la función de Bloch. La Ec. (3.125) no puede operarse el límite continuo porque el QE calcula los OKS usando un mado discreto de la zona de Brillouin. Por tanto en la Ec. (3.125) se realizan las sustituciones:

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \rightarrow \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \quad ; \quad \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \sum_b \omega_b \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})], \quad (3.126)$$

donde  $N$  es el número de celdas unidad del sistema (equivalente al número de puntos  $\mathbf{k}$  de la ZB),  $\mathbf{b}$  es el vector que une los puntos  $\mathbf{k}$  que son primeros vecinos entre sí, y  $b = |\mathbf{b}|$ . Usando (3.126) escribimos los términos necesarios para obtener  $\Lambda$ :

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{r}}_n &= \langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}} \rangle = \frac{i}{N} \sum_k \sum_b \omega_b \mathbf{b} [\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - 1], \\ \langle r^2 \rangle &= \langle w_{n\mathbf{0}} | r^2 | w_{n\mathbf{0}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_k \sum_b \omega_b [2 - 2\Re(\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle)], \\ \langle w_{n\mathbf{R}} | r^2 | w_{n\mathbf{0}} \rangle &= \frac{i}{N} \sum_k \sum_b \omega_b \mathbf{b} [\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - \langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m,\mathbf{k}} \rangle], \end{aligned} \quad (3.127)$$

donde  $\Re(\Xi)$  es la parte real de  $\Xi$ .

El Wannier90 calcula la transformación  $\mathbf{T}^{(\mathbf{k})}$  que mezcla los OKS con el fin de

producir “ $\zeta$ ” funciones  $w_{n,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$ , y con estas calcula la dispersión  $\Lambda$ . Este proceso se repite hasta obtener la  $\mathbf{T}^{(\mathbf{k})}$  que produzca “ $\zeta$ ” funciones  $w_{n,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$ , donde las últimas hacen mínima la dispersión  $\Lambda$ . Brevemente indicamos lo que hace el Wannier90 para obtener las MLWF, primeramente calcula  $\mathbf{M}^{0,(\mathbf{k},\mathbf{b})}$ , siendo sus elementos de matriz:

$$[\mathbf{M}^{0,(\mathbf{k},\mathbf{b})}]_{mn} = M_{mn}^{0,(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}}^0 | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}^0 \rangle = \int_{\Omega} u_{m\mathbf{k}}^{0*}(\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.128)$$

donde  $u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}^0(\mathbf{r})$  son las partes periódicas de los OKS obtenidos por un calculo no auto-consistente del QE. Con  $\mathbf{M}^{0,(\mathbf{k},\mathbf{b})}$ , y las transformaciones  $\mathbf{T}^{(\mathbf{k})}$  y  $\mathbf{T}^{(\mathbf{k}+\mathbf{b})}$ , se obtienen la matriz  $\mathbf{M}^{(k,b)}$ :

$$|u_{m\mathbf{k}}\rangle = \sum_j T_{jm}^{(\mathbf{k})} |u_{j\mathbf{k}}^0\rangle \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M}^{(k,b)} = \mathbf{T}^{(\mathbf{k})\dagger} \mathbf{M}^{0,(\mathbf{k},\mathbf{b})} \mathbf{T}^{(\mathbf{k}+\mathbf{b})}, \quad (3.129)$$

siendo sus elementos  $M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$ , por lo tanto podemos calcular  $\Lambda$  con las actualizaciones de  $\mathbf{M}^{(k,b)}$ . La Ref. [188] explica en detalle como obtener  $\zeta$  MLWF a partir de  $\zeta$  bandas de los OKS. Por otro lado la Ref. [189] explica como obtener  $\zeta$  MLWF a partir de varias bandas entrelazadas de los OKS, buscando las  $\zeta$  combinaciones más adecuadas para el cálculo. En ambos casos el Wannier90 necesita:

1. La celda unidad del sistema, el mallado uniforme de la zona de Brillouin, la cantidad de bandas del sistema, y los Orbitales de Kohn-Sham.
2. La “ventana interna de energía  $W_I$ ” (del inglés: *inner energy window*). Esta ventana contiene *todos* los orbitales de Kohn-Sham del carácter seleccionado para el cálculo de las MLWF. Esta ventana puede contener estados diferentes al carácter de interés.
3. La “ventana congelada de energía  $W_f$ ”. Esta ventana contiene *únicamente* los Orbitales de Kohn-Sham del carácter seleccionado para el cálculo de las MLWF.
4. Condición inicial para el cálculo de las MLWF.

El punto 1 lo obtenemos directamente del QE. Sin embargo el punto 2 y 3 exige conocer el carácter orbital de todos los OKS, proyectando estos sobre los orbitales atómicos s, p, d, etc. El carácter orbital del OKS se define por los orbitales que producen el mayor peso en la proyección, si es del tipo s, p, del tipo  $sp^2$ ,  $sp^3$ , etc.

Con el código “projwfc.x” del QE podemos obtener el carácter orbital de las bandas y la proyección de la densidad de estados. Conocido el carácter orbital de los OKS, es necesario seleccionar que estados del sistema son de interés, generalmente son los estados que están ubicados alrededor del nivel de Fermi. Elegido el carácter de interés,

buscamos la ventana de energía  $W_I$  que contenga todos los OKS del carácter seleccionado. En el Wannier90, el límite inferior y superior de  $W_I$  es sintonizado con los comandos “dis\_win\_min” y “dis\_win\_máx”, respectivamente. En  $W_I$  pueden habitar los OKS que no son de interés, o los OKS que muestran hibridación con los OKS de interés. Los últimos OKS mencionados son omitidos o desdoblados por el Wannier90, con el fin de obtener únicamente la componente del carácter orbital deseado.

El Wannier90 necesita referencias para discriminar los estados de interés, y esta referencia se encuentra en la ventana  $W_f$ . La ventana  $W_f$  debe contener *únicamente* los estados del carácter seleccionado para el cálculo de las MLWF, y los estados de esta ventana son usados como patrón para la selección o desdoblamiento de los demás estados. En el Wannier90, los comandos “dis\_froz\_min” y “dis\_froz\_max” definen los límites inferiores y superiores, respectivamente, de la  $W_f$ . Resaltamos que  $W_f$  se encuentra dentro de  $W_I$ , y por más pequeña que sea  $W_f$ , su definición reduce mucho el cálculo de las MLWF.

El punto 4 pide definir  $\zeta$  funciones localizadas en la celda unidad del sistema, las cuales serán usadas como condición inicial. La estructura de estas funciones debe ser lo más similar a la estructura de las  $\zeta$  MLWF que se esperan obtener, lo que exige un análisis espacial de los OKS.

Por otra parte, pasamos a detallar la importancia de los términos  $\Lambda_I$  y  $\tilde{\Lambda}$  presentados en la Ec. (3.124). El término  $\Lambda_I$  es proporcional  $\langle r^2 \rangle$ , y la Ec. (3.127) muestra que conforme  $\langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$  es mayor entonces  $\langle r^2 \rangle$  es menor. En consecuencia las funciones  $|w_{n,\mathbf{0}}\rangle$  son más localizadas cuando se construyen con funciones  $|u_{m\mathbf{k}}\rangle$  y  $|u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle$  de estructura más similar, porque esto incrementa  $\langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$  y reduce la dispersión  $\Lambda_I$ . En consecuencia la reducción de  $\Lambda_I$  sintoniza la transformación:

$$|\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}\rangle = \sum_{j \in \zeta_W} U_{jm}^{dis(\mathbf{k})} |\psi_{j\mathbf{k}}\rangle \Rightarrow \times e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Rightarrow |\tilde{u}_{m\mathbf{k}}\rangle = \sum_{j \in \zeta_W} U_{jm}^{dis(\mathbf{k})} |u_{j\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.130)$$

donde la matriz  $\mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})}$  -de elementos  $U_{jm}^{dis(\mathbf{k})}$ - es de dimensión  $\zeta \times \zeta_W$ , donde  $\zeta_W$  es el número de OKS de número de onda  $\mathbf{k}$  que habitan en  $W_I$ . Por lo tanto  $\mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})}$  mezcla los OKS para encontrar  $\zeta$  funciones  $|\tilde{u}_{m\mathbf{k}}\rangle$  que produzcan el mayor valor de  $\langle \tilde{u}_{m\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$ , donde alguno de estos estados habita en la ventana  $W_f$ . Aquí se aprecia la importancia de  $W_f$ , debido a que sus estados siempre son usados como referencia para obtener  $\mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})}$ . La matriz  $\mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})}$  se calcula iterativamente hasta minimizar  $\Lambda_I$ . Obtenidas las  $|\tilde{u}_{m\mathbf{k}}\rangle$  funciones, ninguna transformación unitaria entre estas funciones puede reducir del valor de  $\Lambda_I$ , y por esta propiedad a  $\Lambda_I$  se le denomina *Invariante de Gauge*. Posteriormente se busca otra transformación:

$$|w_{n\mathbf{0}}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \sum_{m=1}^{\zeta} U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}\rangle \right] d\mathbf{k}, \quad (3.131)$$

donde  $\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\tilde{u}_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{U}^{(\mathbf{k})}$  es una transformación que reduce  $\tilde{\Lambda}$ . Por lo tanto buscamos  $\mathbf{U}^{(\mathbf{k})}$  iterativamente hasta minimizar  $\tilde{\Lambda}$ , y en consecuencia  $|w_{n\mathbf{0}}\rangle$  es la MLWF. Los detalles del cálculo de las MLWF las encontramos en las Refs. [186, 188, 189].

Obtenidas  $\mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})}$  y  $\mathbf{U}^{(\mathbf{k})}$  para cada punto de la zona de Brillouin (donde  $\mathbf{T}^{(\mathbf{k})} = \mathbf{U}^{(\mathbf{k})} \cdot \mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})}$ ), se obtiene el hamiltoniano de enlace fuerte a partir de los autovalores de los OKS y las transformaciones:

$$[\mathbf{H}(\mathbf{k})]_{nm} = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\delta_{nm} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{H}^W(\mathbf{k}) = (\mathbf{U}^{(\mathbf{k})})^\dagger (\mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})})^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{k}) \mathbf{U}^{dis(\mathbf{k})} \mathbf{U}^{(\mathbf{k})}, \quad (3.132)$$

donde  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$  es diagonal y está compuesto por los autovalores  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  de los OKS. Posteriormente hacemos la suma de Fourier:

$$[\mathbf{H}(\mathbf{R})]_{nm} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} [\mathbf{H}^W(\mathbf{k})]_{nm}, \quad (3.133)$$

donde  $N$  es el número de puntos  $\mathbf{k}$  usados en el mallado de la zona de Brillouin. Aquí  $[\mathbf{H}(\mathbf{R})]_{nm}$  es el elemento de matriz entre la MLWF  $m$  de la celda unidad  $\mathbf{0}$ , y la MLWF  $n$  de la celda unidad  $\mathbf{R}$ . Todos los elementos de matriz  $[\mathbf{H}(\mathbf{R})]_{nm}$  construyen el Hamiltoniano de enlace fuerte el cual será útil para el análisis de la estructura electrónica obtenida con la DFT.

Debido a que el elemento de matriz  $[\mathbf{H}(\mathbf{R})]_{nm}$  se reduce conforme  $\mathbf{R}$  se incrementa, entonces se puede realizar la operación:

$$[\mathbf{H}(\mathbf{k})]_{nm} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} [\mathbf{H}(\mathbf{R})]_{nm}, \quad (3.134)$$

para un  $\mathbf{k}$  arbitrario debido a que las sumas sobre  $[\mathbf{H}(\mathbf{R})]_{nm}$  son nulas cuando  $\mathbf{R}$  es grande. En consecuencia obtenemos una matriz  $\mathbf{H}(\mathbf{k})$  cuyos autovalores son las energías de los OKS del punto  $\mathbf{k}$ .

### 3.8. Resumen

En este capítulo presentamos una breve descripción de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). Mediante este método obtendremos los resultados y conclusiones de los siguientes capítulos de esta tesis, que exponen las investigaciones de los adsorbatos de flúor sobre grafeno. El capítulo comienza presentado la Ec. de Schrödinger del sólido, que es tratada en la aproximación de Born-Oppenheimer [92]. Esta aproximación separa la dinámica de los electrones y la dinámica de los núcleos, y reemplaza al sólido por un gas de electrones en medio de un potencial externo, donde el potencial externo es generado por los núcleos atómicos en posiciones fijas.

Con esta descripción del sólido presentamos el método de Hartree-Fock [100]. Es-

te método minimiza la energía del sólido considerando que la función de onda puede descomponerse en un producto antisimétrico de funciones monoeléctricas. Esta construcción permite intercambiar la Ec. Schrödinger de  $N$  electrones en  $N$  ecuaciones monoeléctricas, donde estas últimas se resuelven de forma auto-consistente. El método considera de forma exacta el potencial de intercambio entre electrones, pero ignora las correlaciones electrónicas; sin embargo, describe bien la estructura electrónica del átomo.

Posteriormente describimos la DFT [90, 91]. Esta teoría tiene sus bases en los *teoremas de Hohenberg y Kohn* y los trabajos de Mermin [102, 103], y estos afirman que el estado fundamental del gas de electrones puede describirse únicamente con su respectiva densidad electrónica, y que el potencial externo está unívocamente definido por la densidad electrónica del estado fundamental. Luego presentamos el método de Kohn-Sham que está construido en base de la DFT [104]. Este método postula que la densidad electrónica del sistema puede ser obtenida mediante cálculos auto-consistentes sobre un sistema no interactuante, que es denominado *sistema de referencia de Kohn-Sham*. Explicamos la definición del sistema de referencia de Kohn-Sham y explicamos brevemente como se obtiene la densidad electrónica y la energía del sistema.

Luego detallamos parte del cálculo de la estructura electrónica del átomo. Estos cálculos pueden realizarse en el límite *no relativista*, *total relativista*, y *escalar relativista*, presentando las ecuaciones básicas de estos límites. También presentamos las funciones de onda del carbono y del flúor obtenidas con la DFT. Estas funciones de onda evidencian que sólo algunos estados del átomo participan de forma dominante en la estructura electrónica de los sólidos o moléculas, y estos estados atómicos son los *estados de valencia*.

Continuamos exponiendo el pseudopotencial. El pseudopotencial es un potencial que reproduce parcialmente los estados atómicos de valencia. Este tema es importante porque la aplicación del pseudopotencial -en lugar de los potenciales de los núcleos atómicos- ha reducido considerablemente el costo numérico de los cálculos de estructura electrónica para moléculas y sólidos.

Por otra parte, expusimos el método de las “bandas elásticas” (NEB). Este método calcula las configuraciones intermedias entre dos configuraciones estables de un determinado sistema, donde cada configuración es un arreglo de núcleos atómicos de la molécula o de sólido. El objetivo de la NEB es obtener el *camino de mínima energía* (MEP) entre dos configuraciones estables, siendo este el camino que define la mayor probabilidad de transición entre las configuraciones estables. Para obtener el MEP es necesario aplicar la DFT en cada una de las configuraciones (estables o intermedias) del sistema en estudio, y calcular las fuerzas sobre los núcleos atómicos de cada configuración para relajar sus respectivas posiciones, y así minimizar la energía de cada configuración.

Continuamos exponiendo al Quantum Espresso (QE), que es un paquete de cálculo para estructura electrónica diseñado en lenguaje fortran [178]. El QE esta construido en base a la DFT, y lo expuesto en este capítulo permite analizar los diversos resultados de este paquete. Por último, explicamos el programa Wannier90, que permite mapear la estructura electrónica de la DFT en un modelo de enlace fuerte no interactuante, lo que permite analizar la estructura electrónica con más sencillez.

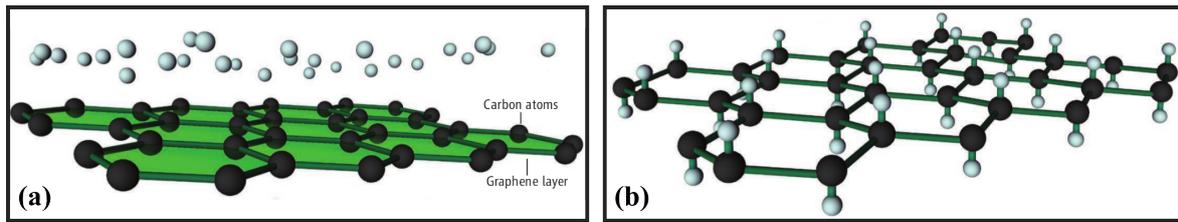
# Capítulo 4

## Canales de grafeno grabados en F-grafeno.

### 4.1. Introducción.

En los capítulos 1 y 2 presentamos diversas propiedades de las nano cintas de grafeno con bordes zigzag (ZGNR). Los cálculos de la DFT y de Hartree-Fock predicen que las ZGNR son semiconductoras con polarización de espín antiparalela entre los bordes de la cinta. Si dopamos electrónicamente al ZGNR, los cálculos sugieren una dependencia entre la polarización de espín y el dopaje electrónico, lo que define los diversos órdenes magnéticos del ZGNR [22, 23]. Además, hemos mostrado teóricamente que el orden magnético puede ser inducido localmente mediante potenciales de compuerta [89], lo que abre la posibilidad de sintonizar propiedades de transporte. Sin embargo obtener ZGNR con bordes bien definidos es actualmente un desafío [17, 24, 26, 190, 191]. Experimentalmente las cintas de grafeno exhiben imperfecciones en sus bordes de hasta 5Å, y a pesar de estos defectos se aprecia densidad de estados alta alrededor de los bordes de las ZGNR, con una transición semiconductor-metálico dependiente del ancho [17]. La transición semiconductor-metálico del ZGNR ha sido interpretada como el resultado del cambio de orden magnético del ZGNR, el cual teóricamente dependería del dopaje electrónico (inducido por el sustrato) y el ancho del ZGNR. Todo lo mencionado indica el gran potencial del ZGNR para la ingeniería de semiconductores y espintrónica.

Con el fin de obtener estas propiedades electrónicas en sistemas análogos, decidimos estudiar los canales de grafeno embebidos en un material aislante, siendo conveniente que este sea bidimensional con una estructura similar al grafeno. El grafeno saturado con hidrógeno y el grafeno saturado con flúor tienen las propiedades que deseamos para construir los canales de grafeno [31, 192]. Cuando hablamos de grafeno saturado con flúor o hidrógeno nos referimos a que cada átomo del grafeno forma un enlace covalente con uno de estos átomos. En consecuencia los adsorbatos se localizan sobre o debajo de



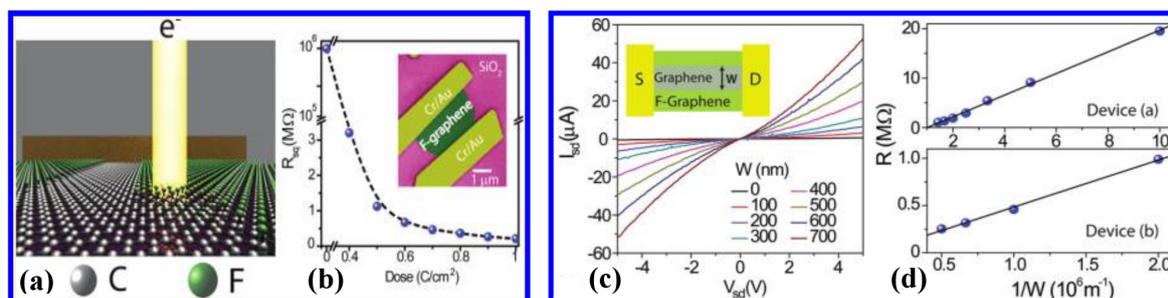
**Figura 4.1:** (a) Exposición del grafeno en una atmósfera de átomos. El grafeno -que es semimetal- luego de adsorber átomos de hidrógeno o flúor se convierte en un material aislante. (b) Adsorción de átomos en el grafeno al 100 %, donde cada átomo del grafeno captura un adsorbato. Si los átomos absorbidos son de hidrógeno obtenemos el grafeno hidrogenado al 100 % que es llamado *grafano* o *H-grafeno* (HG), y si los átomos absorbidos son de flúor obtenemos el grafeno fluorado al 100 % que es llamado *F-grafeno* (FG) -Tomado de la Ref. [193]-.

cada átomo del grafeno tal como presentamos en la Fig. 4.1. Comenzamos describiendo las características más relevante de estos materiales.

En la Fig. 4.1 en el panel 4.1(a) presentamos al grafeno embebido en una atmósfera de flúor o hidrógeno. Debido a la reactividad del grafeno, este captura de forma covalente a los adsorbatos produciendo grafeno hidrogenado o grafeno fluorado en diversas concentraciones, donde el grafeno saturado con hidrógeno (flúor) corresponde al grafeno hidrogenado (fluorado) al 100 %. Al grafeno saturado con hidrógeno se le llama *grafano* o *H-grafeno* (HG) [194, 195] y al grafeno saturado con flúor se le llama *F-grafeno* (FG) [195, 196], y sus estructuras cristalinas son similares como presentamos en el panel 4.1(b). Los resultados experimentales dicen que estos sistemas son aislantes, lo que es consistente con los cálculos de primeros principios que predicen brechas de energía de  $\Delta = 3.4\text{eV}$  y  $\Delta = 2.9\text{eV}$  para el HG y el FG, respectivamente [195].

El grafeno fluorado y el grafeno hidrogenado son materiales adecuados para la construcción de canales de grafeno, sin embargo los experimentos indican que el grafeno fluorado es más fácil de obtener [36, 197, 198]. Esto sucede porque es más costoso en energía obtener átomos de hidrógeno que átomos de flúor alrededor del grafeno, debido a que la energía de ligadura entre hidrógenos (formando moléculas di-atómicas  $\text{H}_2$ ) es mayor que la misma entre flúores (formando moléculas di-atómicas  $\text{F}_2$ ), y estos generalmente se encuentran como moléculas diatómicas. Por otro lado los cálculos de primeros principios predicen que la difusión del hidrógeno en el grafeno es más costosa en energía que la difusión de flúor (véase la Ref. [199] y los resultados del apéndice C). Por tanto, es más accesible obtener flúor y ordenarlos selectivamente que lo mismo para el hidrógeno. Por estas razones hemos preferido investigar los canales de grafeno en medio de grafeno fluorado al  $\sim 100\%$ , que no es reactivo por debajo de los  $400\text{C}^\circ$ , soporta deformaciones hasta el 15 % de su tamaño, y es aislante con resistencia del orden de los  $10^{12}\Omega$  [36].

El grafeno fluorado al  $\sim 25\%$  se puede obtener a partir del grafito y moléculas di-

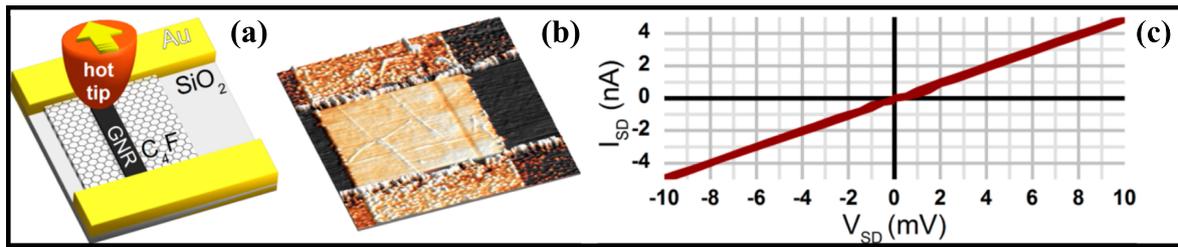


**Figura 4.2:** Extracción de átomos de flúor en grafeno fluorado y sus consecuencias en el transporte. (a) Esquema de la extracción selectiva del flúor obtenida por el impacto del flujo de electrones de alta energía. (b) Resistencia del grafeno fluorado en función de la dosis de haces electrónicos. (c) Relación entre la diferencia de potencial ( $V_{sd}$ ) y la corriente eléctrica ( $I_{sd}$ ) para canales de grafeno de diferentes anchos ( $W$ ). (d) Resistencia con respecto al ancho del canal en dos sistemas diferentes (Tomado de la Ref. [31]).

atómicas de flúor a la temperatura de  $450\text{C}^\circ$ . Esto genera la disociación de la molécula  $\text{F}_2$  y permite la adsorción del flúor sobre la superficie del grafito, posteriormente se desprenden las capas de la superficie del grafito por métodos mecánicos [31]. Por otro lado el grafeno fluorado al  $\sim 100\%$  se puede obtener exponiendo al grafeno en medio de dos sustratos, uno encima y otro debajo de él. Estos sustratos presentan aberturas donde circulan moléculas de  $\text{XeF}_2$  a  $70\text{C}^\circ$ , las  $\text{XeF}_2$  liberan al flúor y estos se absorben en el grafeno. Si la temperatura es mayor a  $70\text{C}^\circ$  es posible obstruir las aberturas del sustrato e interrumpir la difusión del  $\text{XeF}_2$ . Con estos métodos se construyen zonas de grafeno fluorado del orden del micrómetro cuadrado.

Las mediciones de transporte en el grafeno fluorado verifican su comportamiento aislante. Sin embargo, el carácter aislante se reduce conforme se remueven átomos de flúor en la dirección que une a los contactos [31], tal como presentamos en la Fig. 4.2. En la Fig. 4.2(a) mostramos la extracción selectiva del flúor generada por un flujo de electrones sobre grafeno fluorado. El barrido del flujo de electrones en una dirección produce el canal de grafeno, donde el ancho del canal depende principalmente de la intensidad de la radiación electrónica y la velocidad del barrido el haz de electrones. En el panel 4.2(b) mostramos las mediciones de la resistencia en canales de grafeno. Se observa que la resistencia inicial de  $10^{12}\Omega$  decae a  $10^5\Omega$  conforme se aplica la radiación electrónica. Después en la Fig. 4.2(c) mostramos la relación entre la diferencia de potencial y la corriente eléctrica en canales de diferentes anchos, donde se observa conductancia mayor conforme el canal es más ancho. Por último en la Fig. 4.2(d) observamos la dependencia entre la resistencia y el ancho del canal, que se reduce hasta 7 órdenes de magnitud conforme el ancho del canal es más grande.

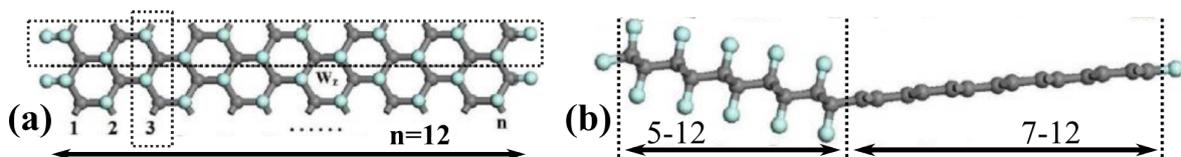
Los canales de grafeno también se obtienen mediante la litografía termo-química. Este método aprovecha la estabilidad térmica mayor del grafeno con respecto a la estabilidad térmica del grafeno fluorado. Los átomos de flúor pueden ser removidos cuando



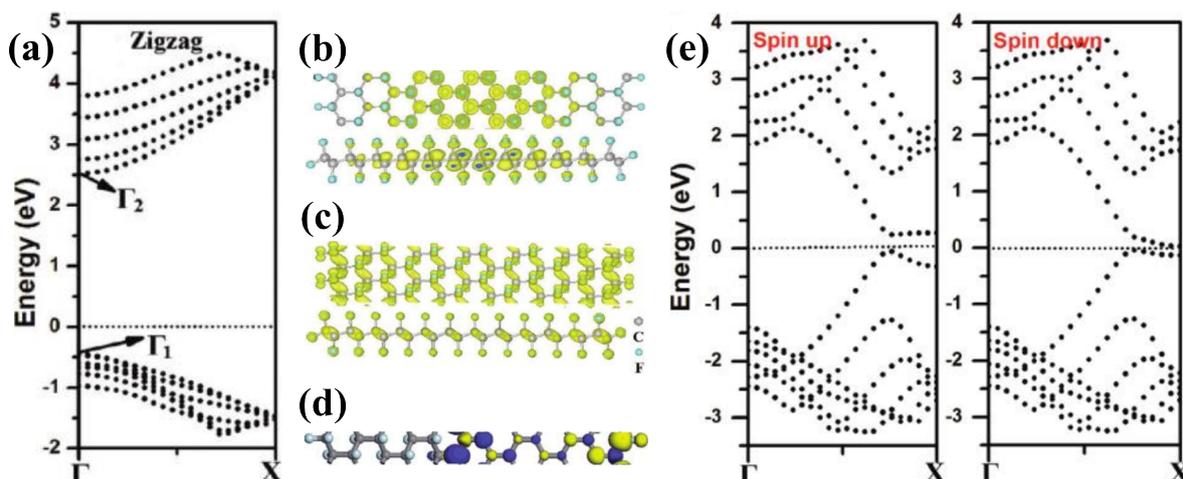
**Figura 4.3:** Extracción del flúor en grafeno fluorado y sus consecuencias en el transporte. (a) Esquema de la extracción del flúor. Se calienta localmente al grafeno fluorado con la punta de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés). (b) Sistema obtenido con este método. La zona lisa es el canal de grafeno, la zona rugosa es la zona de grafeno fluorado, y la zona oscura corresponde a los contactos usados en las pruebas de transporte. (c) Resultados de la corriente ( $I_{sd}$ ) obtenida al aplicar una diferencia de potencial ( $V_{sd}$ ). (Tomado de la Ref. [30])

el grafeno fluorado se encuentra a temperaturas mayores de los  $400\text{C}^\circ$ , y con la punta de un microscopio de fuerza atómica podemos calentar localmente al grafeno fluorado a lo largo de una dirección. Con este método se pueden obtener canales de anchos próximos o mayores a los  $40\text{nm}$  [30]. Un esquema de este procedimiento es presentado en el panel 4.3(a). En este caso el desplazamiento y la temperatura de la punta es de  $20\text{nm/s}$  y  $600\text{C}^\circ$ , respectivamente. En la Fig. 4.3(b) mostramos el resultado de este tratamiento térmico, donde las zonas oscuras son los contactos, la zona lisa corresponde al canal de grafeno, mientras que la zona rugosa es el grafeno fluorado. En este caso el canal de grafeno tiene  $120\text{nm}$  de ancho y es construido en medio de grafeno fluorado al 25%. Posteriormente en la Fig. 4.3(c) mostramos la corriente eléctrica en función de la diferencia de potencial entre los contactos.

Con el fin de entender estos experimentos, se ha buscado teóricamente modificar la brecha de energía del grafeno fluorado al 100% -que denominamos F-grafeno o FG- mediante la modificación de su estructura cristalina. En la Fig. 4.4 presentamos dos estructuras cristalinas construidas a partir del F-grafeno. En el panel 4.4(a) presentamos la cinta de F-grafeno compuesta por  $n=12$  cadenas zigzag, que es comúnmente etiquetada como  $n\text{-F-ZGNR}$ . Por otro lado, en el panel 4.4(b) presentamos una cinta de grafeno compuesta por  $n=5$  cadenas zigzag saturadas de flúor y  $m=7$  cadenas zigzag



**Figura 4.4:** (a) Vista superior de una cinta de F-grafeno compuesta por 12 cadenas zigzag. Este sistema es llamado 12-F-ZGNR. (b) Vista frontal de una cinta de grafeno de 12 cadenas zigzag, donde 5 cadenas zigzag están libres de flúor y 7 cadenas zigzag están saturadas de flúor. Este sistema es llamado 5-F-7-ZGNR. Los bordes de estos sistemas están pasivados con átomos de F. (Tomado de la Ref. [200])

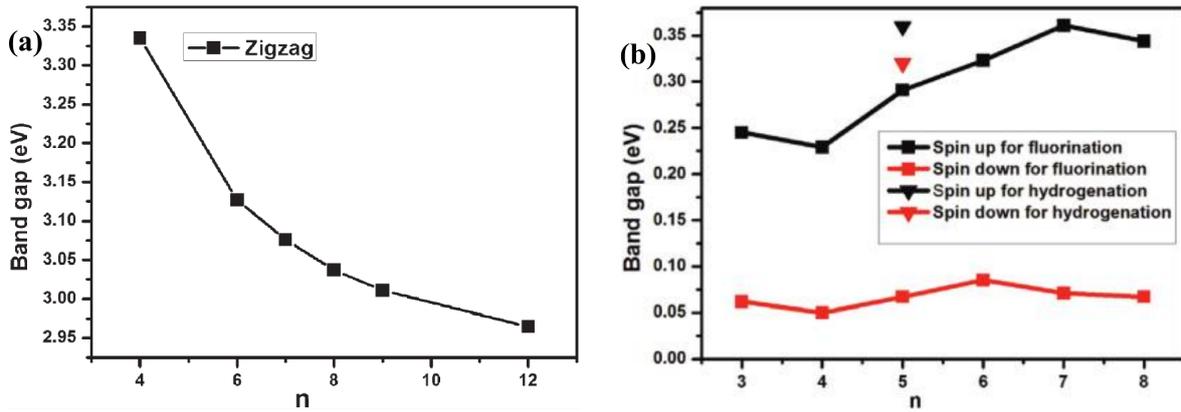


**Figura 4.5:** (a) Diagrama de bandas del 12-F-ZGNR, el cual tiene una brecha de energía de 3.0eV. (b) Estructura del estado  $\Gamma_2$  que es el estado de menor energía de la banda de conducción. (c) Estructura del estado  $\Gamma_1$  que es el estado de mayor energía de la banda de valencia. (d) Estructura magnética del sistema 5-F-7-ZGNR, nótese que el magnetismo se localiza en la región carente de flúor. (e) Diagrama de bandas del 5-F-7-ZGNR, el cual tiene una brecha de energía del orden de 0.1eV (Tomado de la Ref. [200]).

libres de flúor. La nomenclatura usada en estos sistemas es n-F-m-ZGNR.

En las Fig. 4.5 presentamos la estructura electrónica de los sistemas 12-F-ZGNR y 5-F-7-ZGNR. En el panel 4.5(a) mostramos el diagrama de bandas del 12-F-ZGNR desde  $\Gamma=0$  hacia  $X=\frac{\pi}{a}$ . El sistema es aislante con brecha de energía  $\Delta \cong 3.0\text{eV}$ , que es 0.2eV mayor con respecto a la brecha de energía del F-grafeno. Los estados de valencia y conducción están etiquetados con  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$ , respectivamente, y los señalizamos con flechas. En el panel 4.5(b) mostramos la estructura del estado  $\Gamma_2$  sobre una celda unidad, que es similar a un arreglo de orbitales tipo s y tipo  $p_z$  centrados en ambas clases de átomos. Por otro lado en el panel 4.5(c) mostramos la estructura del estado  $\Gamma_1$ , que es similar a un arreglo entre orbitales s,  $p_x$ , y  $p_y$ , con poca contribución de orbitales  $p_z$ . Los orbitales muestran que los estados  $\Gamma_1$  son de carácter orbital tipo  $sp^3$  y p en los átomos de carbono y flúor, respectivamente, mientras que los estados  $\Gamma_2$  son de carácter orbital tipo sp. Las estructuras de los estados  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  muestran que los diagramas de bandas pueden reproducirse con el método de las *Combinaciones Lineales de Orbitales Atómicos*, por lo tanto el modelo de enlace fuerte es un buen candidato para el análisis de estos sistemas.

Pasamos a describir la estructura electrónica del 5-F-7-ZGNR. En el panel 4.5(d) presentamos la estructura magnética del 5-F-7-ZGNR, que es obtenida con la diferencia entre las densidades electrónicas de diferente espín ( $M=\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ ), donde con lóbulos azules y amarillos presentamos la polarización de diferente espín. La polarización de espín está en mayor medida sobre el canal de grafeno, y es alternada en la dirección transversal definiendo el orden antiferromagnético del sistema. En el panel 4.5(e) mostramos la estructura de bandas del 5-F-7-ZGNR para cada espín. Estas bandas muestran el

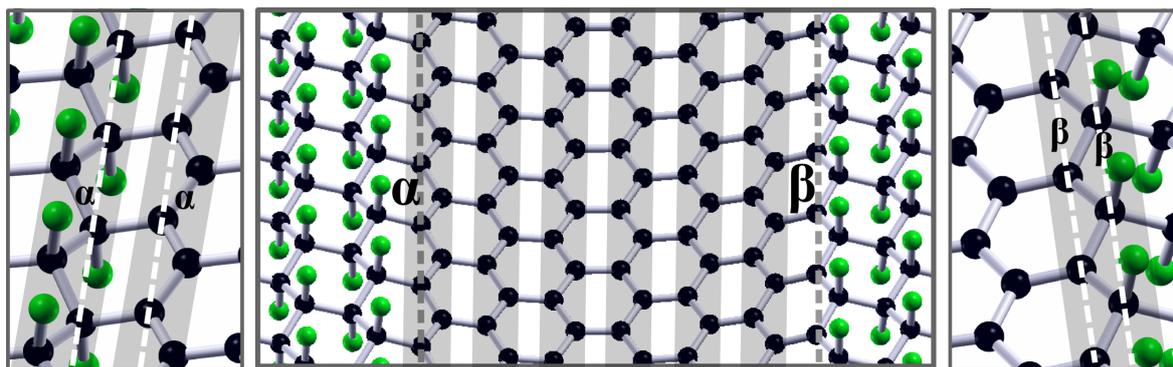


**Figura 4.6:** (a) Dependencia entre la brecha de energía del n-F-ZGNR y el número de cadenas zigzag “n”. El ancho de la cinta es proporcional a “n”, y conforme se reduce “n” incrementamos  $\Delta$ . (b) Relación entre la brecha de energía del n-F-m-ZGNR respecto “n”. En este caso  $n + m = 12$  y “n” es el número de cadenas zigzag que están fluoradas. El  $\Delta$  se mantiene aproximadamente constante para el espín  $\downarrow$ . En cambio para el espín  $\uparrow$  se incrementa  $\Delta$  cuando mayor es “n”. (Tomando de la Ref. [200])

carácter semiconductor del sistema, mostrando una brecha de energía entre estados de diferente espín  $\Delta_\sigma$ , siendo  $\Delta_\uparrow$  ( $\Delta_\downarrow$ ) del orden de  $10^{-1}\text{eV}$  ( $10^{-2}\text{eV}$ ). Nótese que las bandas ubicadas alrededor de  $X=\frac{\pi}{a}$  son similares a las bandas del ZGNR, y las bandas ubicadas alrededor de  $\Gamma$  son similares a las bandas del F-ZGNR. Contando el número de modos transversales concluimos que el diagrama de bandas del 5-F-7-ZGNR es aproximadamente el solapamiento de las bandas del 7-ZGNR y del 5-F-ZGNR.

En conclusión, para incrementar la brecha de energía de un sistema fluorado es necesario reducir su extensión hasta convertirlo en una cinta de F-grafeno. La brecha de energía del n-F-ZGNR la presentamos en la Fig. 4.6(a). Estos resultados indican que  $\Delta$  decrece conforme más cadenas zigzag tiene el n-F-ZGNR, sin embargo la brecha de energía de este se acerca de forma asintótica a la brecha de energía del F-grafeno. En cambio, si deseamos reducir la  $\Delta$  del sistema fluorado, es necesario remover los átomos de flúor a lo largo de una dirección. En la Fig. 4.6(b) presentamos la dependencia entre  $\Delta_\sigma$  y el número de cadenas zigzag fluoradas del n-F-m-ZGNR, donde  $n+m=12$ . Se observa que  $\Delta_\uparrow$  aumenta cuando “n” se incrementa, en cambio  $\Delta_\downarrow$  preserva su valor con “n”. En este caso  $\Delta_\uparrow > \Delta_\downarrow$  y esto sucede porque los bordes de la región de grafeno son distintos. El  $\Delta_\sigma$  del n-F-m-ZGNR se encuentra entre  $10^{-1}$ - $10^{-2}\text{eV}$ , que es dos órdenes de magnitud menor con respecto la  $\Delta$  del F-grafeno. Por lo tanto el comportamiento aislante del F-grafeno puede cambiarse a un comportamiento semiconductor mediante la liberación de átomos de flúor.

Los trabajos teóricos y experimentales en grafeno hidrogenado presentan conclusiones similares a las obtenidas en grafeno fluorado [192, 195, 201]. Sin embargo, los estudios del grafeno hidrogenado preceden a los estudios del grafeno fluorado, por lo que existen más investigaciones en grafeno hidrogenado respecto al grafeno fluorado. Una



**Figura 4.7:** Panel izquierdo: Interfase  $\alpha$  del grafeno/F-grafeno, que se compone por dos cadenas zigzag, de la cual una está libre de flúor mientras que la otra está totalmente fluorada. Panel central: Canal de grafeno en medio de F-grafeno, que en particular presenta 6 cadenas zigzag. Panel derecho: Interfase  $\beta$  del grafeno/F-grafeno, que compone por una cadena zigzag semi-fluorada. Las cadenas zigzag están sombreadas para su mejor apreciación, y detallamos con trazos los bordes  $\alpha$  y  $\beta$  de las interfaces.

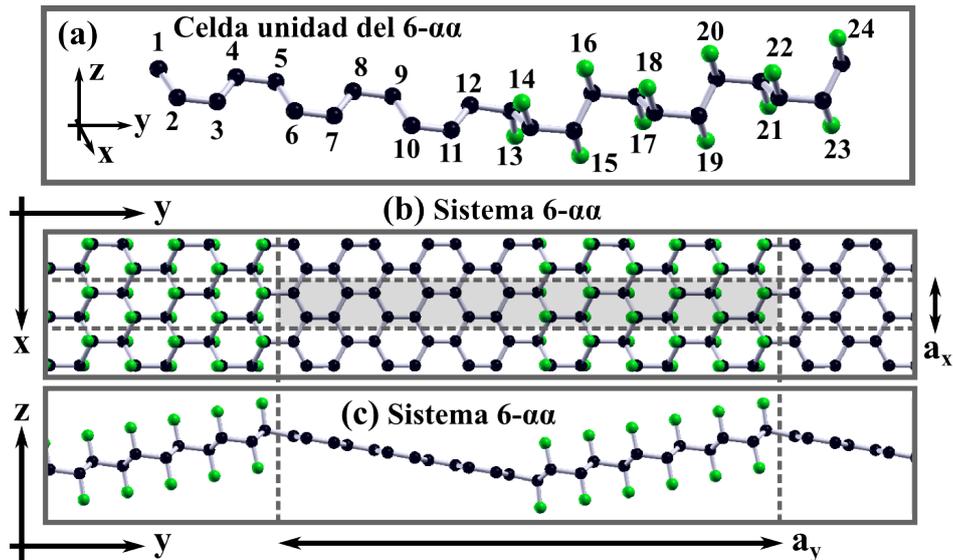
investigación importante es la de la estructura de electrónica del canal de grafeno en medio de grafeno hidrogenado al 100 % [202]. Estos resultados sugieren que, alrededor del nivel de Fermi, la estructura electrónica del canal de grafeno es similar a la de la cinta de grafeno. Posteriormente se investigó -sin considerar la polarización de espín- la estructura electrónica del canal de grafeno en medio del F-grafeno, y sus resultados cerca del nivel de Fermi, evidencian la similitud entre la estructura electrónica del canal de grafeno y de la cinta de grafeno [35].

En este capítulo estudiamos con mayor profundidad los canales de grafeno construidos en F-grafeno, con el fin de saber hasta dónde la estructura electrónica de los canales zigzag es similar a la de las cintas zigzag. Para este fin realizamos cálculos de estructura electrónica usando la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) con el paquete Quantum Espresso (QE) [178]. En las siguientes secciones definiremos con detalle las celdas unidad de los sistemas que estudiaremos, luego describiremos la estructura cristalina de estos sistemas y su estructura electrónica.

## 4.2. Descripción del cálculo de primeros principios.

En este capítulo investigamos a los canales de grafeno de bordes zigzag que están embebidos en F-grafeno. En particular investigamos los canales  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$ , donde “n” es el número de cadenas zigzag del canal, y  $\alpha$  y  $\beta$  hacen referencia a las interfaces de estos canales. En la Fig. 4.7 mostramos brevemente uno de estos canales de grafeno, la cantidad de cadenas zigzag que contiene, y sus interfaces y bordes  $\alpha$  y  $\beta$ .

En la Fig. 4.8 presentamos la celda unidad del  $6\text{-}\alpha\alpha$  en tres diferentes vistas. En el panel 4.8(a) mostramos una vista en perspectiva de la celda unidad, la cual contiene 24 átomos de carbono (C) y 12 átomos de flúor (F). Las posiciones de la celda unidad

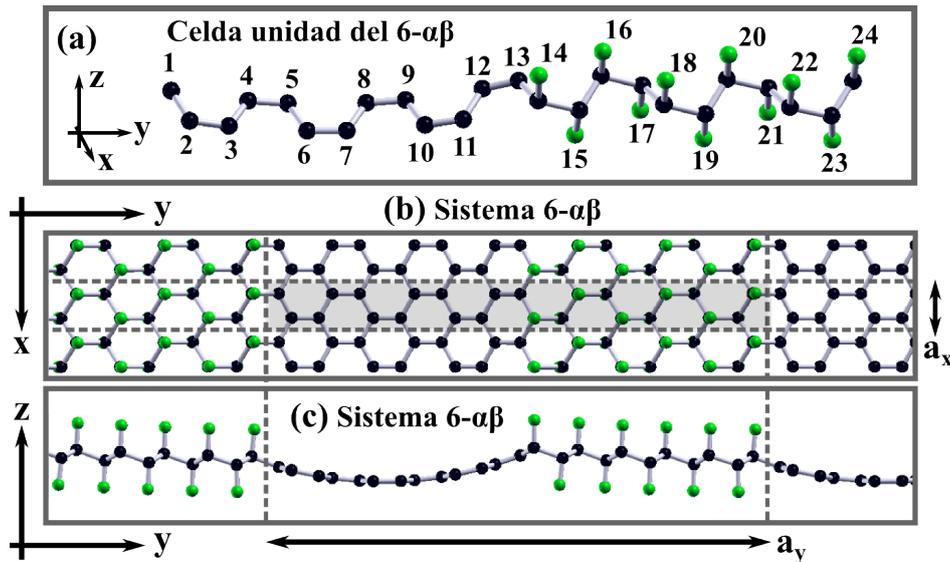


**Figura 4.8:** (a) Celda unidad del 6- $\alpha\alpha$ , que contiene 24 átomos de carbono y 12 átomos de flúor. La celda unidad contiene 24 posiciones las cuales enumeramos, donde las posiciones de numeración impar definen la sub-celda unidad A, mientras que las posiciones de numeración par definen la sub-celda unidad B. (b) Vista superior del sistema 6- $\alpha\alpha$ , donde la zona sombreada detalla la extensión de la celda unidad. (c) Vista frontal del 6- $\alpha\alpha$ , la cual permite apreciar las diferentes estructuras del canal de grafeno y la zona fluorada.

están enumeradas desde el 1 hacia el 24, donde las primeras 12 posiciones dan origen al *canal de grafeno* (CG) y las restantes dan origen a la *zona fluorada*. Esta celda unidad puede dividirse en dos sub-celdas unidad que denominamos A y B, donde la sub-celda unidad A (B) contiene los átomos de las posiciones impares (pares).

En los paneles 4.8(b,c) mostramos el sistema 6- $\alpha\alpha$  que se construye con la repetición de la celda unidad, donde  $\mathbf{a}_x$  y  $\mathbf{a}_y$  son los vectores de la red. Esta estructura cristalina puede descomponerse en las subredes A y B generadas por las sub-celdas unidad A y B, respectivamente. El panel 4.8(b) muestra una vista superior del 6- $\alpha\alpha$ , donde la región sombreada resalta la celda unidad. Por otro lado el panel 4.8(c) muestra una vista frontal detallando la diferente estructura cristalina del CG y de la ZF. En estas imágenes indicamos que  $\hat{x}$  ( $\hat{y}$ ) es la dirección longitudinal (transversal) del 6- $\alpha\alpha$ . Por otro lado en la dirección  $\hat{z}$  se encuentran imágenes del 6- $\alpha\alpha$  separadas de forma periódica, y cada una de estas están separadas en  $12.6\text{\AA}$  con el fin de reducir sus interacciones. Por último indicamos que la Fig. 4.8 ha sido construida con la estructura cristalina relajada del 6- $\alpha\alpha$ .

En la Fig. 4.9 presentamos la celda unidad del 6- $\alpha\beta$ , usando el mismo formato de la Fig. 4.8. En el panel 4.8(a) mostramos una vista en perspectiva de la celda unidad, la cual contiene 24 átomos de carbono (C) y 11 átomos de flúor (F). Las posiciones de la celda unidad están enumeradas desde el 1 hacia el 24, donde las primeras 13 posiciones dan origen al *canal de grafeno* (CG) y las restantes dan origen a la *zona fluorada*



**Figura 4.9:** (a) Celda unidad del 6- $\alpha\beta$ , que contiene 24 átomos de carbono y 11 átomos de flúor. La celda unidad contiene 24 posiciones las cuales enumeramos, donde las posiciones de numeración impar definen la sub-celda unidad A, mientras que las posiciones de numeración par definen la sub-celda unidad B. (b) Vista superior del sistema 6- $\alpha\beta$ , donde la zona sombreada detalla la extensión de la celda unidad. (c) Vista frontal del 6- $\alpha\beta$ , la cual permite apreciar las diferentes estructuras del canal de grafeno y la zona fluorada.

(ZF). Al igual que 6- $\alpha\alpha$ , esta celda unidad puede dividirse en dos sub-celdas unidad que denominamos A y B, donde la sub-celda unidad A (B) contiene los átomos de las posiciones impares (pares). En los paneles 4.9(b,c) presentamos una vista superior y frontal del sistema 6- $\alpha\beta$ , que es obtenido con la repetición de la celda unidad. Esta estructura cristalina puede descomponerse en las subredes A y B generadas por las sub-celdas unidad A y B, respectivamente. Indicamos que la Fig. 4.9 ha sido construida con la estructura cristalina relajada del 6- $\alpha\beta$ .

Habiendo descrito los sistemas 6- $\alpha\alpha$  y 6- $\alpha\beta$ , pasamos a detallar las calibraciones correspondientes al cálculo de estructura electrónica. Los cálculos DFT usan pseudopotenciales de la descripción ultra suave (USPP), contruidos con los funcionales PBE de intercambio y correlación [125]. Los *orbitales de Kohn-Sham* (OKS) y la densidad electrónica ( $\rho$ ) son expandidos en ondas planas, donde  $E_f=70\text{Ry}$  es la energía máxima de la ondas planas usadas en la expansión de los OKS, y  $E_\rho=420\text{Ry}$  es la energía máxima de las ondas planas usadas en la expansión de la densidad electrónica. Para obtener la densidad electrónica y la energía usamos la función de integración de “gauss” con un *degauss* de  $0.001\text{Ry}$ .

El mallado de la Zona de Brillouin es de  $nkp_x \times nkp_y \times nkp_z = 54 \times 1 \times 1$ , donde  $nkp_\zeta$  es la cantidad de números de onda de la BZ a lo largo de la dirección  $\hat{\zeta}$ . El mallado en la dirección transversal al canal es  $nkp_y$ , y en estos cálculos  $nkp_y = 1$  porque nuestro interés es modelar un canal de grafeno en medio de F-grafeno. Más adelante

Sistema	$a_x$	$a_y$	$\theta_1$	$\theta_2$	$r_c$
6- $\alpha\alpha$	2.52Å	25.85Å	20.5°	20.5°	$\infty$
6- $\alpha\beta$	2.52Å	25.83Å	19.2°	24.3°	20.2Å

**Tabla 4.1:** Parámetros geométricos de la estructura cristalina del 6- $\alpha\alpha$  y 6- $\alpha\beta$ . Las cantidades  $a_x$  y  $a_y$  son los parámetros de red en la dirección longitudinal y transversal del sistema, respectivamente. Los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son los ángulos correspondientes a cada borde del canal de grafeno, y estos están definidos en las Figs. 4.10 y 4.11 para el sistema 6- $\alpha\alpha$  y 6- $\alpha\beta$ , respectivamente. Estos ángulos permiten apreciar la distinta hibridación de los átomos del canal de grafeno y la zona fluorada. Por último  $r_c$  es el radio de curvatura del canal. Los resultados muestran que  $a_x$  es más cercano al parámetro de red del grafeno fluorado ( $a = 2.54$  Å [36]) que al del grafeno ( $a = 2.46$  Å [1]), lo que indica la rigidez mayor del grafeno fluorado.

mostraremos que la estructura electrónica -cercana al nivel de Fermi- no depende del valor de  $nkp_y$  debido al carácter aislante de la zona fluorada. Por otro lado el mallado en la dirección que separa las imágenes del sistema -dirección  $\hat{z}$ - es  $nkp_z$ , y en estos cálculos  $nkp_z = 1$  porque no existen excitaciones entre imágenes del sistema debido su separación. Con estas calibraciones calculamos la estructura electrónica con un error de energía de  $10^{-3}$ eV por átomo.

Por último los cálculos auto-consistentes de la densidad electrónica los realizamos considerando las siguientes variables de paralelización:

```
mpirun -np 8 pw.x -nimage 1 -npool 2 -nband 1 -ntg 1 -ndiag 4
-input file.in > file.out
```

donde en este caso usamos 8 procesadores en el cálculo. Estos procesadores se dividen en 2 grupos de 4 procesadores, donde cada grupo se dedica a calcular los OKS de numero de onda  $k$ , sin fragmentar la base de ondas planas. Los OKS se calculan con métodos de álgebra divididos en 4 grupos.

### 4.3. Estructura cristalina del 6- $\alpha\alpha$ y 6- $\alpha\beta$ .

En esta sección describiremos la estructura cristalina obtenida con los cálculos DFT. Estas estructuras cristalinas han sido obtenidas mediante la relajación de sus átomos en diversos tamaños de la celda unidad. La relajación considera que la fuerza entre átomos debe ser menor a  $0.005\text{eV}/\text{Å}$  en cada dirección, y que las tensiones deben ser menores a los 0.5GPa. Con estos criterios obtenemos los parámetros de red de los sistemas 6- $\alpha\alpha$  y 6- $\alpha\beta$ , los cuales presentamos en la tabla 4.1.

Los resultados del proceso de relajación muestran que el parámetro  $a_x$  de ambos sistemas tiene un valor intermedio entre el parámetro de red del grafeno ( $2.46\text{Å}$  [1]) y del F-grafeno ( $2.53\text{Å}$  [36]), siendo más cercano al parámetro de red del F-grafeno. Este

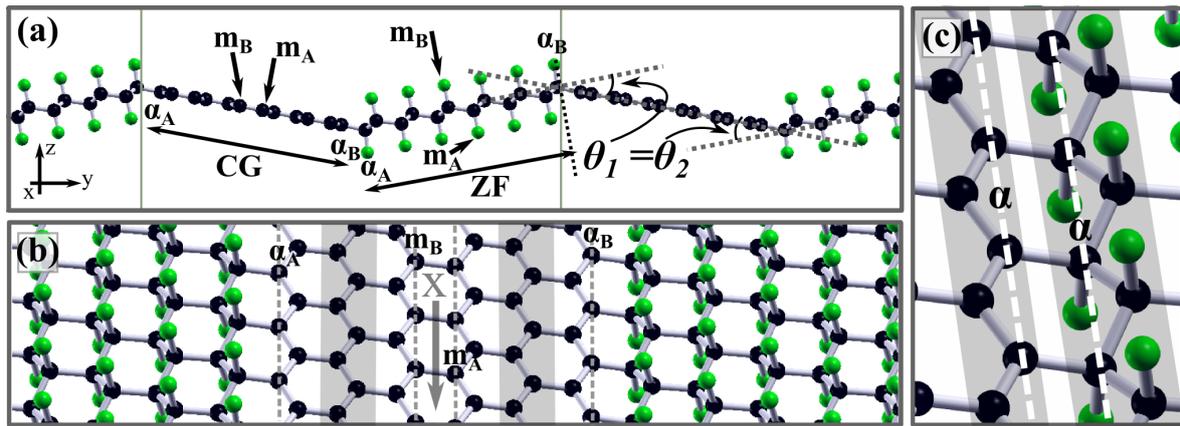
resultado evidencia la rigidez mayor del F-grafeno. Los demás valores de la tabla 4.1 los describimos con ayuda de las Figs. 4.10 y 4.11 que exponen la estructura cristalina del 6- $\alpha\alpha$  y 6- $\alpha\beta$ , respectivamente.

En el panel 4.10(a) presentamos una vista de perfil del 6- $\alpha\alpha$ . Esta vista permite apreciar el arreglo periódico de las regiones CG y ZF, y muestra la diferente estructura de estas. La estructura del CG es plana, y esto evidencia la hibridación  $sp^2$  de sus átomos. Por otro lado la estructura de la ZF es plana también aunque con estructura; dado que los carbonos de la subred B se encuentran más elevados respecto los átomos de la subred A, y que cada flúor de la subred A (B) se encuentran por debajo (arriba) del carbono; esto evidencia la hibridación tipo  $sp^3$  de los carbonos de la ZF. La diferente hibridación del carbono produce una orientación relativa entre los CG y las ZF, lo que define un ángulo en cada interfaz CG/ZF. Solamente hay dos interfaces no equivalentes debido al carácter periódico del 6- $\alpha\alpha$ , y por esto sólo definimos los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  que mostramos en el panel 4.10(a). En este caso  $\theta_1 = \theta_2$  porque ambas interfaces son del tipo  $\alpha$ , y el valor de estos ángulos los mostramos en la tabla 4.1.

En el panel 4.10(a) mostramos las posiciones de los bordes y los centros del CG y de la ZF. Los bordes los etiquetamos con  $\alpha_\zeta$  mientras que los centros los etiquetamos con  $m_\zeta$ , donde  $\zeta$  hace referencia a la subred A o B. Las posiciones equivalentes a estas definen el borde y el centro del CG y la ZF. En el panel 4.10(b) mostramos al CG en medio de las ZF, donde señalizamos -con líneas entrecortadas- los bordes y los centros del CG. En esta imagen apreciamos las 6 cadenas zigzag del CG de las cuales sombreamos 2 para su mejor apreciación. Se aprecia que las interfaces CG/ZF de la izquierda y derecha son similares, las cuales denominamos interfaces  $\alpha$ . Esta interfaz está compuesta por dos cadenas zigzag, una carece de flúor mientras que la otra se encuentra saturada de flúor. En el panel 4.10(c) mostramos con más detalle la interfaz  $\alpha$  de la derecha, sombreando sus dos cadenas zigzag y trazando el borde del CG y el borde de la ZF.

En la Fig. 4.11 presentamos la estructura cristalina del 6- $\alpha\beta$  en diferentes vistas. En el panel 4.11(a) presentamos una vista de perfil de la estructura cristalina del 6- $\alpha\beta$ . Esta vista permite apreciar el arreglo periódico de las regiones CG y ZF, y evidencia la diferente estructura de estas. Los CG del 6- $\alpha\beta$  tienen estructura curva, donde el radio de curvatura es  $r_c=20.2\text{\AA}$ , el cual barre un ángulo de  $36^\circ$  desde el borde  $\alpha$  del CG hacia el borde  $\beta$  del CG. Por otro lado la ZF del 6- $\alpha\beta$  tiene la estructura plana similar a la ZF del 6- $\alpha\alpha$ .

El CG del 6- $\alpha\beta$  tiene estructura cristalina similar a la de los nanotubos [2], por esto la hibridación de sus átomos es cercana a la  $sp^2$ , por otra parte la hibridación de la ZF es del tipo  $sp^3$ . La estructura curva del CG es producida por la diferente hibridación de los carbonos en las interfaces CG/ZF, y por la menor rigidez del CG comparada con la ZF. En las interfaces CG/ZF se definen los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  correspondientes

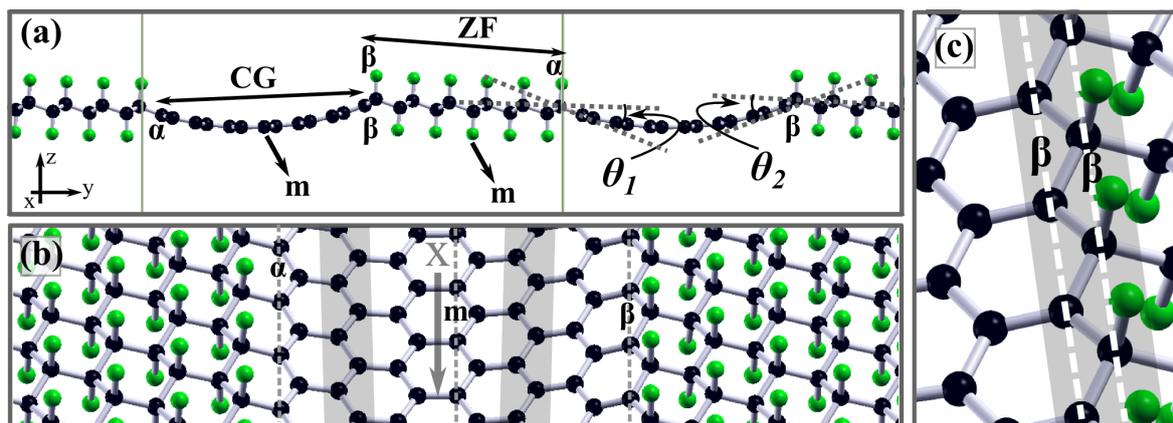


**Figura 4.10:** (a) Vista en perfil del 6- $\alpha\alpha$  que muestra el arreglo periódico de canales de grafeno (CG) y zonas fluoradas (ZF), detallando las posiciones  $\alpha_\zeta$  y  $m_\zeta$  correspondientes a los bordes y centros de los CG y de las ZF, donde  $\zeta$  hace referencia a la subred A o B. También mostramos los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  definidos en las interfaces CG/ZF, que denominamos interfaces  $\alpha$ . (b) Vista en perspectiva del CG en medio de las ZF. El CG está compuesto por 6 cadenas zigzag donde 2 de estas cadenas se encuentran sombreadas para su mejor apreciación. En esta figura señalizamos los bordes y los centros del CG usando líneas entrecortadas. (c) Interfaz  $\alpha$ , que se compone por una cadena zigzag libre de flúor y una cadena zigzag saturada en flúor. Con líneas entrecortadas señalizamos el borde  $\alpha$  del CG y el borde  $\alpha$  de la ZF.

a la interfaz  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente, tal como mostramos en el panel 4.11(a). Cada ángulo está definido como la abertura entre el plano tangente del CG y el plano del ZF medido alrededor de la interfaz. Los valores de  $\theta_1$  y  $\theta_2$  los mostramos en la tabla 4.1, y el diferente valor entre estas es el resultado de la distinta estructura cristalina de las interfaces.

En el panel 4.11(a) señalizamos las posiciones de los bordes y los centros del CG y la ZF del 6- $\alpha\beta$ . En este caso particular, los bordes  $\alpha$  y  $\beta$  del CG (ZF) pertenecen a la subred A (B), mientras que la posición del centro del CG y la ZF se encuentra en la subred A. Todas las posiciones equivalentes a estas definen los bordes y el centro del CG y ZF. En el panel 4.11(b) mostramos un CG del 6- $\alpha\beta$  con el fin de apreciar mejor su estructura y apreciar mejor las interfaces CG/ZF. La interfaz de la izquierda es la interfaz  $\alpha$  mientras que la interfaz de la derecha es la interfaz  $\beta$ . La interfaz  $\alpha$  se compone por dos cadenas zigzag, una saturada en flúor y la otra libre de flúor. Por otra parte la interfaz  $\beta$  se compone por una cadena zigzag semi-fluorada. Por tanto la estructura cristalina del CG está compuesta por 6 cadenas zigzag más una porción de la interfaz  $\beta$ . Por último en el panel 4.11(c) se muestra una mejor vista de la interfaz  $\beta$ , donde con líneas entrecortadas señalamos los bordes del CG y la ZF.

La estructura cristalina del CG del 6- $\alpha\alpha$  es similar a la estructura cristalina de las cintas de grafeno de bordes zigzag (ZGNR), mientras que la estructura cristalina del CG del 6- $\alpha\beta$  es similar a la estructura cristalina de las cintas de grafeno de borde zigzag y Klein (ZKGNR) [56]. Por el carácter aislante de las ZF, podemos inferir -en



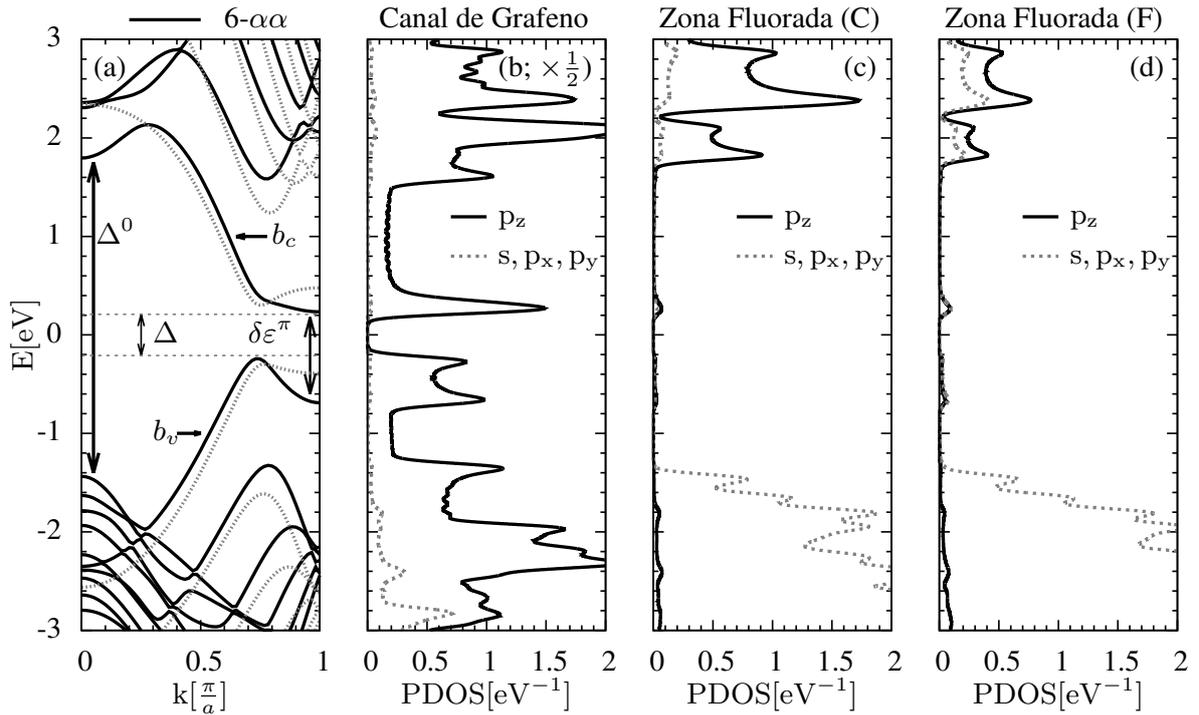
**Figura 4.11:** (a) Vista en perfil del 6- $\alpha\beta$  que muestra el arreglo periódico de canales de grafeno (CG) y zonas fluoradas (ZF), detallando las posiciones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $m$ , correspondientes a los bordes y centros de los CG y de las ZF. Los bordes del CG (ZF) se encuentran en la subred A (B), mientras que los centros del CG y la ZF se encuentran en la subred A. También mostramos los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  correspondientes a las interfaces  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. (b) Vista en perspectiva del CG en medio de las ZF. El CG está compuesto por 6 cadenas zigzag más una porción de la interfaz  $\beta$ . En esta figura señalizamos los bordes y los centros del CG usando líneas entrecortadas. (c) Interfaz  $\beta$ , que se compone por una cadena zigzag semi-fluorada. Con líneas entrecortadas señalizamos el borde  $\beta$  del CG y el borde  $\beta$  de la ZF.

primera aproximación- que la estructura electrónica del 6- $\alpha\alpha$  y 6- $\alpha\beta$  sería similar a las estructura electrónica del 6-ZGNR y 6-ZKGNR, respectivamente, al menos alrededor del nivel de Fermi. Las 6-ZKGNR son de interés porque recientemente han sido obtenidas experimentalmente [17, 203].

## 4.4. Estructura electrónica del 6- $\alpha\alpha$ y 6- $\alpha\beta$

Las estructuras electrónicas del 6- $\alpha\alpha$  y 6- $\alpha\beta$  las describimos con sus *diagramas de bandas*. Estos son presentados a lo largo del camino que une los puntos  $(0,0,0)$  y  $(\frac{\pi}{a},0,0)$  de la primera Zona de Brillouin (ZB), en una ventana de energía de  $[-3.0\text{eV};3.0\text{eV}]$  donde el nivel de Fermi ( $E_F$ ) es tomado como referencia.

Con el fin de conocer el carácter de los estados calculamos la *proyección de la densidad de estados* (PDOS) sobre los orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ , y  $p_z$ , los cuales son los estados de valencia de los átomos que reproducen nuestros sistemas. El carácter de los estados está definido por él o los orbitales que producen mayor peso en la PDOS. Por otro lado la estructura local de los estados está determinada por su carácter y por la *densidad local de estados* (LDOS), el cual mide el peso de los estados en las posiciones del sistema. Por la periodicidad de los sistemas estudiados, sólo se necesita exponer la PDOS y la LDOS sobre una celda unidad.



**Figura 4.12:** (a) Diagrama de bandas del  $6-\alpha\alpha$  (líneas negras) y diagrama de bandas del 6-ZGNR (líneas grises). (b) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales ubicados sobre el canal de grafeno. (c) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales ubicados en los átomos de carbono de la zona fluorada. (d) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales ubicados en los átomos de flúor de la zona fluorada. Los factores multiplicación en cada panel indican el factor de escala usado al presentar los resultados.

#### 4.4.1. Estructura electrónica de los canales $6-\alpha\alpha$ .

En la Fig. 4.12(a) mostramos la estructura de bandas del sistema  $6-\alpha\alpha$ , donde las bandas de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  están superpuestas entre sí. También mostramos el diagrama de bandas de la cinta de grafeno compuesta por 6 cadenas zigzag (6-ZGNR), donde los bordes de esta están pasivados con flúor. Las bandas del 6-ZGNR de diferente espín están superpuestas entre sí.

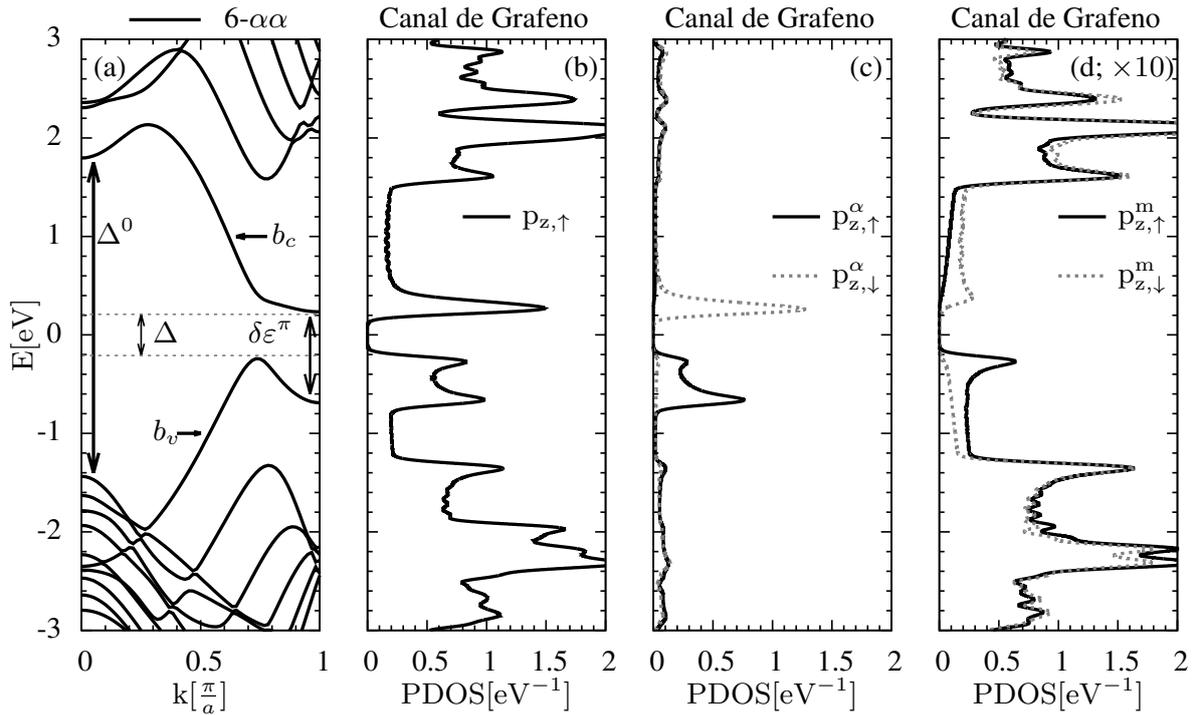
En la Fig. 4.12(a) se observa que el  $6-\alpha\alpha$  es semiconductor con brecha de energía  $\Delta=0.42\text{eV}$ . La brecha de energía del  $6-\alpha\alpha$  la resaltamos usando un par de líneas de trazos. Nótese que en la ventana de energía  $[-1.4\text{eV};1.6\text{eV}]$  únicamente se encuentran las bandas  $b_v$  y  $b_c$ , y por consiguiente basta con estudiar los estados de  $b_v$  y  $b_c$  para conocer las propiedades relevantes del sistema. Empezamos el análisis mediante la comparación entre las bandas del  $6-\alpha\alpha$  con las bandas del 6-F-ZGNR, donde estas últimas ya han sido presentadas en la Fig. 4.5(a). La comparación muestra que ambos diagramas de bandas tienen una estructura similar alrededor de  $k=0$ . La diferencia de energías entre estados del  $6-\alpha\alpha$  de  $k=0$  la llamamos  $\Delta^0=3.15\text{eV}$ , y este valor es próximo a la brecha de energía del 6-F-ZGNR (que es de  $3.12\text{eV}$  [200]). La similitud entre  $\Delta^0$  del  $6-\alpha\alpha$  y

la brecha de energía del 6-F-ZGNR, más la curvatura de las bandas, sugiere que los estados del 6- $\alpha\alpha$  alrededor de  $k=0$  son parecidos a los estados del 6-F-ZGNR, y por lo tanto estos deberían tener más peso en la ZF.

Pasamos a comparar las bandas del 6- $\alpha\alpha$  con las bandas del 6-ZGNR. Cerca del nivel de Fermi y alrededor de  $k=0.5\frac{\pi}{a}$ , se observa que las bandas del 6- $\alpha\alpha$  y del 6-ZGNR tienen cualitativamente la misma estructura, lo que también es cierto para las bandas más distantes a  $E_F$ . Comparando estos sistemas podemos suponer que las bandas  $b_v$  y  $b_c$  del 6- $\alpha\alpha$  se cruzan o anti-cruzan con bandas de diferente carácter, y esto sucede entre  $k=0$  y  $k=0.5\frac{\pi}{a}$ . En general es usual que las bandas preserven su curvatura cuando están apartadas de algún plano de Bragg, pero en este caso vemos que las bandas  $b_v$  y  $b_c$  cambian de concavidad a lo largo de la zona de Brillouin. Más adelante mostraremos que esto se debe a que la banda  $b_v$  ( $b_c$ ) se cruzan (anti-cruzan) con bandas de diferente carácter.

Si siguiendo con el análisis, comparamos las bandas del 6- $\alpha\alpha$  y del 6-ZGNR alrededor de  $k=\frac{\pi}{a}$ . La diferencia local se encuentra en la curvatura de las bandas alrededor de  $E_F$ , aunque la separación entre los estados de  $k=\frac{\pi}{a}$  es de  $\delta\varepsilon^\pi=0.9\text{eV}$  en ambos sistemas. Para el 6-ZGNR se sabe que  $\delta\varepsilon^\pi$  es proporcional a la polarización de espín de los bordes de la cinta, donde esta es producida por sus estados altamente localizados en los bordes. Por lo tanto creemos que los estados del 6- $\alpha\alpha$  alrededor de  $\frac{\pi}{a}$  también son altamente localizados en los bordes y también producen polarización de espín sobre el canal. Respecto la dispersión de  $b_v$  y  $b_c$  alrededor de  $k=\frac{\pi}{a}$ , esta debe depender del pasivado de la cinta y de la interfaz CG/ZF porque estos efectos involucran a los bordes del 6-ZGNR y del 6- $\alpha\alpha$ , respectivamente, lo cual produce una dispersión distinta en ambos sistemas.

En las Figs. 4.12(b,c,d) exponemos la PDOS del 6- $\alpha\alpha$  con el fin de conocer el carácter y estructura de sus estados. En el panel 4.12(b) mostramos la PDOS sobre orbitales del CG, donde la PDOS sobre orbitales  $p_z$  está presentada con líneas continuas, mientras que la suma de la PDOS de los demás orbitales ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ) lo presentamos con líneas a trazos. Los picos del PDOS del  $p_z$  coinciden con los máximos y mínimos de todas las bandas próximas a  $E_F$ , lo que indica que los estados de estas bandas tienen mayor peso en los CG. Por otro lado la PDOS de los orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  es despreciable cerca de  $E_F$ , y un valor reducido de este se observa debajo de  $-1.6\text{eV}$ . En las Figs. 4.12(c) y 4.12(d) presentamos la PDOS sobre los orbitales ubicados en el C y F de la ZF, respectivamente. Indicamos que en la ventana  $[-3.0\text{eV};-1.4\text{eV}]$  se encuentran estados de carácter dominante  $p_x$  y  $p_y$ , que cubren las dos especies de átomos de la ZF. Observando los picos de la PDOS y los máximos de las bandas concluimos que los estados de  $k\sim 0$  tienen más peso en la ZF. Por otro lado, los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  que habitan en la ventana  $[-1.4\text{eV};1.8\text{eV}]$  tienen poco peso en la ZF. Por último la PDOS presentada en la ventana  $[1.8\text{eV};3.0\text{eV}]$  muestran el carácter dominante tipo  $p_z$

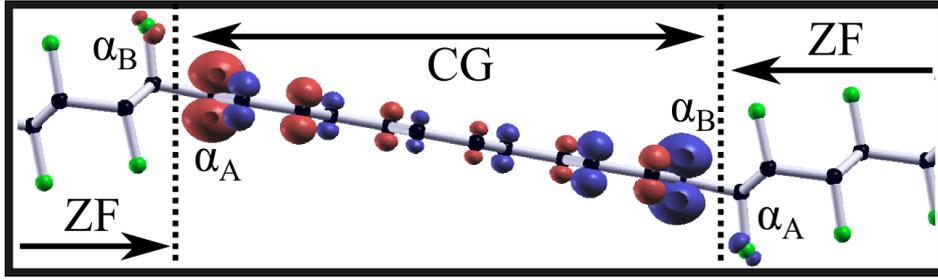


**Figura 4.13:** (a) Diagrama de bandas del 6- $\alpha\alpha$ . (b) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales  $p_z$  de espín  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  del canal de grafeno. (c) Proyección de la densidad de estados sobre el orbital “ $p_{z,\sigma}^\alpha$ ” que es el orbital  $p_{z,\sigma}$  del borde  $\alpha$ . (d) Proyección de la densidad de estados sobre el orbital “ $p_z^m$ ” que es el orbital  $p_{z,\sigma}$  ubicado en medio del canal. En (c) y (d) mostramos los resultados de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  usando líneas continuas y entrecortadas, respectivamente. Las posiciones  $\alpha$  y  $m$  corresponden a las posiciones 1 y 7, respectivamente, expuestas en la Fig. 4.8(a).

y s de los estados, lo cual sucede para ambas especies de átomos. La coincidencia entre los mínimos de las bandas y los picos de la PDOS muestran que los correspondientes estados tienen número de onda próximo a cero. En resumen las Figs. 4.12 dicen:

- Los estados alrededor del nivel de Fermi son de carácter dominante  $p_z$  y estos tienen mayor peso sobre el canal de grafeno.
- Los estados con mayor peso en las zonas fluoradas son de carácter dominante  $p_x$ ,  $p_y$  por debajo de  $E_F$ , y por arriba de  $E_F$  estos son de carácter dominante s,  $p_z$ .

Ahora estudiamos la estructura espacial y de espín de los estados cercanos al  $E_F$ . En las Figs. 4.13(b,c,d) mostramos la PDOS en orbitales del canal de distinta posición. En 4.13(b) observamos la PDOS de todos los orbitales  $p_{z,\sigma}$  de  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , que es idéntica para ambos espines. La PDOS de los demás orbitales es ignorada porque el carácter dominante de los estados en esta región de energías es del tipo  $p_z$ . En la Fig. 4.13(c) presentamos la PDOS sobre el orbital  $p_{z,\sigma}$  ubicado en un borde del canal. Este orbital es etiquetado como  $p_{z,\sigma}^\alpha$  y la PDOS sobre este orbital es presentado con líneas continuas (entrecortadas) para  $\sigma = \uparrow$  ( $\sigma = \downarrow$ ). Lo relevante de estos resultados es la estructura distinta de la PDOS para cada espín, y se verifica que la PDOS de espín  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) proviene



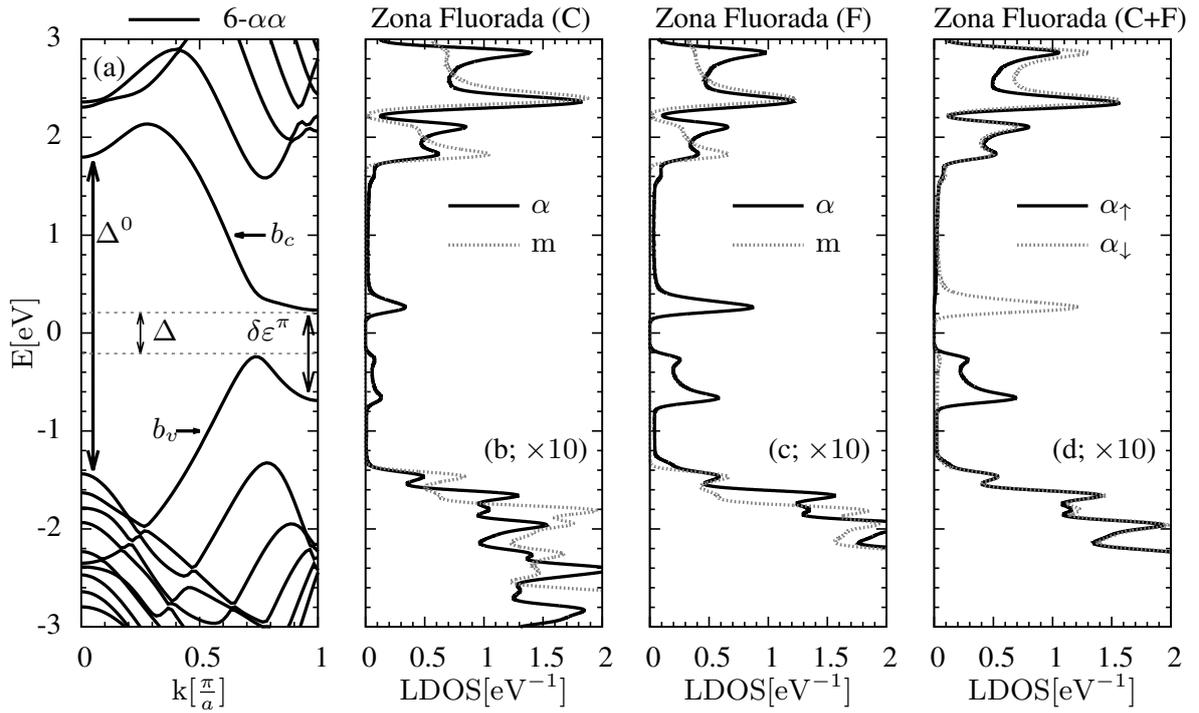
**Figura 4.14:** Magnetización por unidad de volumen ( $M$ ) del sistema  $6-\alpha\alpha$ .  $M$  lo visualizamos mediante la superficie de nivel para  $M=\pm 0.005 \frac{\mu_B}{a_0^3}$ , donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr (en unidades atómicas  $\mu_B=0.5$ ) y  $a_0$  es el radio de Bohr. La mayor polarización de espín se encuentra en los bordes  $\alpha_A$  y  $\alpha_B$  del CG.

de la banda  $b_v$  ( $b_c$ ) alrededor de  $k=\frac{\pi}{a}$ . Por consiguiente en esta posición se encuentra una polarización de espín  $\uparrow$ . Es importante indicar que la magnitud del PDOS de  $p_z^\alpha$  es comparable con la magnitud del PDOS de todos los orbitales  $p_{z,\sigma}$  del canal. Esto evidencia que los estados de  $k \in [0.6\frac{\pi}{a}:\frac{\pi}{a}]$  de energías  $E \in [-0.8\text{eV}:0.2\text{eV}]$  están localizados en mayor medida sobre los bordes de los canales de grafeno.

Prosiguiendo con la Fig. 4.13(d), presentamos los resultados de la PDOS sobre un orbital localizado en medio del canal al cual etiquetamos como  $p_{z,\sigma}^m$ . La PDOS para  $\sigma = \uparrow$  y  $\sigma = \downarrow$  lo presentamos con líneas continuas y entrecortadas, respectivamente, y para una mejor apreciación y comparación, estos resultados son presentados usando un factor de escala de 10. Los resultados muestran que en  $[-1.2\text{eV}:1.5\text{eV}]$  están los estados responsables de la polarización de espín (estos estados pertenecen exclusivamente a los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ ). Comparando la magnitud del PDOS en toda la ventana exhibida, se aprecia que los estados más próximos al  $E_F$  tienen menor peso en medio del canal respecto los demás estados.

La PDOS de la Fig. 4.13(c) y 4.13(d) exhiben polarización de espín  $\uparrow$  en las posiciones  $\alpha$  y  $m$  del sistema, que corresponden a las posiciones 1 y 7 presentadas en la Fig. 4.8(a). Un resultado similar del PDOS es obtenido para el espín  $\downarrow$  cuando calculamos la PDOS sobre  $p_{z,\sigma}^\alpha$  y  $p_{z,\sigma}^m$  correspondientes a las posiciones 12 y 6 presentadas en la Fig. 4.8(a). Si bien es cierto que estos resultados no son presentados aquí, indicamos que la PDOS de estos últimos orbitales tiene estructura idéntica a las mostradas en las Figs. 4.13(c) y 4.13(d), salvo que debemos invertir el espín en estos resultados. Esto evidencia que el  $6-\alpha\alpha$  tiene un magnetismo alternado en la dirección transversal, y por esto su orden es antiferromagnético que se evidencia por la polarización de espín anti-paralela entre los bordes de los canales de grafeno.

Para visualizar con más detalle la dependencia espacial de la polarización de espín sobre un CG calculamos la *magnetización por unidad de volumen*, definida como la diferencia entre la densidad electrónica de espines  $\uparrow$  y  $\downarrow$  ( $M=\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$ ). En la Fig. 4.14 mostramos  $M$  con superficies de nivel que respetan la igualdad  $M=\pm 0.005 \frac{\mu_B}{a_0^3}$ . Cuando



**Figura 4.15:** (a) Diagrama de bandas del  $6-\alpha\alpha$ . En los paneles (b,c,d) presentamos la densidad local de estados en algunas posiciones de la zona fluorada. (b) Densidad local de estados en las posiciones  $\alpha$  y  $m$  del carbono. (c) Densidad local de estados de las posiciones  $\alpha$  y  $m$  del flúor. (d) Densidad local de estados sobre los átomos de carbono y flúor del borde  $\alpha$ , para cada espín. Los resultados muestran que los estados  $b_v$  y  $b_c$  penetran de forma evanescente en la zona fluorada hasta anularse en medio de ésta. El factor de escala usado en la densidad local de estados es de 10.

la magnetización es  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) presentamos a  $M$  con lóbulos rojos (azules). Estos resultados dicen que la magnetización total del  $6-\alpha\alpha$  es cero con estructura magnética alternada a lo largo del eje  $\hat{y}$ , que es la dirección transversal al canal. En cambio la magnetización absoluta por celda unidad es de  $1.13\mu_B$  y por lo tanto la polarización de cada espín es  $0.56\mu_B$  por celda unidad. Mediante la integración de la PDOS podemos estimar la magnetización alrededor de un átomo, y con este cálculo se obtiene que la magnetización en los bordes del canal es de  $\pm 0.3\mu_B$ . Sobre las Figs 4.13 y 4.14 en resumen decimos:

- Los estados cercanos a la energía de Fermi tienen mayor peso en los bordes del canal de grafeno, y estos son responsables de la estructura magnética del  $6-\alpha\alpha$ . A estos estados los llamaremos *estados de borde*.
- Los *estados de borde* de diferente espín tienen mayor peso en los bordes opuestos del canal de grafeno del  $6-\alpha\alpha$ . El orden magnético del  $6-\alpha\alpha$  es alternado en espín, siendo máximo en los bordes y mínimo en medio del canal.

Por último describimos la estructura de los estados en la posición  $\alpha$  y  $m$  de la zona fluorada, lo que realizamos mediante la densidad local de estados. Indicamos que las posiciones  $\alpha$  y  $m$  corresponden a las posiciones 24 y 18, respectivamente, presentadas

en la Fig. 4.8(a). En la Fig. 4.15 presentamos la LDOS con un factor 10 de escala para su mejor visualización y comparación con los resultados anteriores. En el panel 4.15(b) y 4.15(c) exponemos la LDOS sobre las posiciones del carbono y del flúor, respectivamente, donde se muestra que los estados de  $b_v$  y  $b_c$  tienen peso en los bordes de la ZF pero tienen peso nulo en medio de ZF. Por consiguiente los estados de las bandas  $b_v$  y  $b_c$  tienen mayor peso en el canal de grafeno y penetran de forma evanescente la zona fluorada. Esta propiedad de los estados  $b_v$  y  $b_c$  también se aprecia en los estados pertenecientes a las bandas próximas, lo que es consecuencia del carácter aislante de la zona fluorada. Por tanto los estados cercanos al nivel de Fermi están confinados sobre el canal de grafeno, y estos son los estados de la ventana de energía [-1.4eV:1.8eV]. Por otro lado, los estados que tienen mayor peso en la zona fluorada habitan fuera de la ventana [-1.4eV:1.8eV] y son extendidos a lo largo de la ZF, dado que la LDOS en  $m$  y  $\alpha$  tienen peso similar.

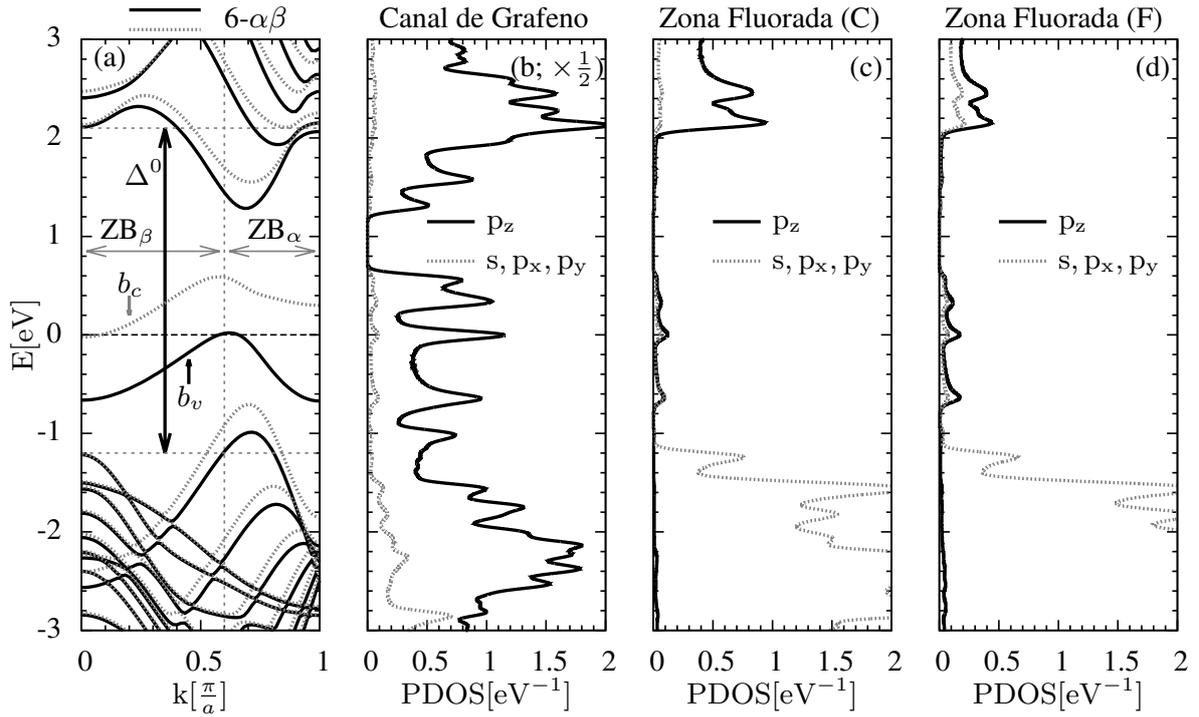
En la Fig. 4.15(d) presentamos la LDOS en  $\alpha$  dependiente del espín. Los resultados de la LDOS para  $\alpha_\uparrow$  (espín  $\uparrow$ ) y  $\alpha_\downarrow$  (espín  $\downarrow$ ) los exponemos con líneas continuas y a trazos, respectivamente. Con la LDOS estimamos la polarización de espín local en el carbono y flúor del borde, que resulta de  $-0.006 \mu_B$  y  $0.016\mu_B$ , respectivamente, y en consecuencia la polarización resultante es  $0.010\mu_B$ . Si hacemos el mismo cálculo para los orbitales del otro borde  $\alpha$  de la ZF obtenemos  $-0.010\mu_B$  de polarización resultante. Por lo tanto la componente evanescente de los estados  $b_v$  y  $b_c$  producen una pequeña polarización de espín en las zonas fluoradas. En resumen podemos decir:

- Los estados de las bandas  $b_v$  y  $b_c$  tienen peso en los bordes de las zonas fluoradas.
- El peso reducido de los estados de las bandas  $b_v$  y  $b_c$  es responsable de la reducida polarización de espín de la zona fluorada.
- Los estados que habitan en la ventana [-1.4eV:1.8eV] tienen peso finito dentro de los canales de grafeno, y no tienen peso en medio de las zonas fluoradas.

En conclusión los canales de grafeno del 6- $\alpha\alpha$  tienen propiedades electrónicas semejantes a las propiedades del 6-ZGNR. Ambos sistemas son semiconductores, de estructura magnética alternada, y poseen estados altamente localizados en los bordes dependientes del espín.

#### 4.4.2. Estructura electrónica de los canales 6- $\alpha\beta$ .

La diferencia entre la estructura cristalina 6- $\alpha\beta$  y 6- $\alpha\alpha$  es la interfaz  $\beta$  entre el CG y la ZF, que es una cadena zigzag semi-fluorada. Esta diferencia entre la estructura cristalina del 6- $\alpha\beta$  y 6- $\alpha\alpha$  se refleja considerablemente en la estructura electrónica. En la Fig. 4.16 presentamos el diagrama de bandas y la PDOS del 6- $\alpha\beta$ .



**Figura 4.16:** (a) Diagrama de bandas del  $6-\alpha\beta$  de diferente espín. Las bandas de espín  $\uparrow$  las presentamos con líneas negras mientras que las bandas de espín  $\downarrow$  las presentamos con líneas grises entrecortadas. (b) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales ubicados en el canal de grafeno. (c) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales ubicados en los carbonos de la zona fluorada. (d) Proyección de la densidad de estados en orbitales ubicados en los flúor. La PDOS de orbitales  $p_z$  se expone con líneas continuas, y la suma de la PDOS de los demás orbitales ( $s, p_x, p_y$ ) se expone con líneas entrecortadas. En (b) mostramos los resultados usando un factor de escala de  $\frac{1}{2}$ . Por otra parte, la PDOS presentada suma las proyecciones sobre orbitales diferente espín, donde éstos pertenecen al canal de grafeno o la zona fluorada según sea el caso.

En la Fig. 4.16(a) exponemos el diagrama de bandas de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  con líneas continuas y entrecortadas, respectivamente. Las bandas del  $6-\alpha\beta$  muestran que este es metálico debido a que el mínimo de la banda de conducción ( $b_c$ ) esta por arriba del máximo de la banda de valencia ( $b_v$ ), aunque esto es solamente por 0.01eV. Este resultado lo discutiremos más adelante debido a que el  $6-\alpha\beta$  es un sistema muy particular, dado que los  $n-\alpha\beta$  de  $n \geq 6$  son metálicos mientras que los mismos de  $n < 6$  son semiconductores, por tanto el  $6-\alpha\beta$  está cerca de la transición semiconductor-metal.

Las bandas del  $6-\alpha\beta$  no son degenerados en espín y en consecuencia el sistema tiene orden ferromagnético. Por otro lado alrededor de  $k=0$  se aprecia un grupo de bandas degeneradas y aproximadamente degeneradas en espín por debajo y arriba del  $E_F$ , respectivamente. Estas bandas son similares a las bandas del 6-F-ZGNR, por lo tanto concluimos que los estados de estas bandas se localizan en las ZF y que el orden magnético se encuentra en mayor medida sobre el canal de grafeno.

En la ventana  $[-1.2\text{eV}; 2.1\text{eV}]$  observamos la mayor separación entre bandas de diferente espín. Las bandas  $b_v$  y  $b_c$  son de diferente espín y su separación máxima es

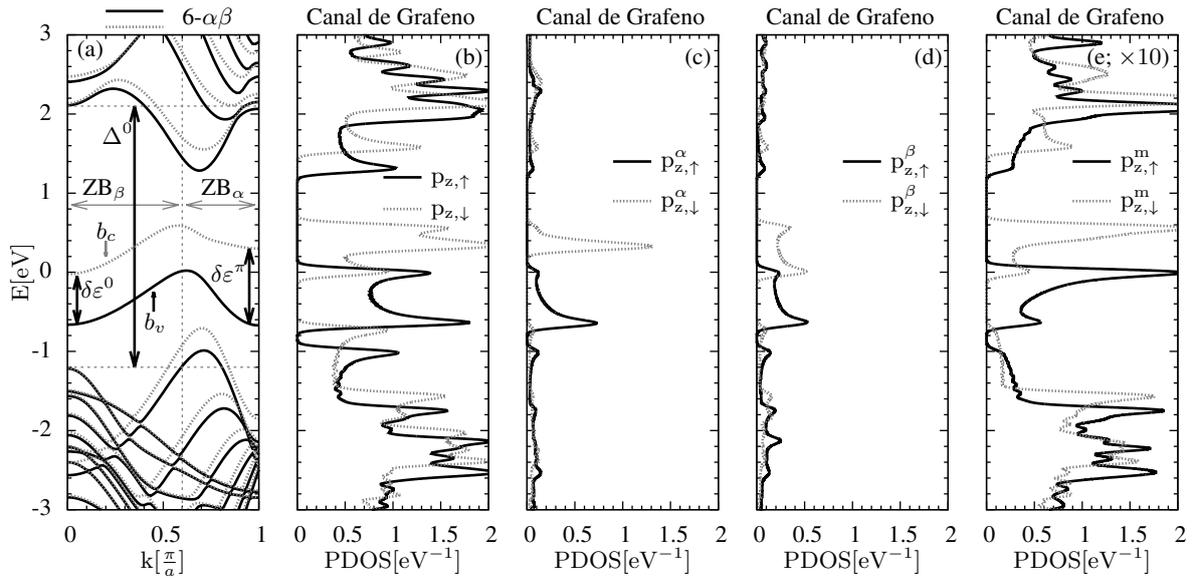
de 1.0eV en  $k=\frac{\pi}{a}$ . En otros puntos de la zona de Brillouin se observa una separación menor pero del mismo orden de magnitud. El orden magnético es consecuencia, en gran medida, del llenado de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ , en este caso  $b_v$  está casi llena mientras que  $b_c$  está casi vacía.

Analizamos las bandas del  $6-\alpha\beta$  comparando estas con las bandas del  $6-\alpha\alpha$ . La zona de Brillouin la dividimos en dos partes para facilitar esta comparación, estas partes son  $ZB_\beta=[0.0:0.6\frac{\pi}{a}]$  y  $ZB_\alpha=[0.6\frac{\pi}{a}:\frac{\pi}{a}]$ . Los resultados muestran que las bandas  $b_v$  y  $b_c$  del  $6-\alpha\beta$  y  $6-\alpha\alpha$  son diferentes en  $ZB_\beta$  mientras que estas son similares en  $ZB_\alpha$ . Este resultado sugiere que los estados del  $6-\alpha\beta$  son similares a los estados del  $6-\alpha\alpha$  cuando  $k\in ZB_\alpha$ , y por tanto estos tienen mayor peso en el borde  $\alpha$  del canal de grafeno y son responsables de la polarización de espín en el borde  $\alpha$ . En cambio, los estados de  $k\in ZB_\beta$  deben estar localizados en el borde  $\beta$  del canal de grafeno debido a que cálculos en cintas de grafeno de esta estructura (ZKGNR) predicen este comportamiento [56]. Para una mejor descripción del sistema pasamos a analizar su densidad de estados.

En las Figs. 4.16(b,c,d) mostramos la PDOS sobre los orbitales ubicados en los átomos de la celda unidad. La Fig. 4.16(b) presenta la PDOS sobre orbitales del CG, donde la PDOS sobre los  $p_z$  es exhibida con líneas negras, y la suma de la PDOS sobre los demás orbitales ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ) es exhibida con líneas a trazos. Los resultados indican que los estados alrededor de  $E_F$  son de carácter  $p_z$  porque se aprecia la coincidencia entre los picos de la PDOS con los máximos y mínimos de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ . Por lo tanto los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  tienen mayor peso en los CG. Por otro lado, los demás estados también en su mayoría son de carácter  $p_z$  con excepción de algunos estados de energías menores a -1.5eV.

Continuando con la descripción del PDOS, en las Figs. 4.16(c) y 4.16(d) mostramos la PDOS sobre los orbitales de carbono y flúor de la ZF, respectivamente. Empezamos analizando los resultados en la ventana [-3.0eV:-1.2eV]. Los estados de esta ventana son de carácter dominante  $p_x$  y  $p_y$ , y cubren ambas especies de átomos. La PDOS sobre orbitales de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  son muy similares y por esto inferimos que los estados de  $k\sim 0$  son aproximadamente degenerados en espín. Pasamos a describir la PDOS correspondiente a la ventana [2.1eV:3.0eV]. En este caso el carácter dominante de los estados de  $k\sim 0$  es  $s$  y  $p_z$  para el F, pero para el C el carácter dominante es  $p_z$ . Por otro lado, la PDOS expuesta en la ventana [-1.2eV:2.1eV] viene de los estados de  $b_c$  y  $b_v$ , los cuales evidencian un carácter residual  $p_z$  y  $p_y$ . En este caso la PDOS de la ZF es mucho menor a la PDOS del CG, lo que muestra el peso reducido de los estados de  $b_c$  y de  $b_v$  dentro de la ZF. En resumen las Figs. 4.16 brindan las siguientes conclusiones:

- Los estados cercanos al nivel de Fermi tienen mayor peso en el canal de grafeno, y su carácter es del tipo  $p_z$ .
- Los estados alrededor de  $k=0$ , que no pertenecen a la banda  $b_c$  y  $b_v$ , tienen mayor



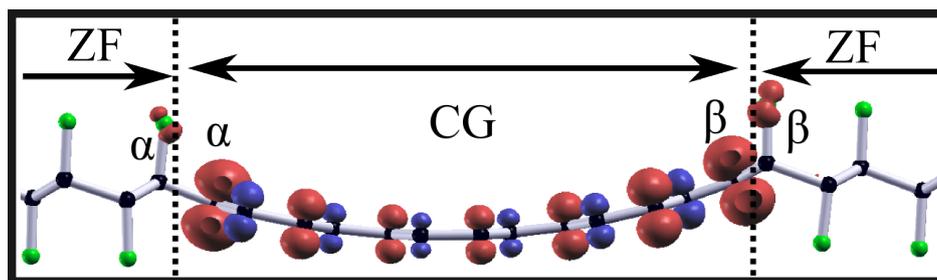
**Figura 4.17:** (a) Estructura de bandas del  $6-\alpha\beta$  de diferente espín. (b) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales  $p_{z,\sigma}$  del canal de grafeno, donde  $\sigma$  es el espín del orbital. (c) Proyección de la densidad de estados sobre el orbital " $p_{z,\sigma}^\alpha$ " que es el orbital  $p_{z,\sigma}$  del borde  $\alpha$ . (d) Proyección de la densidad de estados sobre el orbital  $p_{z,\sigma}^\beta$  que es el orbital  $p_{z,\sigma}$  del borde  $\beta$ . (e) Proyección de la densidad de estados en el orbital  $p_{z,\sigma}^m$  que es el orbital  $p_{z,\sigma}$  ubicado en medio del canal. Los resultados de espín  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) son mostradas con líneas continuas (entrecortadas), y en el panel (e) usamos un factor 10 de escala para una mejor exposición de los resultados.

peso sobre la zona fluorada.

- Las bandas  $b_c$  y  $b_v$  son responsables de la estructura magnética.

En las Figs. 4.17(b,c,d,e) presentamos la PDOS sobre orbitales de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  del canal de grafeno, en particular en los orbitales del borde ( $p_{z,\sigma}^\alpha$ ,  $p_{z,\sigma}^\beta$ ) y del centro ( $p_{z,\sigma}^m$ ) del canal. Con líneas continuas presentamos los resultados de espín  $\uparrow$  mientras que con líneas entrecortadas presentamos los resultados de espín  $\downarrow$ , además indicamos que en la Fig. 4.17(e) usamos un factor 10 de escala para visualizar mejor este resultado.

En la Fig. 4.17(b) exponemos la PDOS sobre orbitales de diferente espín del canal de grafeno. Como podemos observar, la estructura del PDOS para espines  $\downarrow$  es similar a la estructura de los espines  $\uparrow$ , salvo que estas se encuentran desplazadas en energía. Este desplazamiento es mayor entre la PDOS de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ , mostrando que sus estados tienen más peso en las regiones magnéticas. La Fig. 4.17(c) muestra la PDOS sobre el orbital  $p_{z,\sigma}$  del borde  $\alpha$  del canal ( $p_{z,\sigma}^\alpha$ ). Nótese que la magnitud del PDOS de este orbital, alrededor de  $E_F$ , es del mismo orden que la magnitud del PDOS de todos los orbitales de canal. Si observamos el perfil de la PDOS de cada espín concluimos que esta estructura es obtenida sólo por los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  de la sección  $ZB_\alpha$ . Por lo tanto se verifica que estos estados son altamente localizados en el borde  $\alpha$ . La Fig. 4.17(d) muestra la PDOS sobre el orbital  $p_{z,\sigma}$  del borde  $\beta$  del canal de grafeno



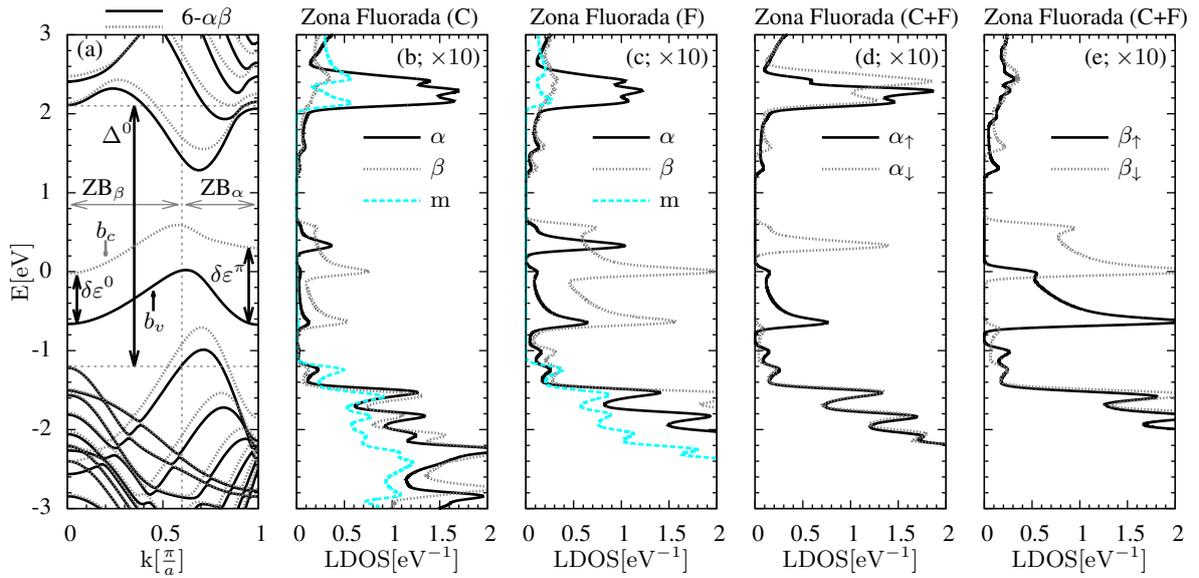
**Figura 4.18:** Magnetización por unidad de volumen ( $M$ ) del sistema 6- $\alpha\beta$ .  $M$  lo visualizamos mediante la superficie de nivel para  $M = \pm 0.005 \frac{\mu_B}{a_0^3}$ , donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr (en unidades atómicas  $\mu_B = 0.5$ ) y  $a_0$  es el radio de Bohr.

( $p_{z,\sigma}^\beta$ ). En este caso la mayor contribución hacia la PDOS la brindan los estados de  $k=0$  de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ , y la siguiente mayor contribución en la PDOS la brindan los estados de  $k \sim 0.6 \frac{\pi}{a}$  de estas mismas bandas; por lo tanto los estados de  $b_c$  y  $b_v$  de la sección  $ZB_\beta$  tienen más peso en alrededor del borde  $\beta$ . Por último en la Fig. 4.17(e) mostramos la PDOS sobre el orbital  $p_{z,\sigma}^m$  que está localizado en medio del canal. En este caso los resultados se presentan con un factor 10 de escala para su mejor apreciación. Se observa que los estados de  $k \sim 0.6 \frac{\pi}{a}$  brindan la mayor contribución a este sistema, dado que los máximos de la PDOS coinciden con los máximos de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ . Por consiguiente la Fig. 4.17 muestran las siguientes conclusiones:

- Los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  tienen mayor peso en los bordes del canal de grafeno.
- Los estados de  $b_c$  y  $b_v$  de  $k \sim 0$  ( $k \sim \frac{\pi}{a}$ ) tienen más peso en el borde  $\beta$  ( $\alpha$ ) del canal, y los estados de  $k \sim 0.6 \frac{\pi}{a}$  son extendidos sobre el canal de grafeno.
- Los estados de  $b_c$  y  $b_v$  de  $k \sim 0$  son más extendidos en la dirección transversal con respecto los estados  $b_c$  y  $b_v$  de  $k \sim \frac{\pi}{a}$ .

Por los resultados decimos que el 6- $\alpha\beta$  es ferromagnético porque las polarizaciones de espín entre los bordes de los canales son paralelas. En la Fig. 4.18 mostramos la magnetización por unidad de volumen sobre la celda unidad, mediante curvas de nivel con  $M = \pm 0.005 \frac{\mu_B}{a_0^3}$  ( $\mu_B$  y  $a_0$  son el magnetón y el radio de Bohr, respectivamente). Se evidencia que la polarización es máxima en los bordes del canal y que se reduce conforme nos acercamos al centro de éste. De forma aproximada podemos observar que el perfil de magnetización es proporcional a la separación de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  en los puntos  $k=0$  y  $k=\frac{\pi}{a}$ , las que llamamos  $\delta\varepsilon^0$  y  $\delta\varepsilon^\pi$ , respectivamente. Esto por ahora no se observa con mucho detalle, pero más adelante mostraremos otros sistemas que muestran este comportamiento.

En la Fig. 4.19 presentamos la densidad local de estados sobre la zona fluorada, donde usamos un factor 10 de escala para su mejor apreciación y comparación con los



**Figura 4.19:** (a) Estructura de bandas del  $6-\alpha\beta$ . (b) LDOS correspondiente a las posiciones de los carbonos de la zona fluorada. (c) LDOS correspondiente a las posiciones de los flúor de la zona fluorada. (d) Suma de la LDOS de la posición  $\alpha$  del carbono y del flúor, donde se discriminan los resultados de diferente espín. (e) Suma de la LDOS de la posición  $\beta$  del carbono y del flúor, donde se discriminan los resultados de diferente espín. Todas las PDOS fueron presentadas usando un factor de escala de 10.

resultados precedentes. En el panel 4.19(b) presentamos la LDOS sobre los átomos de C de la ZF, correspondientes a las posiciones de los bordes  $\alpha$  y  $\beta$ , y a la posición m central de la ZF; y con este mismo formato presentamos en el panel 4.19(c) la LDOS sobre los átomos de F de la ZF. Estos resultados indican que los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  tienen peso finito alrededor de los bordes de la ZF, donde el peso sobre el borde  $\beta$  es el doble o el triple con respecto a el peso sobre el borde  $\alpha$ . Sin embargo el peso de estos estados es nulo en medio de la ZF. Por lo tanto los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  tienen mayor peso en los canales de grafeno. En las Figs. 4.19(d,e) presentamos la suma de la LDOS del carbono y del flúor sobre los bordes  $\alpha$  y  $\beta$  de la zona fluorada, donde discriminamos el espín de los estados. Nótese que los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  tienen mayor peso en el borde  $\beta$ , y por esto producen mayor polarización de espín. En resumen:

- Los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  tienen peso en los bordes de la zona fluorada pero su peso es nulo en medio de esta.

De aquí en adelante llamaremos a los estados de  $b_c$  y  $b_v$  como *estados de borde* por su elevado peso en los bordes de los canales de grafeno, y porque penetran de forma evanescente las zonas fluoradas.

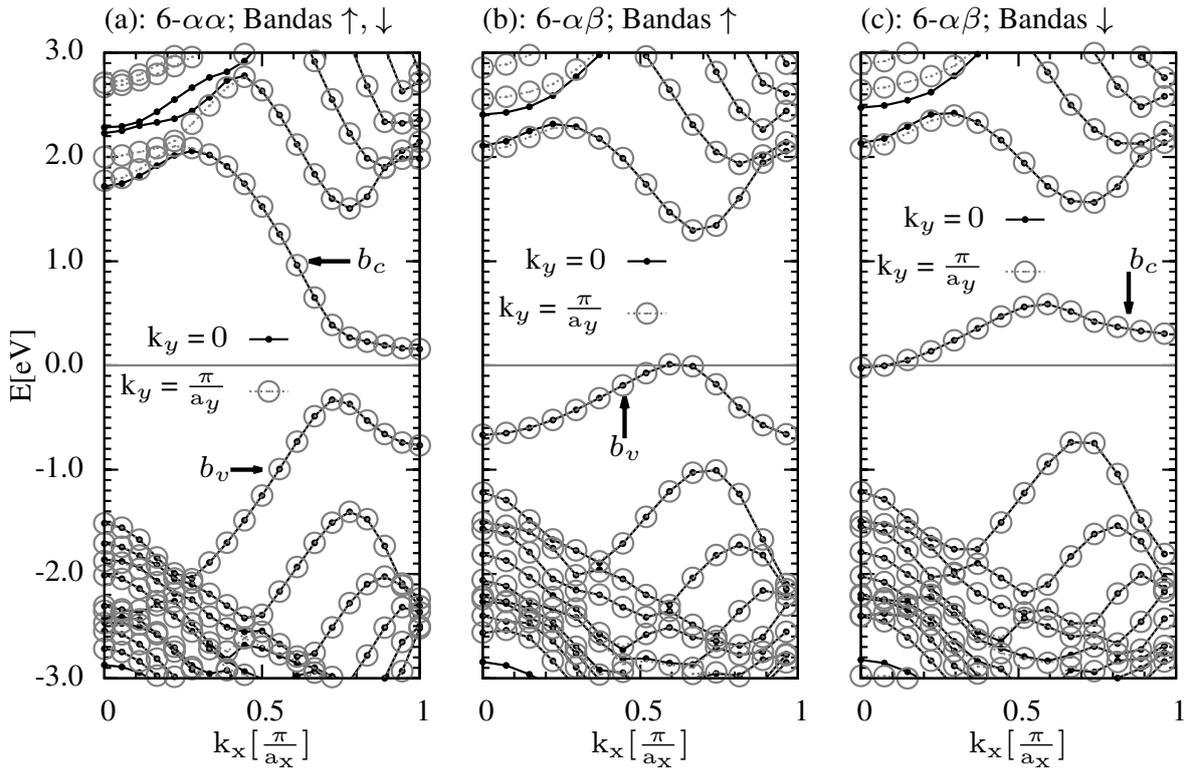
## 4.5. Equivalencia entre el canal de grafeno y los sistemas $6-\alpha\alpha$ y $6-\alpha\beta$ .

La estructura electrónica del  $6-\alpha\alpha$  y del  $6-\alpha\beta$  ha sido estudiada considerando que los estados tienen únicamente excitaciones sobre la dirección longitudinal (dirección “x”) del canal de grafeno, debido a que las zonas fluoradas son aislantes. Sin embargo los sistemas  $6-\alpha\alpha$  y  $6-\alpha\beta$  están compuestos por un arreglo periódico de canales de grafeno y zonas fluoradas finitas, y es posible que los estados presenten excitaciones en la dirección transversal (dirección “y”), lo que permitiría la propagación de estados entre canales de grafeno. Sin embargo esto no sucede y en esta sección mostraremos que las zonas fluoradas de los  $6-\alpha\alpha$  y  $6-\alpha\beta$  son lo suficiente extensas para evitar excitaciones entre estados que habitan en distintas regiones de grafeno.

En esta sección presentamos el diagrama de bandas del  $6-\alpha\alpha$  y del  $6-\alpha\beta$  considerando que los estados también pueden propagarse en la dirección transversal, y por tanto el diagrama de bandas se ha calculado con un mallado de  $nkp_x \times nkp_y \times nkp_z = 36 \times 4 \times 1$  para el  $6-\alpha\alpha$ , y con un mallado de  $nkp_x \times nkp_y \times nkp_z = 54 \times 4 \times 1$  para el  $6-\alpha\beta$ . En la Fig. 4.20 presentamos los diagramas de bandas del  $6-\alpha\alpha$  y del  $6-\alpha\beta$  sobre el camino  $k_x \in [0; \frac{\pi}{a_x}]$  cuando  $k_y=0$ , y sobre el camino  $k_x \in [0; \frac{\pi}{a_x}]$  cuando  $k_y = \frac{\pi}{a_y}$ . El diagrama de bandas es presentado en estos dos caminos porque la relación de dispersión entre estos es la más diferente con respecto a  $k_y$ .

En el panel 4.20(a) presentamos los diagramas de bandas del  $6-\alpha\alpha$ . Dentro de la ventana  $[-1.4\text{eV}; 1.6\text{eV}]$  se aprecia que las bandas  $b_v$  y  $b_c$  no dependen de  $k_y$ , por consiguiente en esta ventana las bandas de  $k_y=0$  y  $k_y = \frac{\pi}{a_y}$  están superpuestas entre sí. Esto significa que los estados contenidos en  $[-1.4\text{eV}; 1.6\text{eV}]$  carecen de velocidad en la dirección “y”, por tanto estos no se propagan en la dirección transversal al canal. Continuando con esta descripción, los estados que están por debajo de  $-1.4\text{eV}$  muestran una despreciable dispersión con respecto a el número de onda  $k_y$ . Sin embargo los estados por arriba de  $1.6\text{eV}$  muestran dependencia con respecto a el número de onda  $k_y$ , lo que evidencia una reducida pero finita hibridación entre estados con más peso en el canal de grafeno y estados con más peso en la zona fluorada.

En el panel 4.20(b) y 4.20(c) mostramos los diagramas de bandas de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , respectivamente, del  $6-\alpha\beta$ . Los resultados muestran que las bandas  $b_v$  y  $b_c$  no tienen dispersión con respecto a el número de onda  $k_y$ , y por tanto sus estados no tienen velocidad en la dirección “y”, y por consiguiente no se propagan en la dirección transversal al canal. Por otro lado, las bandas que están por debajo de  $b_v$  muestran una despreciable dependencia con respecto a  $k_y$ , mientras que las bandas que están arriba de  $b_c$  muestran una reducida pero finita dependencia con respecto a  $k_y$  alrededor de  $k_x=0$ , mostrando la reducida pero finita hibridación entre estados con más peso en el



**Figura 4.20:** En el panel (a) mostramos el diagrama de bandas el  $6-\alpha\alpha$ , donde las bandas de diferente espín se encuentran superpuestas entre sí. En los paneles (b) y (c) presentamos los diagramas de bandas del  $6-\alpha\beta$  de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , respectivamente. En cada panel mostramos las relaciones de dispersión correspondientes a dos caminos sobre la zona de Brillouin. El primer camino va desde  $k_x=0$  hacia  $k_x=\frac{\pi}{a_x}$  con  $k_y=0$ , mientras que el segundo camino va desde  $k_x=0$  hacia  $k_x=\frac{\pi}{a_x}$  con  $k_y=\frac{\pi}{a_y}$ . Estos resultados muestran que los estados cercanos al nivel de Fermi carecen de dispersión con respecto a  $k_y$ , por consiguiente estos no se propagan en la dirección transversal al canal de grafeno.

canal de grafeno y estados con más peso en la zona fluorada.

Los estados presentados en la Fig. 4.20 tienen el mismo carácter que el expuesto en las secciones 4.4.1 y 4.4.2. Estas secciones mostraron que los estados con mayor peso en el canal de grafeno son de carácter dominante  $p_z$ ; mientras que los estados con más peso en la zona fluorada son de carácter dominante  $p_x$  y  $p_y$  por debajo del nivel de Fermi, y son de carácter dominante  $s$  y  $p_z$  por arriba de nivel de Fermi. Por otra parte, para la ventana  $[-1.5\text{eV};1.5\text{eV}]$ , indicamos que los diagramas de bandas mostrados en la Fig. 4.20 se superponen con las relaciones de dispersión presentadas en las secciones 4.4.1 y 4.4.2. Este resultado indica la equivalencia entre el sistema  $6-\alpha\alpha$  y el canal de grafeno  $\alpha\alpha$  embebido en grafeno fluorado al 100%, y lo mismo sucede para el sistema  $6-\alpha\beta$  y el canal de grafeno  $\alpha\beta$  embebido en grafeno fluorado al 100%. En conclusión la zona fluorada, compuesta por  $\sim 6$  cadenas zigzag, impide la propagación transversal de los estados de las bandas  $b_v$  y  $b_c$ , por tanto las zonas fluoradas del  $6-\alpha\alpha$  y  $6-\alpha\beta$  se comportan como una extensa región de grafeno fluorado.

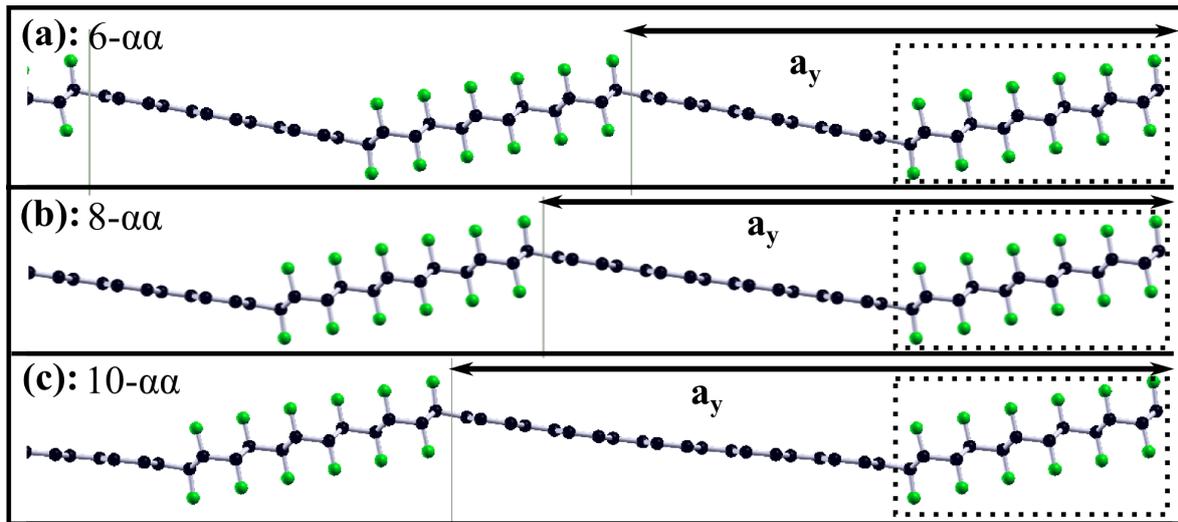
## 4.6. Dependencia de la estructura electrónica del $n\text{-}\alpha\alpha$ y del $n\text{-}\alpha\beta$ con respecto de “n”.

En las secciones anteriores hemos descrito la estructura electrónica de los sistemas  $6\text{-}\alpha\alpha$  y  $6\text{-}\alpha\beta$ , las cuales son diferentes entre sí alrededor del nivel de Fermi. El sistema  $6\text{-}\alpha\alpha$  es semiconductor y antiferromagnético, en cambio el  $6\text{-}\alpha\beta$  es metálico y ferromagnético. Ambos sistemas tienen estados alrededor de  $E_F$  que son muy localizados en los bordes de sus canales, que son llamados “*estados de borde*”, y estos son los que dominan la física del sistema. En esta sección analizamos el cambio de la estructura electrónica de estos sistemas cuando el canal de grafeno es más ancho, lo cual está relacionado al cambio en la estructura de los estados de borde que etiquetamos como EB. Para esto realizamos cálculos DFT en sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$  para  $n=6,8,10$ , y en sistemas  $n\text{-}\alpha\beta$  para  $n=4,6,8,10$ .

La calibración DFT para los sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  respetan los criterios de calibración presentados en la sección 4.2, pero presentamos algunas modificaciones para ser eficientes en el cálculo DFT. El parámetro de red  $a_x$  es el mismo para todos los sistemas porque consideramos rígidas a las zonas fluoradas en la dirección longitudinal. En cambio el parámetro de red  $a_y$  es elegido cuando las tensiones en la dirección  $\hat{y}$  son menores a 0.5GPa. Por otro lado el mallado de la Zona de Brillouin (ZB) y el valor de la temperatura efectiva depende del diagrama de bandas alrededor de  $E_F$ . Cuando el sistema es semiconductor basta usar un mallado en la ZB de  $24\times 1\times 1$  con un smearing de 0.005Ry, cuando el sistema es metálico el mallado que usamos es de  $36\times 1\times 1$  con un smearing de 0.005Ry. Por último, en caso de que el sistema tenga una alta densidad de estados en el nivel de Fermi, lo cual sucede cuando estamos próximos a una transición semiconductor-metal, es necesario usar un mallado denso y un valor reducido del smearing. En este caso usamos un mallado de  $54\times 1\times 1$  con un smearing de 0.001Ry. En todos los casos, la clase de integración usada para calcular la energía y la densidad electrónica fue la gaussiana porque es la más estable, y el error en la energía es de  $10^{-3}$ eV por átomo.

### 4.6.1. Estructura cristalina y electrónica del $n\text{-}\alpha\alpha$ .

Las estructuras cristalinas del  $6\text{-}\alpha\alpha$ ,  $8\text{-}\alpha\alpha$ , y  $10\text{-}\alpha\alpha$  las mostramos en la Fig. 4.21 usando la vista frontal. Nótese que las ZF de todos los sistemas están compuestas por 6 cadenas zigzag totalmente fluoradas, y en consecuencia lo que cambia en cada sistema es el ancho de los canales. En este caso los sistemas  $6\text{-}\alpha\alpha$ ,  $8\text{-}\alpha\alpha$ , y  $10\text{-}\alpha\alpha$  tienen canales de grafeno compuestos por 6, 8 y 10 cadenas zigzag. Cada cadena zigzag está formada por la repetición de dos C de la celda unidad, y por consiguiente, cada canal está compuesto por  $2\times n$  átomos de C no equivalentes entre sí.

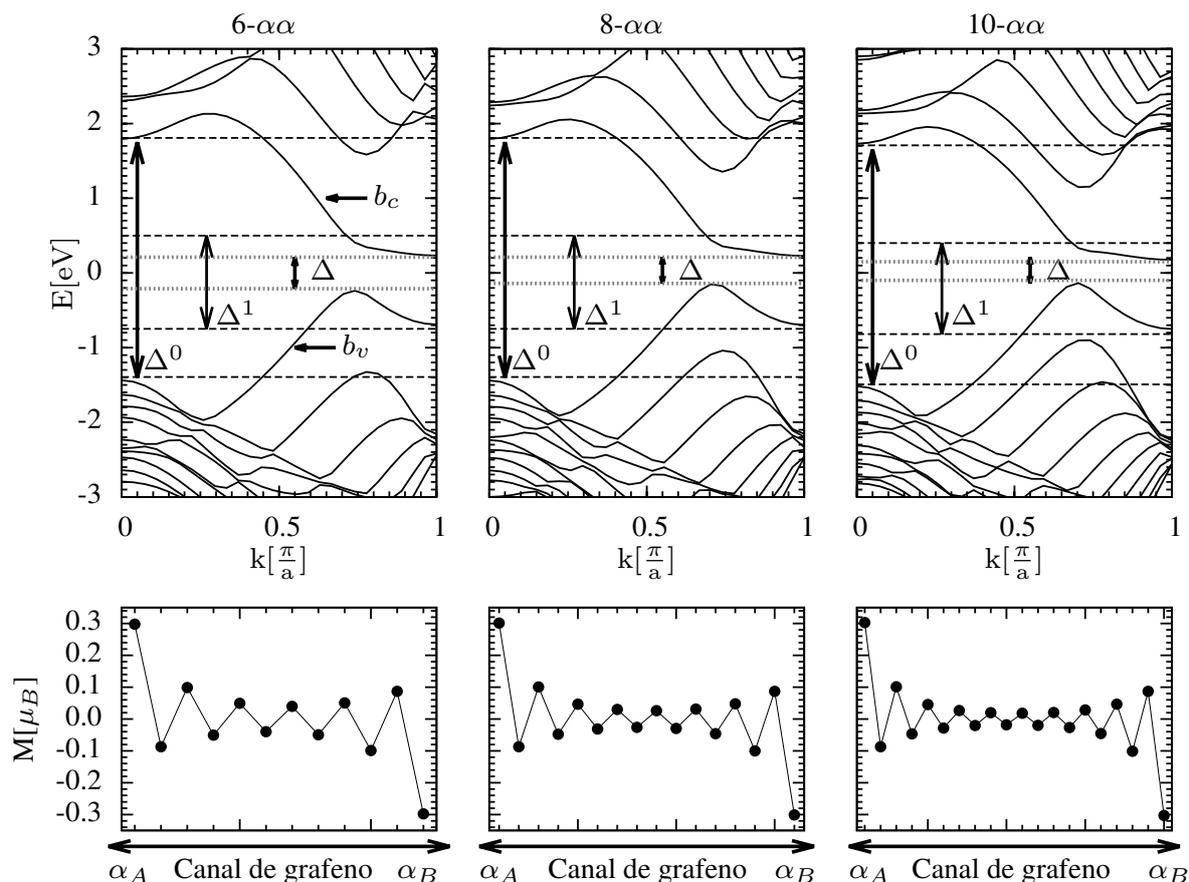


**Figura 4.21:** Estructuras cristalinas relajadas de los sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$ . En los paneles (a), (b) y (c) mostramos una vista frontal de los sistemas  $6\text{-}\alpha\alpha$ ,  $8\text{-}\alpha\alpha$  y  $10\text{-}\alpha\alpha$ . Todos estos sistemas contienen regiones fluoradas compuestas por 6 cadenas zigzag, de estas regiones enmarcamos una para cada sistema con líneas entrecortadas. Nótese que la estructura cristalina del canal de grafeno es plana sin importar las dimensiones del canal.

Los procesos de relajación indican que los CG son de estructura plana, en consecuencia los átomos de estas zonas tienen hibridación tipo  $sp^2$ . Por otro lado las zonas fluoradas también son de estructura plana aunque sus átomos de C tienen hibridación tipo  $sp^3$ . La distinta hibridación entre C de diferentes zonas genera el ángulo  $\theta$  que fue definido anteriormente en las Figs. 4.10 y 4.11. En nuestros sistemas  $\theta$  es del orden de  $20^\circ$ , el cual se reduce cuando el canal de grafeno es más ancho. Sin embargo las estructuras cristalinas de los sistemas que mencionamos son muy similares entre sí.

La estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  la exponemos en la Fig 4.22 mediante sus diagramas de bandas. Todos los sistemas presentados aquí son semiconductores y sus bandas de diferente espín se solapan entre sí. En adición a esto, la diferencia de energía entre los estados de valencia y conducción de  $k=0$  (que es  $\Delta^0$ ) tiene el valor de  $3.2\text{eV}$  en cada uno de los sistemas mencionados porque la zona fluorada de estos sistemas son de igual estructura cristalina. Si comparamos las bandas del  $8\text{-}\alpha\alpha$  y  $10\text{-}\alpha\alpha$  con las bandas estudiadas del  $6\text{-}\alpha\alpha$  no encontramos diferencias relevantes. Las bandas de valencia ( $b_v$ ) y conducción ( $b_c$ ) de cada sistema son de similar estructura, y conforme el canal es más ancho más bandas se acercan al  $E_F$ .

En la Fig. 4.22 apreciamos que la brecha de energía  $\Delta$  se reduce conforme mayor es el ancho del canal de grafeno. Los valores de  $\Delta$  son  $0.48\text{eV}$ ,  $0.38\text{eV}$ ,  $0.31\text{eV}$  para los sistemas  $6\text{-}\alpha\alpha$ ,  $8\text{-}\alpha\alpha$ ,  $10\text{-}\alpha\alpha$ , respectivamente. Como indicamos anteriormente, la forma de reducir la resistencia de los canales de grafeno es ensanchar el canal removiendo átomos de flúor, y según nuestros cálculos, nuestros resultados DFT evidencian que el sistema es menos aislante cuando sus canales son de ancho mayor, lo cual está en



**Figura 4.22:** Paneles superiores: Diagramas de bandas del  $n\text{-}\alpha\alpha$  para  $n=6,8,10$ . Dentro de estas bandas definimos tres ventanas de energías, la primera es  $\Delta^0$  que cubre la separación entre los estados de valencia y conducción en  $k=0$ , la segunda es  $\Delta^1$  que es la ventana de energía que contiene -casi exclusivamente- a todos los estados de borde, y la tercera es  $\Delta$  que cubre la brecha de energía del  $n\text{-}\alpha\alpha$ . Paneles inferiores: Orden magnético de los sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$  estimado con la integración de la densidad de estados local. El orden magnético lo presentamos sólo sobre el canal de grafeno porque el orden magnético dentro de la zona fluorada es despreciable. Estos resultados muestran el carácter semiconductor y el orden antiferromagnético del  $n\text{-}\alpha\alpha$ .

acuerdo con los resultados experimentales presentados al comienzo de este capítulo.

En los paneles inferiores de la Fig. 4.22 presentamos la polarización de espín en las posiciones atómicas del canal de grafeno. La polarización de espín fue estimada integrando la densidad local de estados desde el fondo de banda hasta el nivel de Fermi, y luego calculamos la diferencia entre las integraciones de diferente espín. Se observa que la polarización de espín es mayor en los bordes del CG, y esta polarización es  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) en las posiciones de la subred A (B). La magnetización total de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  es nula por el orden antiferromagnético, pero la magnetización absoluta es diferente de cero y se incrementa cuando el ancho del canal es mayor. Este resultado sugiere que los estados de borde del  $n\text{-}\alpha\alpha$  se extienden más conforme el canal es más ancho, aunque su localización en el borde del canal se preserva porque su magnetización en el borde es de  $\pm 0.30\mu_B$  sin importar el ancho del canal. En la tabla 4.2 presentamos estos resultados

Sistema	$\theta$	$a_y$	$M_{abs}$	$M_\alpha$	$\Delta$
6- $\alpha\alpha$	20.5°	25.85Å	1.10 $\mu_B$	0.30 $\mu_B$	0.47eV
8- $\alpha\alpha$	19.7°	30.09Å	1.16 $\mu_B$	0.30 $\mu_B$	0.38eV
10- $\alpha\alpha$	18.7°	34.33Å	1.23 $\mu_B$	0.30 $\mu_B$	0.31eV

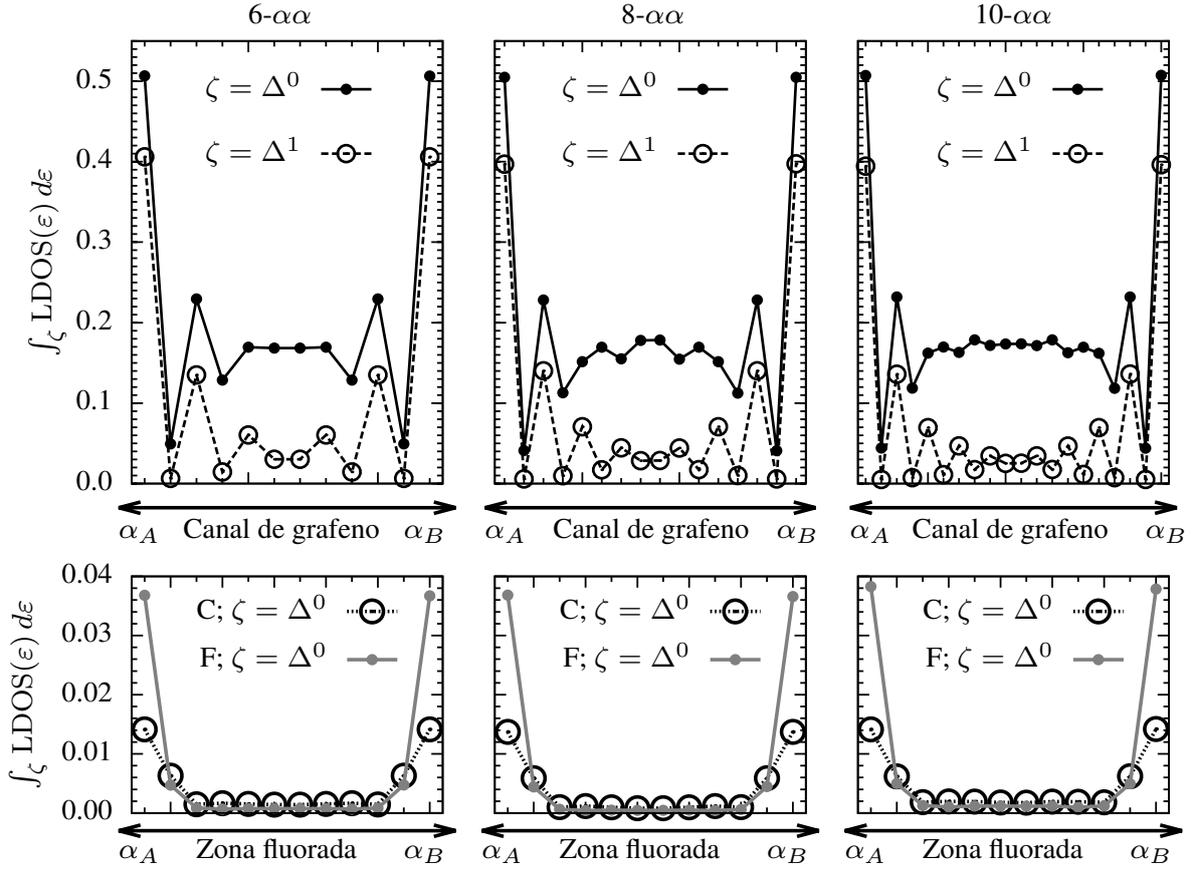
**Tabla 4.2:** Valores relevantes de la estructura cristalina y la estructura electrónica de los n- $\alpha\alpha$ . Los procesos de relajación han sido realizados con  $a_x=2.52\text{\AA}$  en todos los sistemas. Notese que la brecha de energía  $\Delta$  se reduce conforme el ancho del canal se incrementa.

sobre la estructura cristalina y electrónica del n- $\alpha\alpha$ .

Es muy importante saber que tan estable es el orden antiferromagnético respecto otros órdenes magnéticos, como por ejemplo el orden no-magnético o el ferromagnético donde el último se caracteriza por su polarización paralela de espín entre los bordes del canal de grafeno. En el 6- $\alpha\alpha$  el orden magnético más estable es el antiferromagnético, donde su energía es 12meV por celda unidad menor respecto la energía del orden ferromagnético. Para los demás n- $\alpha\alpha$  el orden magnético más estable es el antiferromagnético pero la diferencia de energías entre este y el orden ferromagnético se reduce conforme el canal es más ancho, siendo de  $\sim 7\text{meV}$  y  $\sim 5\text{meV}$  para los sistemas 8- $\alpha\alpha$  y 10- $\alpha\alpha$ , respectivamente, por celda unidad. Esta propiedad también se presenta en las cintas de grafeno zigzag, por tanto estos resultados muestran otra similitud entre los n- $\alpha\alpha$  y las cintas de grafeno compuestas por n cadenas zigzag.

Los estados del 8- $\alpha\alpha$  y del 10- $\alpha\alpha$  son de similar carácter con respecto a los estados del 6- $\alpha\alpha$  los cuales hemos presentado en la sección 4.4.1. Sin embargo el interés principal de esta sección es saber la dependencia entre los estados de borde y el ancho del canal de grafeno porque estos son responsables de las propiedades del sistema. Para este fin nosotros calculamos la integral de la densidad local de estados en la ventana de energía  $\Delta^1$ , esta ventana está definida en la Fig. 4.22 y contiene casi exclusivamente a todos los estados de borde del n- $\alpha\alpha$ , los cuales pertenecen a la banda  $b_v$  y  $b_c$  que van desde  $k=\frac{2}{3}\frac{\pi}{a}$  hacia  $k=\frac{4}{3}\frac{\pi}{a}$ . También hacemos la integral de la densidad local de estados en la ventana  $\Delta^0$ , en la cual se encuentran parte de las bandas  $b_c$ ,  $b_v$ , y otras bandas cuyos estados tienen peso dominante en el canal de grafeno.

En la Fig. 4.23 presentamos los resultados de la integración de la densidad local de estados  $\int_\zeta \text{LDOS}(\varepsilon) d\varepsilon$ , donde  $\zeta = \Delta^0, \Delta^1$  indica la ventana de energía usada en la integración. En los paneles superiores de la Fig. 4.23 presentamos los resultados correspondientes al canal de grafeno. Cuando la integración se realiza sobre  $\Delta^0$ , se muestra que los estados contenidos en esta ventana tienen mayor peso en los bordes del canal y un peso finito en medio de éste. Sin embargo si la integración se realiza sobre la ventana  $\Delta^1$  -donde casi exclusivamente están los estados de borde- se aprecia que los estados de esta ventana tienen mayor peso en los bordes y que su peso es pequeño en medio del canal. Por otra parte, en los paneles inferiores de la Fig. 4.23



**Figura 4.23:** Integración de la densidad local de estados sobre las ventanas de energías  $\Delta^0$  y  $\Delta^1$ , estas ventanas han sido definidas en la Fig. 4.22 para cada uno de los sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$ . Paneles superiores: Resultados de la integración del LDOS sobre las posiciones del canal de grafeno. La integración de la LDOS en la ventana  $\Delta^0$  muestra que los estados de esta ventana tienen peso en medio del canal de grafeno, en cambio la integración sobre la ventana  $\Delta^1$  muestra que los estados de borde tienen peso mayor alrededor de los bordes del canal de grafeno y peso menor o nulo en medio del canal de grafeno. Paneles inferiores: Resultados de la integración del LDOS sobre las posiciones de la zona fluorada, alrededor de los átomos de C y F. La integración fue realizada en la ventana de energía  $\Delta^0$ , y estos resultados muestran el peso despreciable de estos estados en medio de la zona fluorada.

presentamos los resultados correspondientes a la zona fluorada, donde la integración se realizó en la ventana  $\Delta^0$  separando los resultados sobre el carbono y sobre el flúor. Los resultados muestran que los estados contenidos en  $\Delta^0$  tienen un peso finito en los bordes de la zona fluorada y un peso nulo (o dentro del error del cálculo) en medio de ésta. En conclusión los estados del  $n\text{-}\alpha\alpha$  de la ventana  $\Delta^0$  tienen mayor peso en los canales de grafeno y penetran de forma evanescente las zonas fluoradas del sistema, y la estructura de estos estados no depende del ancho del canal alrededor de las interfaces CG/ZF.

Por último es importante comparar las propiedades del  $6\text{-}\alpha\alpha$  con los resultados de la Ref. [202], que estudiaron los canales de grafeno de bordes  $\alpha\alpha$  sobre grafeno hidrogenado al 100%, que denominamos  $6\text{-h-}\alpha\alpha$  dado que su canal está compuesto por 6

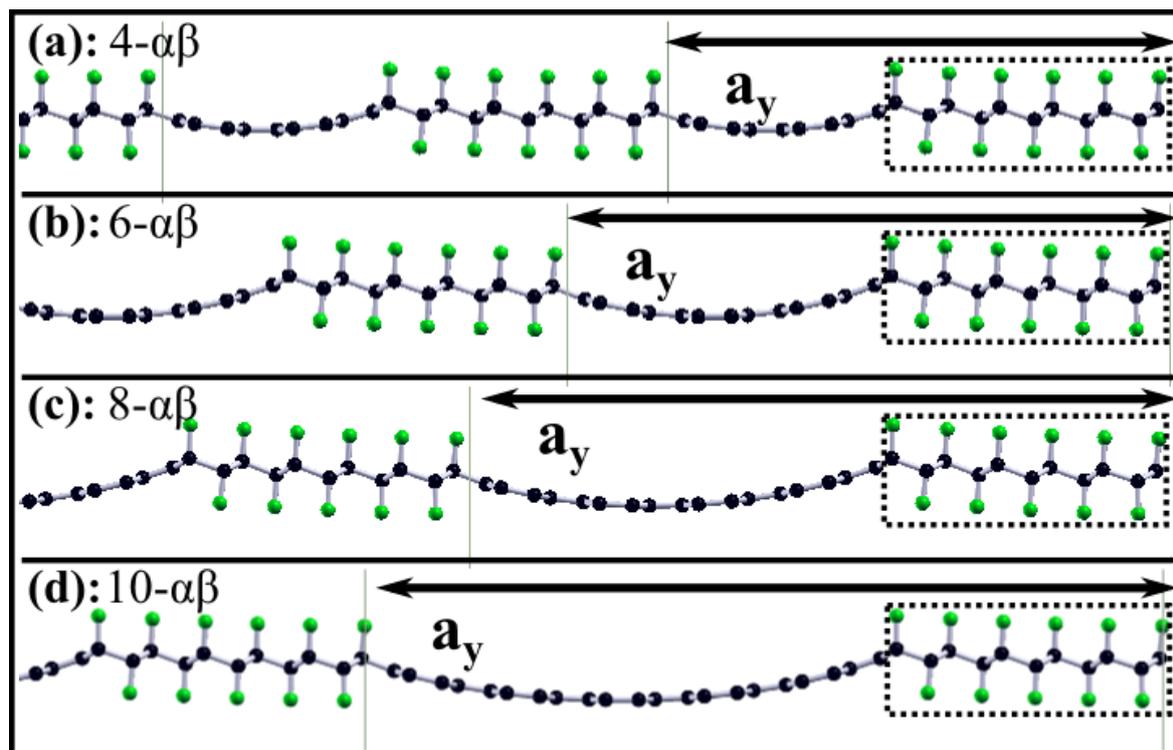
cadena zigzag. Ambos sistemas son semiconductores de orden antiferromagnético con estructura cristalina similar. La diferencia relevante es que la bandas  $b_v$  y  $b_c$  del  $n\text{-}\alpha\alpha$  tienen mayor curvatura alrededor de  $k=\frac{\pi}{a}$  y son cóncavas para abajo; en cambio las bandas  $b_c$  y  $b_v$  del  $6\text{-h-}\alpha\alpha$  son cóncavas para arriba y cóncavas para abajo, respectivamente. Cálculos básicos con modelos de enlace fuerte en *cintas de grafeno zigzag* muestran que la dispersión de las bandas  $b_c$  y  $b_v$  cambia por la adición de elementos de matriz a segundos vecinos, o por la modificación de las energías locales de los bordes de la cinta. Nosotros nos apegamos a la segunda opción para explicar las diferencias entre el  $6\text{-}\alpha\alpha$  y el  $6\text{-h-}\alpha\alpha$ , porque los canales de estos tienen interfaz distinta. La diferencia relevante entre estas interfaces radica en los átomos de hidrógeno y flúor, donde el flúor evidencia su alta electro-negatividad produciendo mayor dispersión en las bandas  $b_c$  y  $b_v$  del  $6\text{-}\alpha\alpha$ . Por otro lado, no encontramos más diferencias relevantes.

#### 4.6.2. Estructura cristalina y electrónica del $n\text{-}\alpha\beta$ .

En la Fig. 4.24 mostramos una vista de perfil de la estructura cristalina de los  $n\text{-}\alpha\beta$  de  $n=4,6,8,10$ . El canal de grafeno está compuesto por  $2 \times n + 1$  átomos de carbono no equivalentes en su dirección transversal, donde el átomo 1 está ubicado en el borde  $\alpha$  del canal mientras que el átomo  $2 \times n + 1$  está en el borde  $\beta$  del mismo. Por otro lado la zona fluorada del  $n\text{-}\alpha\beta$  se compone por 5 cadenas zigzag más la sección fluorada de la interfaz  $\beta$ , por tanto cada zona fluorada tiene  $2 \times 5 + 1 = 11$  átomos no equivalentes de carbono y flúor. De aquí en adelante los resultados correspondientes al borde  $\alpha$  los presentaremos a la derecha mientras que los resultados correspondientes al borde  $\beta$  los presentaremos a la izquierda, y esto lo realizamos tanto para los resultados sobre el canal de grafeno como para la zona fluorada.

Las relajaciones cristalinas del  $n\text{-}\alpha\beta$  muestran que sus canales de grafeno son de estructura curva, aunque la hibridación local de sus átomos es tipo  $sp^2$ . En cambio los átomos de carbono de las ZF tienen hibridación tipo  $sp^3$ , y las zonas fluoradas preservan su estructura plana. Esto muestra que las ZF son más rígidas con respecto a los CG. La distinta hibridación de ambas zonas obliga a que los CG se curven para que los enlaces entre los carbonos empalmen en las interfaces.

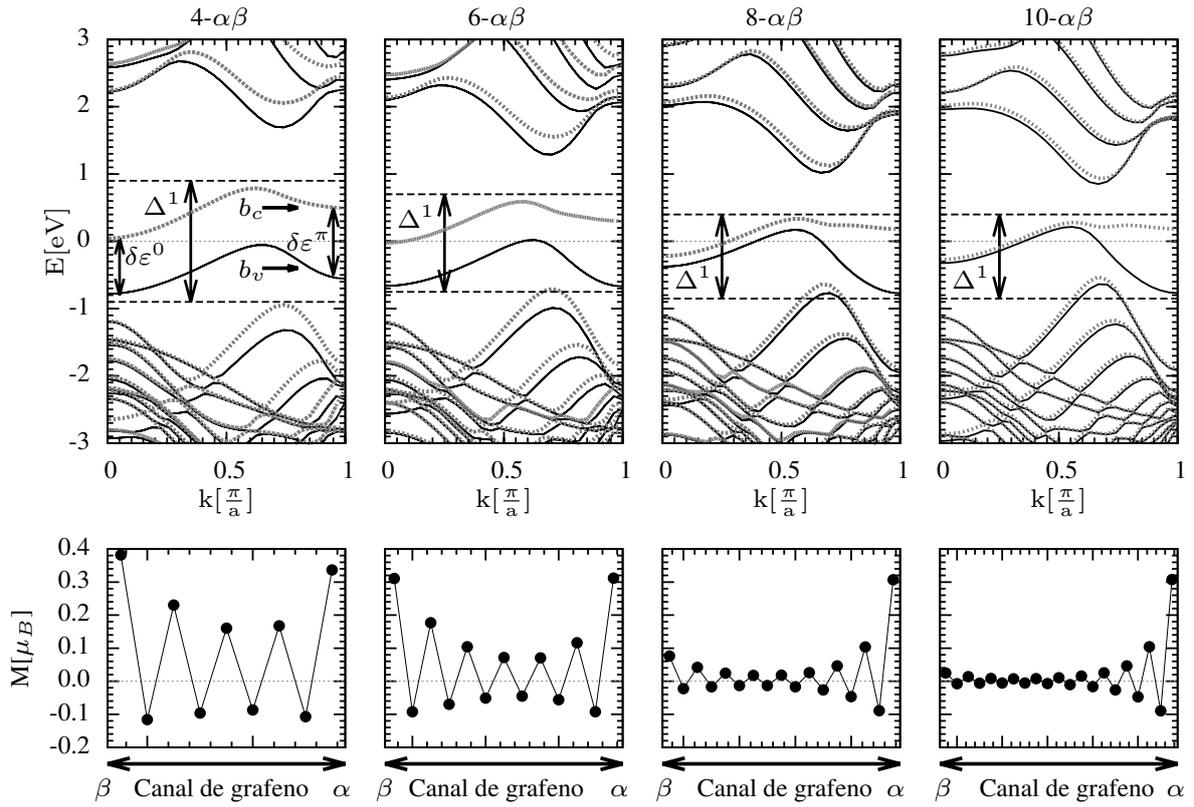
En la Fig. 4.25 mostramos la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\beta$ . Los paneles superiores e inferiores muestran el diagrama de bandas y el orden magnético, respectivamente. Con respecto a los diagramas de bandas, las bandas de espín  $\uparrow$  son presentadas con líneas continuas mientras que las bandas de espín  $\downarrow$  son presentadas con líneas entrecortadas. Únicamente en el panel izquierdo presentamos algunos detalles sobre las bandas para no saturar la figura, en este panel señalizamos las bandas de valencia ( $b_v$ ) y conducción ( $b_c$ ) junto con la separación entre estas alrededor de  $k=0$  y  $k=\pi$ , donde a estas últimas las etiquetamos como  $\delta\varepsilon^0$  y  $\delta\varepsilon^\pi$ , respectivamente.



**Figura 4.24:** Estructuras cristalinas relajadas de los sistemas  $n\text{-}\alpha\beta$ , donde mostramos una vista de perfil de los sistemas  $4\text{-}\alpha\beta$ ,  $6\text{-}\alpha\beta$ ,  $8\text{-}\alpha\beta$  y  $10\text{-}\alpha\beta$ . Todos estos sistemas contienen zonas fluoradas compuestas por 5 cadenas zigzag más una sección de la interfaz  $\beta$ , y estas zonas fluoradas las enmarcamos con líneas entrecortadas en cada sistema. Los procesos de relajación cristalina muestran que la estructura del canal de grafeno es curva sin importar las dimensiones del canal.

En primer lugar es importante resaltar la transición semiconductor-metal que depende del ancho del canal. La separación entre las bandas  $b_v$  y  $b_c$  dependen del ancho del canal de grafeno. El  $4\text{-}\alpha\beta$  es semiconductor con una brecha de energía de  $\sim 0.1\text{eV}$ , por otra parte los sistemas  $8\text{-}\alpha\beta$  y  $10\text{-}\alpha\beta$  son metálicos. Con respecto al sistema  $6\text{-}\alpha\beta$ , se realizaron cálculos más precisos para determinar su carácter semiconductor o metálico. Estos cálculos consisten en relajaciones usando un mallado de  $54 \times 1 \times 1$  con un smearing gaussiano de  $0.001\text{Ry}$ , posteriormente se realizaron cálculos auto-consistentes y no auto-consistentes usando el método “tetrahedra” -que no usa smearing- para obtener la densidad electrónica y el diagrama de bandas. Estos resultados indican que el  $6\text{-}\alpha\beta$  es metálico y su diagrama de bandas es presentado en la Fig. 4.25, por esto concluimos que el sistema  $6\text{-}\alpha\beta$  está muy cerca del punto de transición semiconductor-metal.

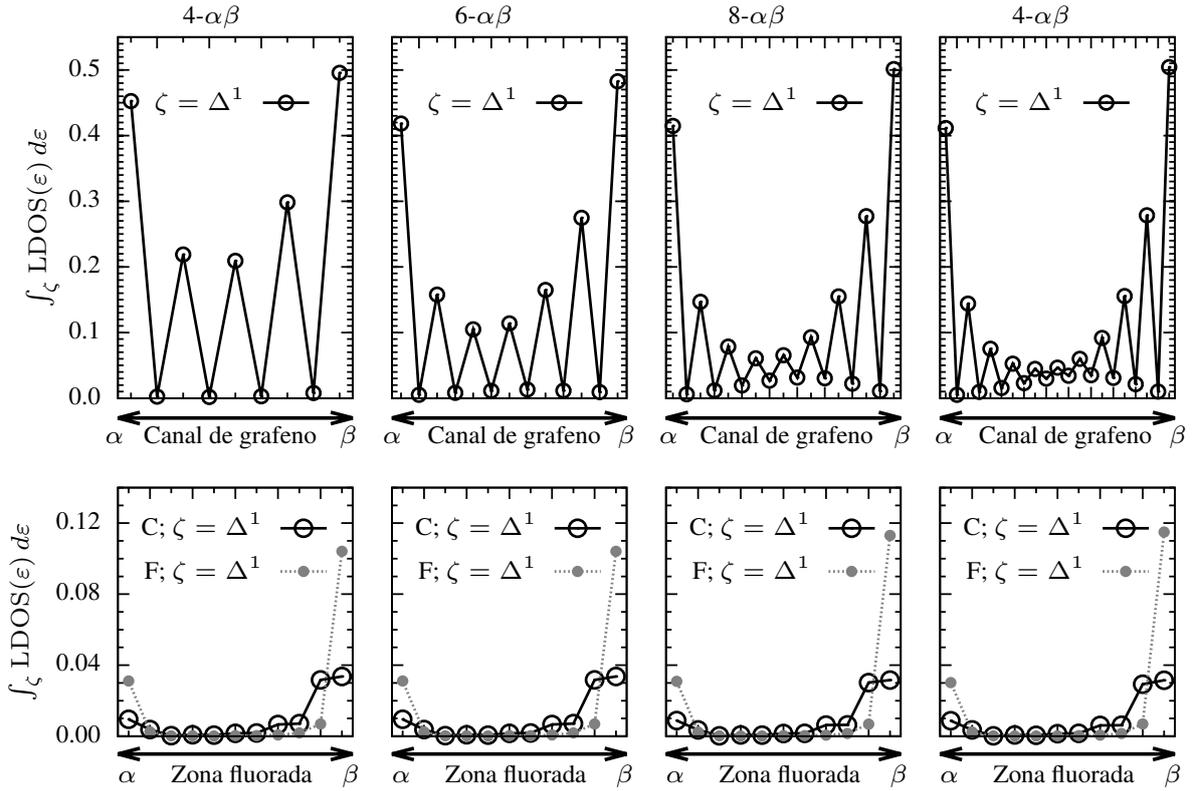
Cuando el  $n\text{-}\alpha\beta$  es semiconductor entonces la banda  $b_c$  está vacía mientras que la banda  $b_v$  está llena, sin embargo cuando el  $n\text{-}\alpha\beta$  es metálico entonces la banda  $b_c$  está ocupada alrededor de  $k=0$  mientras que la banda  $b_v$  se desocupa alrededor de  $k=0.6\frac{\pi}{a}$ . La polarización de espín en los bordes del canal de grafeno es máxima cuando el sistema es semiconductor, pero cuando el sistema es metálico la polarización de espín que prevalece es la del borde  $\alpha$  mientras que la polarización de espín en el



**Figura 4.25:** Paneles superiores: Diagrama de bandas del  $n\text{-}\alpha\beta$  correspondientes a  $n=4,6,8,10$ . En cada uno de estos paneles definimos la ventana de energía  $\Delta^1$  que encierra casi exclusivamente a todos los estados de las bandas  $b_v$  y  $b_c$ , los cuales son los estados de borde. Paneles inferiores: Polarización de espín sobre el canal de grafeno del  $n\text{-}\alpha\beta$ , aquí no presentamos la polarización de espín de la zona fluorada porque esta es pequeña. Nótese que la polarización de espín del borde  $\beta$  es el resultado del llenado de las banda  $b_c$  alrededor de  $k=0$ .

borde  $\beta$  se reduce conforme más se ocupa la banda  $b_c$ . En particular para el sistema  $10\text{-}\alpha\beta$  hemos realizado otros cálculos de primeros principios buscando sintonizar otros órdenes magnéticos posibles de este sistema, y nuestra precisión DFT no discriminan si la polarización de espín en el borde  $\beta$  es finita pero pequeña, o si esta es nula, dado que la diferencia de energía entre estos órdenes magnéticos es de  $\sim 10^{-5}\text{eV}$  por celda unidad, siendo de menor energía el orden magnético presentado en la Fig. 4.25.

Los resultados indican que los estados alrededor de  $k=0$  tienen mayor peso en el borde  $\beta$ , mientras que los estados alrededor de  $k=0.6\frac{\pi}{a}$  no tienen peso relevante en los bordes del canal dado que estos no afectan mucho la polarización de espín en el borde  $\alpha$ . Nótese que las separaciones  $\delta\varepsilon^0$  y  $\delta\varepsilon^\pi$  permiten apreciar de forma indirecta la polarización de espín en los bordes  $\beta$  y  $\alpha$ , respectivamente. Como se apreció, si la separación  $\delta\varepsilon^0$  es menor entonces menor es la polarización de espín en el borde  $\beta$ , por otra parte la separación  $\delta\varepsilon^\pi$  se preserva en los canales de grafeno estudiados, lo que indica que la polarización de espín en el borde  $\alpha$  no cambia con respecto a el ancho del canal de grafeno.



**Figura 4.26:** Integración de la densidad local de estados sobre la ventana de energía  $\Delta^1$  para cada sistema  $n\text{-}\alpha\beta$ , donde la ventana  $\Delta^1$  ha sido presentada en la Fig. 4.25 y esta contiene casi exclusivamente a todos los estados de borde. Paneles superiores: Resultados sobre las posiciones del canal de grafeno. Los resultados muestran que los estados de  $b_v$  y  $b_c$  tienen peso dominante en los bordes del canal de grafeno, y aproximadamente el peso de estos estados es nulo sobre una de las subredes del grafeno, siendo esta la subred que no contiene los bordes del canal. Paneles inferiores: Resultados sobre las posiciones de la zona fluorada. Estos resultados muestran el peso despreciable o nulo de estos estados en medio de la zona fluorada.

En la Fig. 4.26 presentamos la integración de la densidad local de estados con el fin de obtener mayor información sobre los estados de las bandas  $b_c$  y  $b_v$ , por este motivo la integración fue realizada en la ventana de energía  $\Delta^1$  que encierra casi exclusivamente a los estados de estas bandas; aclaramos que la ventana  $\Delta^1$  fue mostrada en la Fig. 4.25 para cada sistema  $n\text{-}\alpha\beta$ . En los paneles superiores e inferiores de la Fig. 4.26 presentamos los resultados de la integración sobre el canal de grafeno y la zona fluorada, respectivamente. Estos resultados indican que los estados de borde tienen peso dominante en los bordes del canal de grafeno, y que estos tienen peso despreciable o nulo en una de las subredes del grafeno, esta subred es aquella que no contiene a los bordes del canal de grafeno y que por tanto está compuesta por las posiciones enumeradas con número par de la Fig. 4.9. Por otra parte los estados de borde tienen peso en los bordes de la zona fluorada, donde en el borde  $\beta$  se presenta el mayor peso, sin embargo los estados de borde tienen peso nulo en medio de la zona fluorada.

En la tabla 4.3 mostramos los resultados relevantes de la estructura cristalina y

Sistema	$\theta_\alpha$	$\theta_\beta$	$a_y$	$M_{abs}$	$M_t$	$\delta\varepsilon^0$	$M_\beta$	$\delta\varepsilon^\pi$	$M_\alpha$
4- $\alpha\beta$	19.3°	23.8°	21.75Å	1.60 $\mu_B$	0.97 $\mu_B$	0.83eV	0.38 $\mu_B$	1.05eV	0.34 $\mu_B$
6- $\alpha\beta$	18.7°	24.1°	25.83Å	1.47 $\mu_B$	0.84 $\mu_B$	0.64eV	0.31 $\mu_B$	0.95eV	0.31 $\mu_B$
8- $\alpha\beta$	19.2°	24.3°	30.06Å	0.82 $\mu_B$	0.45 $\mu_B$	0.16eV	0.08 $\mu_B$	0.95eV	0.31 $\mu_B$
10- $\alpha\beta$	18.0°	20.9°	34.29Å	0.71 $\mu_B$	0.37 $\mu_B$	0.05eV	0.03 $\mu_B$	0.95eV	0.31 $\mu_B$

**Tabla 4.3:** Valores relevantes de la estructura cristalina y la estructura electrónica de los n- $\alpha\beta$ . Los procesos de relajación han sido realizados con  $a_x=2.52\text{Å}$  en todos los sistemas.

electrónica de los sistemas n- $\alpha\beta$ , y resumimos las propiedades de los estados de borde con las siguientes conclusiones:

- Los estados de borde tienen peso, casi exclusivamente, en la subred que contiene a los bordes del canal.
- Los estados de borde de  $k=\frac{\pi}{a}$  (localizados en el borde  $\alpha$ ) son más localizados que los estados de  $k=0$  (localizados en el borde  $\beta$ ).
- La estructura de los estados de borde, estudiado en la sección 4.4.2 para el 6- $\alpha\beta$ , es la misma para los canales estudiados en esta sección.
- Los estados de borde penetran de forma evanescente las zonas fluoradas y su peso es nulo en medio de estas.

Finalmente nos preguntamos si el orden magnético permanece estable cuando cambiamos las dimensiones del canal, pero los resultados indican que sólo un tipo de fase prevalece conforme el canal de grafeno es más ancho. Los cálculos de la DFT para el 4- $\alpha\beta$  y el 6- $\alpha\beta$  únicamente convergen cuando el orden magnético es el ferromagnético; por otra parte los cálculos de la DFT para el 8- $\alpha\beta$  dicen que el orden ferromagnético es ligeramente más estable (por  $\sim 9\text{meV}$  por celda unidad) con respecto a el orden antiferromagnético, donde el último presenta polarización de espín antiparalela entre sus bordes. La DFT para el 10- $\alpha\beta$  fue mencionada anteriormente, y sólo se concluyó que este sistema tiene muy reducida magnetización o nula en el borde  $\beta$ . Por tanto la polarización de espín del borde  $\alpha$  es la que prevalece conforme incrementamos el ancho del canal de grafeno.

Los resultados sobre los n- $\alpha\beta$  los comparamos con los resultados presentados en la Ref. [202] la cual muestra un canal de grafeno de bordes  $\alpha$  y  $\beta$  embebido en grafeno hidrogenado al 100 %, que etiquetamos como 6-h- $\alpha\beta$  porque sus canales están compuestos por 6 cadenas zigzag. El 4- $\alpha\beta$  y 6-h- $\alpha\beta$  presentan estructuras electrónicas similares dado que ambas son semiconductoras, sin embargo sus diferencias radican en la curvatura de sus bandas  $b_v$  y  $b_c$ . Las bandas  $b_c$  y  $b_v$  del 6-h- $\alpha\beta$  son de reducida dispersión con brecha de energía de 0.58eV, lo que sugiere que los canales de grafeno  $\alpha\beta$  embebidos en

grafeno hidrogenado son semiconductores y de orden ferromagnético para en canales de anchos mucho mayores. En cambio las bandas  $b_c$  y  $b_v$  del  $4-\alpha\beta$  presentan mucha dispersión alrededor de  $k\sim 0$ ,  $k\sim 0.6\frac{\pi}{a}$ , y  $k\sim \frac{\pi}{a}$ , y su brecha de energía es de 0.1eV. Por otra parte, las bandas del  $n-\alpha\beta$  para  $n=4,6,8$ , muestran una mayor diferencia respecto los resultados del  $6-h-\alpha\beta$  de la Ref. [202], dado que estas son metálicas.

La transición semiconductor-metal debe depender de la repulsión de coulomb entre los estados de borde, la cual creemos que se reduce conforme incrementamos el ancho del canal de grafeno. En particular los estados de borde de  $k\sim 0$  deberían presentar menor interacción de coulomb porque estos son menos localizados con respecto de los estados de borde de  $k\sim \frac{\pi}{a}$ , y estos penetran en mayor medida la zona fluorada lo que reduce aún más su localización. Creemos que conforme más ancho es el canal de grafeno, entonces más favorable es vaciar la banda  $b_v$  en  $k\sim 0.6\frac{\pi}{a}$  y ocupar la banda  $b_c$  en  $k\sim 0$ , lo que produce la transición semiconductor-metal que hemos presentado. Este efecto debe tener relación con la electro-negatividad del flúor, dado que las zonas fluoradas del sistema facilitan esta transición porque incrementan la dispersión de las bandas  $b_v$  y  $b_c$ , y esto reduce la separación energética entre las bandas  $b_v$  y  $b_c$ .

## 4.7. Conclusiones

En este capítulo estudiamos los canales de grafeno embebidos en grafeno fluorado al 100%, considerando dos tipos de interfaz. La primera interfaz es la interfaz  $\alpha$  que está compuesta por una cadena zigzag cubierta de flúor y otra cadena zigzag carente de flúor, y la otra interfaz es la interfaz  $\beta$  que está compuesta por una cadena zigzag semi-fluorada. Los canales que estudiamos son  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ , siendo “n” el número de cadenas zigzag que componen el canal de grafeno, y  $\alpha\alpha$  y  $\alpha\beta$  las respectivas interfaces. Estos estudios se realizaron sin dopaje electrónico (caso neutro).

Los resultados sugieren que los canales  $n-\alpha\alpha$  y las *cintas de grafeno de bordes zigzag* (ZGNR) tienen una estructura electrónica similar alrededor del nivel de Fermi. Estos sistemas son semiconductores de orden antiferromagnético, y sus brechas de energía se reducen cuando se incrementa el ancho del  $n-\alpha\alpha$  o el ancho del ZGNR. El  $n-\alpha\alpha$  tiene *estados de borde*, que son estados con mayor peso en los bordes del canal de grafeno, y la alta repulsión de Coulomb entre estos produce la polarización de espín y el carácter semiconductor. Por lo tanto dentro de los cálculos en DFT, los  $n-\alpha\alpha$  preservan las propiedades relevantes de las ZGNR.

Por otro lado, el  $n-\alpha\beta$  tiene una estructura cristalina y electrónica diferente respecto los canales  $\alpha\alpha$ , sin embargo ambos sistemas tienen estados de borde que son responsables de estas diferencias. Los canales  $\alpha\beta$  son ferromagnéticos, y según las dimensiones del canal, pueden ser semiconductores o metálicos. Cuando el sistema es semiconductor existe polarización de espín de igual magnitud en los bordes  $\alpha$  y  $\beta$ . En cambio cuando

el sistema es metálico, la polarización de espín dominante está en el borde  $\alpha$  y la polarización en el borde  $\beta$  se reduce conforme el ancho del canal aumenta. La transición semiconductor-metal de los canales  $\alpha\beta$  se explica por la repulsión coulombiana entre estados de borde de diferente espín, la cual es modulada por el confinamiento de estos estados mediante el ancho del canal de grafeno. Mediante comparaciones con cálculos precedentes (ver Ref. [202]), se evidencia que la zona fluorada produce una alta dispersión en las bandas de valencia y conducción, y esta dispersión reduce la separación energética entre los estados de las bandas de valencia y conducción, lo que también favorece la transición semiconductor-metal.

Estos resultados indican que la deposición de flúor en los bordes de los canales de grafeno puede sintonizar propiedades magnéticas relevantes para la espintrónica. Esta propiedad puede ser usada en la ingeniería de semiconductores sin la necesidad de modificar el tamaño del canal de grafeno. Para esto es necesario remover o ubicar selectivamente átomos de flúor en medio de grafeno, lo cual esperamos que sea posible en un futuro próximo.

## Capítulo 5

# Modelo de Hubbard aplicado a los canales de grafeno.

En el capítulo 4 estudiamos los canales de grafeno embebidos en grafeno fluorado al 100 %. Este estudio se realizó en dos tipos de canales de grafeno; los primeros son los canales compuestos por bordes zigzag los cuales denominamos  $n-\alpha\alpha$ , mientras que los segundos son los canales compuestos por un borde zigzag y un borde Klein, los que denominamos  $n-\alpha\beta$ . En esta denominación el símbolo “ $\alpha$ ” corresponde al borde zigzag mientras que el símbolo “ $\beta$ ” corresponde al borde Klein, y “ $n$ ” es el número de cadenas zigzag que conforman el canal de grafeno. Estas dos especies de canales tienen estructuras electrónicas muy diferentes entre sí, a pesar de que la única diferencia entre estos es el intercambio de un borde  $\alpha$  por el borde  $\beta$ .

Los cálculos de la DFT del capítulo 4 predicen que los  $n-\alpha\alpha$  son semiconductores con orden antiferromagnético, mientras que los  $n-\alpha\beta$  son semiconductores o metálicos con magnetización total finita; donde los anchos de estos son del orden del nanómetro. Sin embargo, estudiar canales de mayor ancho con la DFT exige un gran costo numérico. Por ejemplo para el sistema  $6-\alpha\alpha$  cuyo canal tiene 1.2 nanómetros de ancho, su celda unidad contiene 24 átomos de carbono y 12 átomos de flúor, los cuales definen 144 bandas debido a que cada átomo tiene 4 orbitales de valencia ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ). De estas se encuentran ocupadas 90 bandas degeneradas por el espín, debido a que cada carbono y flúor tienen 4 y 7 electrones de valencia, respectivamente. Por lo tanto, para obtener la densidad electrónica y la energía del  $6-\alpha\alpha$  con la DFT, debemos de calcular 90 OKS de diferente espín por punto de la zona de Brillouin; sin contar que conforme más extensa es la celda unidad mayor es la cantidad de ondas planas que se usa en el cálculo de estructura electrónica. Estas limitaciones sugieren estudiar a los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  con modelos de menor costo numérico.

El modelo de Hubbard ha mostrado ser un modelo sencillo que generalmente caracteriza correctamente a los sistemas magnéticos, además este ha sido ampliamente usado

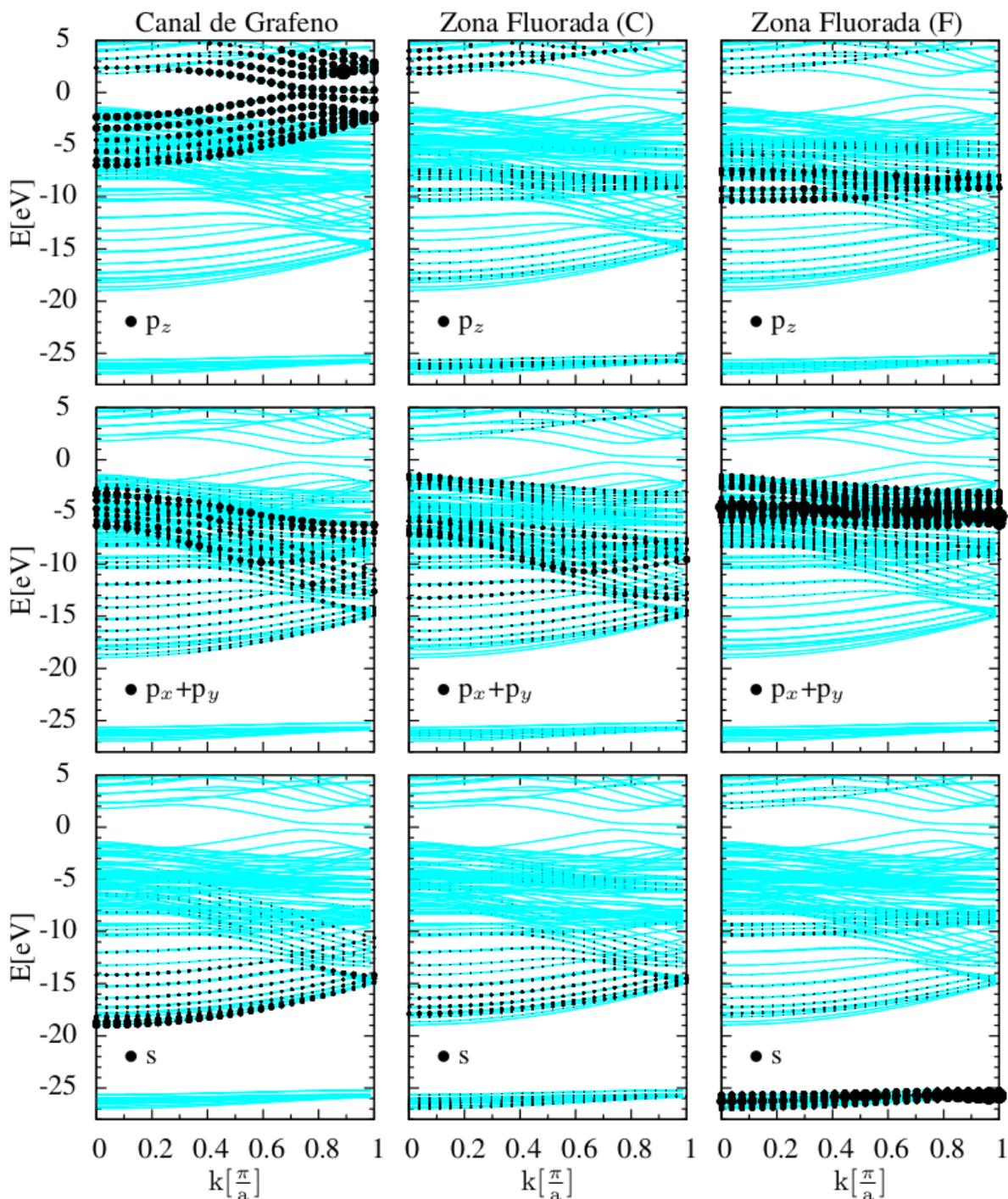
en sistemas compuestos por grafeno [3, 9]. Es así que en este capítulo caracterizamos a los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  mediante un modelo de Hubbard tratado en campo medio. En adelante mostraremos los pasos de la construcción del modelo de Hubbard, donde están el estudio de los estados de la DFT, la aplicación del código Wannier90 -que fue explicado en el capítulo 3-, y la selección de los elementos de matriz y las energías locales junto con su interpretación. Obtenido el modelo de Hubbard, calculamos con este la estructura electrónica del  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  y comparamos sus resultados con los resultados de la DFT; posteriormente usamos el modelo de Hubbard para conocer la estructura electrónica de sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  compuestos por canales de mayor ancho.

## 5.1. Orbitales de Kohn-Sham del $n-\alpha\alpha$ y $n-\alpha\beta$

En esta sección estudiamos a los orbitales de Kohn-Sham (OKS) con el fin de deducir una base de orbitales adecuada para el modelo de Hubbard, por tanto es necesario conocer el carácter de los OKS junto con su estructura espacial. En este estudio consideramos que los OKS válidos del sistema tienen energías que van desde el fondo de banda hacia los 5eV por arriba del nivel de Fermi, debido a que algunos OKS de energías mayores tienen el carácter del pseudopotencial que no respetan la estructura atómica del carbono o del flúor.

En las Figs. 5.1 y 5.2 presentamos los diagramas de bandas y el carácter orbital de los estados del  $6-\alpha\alpha$  y del  $6-\alpha\beta$ , donde el tamaño del punto (k,E) es proporcional al carácter orbital del estado de número de onda k y energía E; aclaramos que en estas figuras se usa al nivel de Fermi como referencia de energía. Las Figs. 5.1 y 5.2 están compuestas por tres grupos de paneles. Los paneles de la izquierda muestran el carácter orbital todos los átomos del canal de grafeno, los paneles del centro muestran el carácter orbital sobre todos los átomos de carbono de la zona fluorada, y los paneles de la derecha muestran el carácter orbital sobre todos los átomos de flúor. Por otra parte, los paneles inferiores, del medio, y superiores de las Figs. 5.1 y 5.2 muestran el carácter orbital s,  $p_x + p_y$ , y  $p_z$ , respectivamente, de todos los estados.

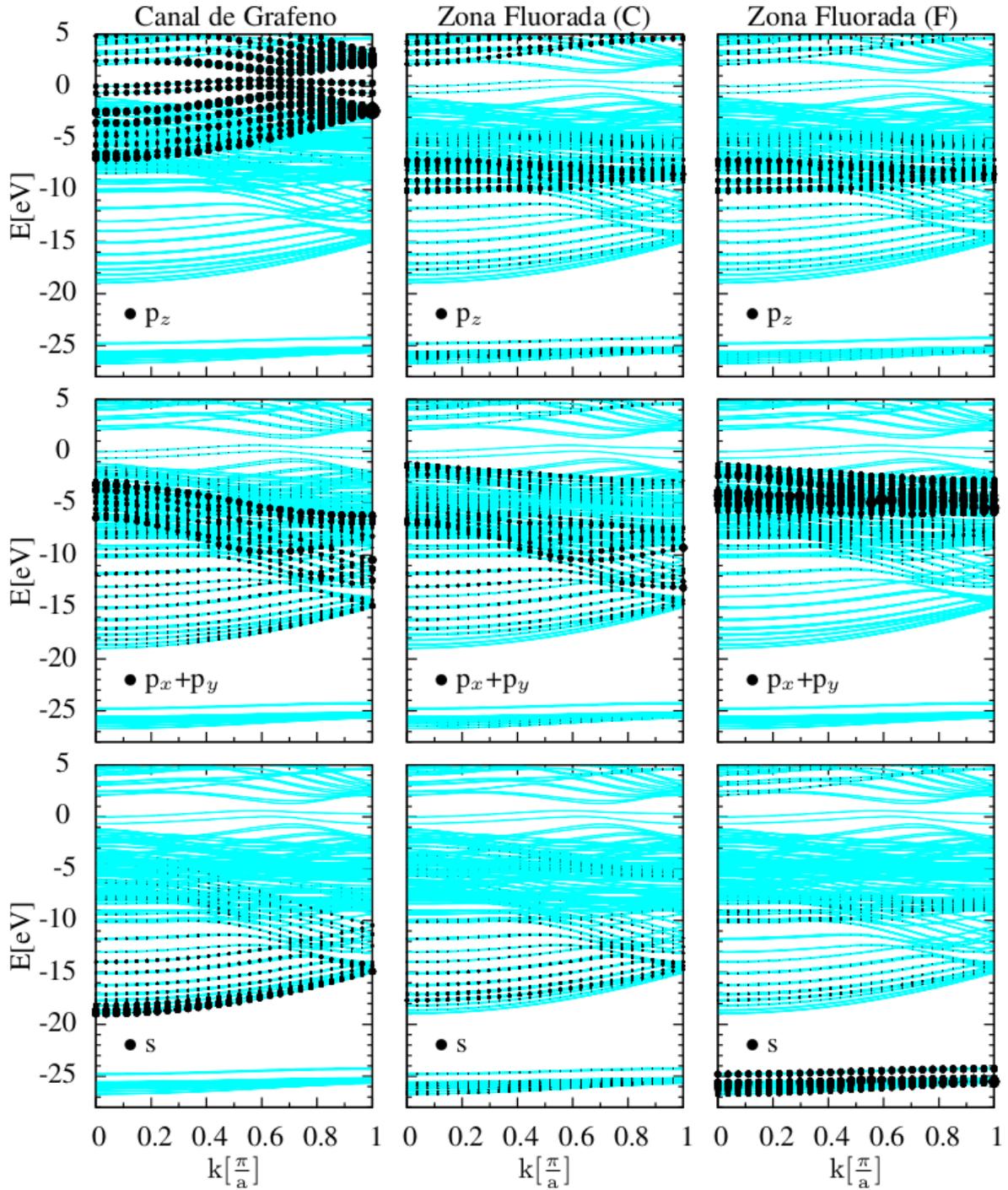
Describimos de forma aproximada los rangos de energía donde los estados manifiesten un carácter orbital definido. Los estados del rango [-26eV:-24eV] son de carácter dominante s con peso exclusivo en la zona fluorada, concentrándose este en los átomos de flúor. En el rango [-24eV:-19eV] existe una brecha de energía, y por arriba de los -19eV se aprecian dos clases de estados de mayor peso sobre los átomos de carbono; estos están en los rangos [-19eV:-4eV] y [-18eV:-1eV] y conforme menor (mayor) es su energía mayor es su carácter s ( $p_x + p_y$ ). Los estados del rango [-19eV:-4eV] tienen más peso sobre el canal de grafeno y son de carácter s,  $p_x$ , y  $p_y$ , por consiguiente estos son de carácter tipo  $sp^2$ . Por otra parte, los estados del rango [-18eV:-1eV] tienen peso sobre la zona fluorada, y estos son de carácter s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , por consiguiente estos son



**Figura 5.1:** Diagrama de bandas del  $6-\alpha\alpha$  junto con el carácter orbital de sus estados. Los paneles de la izquierda muestran el carácter orbital sobre los átomos del canal de grafeno, mientras que los paneles del centro y de la derecha muestran el carácter orbital sobre los átomos de carbono y flúor, respectivamente, de la zona fluorada. El nivel de Fermi es usado como referencia de energía, y el carácter orbital del estado de energía  $E$  y número de onda  $k$  es proporcional al tamaño del punto ubicado en  $(k, E)$ .

de carácter tipo  $sp^3$ . Estos estados muestran la distinta hibridación de los átomos de carbono sobre el canal de grafeno y la zona fluorada.

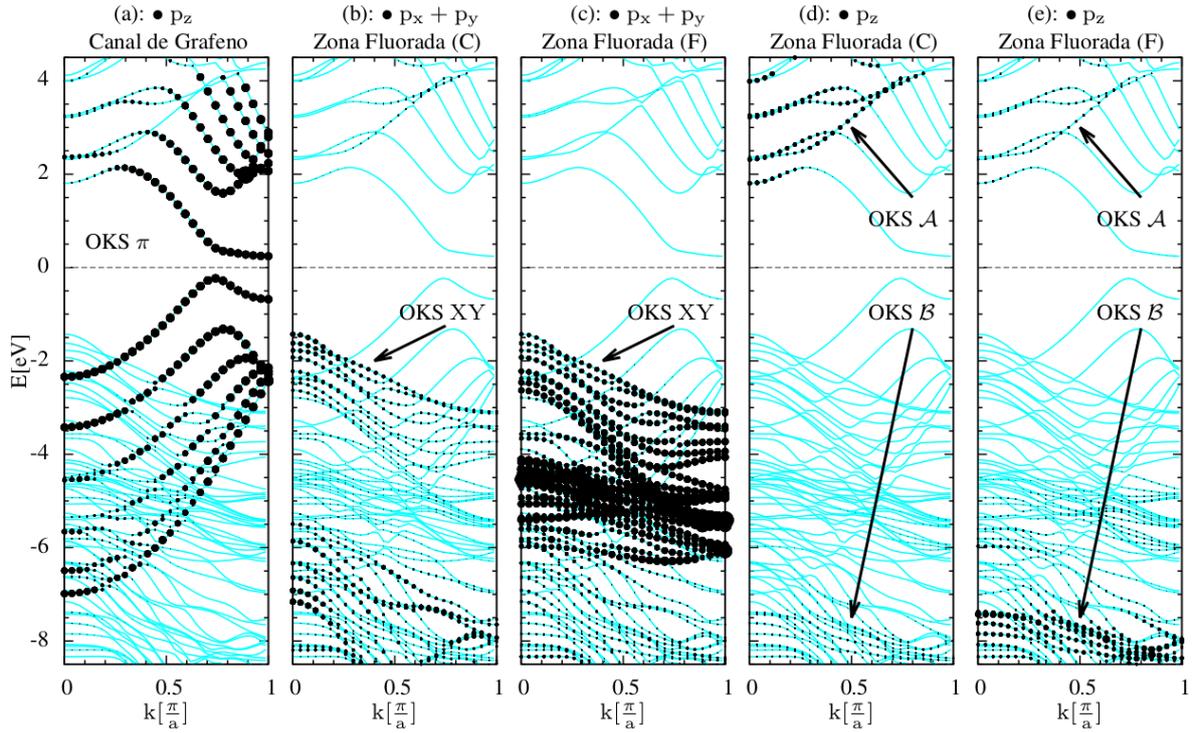
En los rangos  $[-10\text{eV}:-7\text{eV}]$  y  $[-6\text{eV}:-1\text{eV}]$  se encuentran dos clases de estados de



**Figura 5.2:** Con el mismo formato de la Fig. 5.1, presentamos el diagrama de bandas del  $6-\alpha\beta$  con el respectivo carácter orbital de sus estados.

diferente carácter orbital y de peso dominante sobre la zona fluorada. Los estados del rango  $[-10\text{eV}:-7\text{eV}]$  son de carácter dominante  $p_z$  y su peso en los átomos de carbono y de flúor es de similar magnitud. Por otra parte los estados el rango  $[-6\text{eV}:-1\text{eV}]$  son de carácter dominante  $p_x + p_y$  con mayor peso sobre los átomos de flúor.

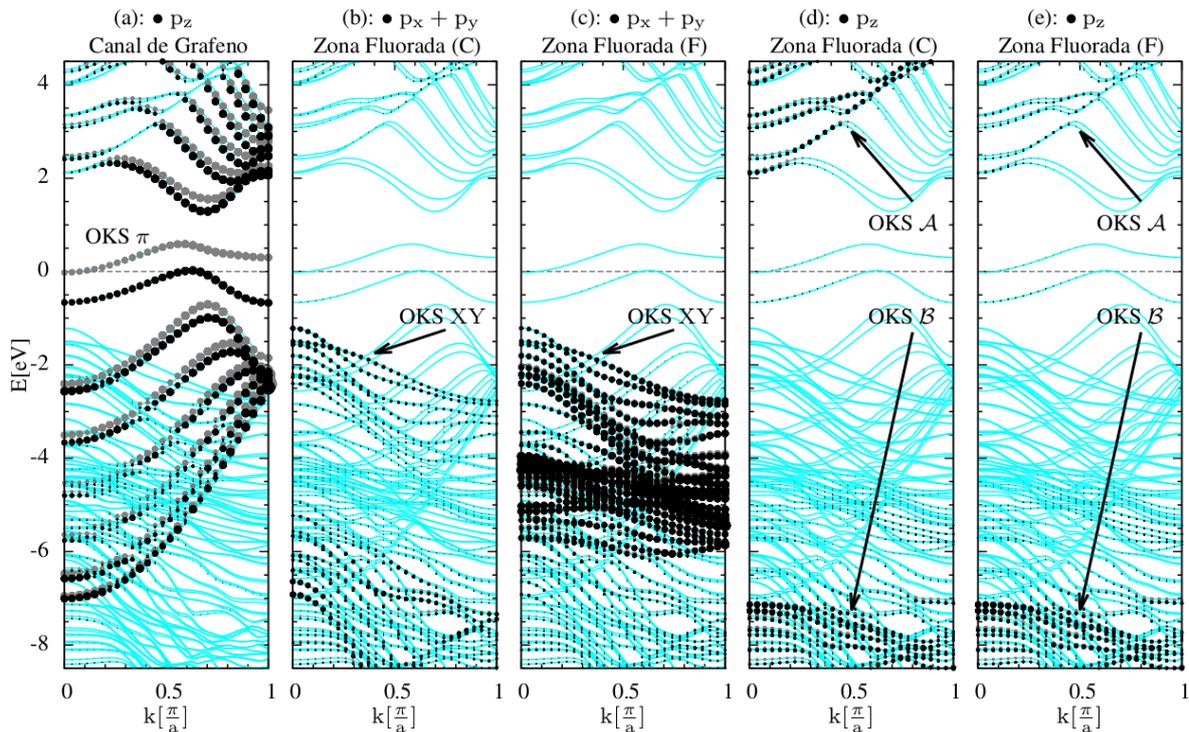
Por último describimos a los estados que están cerca o por arriba del nivel de Fermi, los cuales son de carácter dominante  $p_z$ . Dentro de la ventana de energías mostrada en



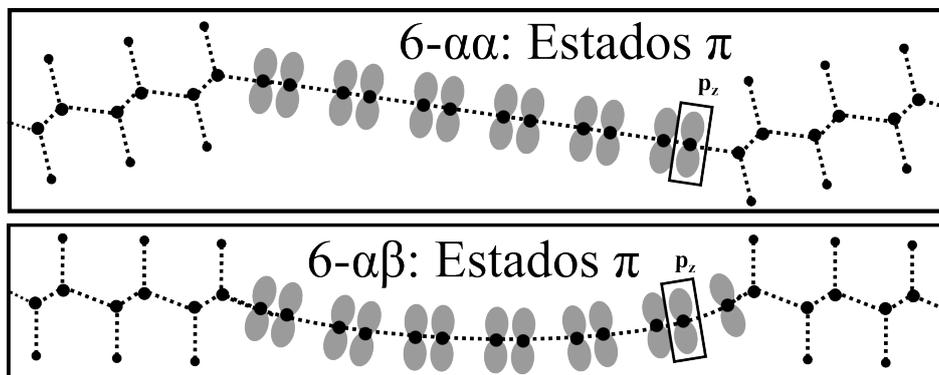
**Figura 5.3:** Para el  $6-\alpha\alpha$ : Carácter orbital de los estados que se encuentran alrededor del nivel de Fermi, estos con los OKS que clasificamos como  $\pi$ , XY,  $\mathcal{A}$ , y  $\mathcal{B}$ . Los estados  $\pi$  son de carácter dominante  $p_z$ , y casi todo su peso se encuentra sobre el canal de grafeno. Los estados XY son de carácter dominante  $p_x+p_y$  con casi todo su peso sobre la zona fluorada, siendo este mayor sobre los átomos de flúor. Por último los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  son de carácter dominante  $p_z$  con peso dominante sobre la zona fluorada. Los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  tienen más peso sobre los átomos de carbono y flúor, respectivamente.

las Figs. 5.1 y 5.2, los estados del rango  $[-8\text{eV};5\text{eV}]$  son de tener peso sobre el canal de grafeno de forma casi exclusiva. Por otra parte, los estados del rango  $[2\text{eV};5\text{eV}]$  tienen mayor peso en la zona fluorada, de similar magnitud sobre los átomos de carbono como de flúor.

En las Figs. 5.3 y 5.4 presentamos a los estados que consideramos relevantes para implementar el modelo de Hubbard. En las Figs. 5.3(a) y 5.4(a) mostramos los estados  $\pi$ , que son de carácter orbital  $p_z$  con peso sobre el canal de grafeno; y los nombramos estados  $\pi$  porque estos son similares a los estados  $\pi$  del grafeno extendido. Estos estados marcan la diferencia entre los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  debido a que el nivel de Fermi se encuentra en medio de éstos. Véase que para el  $6-\alpha\alpha$ , el nivel de Fermi está en medio de la brecha de energía de los estados  $\pi$ , mientras que para el  $6-\alpha\beta$ , el nivel de Fermi cruza las bandas  $\pi$ . En las Figs. 5.3(b,c) y 5.4(b,c) mostramos a los estados XY que son los estados de carácter dominante  $p_x+p_y$  con peso en la zona fluorada, siendo este mayor sobre los átomos de flúor. Por último, en los paneles 5.3(d,e) y 5.4(d,e) mostramos los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  que son de carácter dominante  $p_z$  con peso sobre la zona fluorada para ambas clases de átomos. Estos estados tienen una estructura complementaria dado que los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  tienen mayor peso sobre los estados de carbono y flúor.

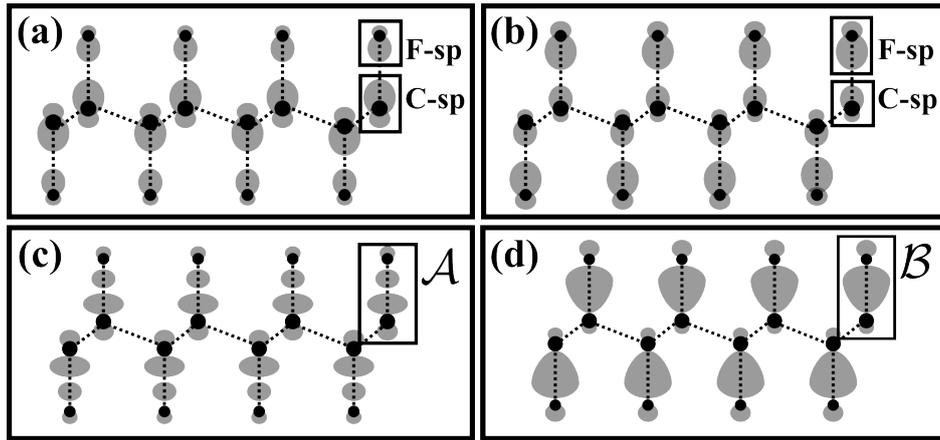


**Figura 5.4:** Para el  $6-\alpha\beta$ : Con el mismo formato de la Fig. 5.3, presentamos el carácter orbital de los estados que están alrededor del nivel de Fermi.



**Figura 5.5:** Orbitales del tipo  $p_z$  sobre cada una de las posiciones atómicas del canal de grafeno. El carácter orbital de las bandas sugiere que la estructura espacial de los estados  $\pi$  es la mostrada en esta figura, donde en general los pesos del estado  $\pi$  son diferentes en cada orbital tipo  $p_z$ . Los estados  $\pi$  tienen casi todo su peso en el canal de grafeno, siempre y cuando estos se encuentren alrededor y debajo del nivel de Fermi.

Para construir el modelo de Hubbard necesitamos una base de orbitales que reproduzcan a los estados más relevantes del  $n-\alpha\alpha$  y del  $n-\alpha\beta$ , es decir, los más cercanos al nivel de Fermi. Por tanto el modelo de Hubbard debe reproducir a los estados  $\pi$  junto con los estados que tengan alguna hibridación con éstos. Las Figs. 5.3 y 5.4 muestran estados que tienen el carácter orbital de los estados  $\mathcal{A}$  y  $\pi$ , estos se encuentran en  $k \sim 0$  y  $E \sim 2.0\text{eV}$ , lo que evidencia hibridación entre los estados  $\mathcal{A}$  y  $\pi$ . Por otra parte no se aprecian estados que tengan simultáneamente el carácter orbital de los estados  $\text{XY}$  y  $\pi$ , por lo que despreciamos la hibridación entre éstos. Por último, las energías de los

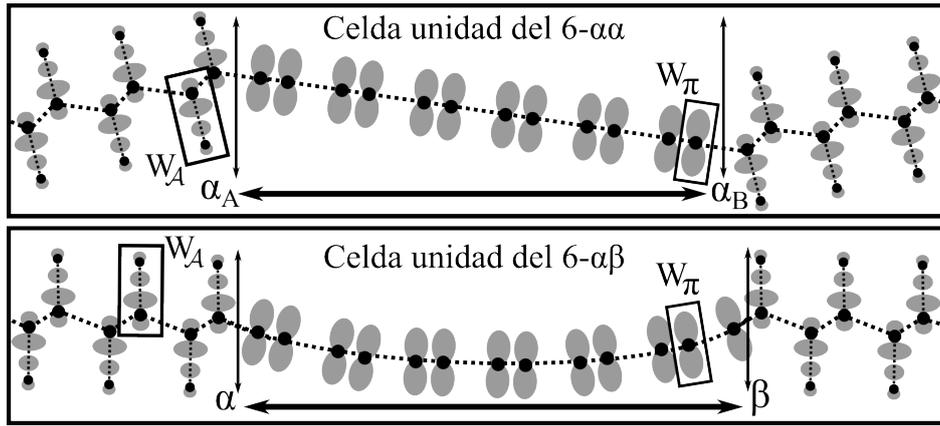


**Figura 5.6:** En (a) y (b) presentamos dos arreglos de orbitales tipo sp, que están distribuidos en cada átomo de la zona fluorada. El carácter orbital de las bandas sugiere que la estructura de los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  es similar a la diferencia y adición, respectivamente, entre los orbitales C-sp y F-sp. En (c) y (d) mostramos la estructura espacial de los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ , respectivamente.

estados  $\mathcal{B}$  están por debajo de las energías de los estados  $\pi$ , además estas están muy por debajo del nivel de Fermi, por este motivo hay muy poca hibridación entre estos lo que consideramos despreciable. En conclusión los estados relevantes del  $n-\alpha\alpha$  y del  $n-\alpha\beta$  son los estados  $\pi$  y  $\mathcal{A}$ .

Pasamos a inferir la base que reproduce a los estados más relevantes. En la Fig. 5.5 mostramos una base que puede reproducir a los estados  $\pi$ , esta consiste en un arreglo de orbitales tipo  $p_z$  ubicados solamente en cada átomo del canal de grafeno, lo que es consistente con las propiedades de los estados  $\pi$ . A estos orbitales tipo  $p_z$  los llamaremos orbitales  $W_\pi$  de aquí en adelante, y en la Fig. 5.5 enmarcamos uno de estos para su mejor apreciación.

Para inferir la estructura de los estados  $\mathcal{A}$  necesitamos también inferir la estructura de los estados  $\mathcal{B}$ , dado que ambos son de carácter dominante  $p_z$  con un reducido carácter orbital s. Los resultados de las Figs. 5.1 y 5.2 sugieren que los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  son similares a un arreglo de orbitales tipo  $sp \approx w_s \cdot s + w_z \cdot p_z$  que se ubican en cada átomo de la zona fluorada, y en la Fig. 5.6 mostramos un esquema consistente con esta hipótesis. En los paneles 5.6(a,b) mostramos orbitales tipo sp sobre los átomos de carbono (C-sp) y flúor (F-sp), y como los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  tienen más peso en los átomos de carbono y flúor, respectivamente, consideramos que el peso de los orbitales C-sp es distinto al peso de los orbitales F-sp. Por tanto en 5.6(a) mostramos un arreglo de orbitales consistente con los estados  $\mathcal{A}$ , mientras que en 5.6(b) presentamos un arreglo de orbitales consistente con los estados  $\mathcal{B}$ . Los estados  $\mathcal{A}$  deben tener una estructura similar a la diferencia entre los orbitales C-sp y F-sp, mientras que los estados  $\mathcal{B}$  deben tener una estructura similar a la adición entre los orbitales C-sp y F-sp, debido a que usualmente los estados con más nodos son de mayor energía por ser más deslocalizados.



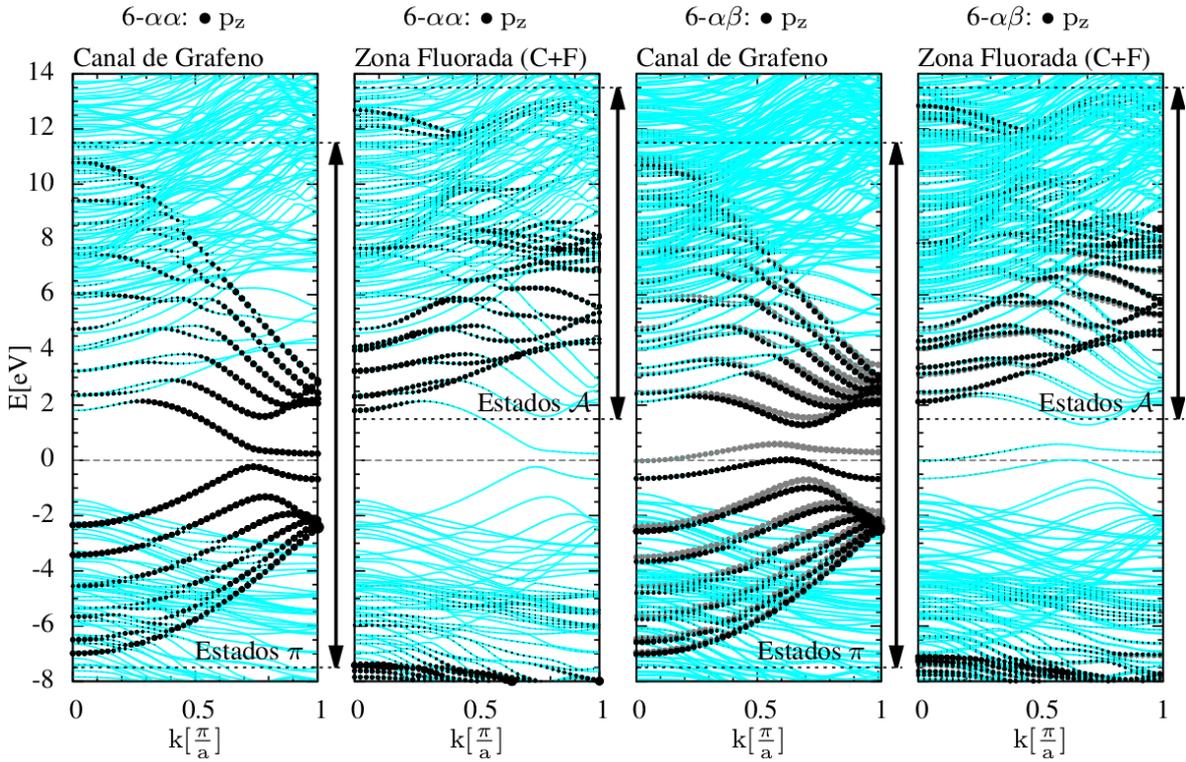
**Figura 5.7:** Orbitales  $W_\pi$  y  $W_A$  sobre la celda unidad del  $6-\alpha\alpha$  (panel superior) y la celda unidad del  $6-\alpha\beta$  (panel inferior). Sugerimos que todo estado cercano al nivel de Fermi puede ser reproducido con la base de orbitales  $\{W_\pi, W_A\}$ , donde cada orbital  $W_\pi$  está sobre cada átomo del canal de grafeno, mientras que cada orbital  $W_A$  está entre cada par de carbono y flúor de la zona fluorada. Las celdas unidad presentadas son consistentes con las celdas unidad de las Figs. 4.8 y 4.9.

En los paneles 5.6(c) y 5.6(d) mostramos la estructura inferida para los estados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ , respectivamente, que son un arreglo de orbitales que denominamos  $W_A$  y  $W_B$ , donde enmarcamos a uno de estos para su mejor apreciación.

El análisis anterior sugiere que los estados más relevantes de la DFT pueden ser expandidos en la base  $\{W_\pi, W_A\}$ ; y por lo tanto el modelo de Hubbard puede construirse con esta base. En la Fig. 5.7 mostramos la base  $\{W_\pi, W_A\}$  sobre la celda unidad del  $6-\alpha\alpha$  y  $6-\alpha\beta$ , enmarcando a dos orbitales de diferente carácter. Si bien es cierto que la base presentada es una hipótesis, este análisis es de mucha utilidad para obtener los orbitales de Wannier y sus respectivos elementos de matriz y energías locales, lo que detallamos en la siguiente sección.

## 5.2. Ajuste de Wannier en los canales de grafeno.

El ajuste de Wannier es un cálculo que aprovecha la estructura espacial de los estados DFT, con el fin de obtener orbitales de Wannier de localización máxima. Este cálculo selecciona un conjunto de estados DFT de un determinado carácter, y busca la matriz de transformación que produce orbitales máximamente localizados a partir de los estados DFT. La transformación es similar a un cambio de base desde los estados de Blöch hacia los orbitales localizados. La matriz de transformación y los autovalores de la DFT definen un hamiltoniano no interactuante escrito en la base de los orbitales de Wannier, con el cual podemos reproducir el diagrama de bandas de los estados DFT de interés. Para más información puede revisarse la sección 3.7 del capítulo 3. En esta sección presentamos el ajuste de Wannier de los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ , que es realizado con el código Wannier90 (W90) [186, 188, 189]. En adelante detallaremos los pasos



**Figura 5.8:** Diagrama de bandas con el carácter orbital  $p_z$  sobre los átomos del canal de grafeno y sobre los átomos de la zona fluorada. El carácter orbital sobre el canal de grafeno muestra a los estados  $\pi$  mientras que el carácter orbital sobre la zona fluorada muestra a los estados  $\mathcal{A}$ . También se aprecia a los estados que están hibridados con los estados  $\pi$  y los estados  $\mathcal{A}$ , y a los estados  $\mathcal{B}$  que están por debajo de los estados  $\pi$ .

necesarios para obtener los orbitales de Wannier y el hamiltoniano no interactuante, y mostraremos la consistencia entre estos resultados y la DFT.

El W90 necesita cuatro datos precisos para realizar el ajuste de Wannier. El primer dato es el número de orbitales de Wannier por celda unidad. Esta información depende de los estados DFT que deseamos reproducir con el ajuste de Wannier, y en este caso deseamos reproducir los estados más cercanas al nivel de Fermi. En la sección anterior sugerimos que estos estados pueden ser escritos en la base  $\{W_\pi, W_{\mathcal{A}}\}$ , la cual contiene tantos orbitales  $W_\pi$  como átomos del canal de grafeno, y tantos orbitales  $W_{\mathcal{A}}$  como pares carbono-flúor de la zona fluorada. Por lo tanto necesitamos 12 (13) orbitales  $W_\pi$  y 12 (11) orbitales  $W_{\mathcal{A}}$  por celda unidad para el  $6-\alpha\alpha$  ( $6-\alpha\beta$ ), tal como presentamos en la Fig. 5.7.

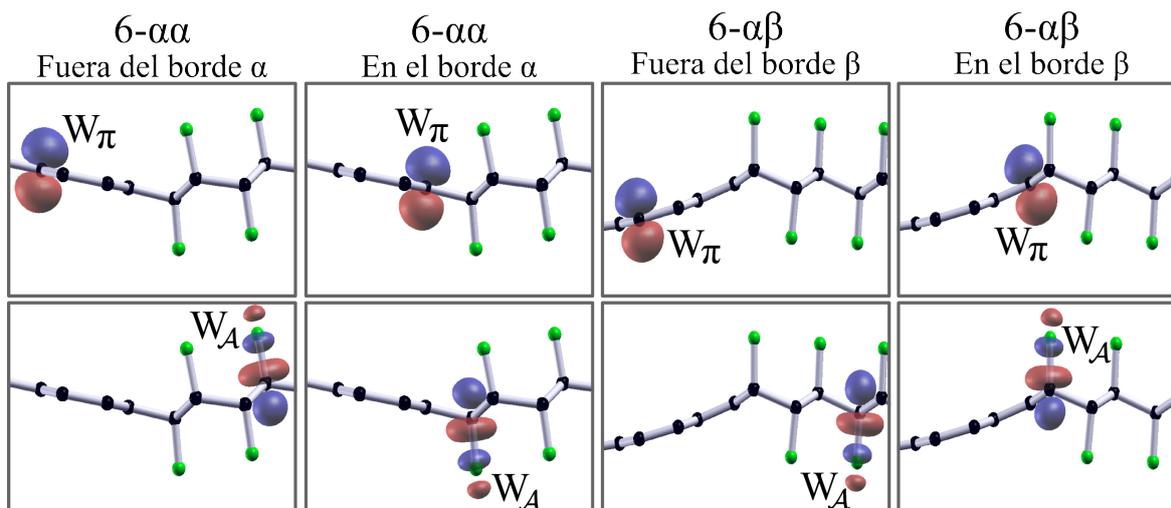
El segundo dato es la ventana de energía que contiene todos los estados DFT consistentes con los orbitales de Wannier que se buscan, y esta ventana de energía se llama *ventana interna*. Los estados que buscamos son los estados  $\pi$ , los estados  $\mathcal{A}$ , junto con cualquier estado que sea hibridación de éstos. En la Fig. 5.8 presentamos el carácter orbital  $p_z$  de los estados, dado que este carácter orbital sobre el canal de grafeno muestra a los estados  $\pi$ , y el mismo sobre la zona fluorada muestra los estados

$\mathcal{A}$ . Los resultados dicen que en la ventana  $[-7.5\text{eV}:11.5\text{eV}]$  están todos los estados  $\pi$ , mientras que la ventana  $[1.5\text{eV}:13.5\text{eV}]$  están todos los estados  $\mathcal{A}$ ; en conclusión los estados DFT de interés están en la ventana  $[-7.5\text{eV}:13.5\text{eV}]$ . En esta última ventana se observan otras clases de estados -que no son de interés para el ajuste de Wannier- que están hibridados con los estados  $\pi$  y los estados  $\mathcal{A}$ . Aclaremos que si los estados  $\pi$  y  $\mathcal{A}$  no estuviesen hibridados con otros estados, entonces observaríamos 12 (13) bandas  $\pi$  y 12 (11) bandas  $\mathcal{A}$  en el sistema  $6-\alpha\alpha$  ( $6-\alpha\beta$ ), que son 24 bandas en total. Sin embargo se aprecian más de 24 bandas, y alrededor de los  $\sim 8\text{eV}$  se observan otra clase de estados que, según las Figs. 5.3 y 5.4, son de carácter orbital  $p_x$  y  $p_y$ .

El tercer dato es la ventana de energía que contiene **únicamente** a los estados DFT consistentes con los orbitales de Wannier que se buscan, y esta ventana se llama *ventana congelada* en el código W90. Las Figs. 5.3 y 5.4 presentadas anteriormente mostraron que la ventana  $[-1.0\text{eV}:2.2\text{eV}]$  contiene únicamente a los estados  $\pi$  y los estados  $\mathcal{A}$ , debido a que por debajo de  $-1.0\text{eV}$  están los estados XY, y que por arriba de  $2.2\text{eV}$  están estados de carácter orbital  $p_x, p_y$  que no exploramos en detalle, donde estos últimos tienen hibridación con los estados  $\mathcal{A}$ .

Finalmente, el cuarto dato es la condición inicial de los orbitales de Wannier que buscamos. Esta información es crucial para el ajuste de Wannier porque permite la correcta selección de los estados DFT que buscamos, siendo estos los estados DFT que tienen mayor peso en los orbitales de Wannier que se buscan. En la Fig. 5.7 hemos presentado a la base de orbitales  $\{W_\pi, W_{\mathcal{A}}\}$  que reproducen aproximadamente a los estados DFT de interés, y por esto creemos que los orbitales  $W_\pi$  y  $W_{\mathcal{A}}$  son una buena condición inicial para los orbitales de Wannier. Sin embargo el W90 solamente usa orbitales atómicos como condición inicial, por consiguientemente seleccionamos a los orbitales  $p_z$  en lugar de los orbitales  $W_\pi$ , donde estos se ubican sobre los átomos del canal de grafeno. Por otra parte seleccionamos a los orbitales  $p_z$  en lugar de los orbitales  $W_{\mathcal{A}}$ , ubicándose en medio de cada par carbono-flúor, dado que cada orbital  $W_{\mathcal{A}}$  contiene lóbulos entre los átomos de carbono y flúor. Con la información precedente realizamos el ajuste de Wannier sobre el  $6-\alpha\alpha$  y el  $6-\alpha\beta$ , y en la Fig. 5.9 mostramos los orbitales de Wannier obtenidos con el W90, los cuales son similares a los orbitales  $W_\pi$  y  $W_{\mathcal{A}}$  que hemos sugerido anteriormente. Este ajuste de Wannier define al hamiltoniano  $H_{W,\sigma}$  que está escrito en la base  $\{W_\pi, W_{\mathcal{A}}\}$ , donde  $\sigma$  hace referencia al espín.

Por otra parte también realizamos el ajuste de Wannier considerando solamente orbitales sobre el canal de grafeno. Este ajuste busca 12 orbitales de Wannier para el  $6-\alpha\alpha$  y busca 13 orbitales de Wannier para el  $6-\alpha\beta$  (tantos orbitales como sitios de la celda unidad del canal de grafeno). Se utilizó la ventana  $[-7.5\text{eV}:11.5\text{eV}]$  como *ventana interna* dado que esta contiene todos los estados  $\pi$ , y la ventana  $[-1.0\text{eV}:1.0\text{eV}]$  como *ventana congelada* porque esta contiene únicamente a los estados  $\pi$ . Además, los orbitales  $p_z$  sobre el canal de grafeno son la condición inicial de este ajuste de Wannier.

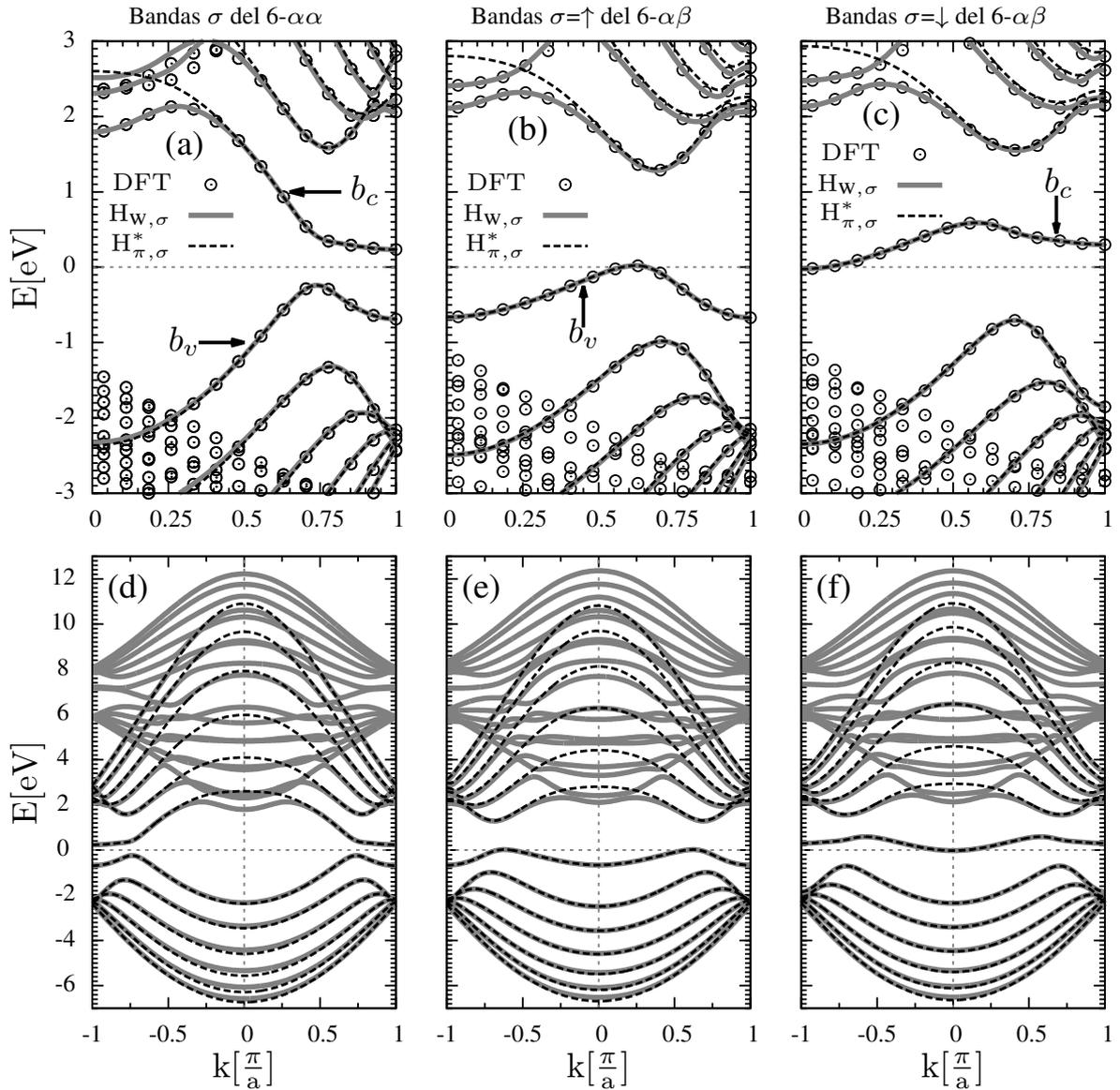


**Figura 5.9:** Orbitales de Wannier ubicados en cuatro posiciones de la celda unidad. Los orbitales de Wannier  $W_\pi$  tienen estructura similar al orbital  $p_z$ , tal como mostramos en la Fig. 5.5. Por otro lado los orbitales  $W_A$  tienen estructura similar a la presentada en la Fig. 5.6(c), y está estructura depende poco de su posición sobre la zona fluorada. Nótese que la orientación de los orbitales es perpendicular al plano local que las contienen, esto lo apreciamos mejor en el sistema  $6-\alpha\beta$  porque los  $W_\pi$  son localmente perpendiculares al plano tangente del canal de grafeno. Los orbitales son presentados con superficies de  $8.0\text{\AA}^{-\frac{3}{2}}$ , y todos estos están normalizados a la unidad.

El resultado de este ajuste define al hamiltoniano  $H_{\pi,\sigma}$  de espín  $\sigma$ , que está escrito en la base  $\{W_\pi\}$ , siendo estos  $W_\pi$  idénticos a los orbitales  $W_\pi$  presentados en la Fig. 5.9.

Pasamos a verificar la consistencia entre el ajuste de Wannier y la DFT, lo que sucede cuando los hamiltonianos de Wannier reproducen las bandas DFT en la ventana de energía de interés, la cual generalmente es la que contiene a los estados más cercanos al nivel de Fermi. En los paneles superiores de la Fig. 5.10 comparamos las bandas DFT con las bandas del ajuste de Wannier, siendo las últimas los autovalores de  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$ . La banda de valencia ( $b_v$ ) y la banda de conducción ( $b_c$ ) contienen los estados que son de interés para esta comparación. El panel 5.10(a) muestra las bandas del  $6-\alpha\alpha$  de diferente espín, las cuales se encuentran superpuestas entre sí. La banda  $b_v$  es ajustada por  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$  siempre y cuando despreciemos la hibridación entre los estados  $\pi$  y los estados XY de la DFT. Sin embargo la banda  $b_c$  es ajustada solamente por  $H_{W,\sigma}$  dado que  $H_{\pi,\sigma}$  no ajusta a  $b_c$  alrededor de  $k=0$ . No obstante estos estados están lejos del nivel de Fermi y no son muy relevantes para lo que sigue. Por otra parte, los paneles 5.10(b) y 5.10(c) muestran las bandas de espín  $\sigma = \uparrow$  y  $\sigma = \downarrow$ , respectivamente, del  $6-\alpha\beta$ . Se aprecia que los hamiltonianos  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$  ajustan las bandas  $b_v$  y  $b_c$  de la DFT, aunque las bandas que están por arriba de  $b_c$  son mejor ajustadas con  $H_{W,\sigma}$ .

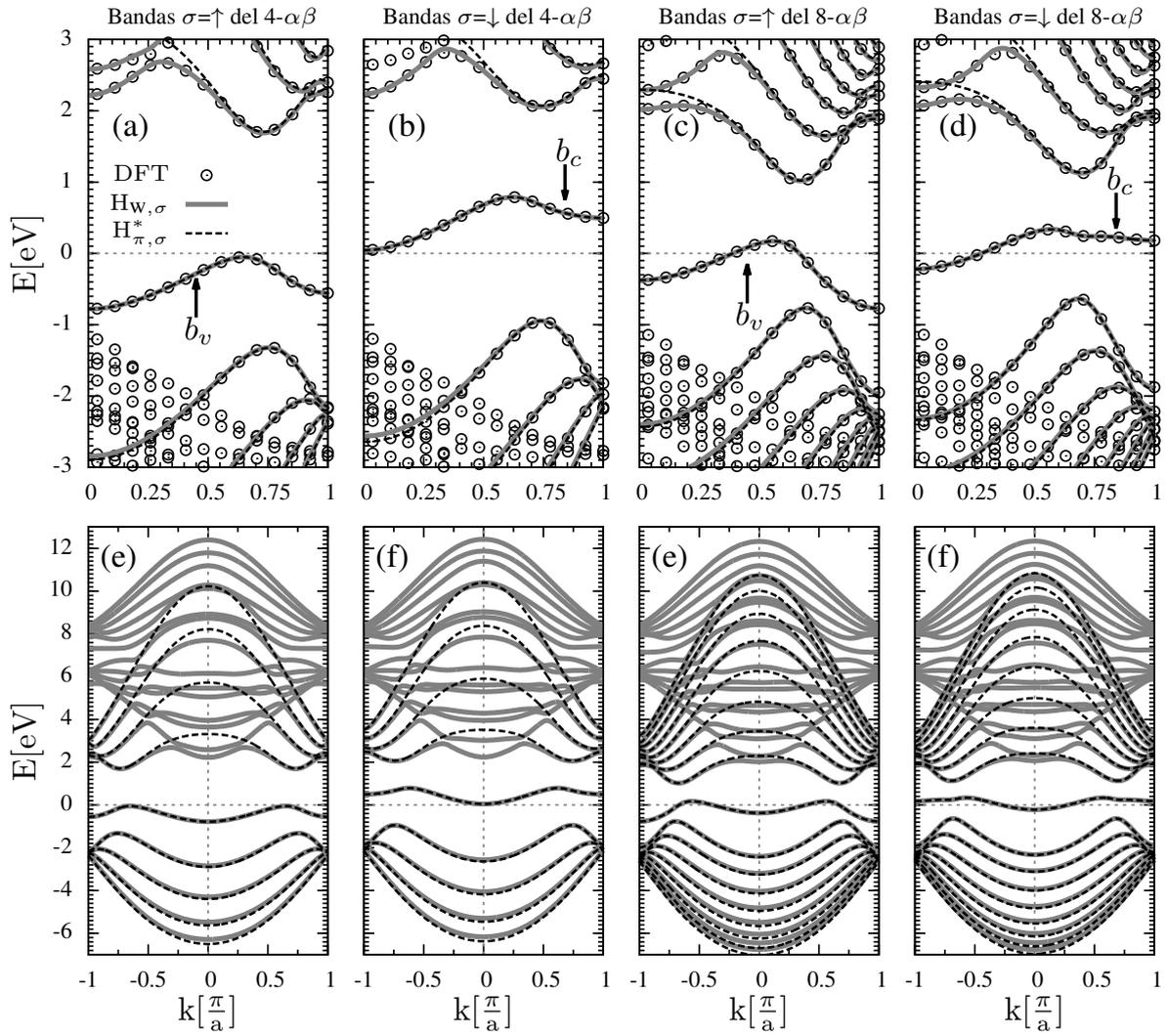
Debido a que los  $n-\alpha\beta$  son semiconductores o metálicos según el ancho del canal de grafeno -como se expuso en el capítulo 4- creemos que el ajuste de Wannier del  $6-\alpha\beta$  puede ser distinto al ajuste de Wannier de otros  $n-\alpha\beta$  que son semiconductores



**Figura 5.10:** Diagrama de bandas del  $6-\alpha\alpha$  y del  $6-\alpha\beta$ , obtenidos con la DFT y los ajustes de Wannier. Paneles superiores: Bandas DFT (puntos vacíos), bandas del  $H_{W,\sigma}$  (líneas continuas grises), y bandas del  $H_{\pi,\sigma}$  (líneas entrecortadas negras). Paneles inferiores: Comparación entre las bandas de los hamiltonianos  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$ . Los operadores  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$  son hamiltonianos obtenidos con el ajuste de Wannier, donde  $H_{W,\sigma}$  usa la base  $\{W_\pi, W_A\}$  mientras que  $H_{\pi,\sigma}$  usa la base  $\{W_\pi\}$ .

o metálicos, debido a que el  $6-\alpha\beta$  se compone por un canal de ancho cercano a la transición semiconductor-metal. Por este motivo realizamos el ajuste de Wannier para el  $4-\alpha\alpha$  que es semiconductor, y para el  $8-\alpha\alpha$  que es metálico. Estos últimos ajustes de Wannier se realizaron con los mismos pasos usados para el ajuste de Wannier del  $6-\alpha\beta$ , y estos reproducen orbitales de Wannier de igual estructura a la presentada en la Fig. 5.9.

En la Fig. 5.11 mostramos las bandas del  $4-\alpha\beta$  y  $8-\alpha\beta$  obtenidas con la DFT y con el respectivo ajuste de Wannier. El ajuste de Wannier reproduce el carácter semiconductor

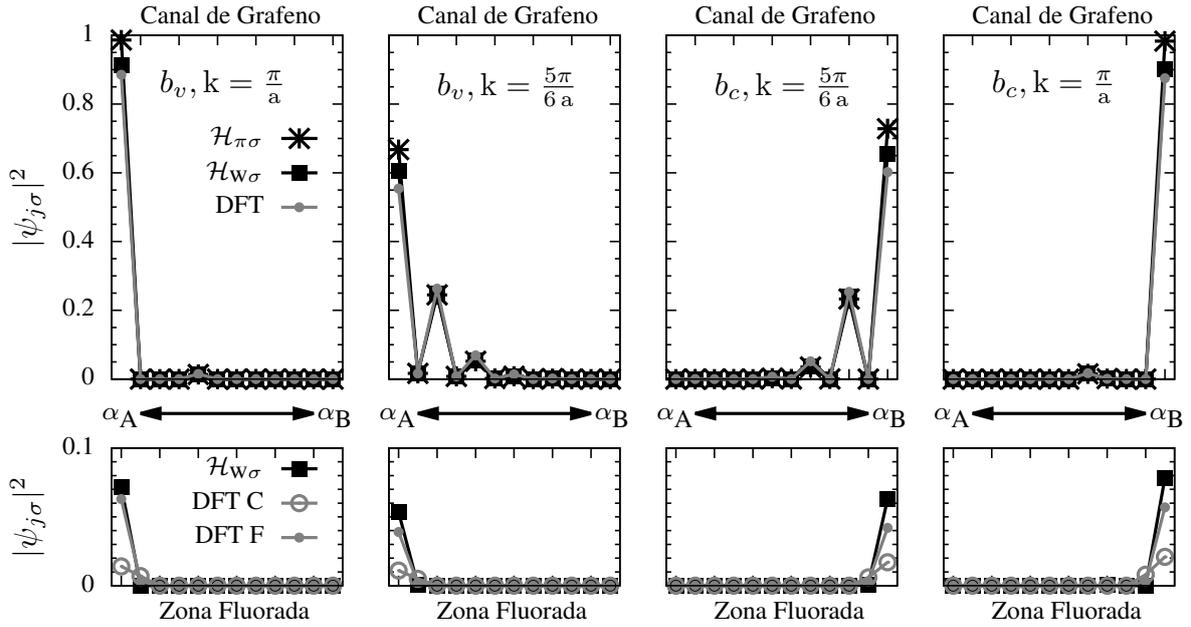


**Figura 5.11:** Con el mismo formato de la Fig. 5.10, presentamos los diagramas de bandas del 4- $\alpha\beta$  y del 8- $\alpha\beta$  que han sido obtenidos con la DFT y el ajuste de Wannier.

del 4- $\alpha\beta$  y el carácter metálico del 8- $\alpha\beta$ , y ajusta precisamente las bandas  $b_v$  y  $b_c$  de estos sistemas. Sin embargo las bandas que están arriba de  $b_c$  no son ajustadas en  $k \sim 0$ , lo que es resultado de ignorar a los estados  $\pi$  que están hibridados con los estados  $\mathcal{A}$ . Sin embargo, estos últimos estados están lejos del nivel de Fermi y no son relevantes.

En los paneles inferiores de las Figs. 5.10 y 5.11 mostramos las bandas del  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$  de todos los ajustes de Wannier. Al superponer estas bandas podemos discriminar los estados  $\pi$  de los demás estados. Las bandas que se solapan entre sí están compuestas por los estados  $\pi$ , mientras que las bandas  $H_{W,\sigma}$  ligeramente desviadas de las bandas  $H_{\pi,\sigma}$  son las bandas obtenidas por la hibridación de los estados  $\pi$  y  $\mathcal{A}$ . Por último, las demás bandas  $H_{W,\sigma}$  son las bandas de los estados  $\mathcal{A}$  sin considerar su hibridación con otros estados. En conclusión, los estados  $\pi$  habitan en la ventana  $[-7.0\text{eV}; 11.0\text{eV}]$  lo que es consistente con los resultados DFT de la Fig. 5.8.

Habiendo comparado las bandas, pasamos a comparar los estados de la DFT con

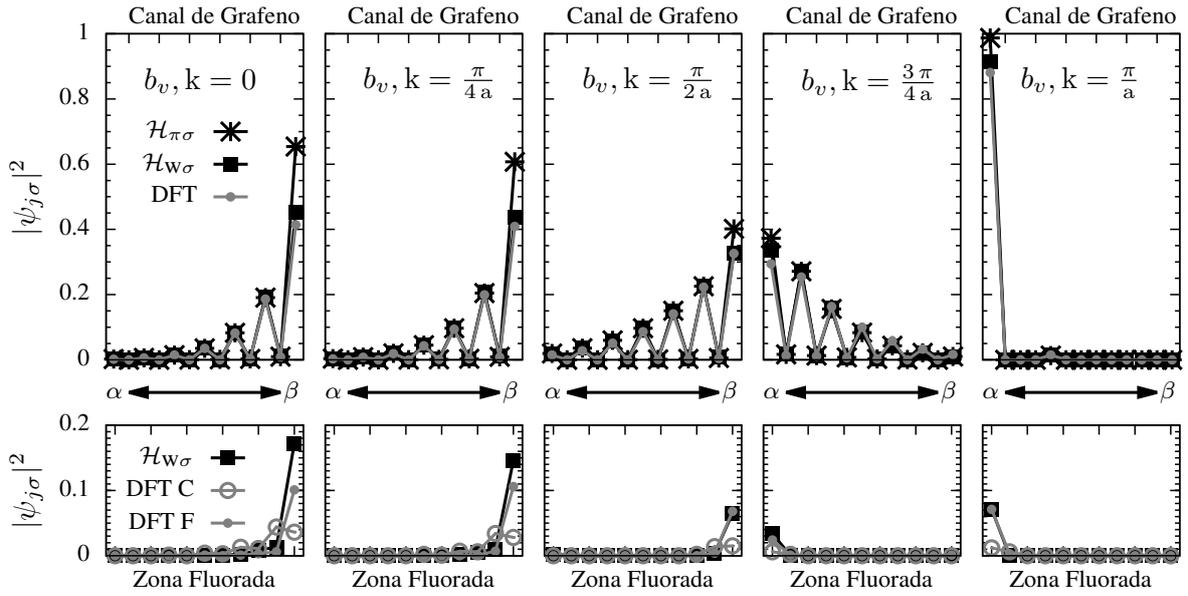


**Figura 5.12:** Modulo cuadrado de los estados del  $6\text{-}\alpha\alpha$  de las bandas  $b_v$  y  $b_c$  que están más cerca del nivel de Fermi. Estos resultados son obtenidos los autovalores de  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$ , y con las proyecciones de los OKS para cada posición de la celda unidad. Con respecto al último caso, la etiqueta “DFT” significa la proyección del OKS sobre cada sitio del canal de grafeno, y la etiqueta “DFT C” y “DFT F” significa la proyección del OKS sobre cada carbono y flúor, respectivamente, de la zona fluorada.

los estados de Wannier, siendo los últimos los autovalores de  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$ . Para esta comparación proyectamos los estados DFT sobre los orbitales de valencia de cada átomo, y la magnitud de esta proyección la comparamos con el peso de los estados de Wannier en cada una de las posiciones de la celda unidad. En las Figs. 5.12 y 5.13 presentamos el módulo cuadrado de los estados DFT y los estados de Wannier que están más cerca del nivel de Fermi, siendo estos los estados de borde por su carácter localizado en los bordes del canal.

Comenzando por la Fig. 5.12, los estados del  $6\text{-}\alpha\alpha$  de diferente espín tienen estructura diferente entre sí, siendo uno el reflejo del otro con respecto al centro del canal de grafeno, siempre que estas pertenecen a la misma banda. Los estados de  $b_v$  y  $b_c$  de  $k \in [\frac{2\pi}{3a} : \frac{4\pi}{3a}]$  son similares entre sí porque estos son muy localizados, tanto para los estados de  $H_{\pi,\sigma}$  y  $H_{W,\sigma}$ . Sin embargo, los estados de  $H_{W,\sigma}$  se ajustan mejor a los estados DFT porque estos muestran aproximadamente el mismo peso en los bordes del canal.

Continuamos con la Fig. 5.13 que muestra los estados del  $6\text{-}\alpha\beta$ , y solamente mostramos los estados de la banda  $b_v$  porque los estados de las bandas  $b_v$  y  $b_c$  son de similar estructura. En primer lugar, ambos ajustes muestran que estos estados tienen casi todo su peso en la subred que contiene los bordes del canal de grafeno, y que los estados de  $k \sim 0$  tienen más peso en el borde  $\beta$  mientras que los estados de  $k \sim \frac{\pi}{a}$  tienen más peso en el borde  $\alpha$ . Estos resultados son consistentes con los resultados de la Ref. [56] que estudia los estados de las cintas de grafeno con bordes tipo Zigzag y



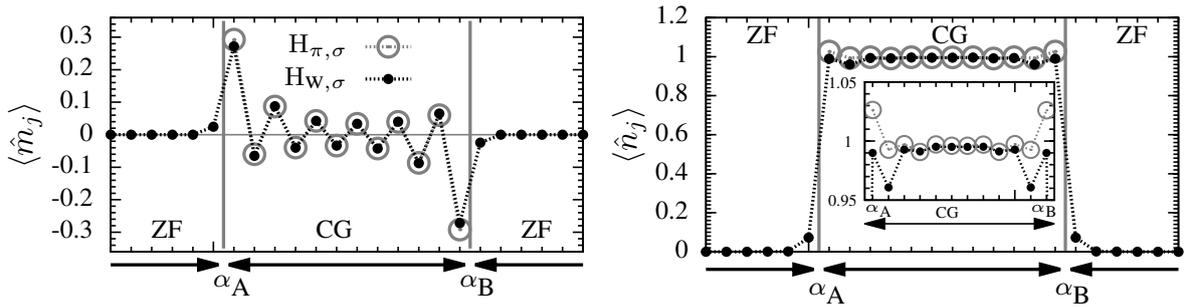
**Figura 5.13:** Estados del  $6\text{-}\alpha\beta$  de las bandas  $b_v$  y  $b_c$ , obtenidos con las proyecciones de los estados DFT y los autovectores de  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$ . El formato de esta figura es el mismo que el de la Fig 5.12, sin embargo solamente presentamos los estados de la banda  $b_v$  porque los estados de las bandas  $b_v$  y  $b_c$  son de estructura similar entre sí. Indicamos que la banda  $b_v$  y  $b_c$  se componen únicamente por estados de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , respectivamente.

tipo Klein. Los estados de  $k \sim 0$  son más extendidos con respecto de los estados de  $k \sim \frac{\pi}{a}$ . Sin embargo, los estados de  $H_{W,\sigma}$  se ajustan más a los estados DFT debido a que los estados de  $H_{\pi,\sigma}$  sobrestiman el peso de los estados en el borde  $\beta$  del canal.

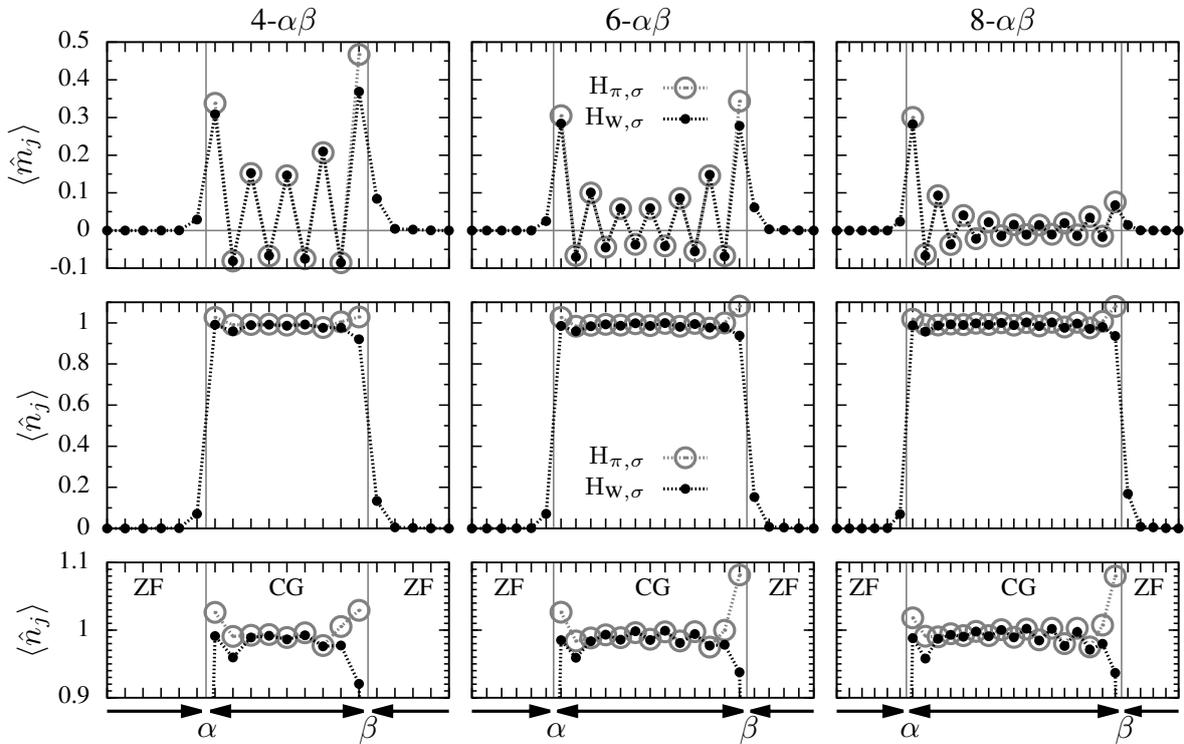
Con los autovectores de  $H_{\pi,\sigma}$  o de  $H_{W,\sigma}$  se obtienen la polarización de espín  $\langle \hat{m}_j \rangle$  y la carga electrónica  $\langle \hat{n}_j \rangle$  de los ajustes de Wannier:

$$\langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle = \sum_{\epsilon_{k,\sigma} \leq E_F} |\Psi_{k,\sigma}(j)|^2 \quad ; \quad \langle \hat{n}_j \rangle = \langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{j\downarrow} \rangle \quad ; \quad \langle \hat{m}_j \rangle = \langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{j\downarrow} \rangle, \quad (5.1)$$

donde  $\Psi_{k,\sigma}$  es un autovector de  $H_{\pi,\sigma}$  o  $H_{W,\sigma}$ ,  $\epsilon_{k,\sigma}$  es su correspondiente autovalor, y  $E_F$  es el nivel de Fermi. En la Fig. 5.14 mostramos  $\langle \hat{m}_j \rangle$  y  $\langle \hat{n}_j \rangle$  correspondiente al  $6\text{-}\alpha\alpha$ . Estos resultados muestran que  $\langle \hat{m}_j \rangle$  se concentra sobre el canal de grafeno, que es alternada dado que  $\langle \hat{m}_j \rangle$  es positiva ( $\uparrow$ ) sobre una subred y negativa ( $\downarrow$ ) sobre la otra, y que su magnitud es máxima en los bordes del canal de grafeno. Por otra parte,  $\langle \hat{n}_j \rangle$  es aproximadamente uniforme sobre el canal de grafeno, por lo que dentro del panel derecho mostramos una mejor vista de  $\langle \hat{n}_j \rangle$  para apreciar mejor las diferencias entre los ajustes de Wannier. Los resultados obtenidos con  $H_{W,\sigma}$  muestran carga electrónica y polarización de espín de reducida magnitud dentro de la zona fluorada, mientras que los resultados obtenidos con  $H_{\pi,\sigma}$  muestran mayor carga electrónica y polarización de espín en los bordes del canal de grafeno. En adición a lo mencionado, se aprecian diferencias de  $\langle \hat{n}_j \rangle$  de hasta el  $\sim 4\%$  entre ambos ajustes de Wannier, donde estas diferencias son mayores en los bordes del canal de grafeno. Los resultados de la Fig. 5.14 muestran



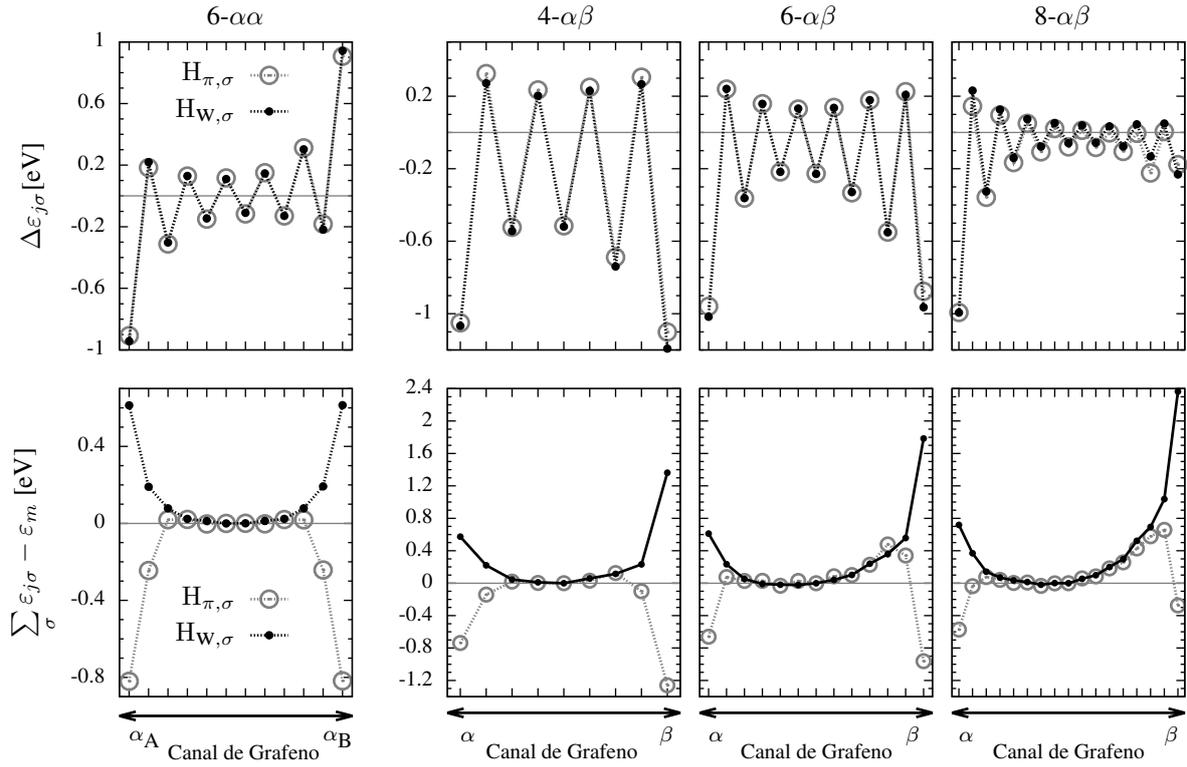
**Figura 5.14:** Polarización de espín  $\langle \hat{m}_{j\sigma} \rangle$  y carga electrónica  $\langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle$  sobre una celda unidad del  $6\text{-}\alpha$ , obtenidos con los autovectores de  $H_{\pi,\sigma}$  y de  $H_{W,\sigma}$ . Mediante flechas señalizamos la extensión del canal de grafeno y de la zona fluorada, los cuales etiquetamos como CG y ZF, respectivamente. Dentro del panel derecho, mostramos una mejor vista de la carga electrónica sobre el canal de grafeno, que resalta la diferencia entre los dos ajustes de Wannier.



**Figura 5.15:** Polarización de espín  $\langle \hat{m}_{j\sigma} \rangle$  y carga electrónica  $\langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle$  sobre una celda unidad del  $n\text{-}\alpha\beta$ , para  $n=4,6,8$ . Estos resultados son obtenidos con los autovectores de  $H_{\pi,\sigma}$  y de  $H_{W,\sigma}$ . Con flechas señalizamos la extensión del canal de grafeno y de la zona fluorada, los cuales etiquetamos como CG y ZF, respectivamente. En los paneles inferiores mostramos una mejor vista de la carga electrónica.

que el ajuste de Wannier respeta el orden magnético obtenido con la DFT, que es antiferromagnético debido a la polarización de espín antiparalela entre los bordes del canal de grafeno.

Continuamos con la Fig. 5.15, que muestra la polarización de espín y la carga electrónica de diferentes  $n\text{-}\alpha\beta$ , para  $n=4,6,8$ . Una vez más, se aprecia que  $\langle \hat{m}_{j\sigma} \rangle$  es finita en los sitios del canal de grafeno, siendo su polarización de espín alternada cada



**Figura 5.16:** Diferencia y suma entre las energías locales de diferente espín  $\varepsilon_{j\sigma}$ , donde  $\sigma$  es el espín y “ $j$ ” es una posición de la celda unidad correspondiente al canal de grafeno, aquí las energías  $\varepsilon_{j\sigma}$  son parámetros de  $H_{\pi,\sigma}$  o  $H_{W,\sigma}$ . El valor de  $\Delta\varepsilon_{j\sigma} = \varepsilon_{j\uparrow} - \varepsilon_{j\downarrow}$  muestra la semejanza entre los ajustes de Wannier, mientras que el valor de  $\sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma} = \varepsilon_{j\uparrow} + \varepsilon_{j\downarrow}$  muestra la diferencia entre estos ajustes, estos últimos se presentaron tomando como referencia al valor de  $\varepsilon_m = \sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma}$  correspondiente a la posición media del canal de grafeno.

dos sitios, por otra parte  $\langle \hat{n}_j \rangle$  es aproximadamente uniforme en medio del canal de grafeno. En estos sistemas se aprecian más las diferencias entre los resultados de  $H_{\pi,\sigma}$  y de  $H_{W,\sigma}$ , siendo estas diferencias mayores en el borde  $\beta$  del canal de grafeno. Con respecto a  $\langle \hat{m}_j \rangle$ , estas diferencias son del  $\sim 20\%$ ,  $\sim 10\%$ ,  $\sim 1\%$  para el  $4-\alpha\beta$ ,  $6-\alpha\beta$ ,  $8-\alpha\beta$ , respectivamente. Si bien es cierto que estas diferencias decrecen cuando el canal de grafeno es más ancho, las diferencias con respecto a  $\langle \hat{n}_j \rangle$  muestran un comportamiento distinto en el borde  $\beta$ . Las diferencias entre los  $\langle \hat{n}_j \rangle$  de los diferentes ajustes es mayor del  $10\%$ , siendo estas mayores cuando el canal de grafeno es más ancho. Por otro lado, los resultados de  $H_{W,\sigma}$  muestran una polarización de espín y una carga electrónica finita dentro de la zona fluorada, siendo esta mayor en el borde  $\beta$ . En general se observa que la polarización de espín de los  $n-\alpha\beta$  es menor en el borde  $\beta$  conforme el canal de grafeno es más ancho, mientras la polarización de espín en el borde  $\alpha$  preserva su magnitud. En conclusión, dentro del canal de grafeno, ambos ajustes de Wannier son consistentes con los resultados de la DFT.

Por último pasamos a detallar las energías locales de  $H_{W,\sigma}$  y  $H_{\pi,\sigma}$ , que etiquetamos

como  $\varepsilon_{j\sigma}$ , donde  $\sigma$  es el espín y “ $j$ ” es la posición del respectivo orbital. En la Fig. 5.16 presentamos la diferencia en espín ( $\Delta\varepsilon_{j\sigma} = \varepsilon_{j\uparrow} - \varepsilon_{j\downarrow}$ , paneles superiores) y la suma en espín ( $\sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma} = \varepsilon_{j\uparrow} + \varepsilon_{j\downarrow}$ , paneles inferiores) de las energías locales del canal de grafeno. Con respecto a  $\sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma} = \varepsilon_{j\uparrow} + \varepsilon_{j\downarrow}$ , usamos su valor en medio del canal de grafeno como referencia. Los  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$  obtenidos con  $H_{W,\sigma}$  son diferentes de cero en todos los sistemas estudiados, y tienen una estructura alternada dado que el signo de  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$  cambia entre sitios sucesivos. En adición a esto,  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$  es mayor en los bordes del canal de grafeno, con excepción del borde  $\beta$  del  $8-\alpha\beta$ . Según lo expuesto, la estructura de  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$  tiene correlación con  $\langle \hat{m}_j \rangle$  -la polarización de espín-, dado que se apreciaría un similar perfil entre  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$  y  $\langle \hat{m}_j \rangle$  si invertimos el signo de  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$ . Por otra parte, los  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$  obtenidos con  $H_{\pi,\sigma}$  son similares a los  $\Delta\varepsilon_{j\sigma}$  obtenidos con  $H_{W,\sigma}$ , con excepción del hecho que  $\Delta\varepsilon_{j\sigma} \approx 0$  en algunas posiciones entre el borde  $\beta$  y el centro del canal de grafeno. Lo último no es consistente con la estructura de  $\langle \hat{m}_j \rangle$  dado que esta siempre es finita en todos los sistemas que hemos estudiado; además es de esperar que la ocupación electrónica de diferente espín sea la misma cuando las energías locales de diferente espín sean idénticas.

Con respecto a  $\sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma}$ , la Fig. 5.16 muestra que los parámetros de  $H_{\pi,\sigma}$  y  $H_{W,\sigma}$  tienen carácter local en medio del canal de grafeno. Los  $\sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma}$  de ambos ajustes de Wannier son similares en medio del canal de grafeno, lo que se entiende debido a que ambos ajustes de Wannier tienen el mismo entorno en medio del canal de grafeno, siendo estos rodeados por los orbitales  $W_{\pi}$  cercanos a los bordes del canal de grafeno. Por otro lado, los  $\sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma}$  de ambos ajustes de Wannier son distintos en los bordes del canal de grafeno, porque para  $H_{\pi,\sigma}$  fuera del canal de grafeno está el vacío, mientras que para  $H_{W,\sigma}$  fuera del canal de grafeno está la zona fluorada. Los resultados de  $H_{\pi,\sigma}$  muestran que la menor energía local se encuentra en los bordes del canal de grafeno, lo que significa que es más favorable en energía depositar carga electrónica en los bordes. Por otro lado los resultados de  $H_{W,\sigma}$  muestran el confinamiento del canal de grafeno por a la zona fluorada, dado que las mayores energías locales se encuentran en los bordes del canal de grafeno.

Como apreciamos, las energías  $\varepsilon_{j\sigma}$  son diferentes para ambos ajustes de Wannier, sin embargo los  $\varepsilon_{j\sigma}$  del  $H_{\pi,\sigma}$  pueden ser obtenidos aproximadamente con la “decimation” [59] mediante los  $\varepsilon_{j\sigma}$  y los elementos de matriz de  $H_{W,\sigma}$ . Este proceso suprime los parámetros de  $W_{\mathcal{A},j}$  y re-normaliza los parámetros de  $W_{\pi,j}$ , siendo los más afectados aquellos parámetros cercanos al borde del canal de grafeno. Por ejemplo, al aplicar la “decimation” en el orbital  $W_{\mathcal{A},j}$  del borde  $\alpha$  se modifica notablemente la energía del orbital  $W_{\pi,j}$  del mismo borde, siendo su corrección de menor orden:  $\frac{-1}{\varepsilon_{\mathcal{A}} - \varepsilon} t_{\mathcal{A}\pi}^2 = -0.93\text{eV}$ . Este valor se obtuvo de  $H_{W,\sigma}$  siendo  $t_{\mathcal{A}\pi} = 2.36\text{eV}$  el elemento de matriz entre primeros vecinos de  $W_{\pi,j}$  y  $W_{\mathcal{A},j}$  del borde  $\alpha$ , y tomando  $\varepsilon_{\mathcal{A}} - \varepsilon = \varepsilon_{\mathcal{A}\downarrow} - \varepsilon_{\pi\downarrow}$  dado que está es la

menor diferencia de energía entre los  $W_{\pi,j}$  y  $W_{\mathcal{A},j}$  primeros vecinos del borde  $\alpha$ . Esta corrección de menor orden es un 66 % de la diferencia entre las energías del borde  $\alpha$  de  $W_{\pi,j}$  de los ajustes  $H_{\pi,\sigma}$  y  $H_{W,\sigma}$ , y esta corrección sería completa si se aplicase la decimation en los demás  $W_{\mathcal{A},j}$  considerando los elementos de matriz más allá de los primeros vecinos. La “decimation” muestra equivalencia entre  $H_{\pi,\sigma}$  y  $H_{W,\sigma}$ , pero los resultados de ambos hamiltonianos son distintos, dado que los autovectores de  $H_{W,\sigma}$  son menos localizados con respecto de los autovectores del  $H_{\pi,\sigma}$ , y la relación  $\varepsilon_{j,m}$  y  $\langle \hat{m}_j \rangle$  es más consistente con  $H_{W,\sigma}$  que con respecto de  $H_{\pi,\sigma}$ . Por lo tanto creemos conveniente construir el modelo de Hubbard usando los parámetros de  $H_{W,\sigma}$ , dado que estos reproducen las bandas DFT, reproducen el orden magnético, reproducen las propiedades de los estados próximos al nivel de Fermi, y sus autovectores son más similares a los estados DFT.

### 5.3. Construcción del Modelo Hubbard a partir de los ajustes de Wannier

En esta sección mostramos la construcción del modelo de Hubbard de los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ . Este modelo trabaja con el hamiltoniano:

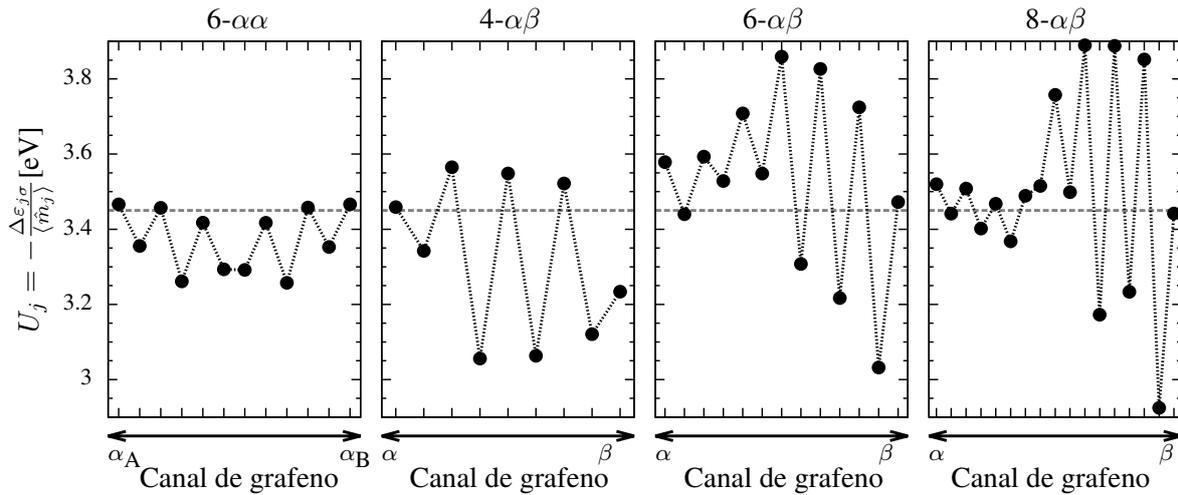
$$\mathcal{H} = \sum_{j,\sigma} \varepsilon_j c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \sum_{j,l,\sigma} t_{jl} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_j U_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}, \quad (5.2)$$

donde  $c_{j\sigma}^\dagger$  ( $c_{j\sigma}$ ) crea (destruye) al electrón del orbital  $C_{j,\sigma}$ , mientras que  $j$  y  $\varepsilon_j$  son la posición y la energía local de  $C_{j,\sigma}$ , respectivamente, y  $t_{jl}$  es el elemento de matriz entre los orbitales  $C_{j,\sigma}$  y  $C_{l,\sigma}$ . En este modelo, no consideramos elementos de matriz entre orbitales de diferente espín, además  $U_j$  es la constante de Hubbard del sitio  $j$ , y  $\hat{n}_{j\sigma} = c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$  es el operador *número de espín*  $\sigma$  del sitio  $j$ . Para resolver  $\mathcal{H}$  usamos el método de Hartre-Fock (véase el apéndice B), lo que modifica  $\mathcal{H}$  en un hamiltoniano más sencillo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{j,\sigma} (\varepsilon_j + U_j \langle \hat{n}_{j\bar{\sigma}} \rangle) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \sum_{j,l,\sigma} t_{jl} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} \\ &= \sum_{j,\sigma} \varepsilon_{j\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \sum_{j,l,\sigma} t_{jl} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

permutando el operador interactuante  $\hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}$  en un operador de campo medio, mostrando que la energía local de espín  $\sigma$  depende de la carga electrónica de espín  $\bar{\sigma}$  que es el espín opuesto. De aquí en adelante buscamos los parámetros de la Ec. (5.3) usando los parámetros de  $H_{W,\sigma}$ , por lo tanto los  $C_{j,\sigma}$  son los orbitales  $W_{\pi,j}$  y  $W_{\mathcal{A},j}$ .

Cada ajuste de Wannier reproduce dos hamiltonianos por sistema, siendo estos los  $H_{W,\uparrow}$  y  $H_{W,\downarrow}$  que contienen los parámetros de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , respectivamente. Por otra



**Figura 5.17:** Estimación del parámetro de Hubbard  $U_j$  en cada posición del canal de grafeno.  $U_j$  fue obtenido con la Ec. (5.4) usando las energías locales de  $H_{W,\sigma}$  y las cargas electrónicas de espín  $\langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle$ , los cuales han sido presentados en las Figs. 5.15, 5.14 y 5.16.

parte, con  $H_{W,\uparrow}$  se obtiene la carga electrónica  $\langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle$  y con  $H_{W,\downarrow}$  se obtiene la carga electrónica  $\langle \hat{n}_{j\downarrow} \rangle$ , y combinando estos resultados se adquiere la carga electrónica total  $\langle \hat{n}_j \rangle$  y la polarización de espín  $\langle \hat{m}_j \rangle$  las cuales hemos presentado en la sección anterior. Con todos estos resultados del ajuste de Wannier comenzamos la búsqueda de los parámetros del modelo de Hubbard.

Comenzamos por elegir el parámetro de Hubbard considerando la energía local de los orbitales de Wannier como:  $\varepsilon_{j\sigma} = \varepsilon_j + U_j \langle \hat{n}_{j\bar{\sigma}} \rangle$ . A partir de aquí obtenemos las constantes de Hubbard locales “ $U_j$ ” y las energías locales “ $\varepsilon_j$ ” usando la carga electrónica de espín de los ajustes de Wannier:

$$U_j = -\frac{\Delta\varepsilon_{j\sigma}}{\langle \hat{m}_j \rangle} \quad ; \quad \varepsilon_j = \frac{1}{2} \left( \sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma} - \langle \hat{n}_j \rangle U_j \right), \quad (5.4)$$

donde los  $\varepsilon_{j\sigma}$ ,  $\langle \hat{m}_j \rangle$  han sido expuestos en las Figs. 5.14, 5.15, y 5.16. La Ec. (5.4) permite estimar  $U_j$  y  $\varepsilon_j$  siempre y cuando  $\langle \hat{m}_j \rangle \neq 0$ , por lo que estas estimaciones pueden realizarse en los sitios del canal de grafeno y en los sitios del borde de la zona fluorada. En la Fig. 5.17 presentamos la estimación de  $U_j$  para cada sitio del canal de grafeno. El valor de  $U_j$  se encuentra entre los 3.2eV y 3.5eV para el 6- $\alpha\alpha$ , en cambio el mismo se encuentra entre los 2.9eV y 3.9eV para los n- $\alpha\beta$ , debido a que es más probable errar la estimación de  $U_j$  en los sitios donde  $\langle \hat{m}_j \rangle \approx 0$ . Sin embargo, los  $U_j$  de los bordes  $\alpha$  y  $\beta$  son similares para todos los sistemas estando estos alrededor de los 3.45eV (con excepción del  $U_j$  del borde  $\beta$  del 4- $\alpha\beta$ , posiblemente por efectos de tamaño finito). En nuestro modelo efectivo, entre todos los valores de  $U_j$  elegimos tomar  $U_{\pi}=3.45\text{eV}$  para todos los orbitales del canal de grafeno.

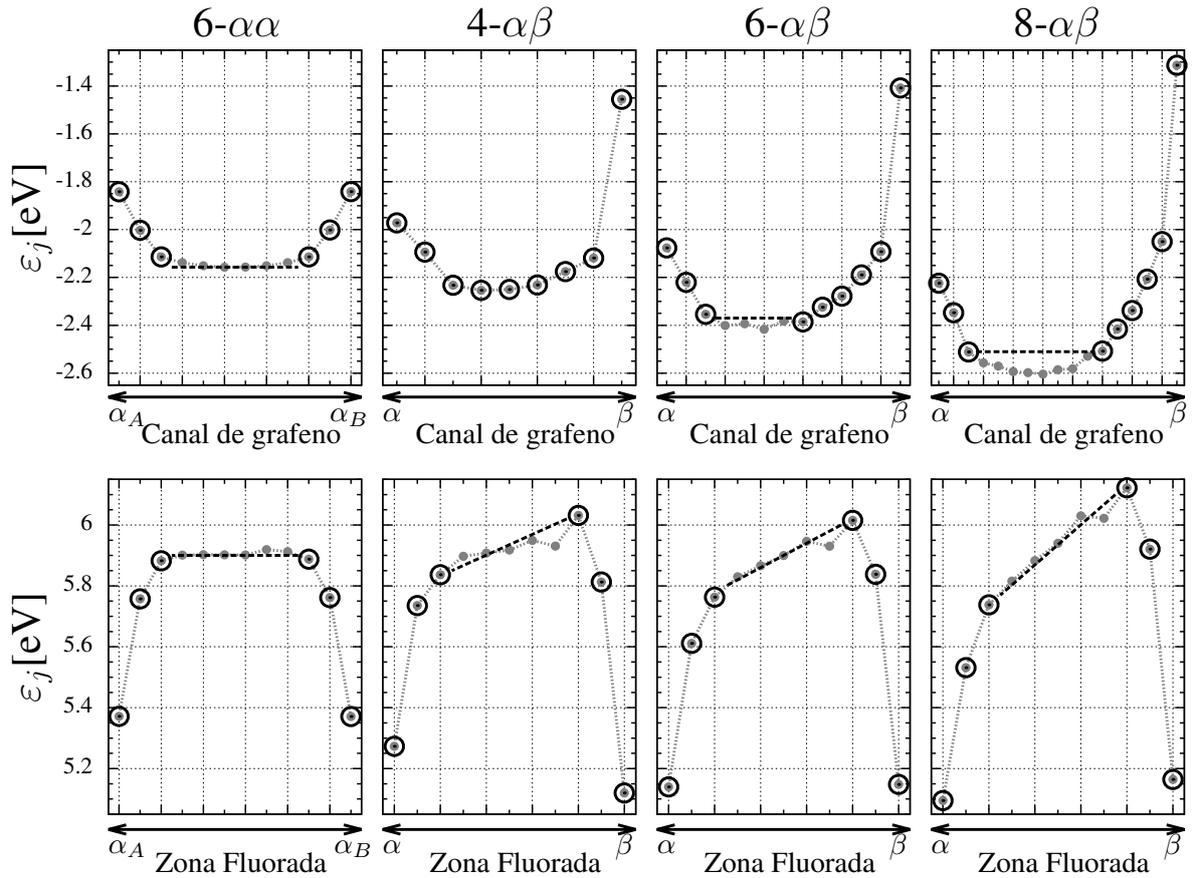
Pasamos a calcular el  $U_j$  correspondiente a los sitios de la zona fluorada, los cuales

Sitio: ZF	$\Delta\varepsilon_{j\sigma}$	$\sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma}$	$\langle \hat{m}_j \rangle$	$\langle \hat{n}_j \rangle$	$U_j$
6- $\alpha\alpha$ , $\alpha_A$	-0.129	11.120	0.024	0.072	5.266
6- $\alpha\alpha$ , $\alpha_B$	0.129	11.118	-0.024	0.072	5.293
4- $\alpha\beta$ , $\alpha$	-0.188	10.915	0.029	0.071	6.373
6- $\alpha\beta$ , $\alpha$	-0.161	10.651	0.025	0.071	6.414
8- $\alpha\beta$ , $\alpha$	-0.119	10.550	0.024	0.069	5.031
4- $\alpha\beta$ , $\beta$	-0.174	10.547	0.084	0.134	2.060
6- $\alpha\beta$ , $\beta$	-0.158	10.648	0.061	0.153	2.577
8- $\alpha\beta$ , $\beta$	-0.034	10.720	0.015	0.169	2.333

**Tabla 5.1:** Estimación del parámetro de Hubbard “ $U_j$ ” en los bordes  $\alpha$  y  $\beta$  de la zona fluorada. Estas son obtenidas aplicando la Ec. (5.4) usando los datos de los ajustes de Wannier, presentados también en esta tabla.

únicamente podemos estimar en los bordes de ésta, debido a que la polarización de espín se encuentra solamente en el borde  $\alpha$  y  $\beta$  de esta zona. En la tabla 5.1 mostramos las estimaciones de  $U_j$  para estos sitios. Ante esto elegimos  $U_{\alpha}=5.2\text{eV}$  como el parámetro de Hubbard aplicado al borde  $\alpha$ , y  $U_{\beta}=2.3\text{eV}$  como el parámetro de Hubbard aplicado en el borde  $\beta$  y su vecino más próximo, dado que este sitio también presenta carga electrónica. En los demás sitios de la zona fluorada elegimos  $U_j=U_{\pi}=3.45\text{eV}$  el cual se encuentra entre  $U_{\beta}$  y  $U_{\alpha}$ . El  $U_{\alpha}$  fue elegido considerando válidos los resultados del 6- $\alpha\alpha$  y del 8- $\alpha\beta$  debido a que estos deberían tener menos efectos de tamaño finito. En cambio  $U_{\beta}$  fue elegido porque este es el promedio de los resultados del 4- $\alpha\alpha$ , 6- $\alpha\alpha$ , y 8- $\alpha\alpha$ . Debe tomarse en cuenta que en este modelo simplificado tomamos  $U_{\pi}$ ,  $U_{\alpha}$  y  $U_{\beta}$  como parámetros efectivos que describen la interacción de Coulomb según el entorno local, y este depende del tipo de interfase.

Con las constantes de Hubbard  $U_{\pi}$ ,  $U_{\alpha}$  y  $U_{\beta}$ , y con la Ec. (5.4), obtenemos las  $\varepsilon_j$  en cada sitio las cuales mostramos en la Fig. 5.18 con puntos grises. Las  $\varepsilon_j$  del canal de grafeno están en los paneles superiores mientras que los mismos para la zona fluorada están en los paneles inferiores. Los  $\varepsilon_j$  del 6- $\alpha\alpha$  muestran un perfil simétrico con respecto al centro del canal de grafeno y el centro de la zona fluorada, lo que es lógico debido a que sus bordes son idénticos. Por otra parte los  $\varepsilon_j$  de los n- $\alpha\beta$  muestran diferente perfil entre los bordes  $\alpha$  y  $\beta$  del canal de grafeno, que se incrementa conforme mayor es el ancho del canal de grafeno; siendo mayor la  $\varepsilon_j$  del borde  $\beta$  que la  $\varepsilon_j$  del borde  $\alpha$  con respecto de la energía del centro de esta región. Para la zona fluorada sucede algo similar, aunque las energía  $\varepsilon_j$  de los bordes  $\alpha$  y  $\beta$  son similares entre sí. Los resultados del n- $\alpha\beta$  muestran que la  $\varepsilon_j$  del medio del canal de grafeno es menor conforme mayor es el ancho del canal, tomando como referencia la  $\varepsilon_j$  del borde  $\beta$  del canal de grafeno, lo cual debe estar asociado con la interacción de Coulomb a larga distancia que no se considera en el modelo de Hubbard. Sin embargo, el perfil de energías  $\varepsilon_j$  en los bordes

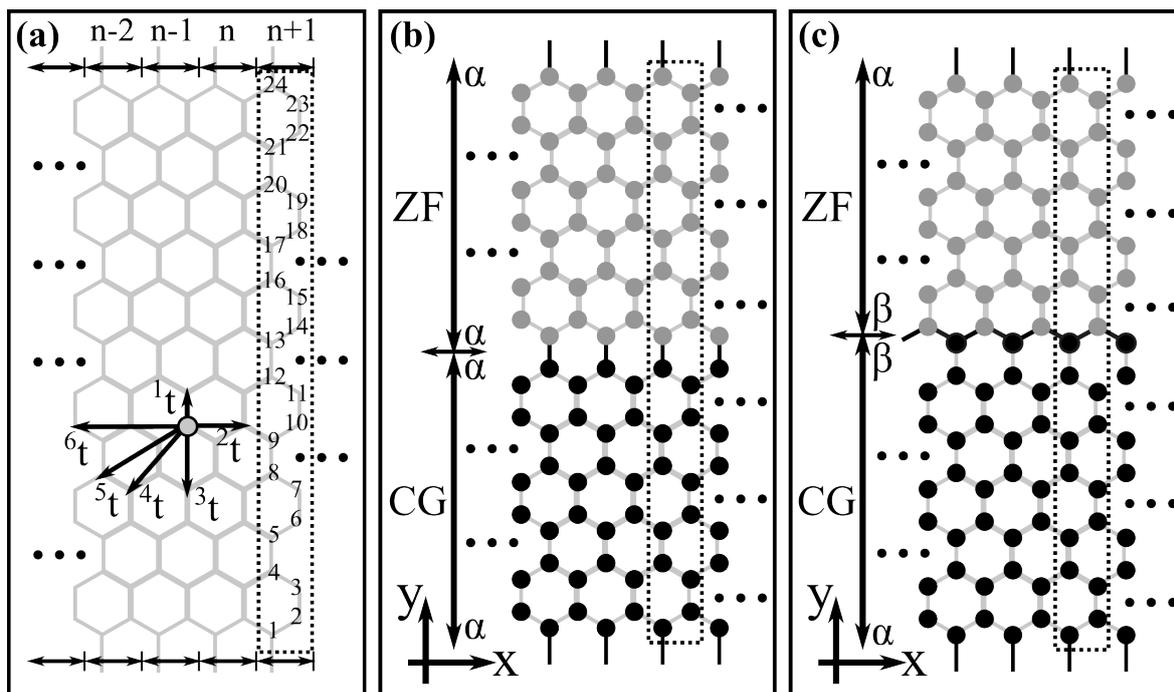


**Figura 5.18:** Estimación de los  $\varepsilon_j$  de la celda unidad obtenida con la Ec. (5.4), usando  $U = U_\pi = 3.45\text{eV}$  en todos los sitios del canal de grafeno,  $U = U_\alpha = 5.2\text{eV}$  en el borde  $\alpha$  de la zona fluorada,  $U = U_\beta = 2.3\text{eV}$  en el borde  $\beta$  y su vecino más próximo de la zona fluorada, y  $U = U_\pi$  en los demás sitios aunque es irrelevante porque la carga electrónica en estas posiciones es despreciable o nula. Los resultados encerrados con círculos serán usados para construir el modelo de Hubbard, y las líneas entrecortadas muestran la magnitud de las energías locales  $\varepsilon_j$  que se usaran en sistemas compuestos por una celda unidad mayor, tanto sobre el canal de grafeno como sobre la zona fluorada.

no debería cambiar para canales  $n\text{-}\alpha\beta$  de ancho mayores a los estudiados.

En nuestro modelo buscamos que  $\mathcal{H}$  reproduzca la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  estudiados en el capítulo 4, y así extrapolar y conocer la estructura electrónica de otros  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  compuestos por canales de grafeno más anchos. Por consiguiente para  $\mathcal{H}$  seleccionamos los  $\varepsilon_j$  correspondientes a los sitios cercanos a los bordes del canal de grafeno y los bordes de la zona fluorada, debido a que estos contienen el perfil de potencial inducido por estas interfases. En la Fig. 5.18 mostramos con círculos las  $\varepsilon_j$  que seleccionamos para implementar  $\mathcal{H}$ . Esta cantidad de  $\varepsilon_j$  se eligió tomando como criterio la extensión de los estados de borde sobre el canal de grafeno, debido a que las Figs. 5.12 y 5.13 muestran que los estados más cercanos al nivel de Fermi tienen mayor peso en el borde  $\alpha$  y en sus tres sitios consecutivos, y que estos también tienen peso en el borde  $\beta$  y en sus seis sitios consecutivos.

En la Fig. 5.18 mostramos con líneas entrecortadas las energías elegidas para los



**Figura 5.19:** (a) Esquema de un arreglo hexagonal de orbitales, donde cada vértice representa un orbital, y cada arista representa el enlace entre éstos. Mediante líneas entrecortadas encerramos la “ $n+1$ ” ésima celda unidad, y enumeramos los orbitales que contiene. También mostramos la separación entre orbitales que son, primeros, segundos, hasta sextos vecinos, y con  ${}^n t$  ( $n=1,2,3,4,5,6$ ) etiquetamos el respectivo elemento de matriz. (b) Arreglo de orbitales del  $H_{W,\sigma}$  correspondiente al  $6-\alpha\alpha$ . (c) Arreglo de orbitales del  $H_{W,\sigma}$  correspondiente al  $6-\alpha\beta$ . En estos últimos paneles señalizamos con flechas dobles la región del canal de grafeno (CG) y la región de la zona fluorada (ZF), donde los puntos negros representan a los orbitales  $W_\pi$  mientras que los puntos grises representan a los orbitales  $W_{A,j}$ .

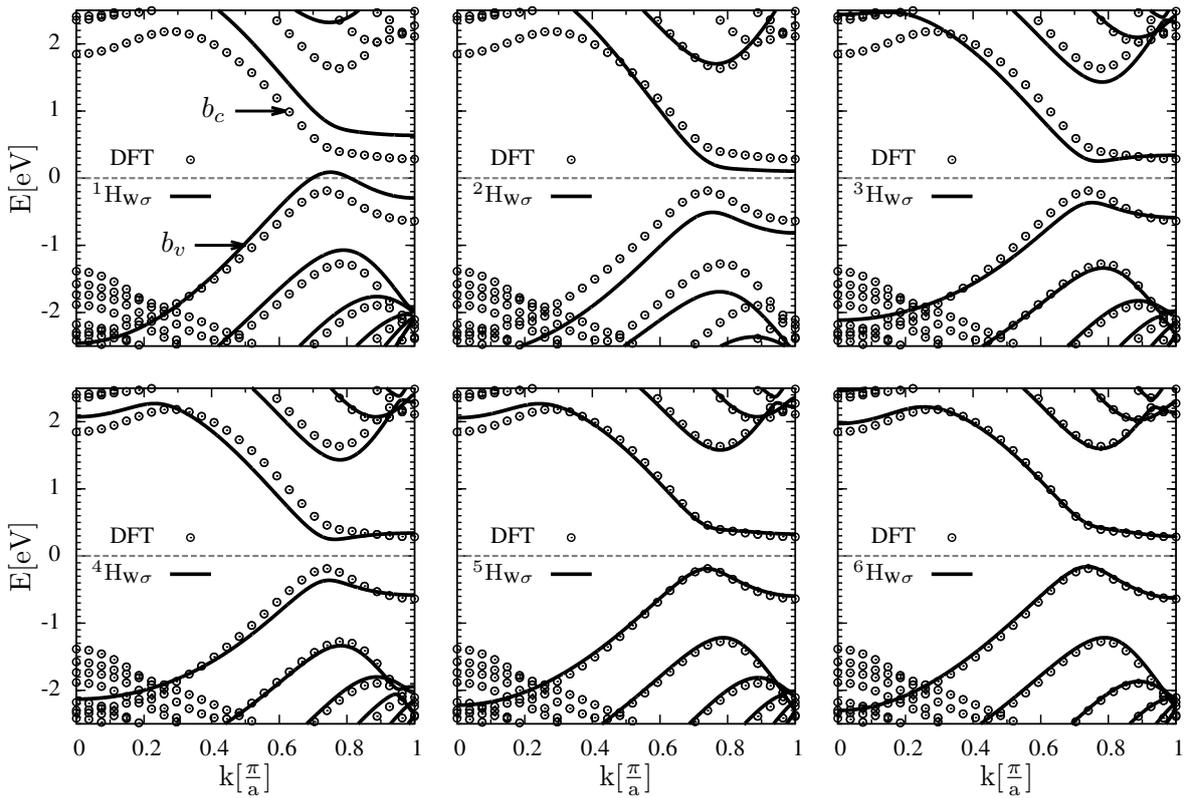
sitios lejanos a los bordes. Cuando estos sitios pertenecen al canal de grafeno, entonces su energía local será un valor constante. Para el  $6-\alpha\alpha$  este valor es la energía local en medio del canal de grafeno, mientras que para el  $n-\alpha\beta$  (de  $n=4,6,8$ ) este valor es la media entre la energía local del tercer sitio lejano al borde  $\alpha$  y la energía local del sexto sitio lejano al borde  $\beta$ . Por otra parte cuando los sitios pertenecen a la zona fluorada, estas energías locales son el resultado de una interpolación lineal entre las energías locales cercanas a estos bordes, tal como se aprecia en la Fig. 5.18.

Continuamos la implementación del modelo de Hubbard con la selección de sus elementos de matriz, por lo que es necesario definir la base de orbitales de este modelo. En la Fig. 5.19 mostramos esquemas que representan la base de orbitales de  $H_{W,\sigma}$ . El panel 5.19(a) muestra una estructura tipo panal de abejas, donde cada vértice representa un orbital y cada arista representa el enlace entre estos a primeros vecinos. Este arreglo de orbitales está dividido en celdas, y dentro de estas enumeramos cada posición de los orbitales. La cantidad de orbitales de cada celda depende de la cantidad de orbitales que buscamos en el respectivo ajuste de Wannier, y el número de

celdas depende del mallado de la zona de Brillouin que se usó en el mencionado ajuste, que es  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3 = 54 \times 1 \times 1$ . Por tanto el  $H_{W,\sigma}$  del  $6-\alpha\alpha$  tiene una base compuesta por  $12 \times 54$  orbitales  $W_\pi$  y  $12 \times 54$  orbitales  $W_A$ , que están agrupados en 54 celdas -véase el panel 5.19(b)-; en cambio el  $H_{W,\sigma}$  del  $6-\alpha\beta$  tiene una base compuesta por  $13 \times 54$  orbitales  $W_\pi$  y  $11 \times 54$  orbitales  $W_A$ , y estos están agrupados en 54 celdas -véase el panel 5.19(c)-. En los paneles 5.19(b,c) mostramos estas bases de orbitales de forma más detallada, donde los puntos negros representan los orbitales  $W_\pi$  mientras que los puntos grises representan a los orbitales  $W_A$ , y con líneas grises (negras) representamos los enlaces a primeros vecinos entre orbitales de igual (distinta) especie. Estos diagramas muestran más detalladamente la región del canal de grafeno (CG) y la región de la zona fluorada (ZF) con sus respectivos bordes “ $\alpha$ ” y “ $\beta$ ”. Las líneas negras del extremo superior de la ZF y las mismas del extremo inferior del CG indican que los orbitales de estos extremos se encuentran vinculados por los elementos de matriz, y los puntos suspensivos indican que los orbitales del extremo derecho y los mismos del extremo izquierdo también se encuentran vinculados por elementos de matriz; esto es así porque el ajuste de Wannier construye un  $H_{W,\sigma}$  con condiciones periódicas de contorno. Detallado esto, en el panel 5.19(a) mostramos la separación de un par de orbitales, que dan origen a los elementos de matriz a  $n$ -ésimos vecinos “ $nt$ ” ( $n=1,2,3,4,5,6$ ). Por otro lado la estructura de orbitales de  $H_{W,\sigma}$  para otros  $n-\alpha\alpha$  u otros  $n-\alpha\beta$  son similares a las presentadas en 5.19(b,c). Por ejemplo el  $H_{W,\sigma}$  del  $4-\alpha\beta$  ( $8-\alpha\beta$ ) contiene  $9 \times N$  ( $17 \times N$ ) orbitales  $W_\pi$  y  $M \times N$  orbitales  $W_A$ , donde  $M=11$  para los sistemas  $n-\alpha\beta$  y  $N=54 \times 1 \times 1$ .

Por otra parte, la base de orbitales del modelo de Hubbard es similar a la base de orbitales  $H_{W,\sigma}$ , con la diferencia de que en este modelo consideramos un infinito número de celdas unidad, resolviendo  $H_{W,\sigma}$  en el espacio recíproco para cualquier número de onda. De forma general, el arreglo de orbitales del modelo de Hubbard está dividido por celdas, donde cada celda contiene  $2 \times n$  orbitales  $W_\pi$  más 12 orbitales  $W_A$  siempre que el sistema en estudio sea el  $n-\alpha\alpha$ ; en cambio si el sistema en estudio es el  $n-\alpha\beta$  entonces cada celda del respectivo arreglo de orbitales contiene  $2 \times n + 1$  orbitales  $W_\pi$  más 11 orbitales  $W_A$ .

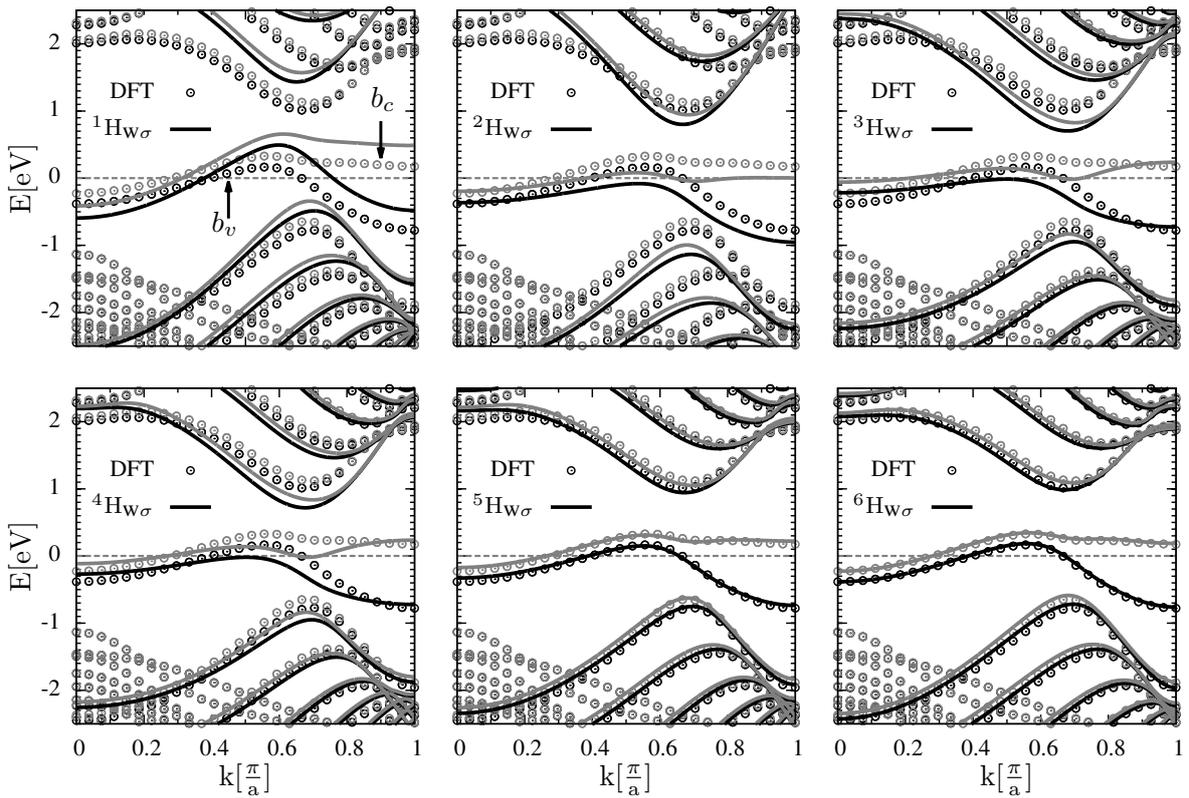
Para conocer que elementos de matriz son relevantes para construir el modelo de Hubbard, investigamos la dependencia entre los elementos de matriz y la estructura electrónica caracterizada por  $H_{W,\sigma}$ . Esto lo realizamos con  ${}^n H_{W,\sigma}$  que está compuesto por las energías locales y los elementos de matriz de  $H_{W,\sigma}$ , conteniendo elementos de matriz hasta los  $n$ -ésimos vecinos. Las bandas de  ${}^n H_{W,\sigma}$  se obtienen mediante su diagonalización en el espacio recíproco, y en las Figs. 5.20 y 5.21 presentamos las bandas de  ${}^n H_{W,\sigma}$  del  $6-\alpha\alpha$  y del  $8-\alpha\beta$ , respectivamente, para distintos  $n$ ; junto con las respectivas bandas de la DFT. Los resultados para el  $6-\alpha\alpha$  y  $8-\alpha\beta$  muestran que las bandas de  ${}^1 H_{W,\sigma}$  y de  ${}^2 H_{W,\sigma}$  tienen una curvatura similar a la curvatura de las



**Figura 5.20:** Diagrama de bandas del  $6-\alpha\alpha$ . En cada panel mostramos las bandas del  ${}^n\text{H}_{W\sigma}$  para un determinado valor de  $n$ , donde  $n$  significa que  ${}^n\text{H}_{W\sigma}$  contienen elementos de matriz hasta los  $n$ -ésimos vecinos. Estas bandas son comparadas con las bandas de la DFT. Los resultados muestran que las bandas de  ${}^2\text{H}_{W\sigma}$  ajustan cualitativamente las bandas  $b_v$  y  $b_c$  de la DFT. Aclaramos que las bandas del  ${}^1\text{H}_{W\sigma}$  indican que el sistema es metálico, lo que no es cierto. Esto sucede porque los elementos de matriz a segundos vecinos reducen de forma efectiva a la energía local, y debido a que estos están omitidos, las bandas de  ${}^1\text{H}_{W\sigma}$  son similares a un desplazamiento de las bandas DFT del  $6-\alpha\alpha$ .

bandas DFT, sin embargo estas no ajustan cuantitativamente las bandas de la DFT cerca del nivel de Fermi. Por otra parte la banda  $b_c$  de  ${}^3\text{H}_{W,\sigma}$  y de  ${}^4\text{H}_{W,\sigma}$  no tienen la curvatura de la banda  $b_c$  de la DFT. Sin embargo las bandas de  ${}^n\text{H}_{W,\sigma}$  de  $n > 5$  ajustan cuantitativamente las bandas DFT cercanas al nivel de Fermi. Las Figs. 5.20 y 5.21 sugieren que el modelo de Hubbard necesita elementos de matriz de primeros y segundos vecinos, y si es necesario usar más elementos de matriz debemos adicionar los elementos de matriz de terceros, cuartos y quintos vecinos para preservar la curvatura de las bandas cercanas al nivel de Fermi.

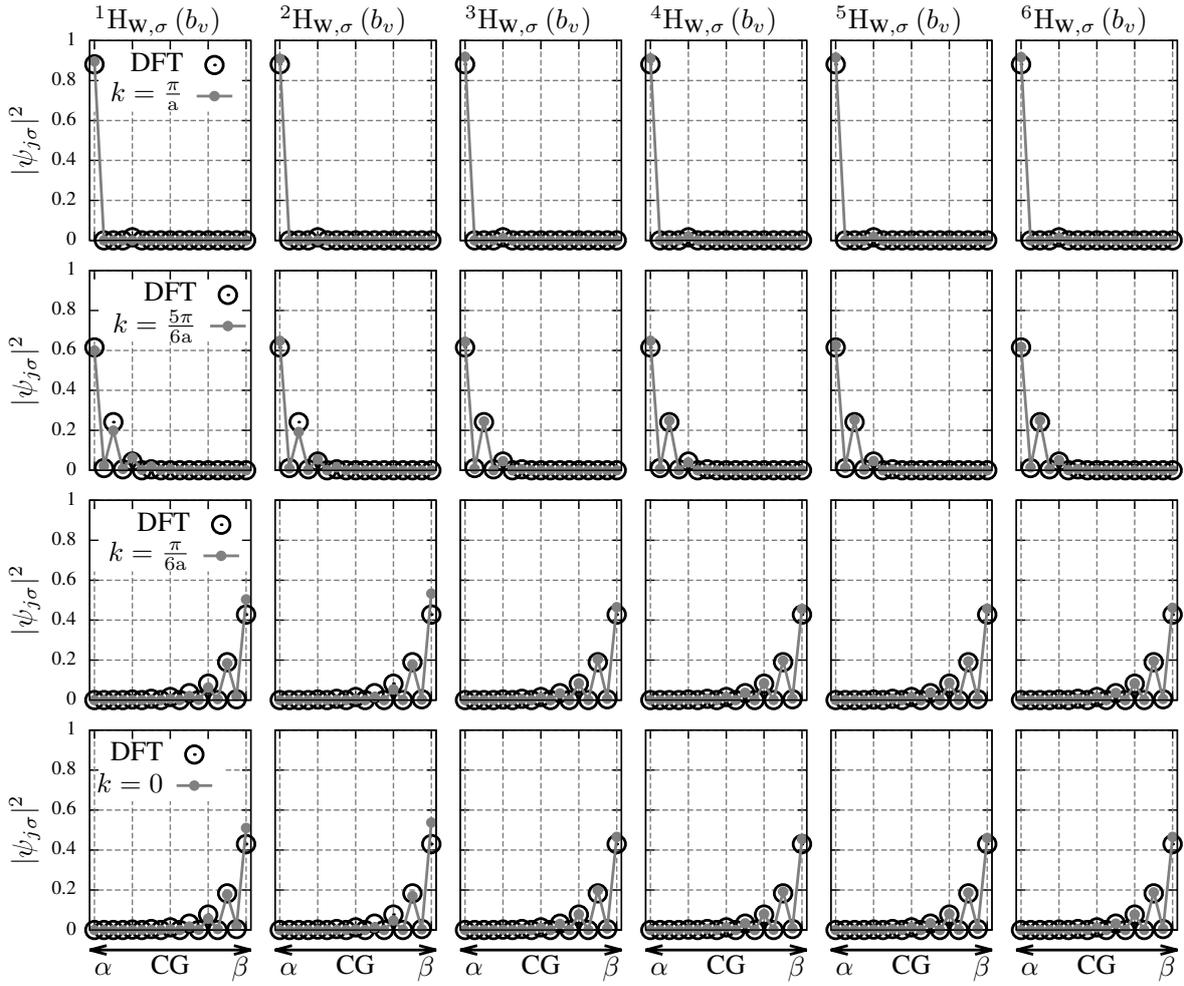
En la Fig. 5.22 presentamos algunos autovectores de  ${}^n\text{H}_{W,\sigma}$  del  $8-\alpha\beta$  con el fin de conocer la dependencia de estos con respecto de los elementos de matriz; estos autovectores son los estados de borde de la banda  $b_v$  los cuales comparamos con los correspondientes estados DFT. Los resultados muestran que los estados de  $k \rightarrow \frac{\pi}{a}$  de  ${}^n\text{H}_{W,\sigma}$  son idénticos entre sí; estos tienen mayor peso en el borde  $\alpha$  pero sobrestiman ligeramente a los estados DFT. Por otra parte los estados de  $k \rightarrow 0$  de  ${}^n\text{H}_{W,\sigma}$  difieren



**Figura 5.21:** Diagrama de bandas del  $8-\alpha\beta$ . En cada panel mostramos las bandas del  ${}^nH_{W\sigma}$  para un determinado valor de  $n$ , donde  $n$  significa que  ${}^nH_{W\sigma}$  contienen elementos de matriz hasta los  $n$ -ésimos vecinos. Estas bandas son comparadas con las bandas de la DFT, donde las bandas  $b_v$  y  $b_c$  son las más relevantes porque estas cruzan el nivel de Fermi. Los resultados muestran que  ${}^5H_{W\sigma}$  ajusta las bandas  $b_v$  y  $b_c$  de la DFT.

entre sí, debido a que los estados de  ${}^1H_{W,\sigma}$  y  ${}^2H_{W,\sigma}$  sobrestiman en un  $\sim 15\%$  a los respectivos estados DFT, sin embargo los estados de  ${}^nH_{W,\sigma}$  de  $n > 2$  sobrestiman en menor porcentaje a los estados DFT. Estos resultados son similares a los resultados correspondientes a los ajustes de Wannier del  $6-\alpha\alpha$ ,  $4-\alpha\beta$  y  $6-\alpha\beta$ ; por tanto las Figs. 5.20, 5.21 y 5.22 indican que el modelo de Hubbard de los  $n-\alpha\alpha$  puede construirse con elementos de matriz hasta los segundos vecinos, y que el modelo de Hubbard de los  $n-\alpha\beta$  puede construirse con elementos de matriz hasta los quintos vecinos. Con respecto al modelo de Hubbard del  $n-\alpha\beta$ , si solamente usamos elementos de matriz hasta los  $n$ -ésimos vecinos con  $n < 5$ , no reproducimos la transición semiconductor-metal que caracteriza a estos sistemas; más adelante detallaremos esta afirmación.

Comenzamos la selección de los elementos de matriz, en primer lugar nos dedicamos a elegir los elementos de matriz a  $n$ -ésimos vecinos que corresponden a orbitales apartados de los bordes del CG y apartados de los bordes de la ZF. Debido a que existen tantos elementos de matriz como combinaciones de orbitales vecinos, tomamos el promedio de estos en cada sitio considerando solamente a los orbitales de la misma

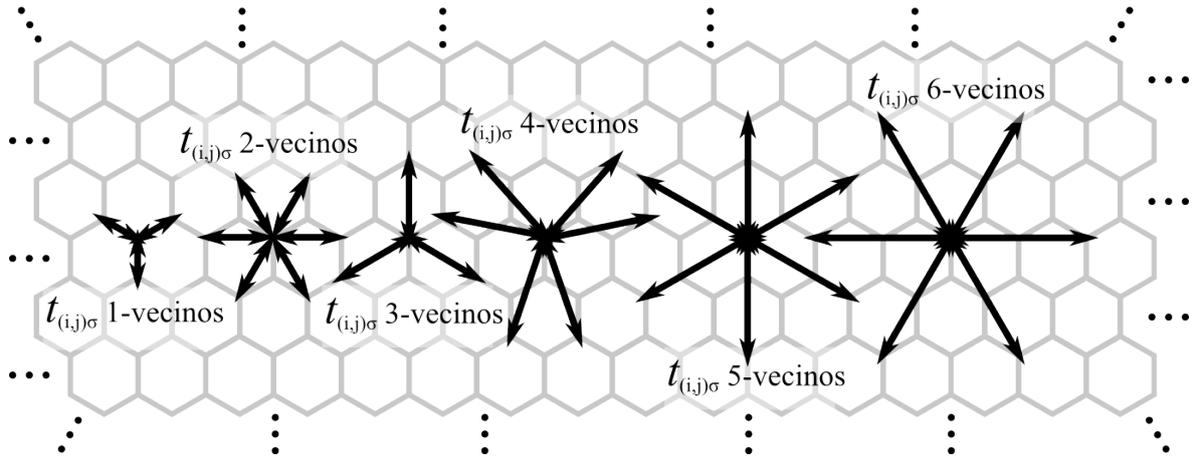


**Figura 5.22:** Módulo cuadrado de los autovectores de  ${}^n\text{H}_{\text{W},\sigma}$  del  $8-\alpha\beta$ , los que comparamos con el módulo cuadrado de los estados DFT. Estos estados son los estados de borde de la banda  $b_v$ , y su estructura es similar a la estructura de los estados de  ${}^n\text{H}_{\text{W},\sigma}$  del  $4-\alpha\beta$ ,  $6-\alpha\alpha$  y  $6-\alpha\beta$ . Los estados de  $k \rightarrow \frac{\pi}{a}$  dependen poco de los elementos de matriz de  $n$ -ésimos vecinos, y estos sobrestiman un poco el peso de los estados DFT en el borde  $\alpha$ . En cambio los estados de  $k \rightarrow 0$  dependen mucho de los elementos de matriz de  $n$ -ésimos vecinos, véase que los estados de  ${}^1\text{H}_{\text{W},\sigma}$  y  ${}^2\text{H}_{\text{W},\sigma}$  sobrestiman un 20 % el peso de los estados DFT en el borde  $\beta$ , y que los mismos para  $n$  mayor que 3 son mucho más cercanos a los estados de la DFT. Es necesario ajustar el peso de los estados dado que la interacción de Coulomb depende de  $|\psi_{\uparrow,j}|^2|\psi_{\downarrow,j}|^2$ .

clase. La siguiente Ec. (5.5) muestra como se realiza este promedio:

$$\begin{aligned}
 \langle {}^n t_{l\sigma} \rangle &= \frac{1}{Z_{n,l}} \sum_{\langle j,i \rangle_n} \delta_{l,j} t_{(i,j)\sigma} \quad \text{con:} \quad t_{(i,j)\sigma} = \langle W_{\pi,i} | \text{H}_{\text{W},\sigma} | W_{\pi,j} \rangle, \\
 \langle {}^n \tau_{l\sigma} \rangle &= \frac{1}{Z_{n,l}} \sum_{\langle j,i \rangle_n} \delta_{l,j} \tau_{(i,j)\sigma} \quad \text{con:} \quad \tau_{(i,j)\sigma} = \langle W_{\mathcal{A},i} | \text{H}_{\text{W},\sigma} | W_{\mathcal{A},j} \rangle,
 \end{aligned}
 \tag{5.5}$$

donde  $Z_{n,l}$  es la cantidad de orbitales  $n$ -ésimos vecinos del orbital “ $l$ ”, los cuales son de la misma clase debido a que los elementos de matriz entre orbitales de diferente clase son muy distintos con respecto a los  $t_{(i,j)\sigma}$  y  $\tau_{(i,j)\sigma}$  porque estos contienen los efectos

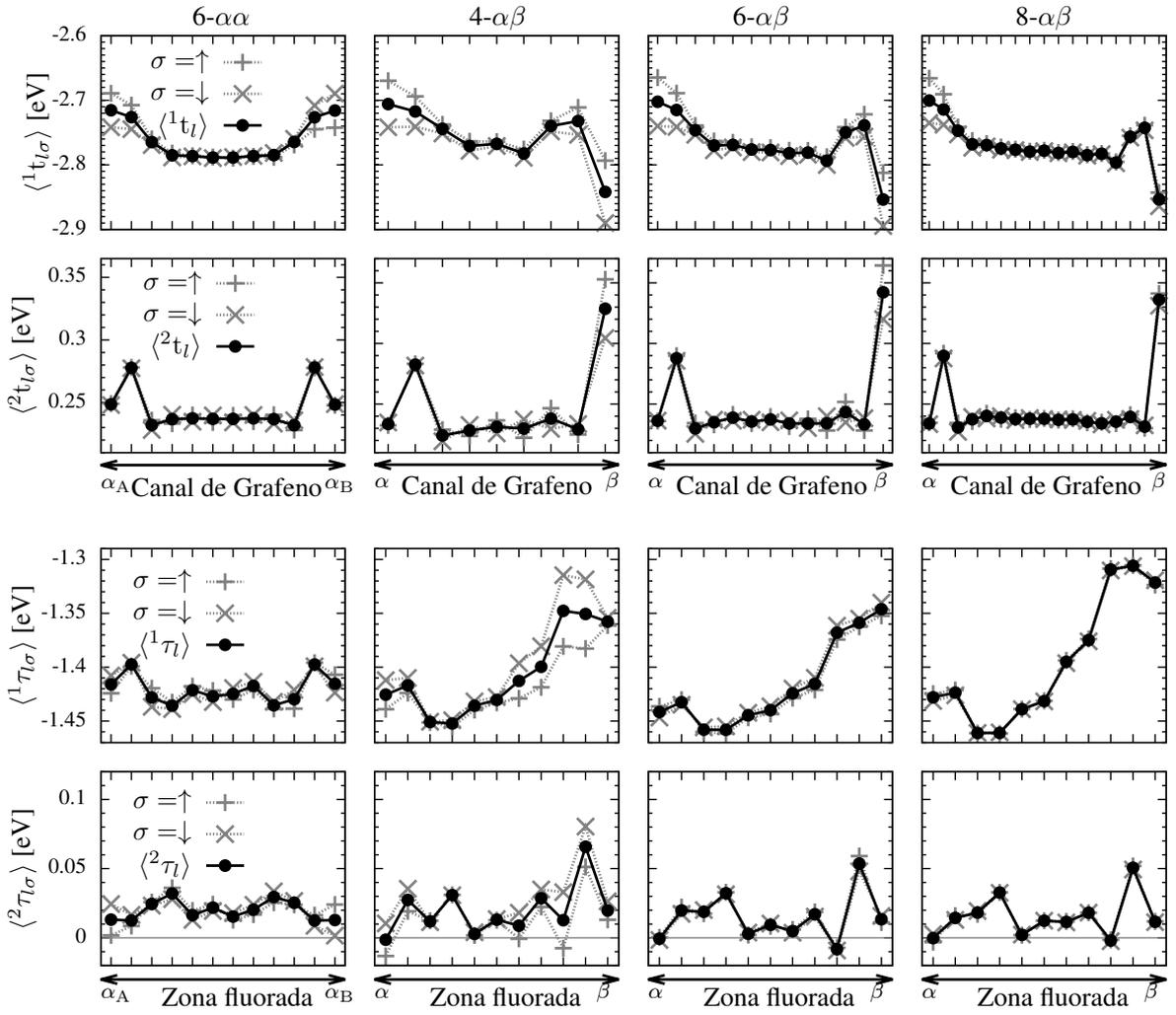


**Figura 5.23:** Separación de orbitales que componen los elementos de matriz a  $n$ -ésimos vecinos, los cuales involucran a un determinado orbital de espín  $\sigma$ . La cantidad de  $n$ -ésimos vecinos del orbital " $l$ " la etiquetamos como  $Z_{n,l}$ , generalmente  $Z_{1,l} = 3$ ,  $Z_{2,l} = 6$ ,  $Z_{3,l} = 3$ , etc, siempre que el orbital  $l$  se encuentre relativamente lejos de los bordes del canal de grafeno o de los bordes de la zona fluorada. En caso de que el orbital  $l$  se encuentre en el borde del CG o en el borde de la ZF, entonces  $Z_{1,l=\beta} = 1$  para el borde  $\beta$  y  $Z_{1,l=\alpha} = 2$  para el borde  $\alpha$ ,  $Z_{2,l=\alpha} = Z_{2,l=\beta} = 4$ ,  $Z_{3,l=\alpha} = 1$  y  $Z_{3,l=\beta} = 2$ , y así sucesivamente con los otros  $n$ -ésimos vecinos, debido a que  $Z_{n,l}$  es la cantidad de orbitales  $n$ -ésimos vecinos de la misma clase.

Canal de Grafeno	$\langle^1 t_m\rangle$	$\langle^2 t_m\rangle$	$\langle^3 t_m\rangle$	$\langle^4 t_m\rangle$	$\langle^5 t_m\rangle$	$\langle^6 t_m\rangle$
6- $\alpha\alpha$	-2.789	0.237	-0.241	0.022	0.046	-0.020
4- $\alpha\beta$	-2.767	0.231	-0.235	0.023	0.046	-0.019
6- $\alpha\beta$	-2.777	0.237	-0.245	0.024	0.048	-0.020
8- $\alpha\beta$	-2.778	0.238	-0.244	0.025	0.048	-0.020
Zona Fluorada	$\langle^1 \tau_m\rangle$	$\langle^2 \tau_m\rangle$	$\langle^3 \tau_m\rangle$	$\langle^4 \tau_m\rangle$	$\langle^5 \tau_m\rangle$	$\langle^6 \tau_m\rangle$
6- $\alpha\alpha$	-1.425	0.015	-0.172	-0.075	-0.002	-0.012
4- $\alpha\beta$	-1.430	0.013	-0.172	-0.073	-0.002	-0.012
6- $\alpha\beta$	-1.440	0.009	-0.168	-0.075	0.001	-0.011
8- $\alpha\beta$	-1.431	0.012	-0.176	-0.072	-0.003	-0.013

**Tabla 5.2:** Promedios de los elementos de matriz compuestos por el  $m$ -ésimo orbital del canal de grafeno y el  $m$ -ésimo orbital de la zona fluorada, donde el orbital  $m$  se ubica en medio del canal de grafeno o en medio de la zona fluorada, según corresponda.

dominantes de las interfaces CG/ZF. Aclaramos que  $\langle^n t_{l\sigma}\rangle$  representa al promedio sobre los elementos de matriz del CG mientras el símbolo  $\langle^n \tau_{l\sigma}\rangle$  representa al promedio sobre los elementos de matriz de la ZF. El valor de  $Z_{n,l}$  depende de la posición, y este es menor cuando  $l$  está más cerca de los bordes del canal o de la zona fluorada. Cuando  $l$  está lejos de los bordes su valor es  $Z_{1,l} = 3$ ,  $Z_{2,l} = 6$ ,  $Z_{3,l} = 3$ ,  $Z_{4,l} = 6$ , tal como presentamos en la Fig. 5.23. Sin embargo, si  $l$  está en el borde  $\alpha$  ( $\beta$ ) entonces  $Z_{1,l} = 2$  (1),  $Z_{2,l} = 4$  (4),  $Z_{3,l} = 1$  (2),  $Z_{4,l} = 4$  (2), sin importar que  $l$  se encuentre en el canal de grafeno o en la zona fluorada.



**Figura 5.24:** Promedio local de los elementos de matriz de  $n$ -ésimos vecinos, estos promedios son obtenidos con la Ec. (5.5). En los paneles superiores mostramos los  $\langle {}^n t_{l\sigma} \rangle$  compuestos por orbitales del canal de grafeno, a estos los etiquetamos con  $\langle {}^n t_{l\sigma} \rangle$ , por otra parte en los paneles inferiores mostramos los  $\langle {}^n t_{l\sigma} \rangle$  compuestos por orbitales de la zona fluorada, los que etiquetamos como  $\langle {}^n \tau_{l\sigma} \rangle$ . También mostramos  $\langle {}^n t_l \rangle = \frac{1}{2}(\langle {}^n t_{l\uparrow} \rangle + \langle {}^n t_{l\downarrow} \rangle)$  y  $\langle {}^n \tau_l \rangle = \frac{1}{2}(\langle {}^n \tau_{l\uparrow} \rangle + \langle {}^n \tau_{l\downarrow} \rangle)$ , los cuales muestran la poca dependencia de los elementos de matriz con respecto al espín.

En la Fig. 5.24 presentamos los  $\langle {}^n t_{l\sigma} \rangle$  y  $\langle {}^n \tau_{l\sigma} \rangle$  para  $n = 1$  y  $n = 2$ , obtenidos con cada ajuste de Wannier. Se aprecia que las gráficas  $\langle {}^n t_{l\sigma} \rangle$  de estos ajustes de Wannier tienen un perfil similar, aunque se observan desviaciones en los resultados de  $\langle {}^n \tau_{l\sigma} \rangle$ , debido a que el ajuste de Wannier es más preciso con los parámetros asociados al canal de grafeno porque estos son realizados con una “ventana congelada” que encierran a los estados  $\pi$ . Etiquetamos a la posición media del CG o de la ZF como “ $m$ ”, y se aprecia que los  $\langle {}^n t_{m\sigma} \rangle$  de los diferentes ajustes de Wannier tienen un valor similar entre sí, incluso  $\langle {}^n t_{m\uparrow} \rangle \approx \langle {}^n t_{m\downarrow} \rangle$ , y para apreciar mejor la dependencia con respecto a  $l$  y  $\sigma$  graficamos  $\langle {}^n t_l \rangle = \frac{1}{2}(\langle {}^n t_{l\uparrow} \rangle + \langle {}^n t_{l\downarrow} \rangle)$ . El resultado:  $\langle {}^n t_m \rangle \approx \langle {}^n t_{m\uparrow} \rangle \approx \langle {}^n t_{m\downarrow} \rangle$ , se cumple para  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ , y los valores de  $\langle {}^n t_m \rangle$  de cada ajuste de Wannier los presentamos

1 vecinos	${}^1\tau_{\alpha 1}$	${}^1t_{\alpha\alpha}$	${}^1t_{\alpha 1}$	${}^1\tau_{\beta 1}$	${}^1t_{\beta\beta}$	${}^1t_{\beta 1}$
6- $\alpha\alpha$	-1.416	2.363	-2.716			
4- $\alpha\beta$	-1.425	2.348	-2.706	-1.358	2.178	-2.841
6- $\alpha\beta$	-1.442	2.355	-2.702	-1.346	2.187	-2.853
8- $\alpha\beta$	-1.428	2.337	-2.701	-1.322	2.174	-2.853
2 vecinos ( $\alpha$ )	${}^2\tau_{\alpha 2}$	${}^2\tau_{\alpha 1}$	${}^2\tau_{\alpha\alpha}$	${}^2t_{\alpha\alpha}$	${}^2t_{\alpha 1}$	${}^2t_{\alpha 2}$
6- $\alpha\alpha$	0.031	-0.005	0.003	-0.163	0.296	0.201
4- $\alpha\beta$	0.014	-0.017	-0.003	-0.181	0.279	0.188
6- $\alpha\beta$	0.029	-0.031	-0.007	-0.164	0.278	0.194
8- $\alpha\beta$	0.030	-0.030	-0.008	-0.170	0.271	0.198
2 vecinos ( $\beta$ )	${}^2\tau_{\beta 2}$	${}^2\tau_{\beta 1}$	${}^2\tau_{\beta\beta}$	${}^2t_{\beta\beta}$	${}^2t_{\beta 1}$	${}^2t_{\beta 2}$
4- $\alpha\beta$	0.011	0.028	0.017	-0.049	0.430	0.227
6- $\alpha\beta$	-0.010	0.037	0.039	-0.032	0.446	0.238
8- $\alpha\beta$	0.004	0.020	0.033	-0.043	0.438	0.234

**Tabla 5.3:** Elementos de matriz de 1-vecinos y 2-vecinos que involucran orbitales de los bordes del canal de grafeno y orbitales de los bordes de la zona fluorada, de forma resumida estos involucran orbitales de la interfase. Estos resultados son obtenidos con los ajustes de Wannier del 6- $\alpha\alpha$ , 4- $\alpha\beta$ , 6- $\alpha\beta$  y 8- $\alpha\beta$ , y se aprecia que sus valores son similares entre sí. Esto muestra el carácter local de los elementos de matriz.

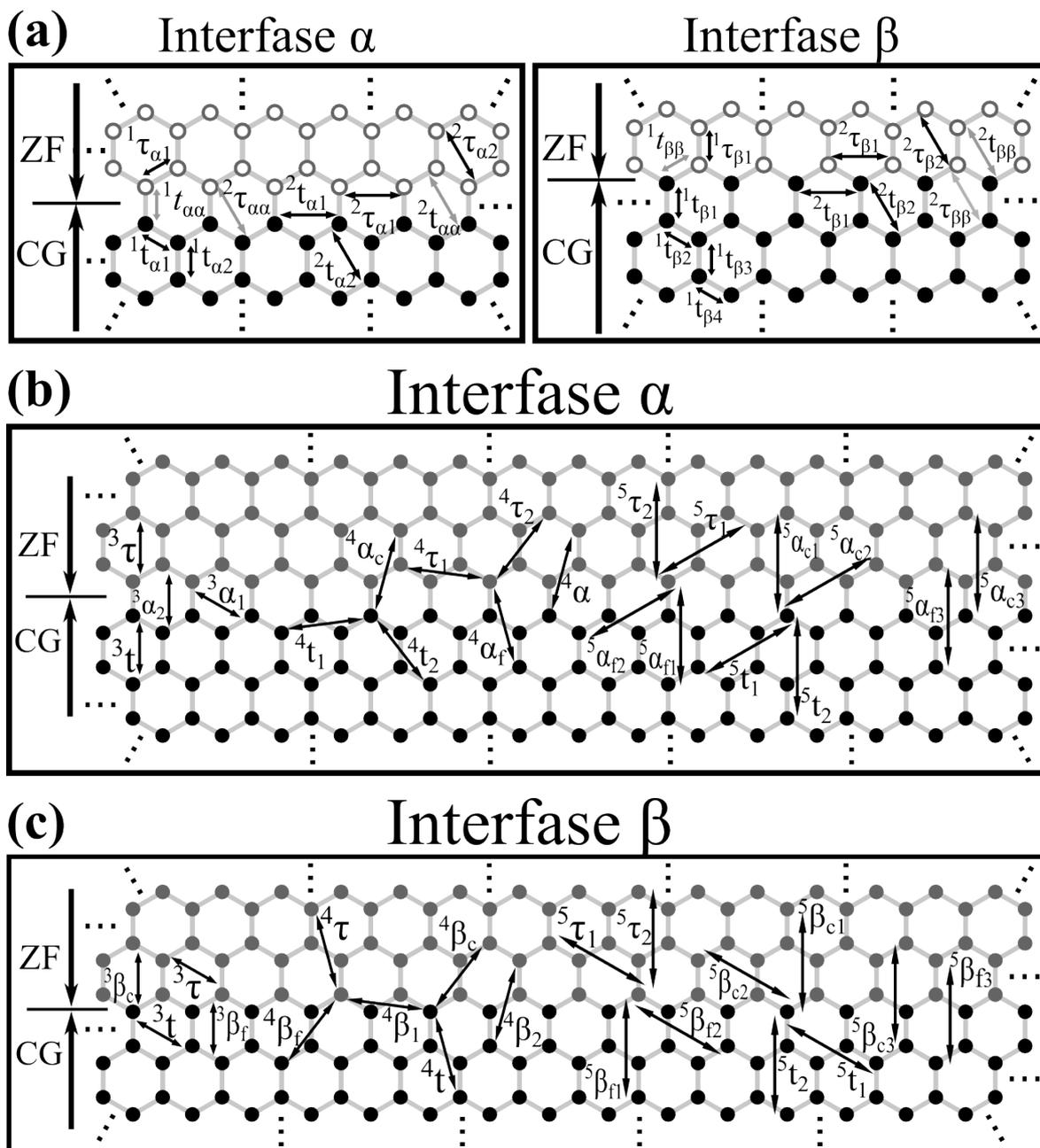
en la tabla 5.2. Estos datos muestran que los elementos de matriz lejos de las interfases CG/ZF son aproximadamente los mismos sin importar si el sistema es n- $\alpha\alpha$  o n- $\alpha\beta$ , además de que el  $\langle {}^1t_m \rangle$  y  $\langle {}^2t_m \rangle$  tienen aproximadamente el valor de los elementos de matriz a primeros y segundos vecinos del grafeno extendido, respectivamente, como indicamos en el capítulo 1.

Con estos resultados comenzamos a elegir los elementos de matriz de  $\mathcal{H}$  que corresponden al modelo de Hubbard presentado en la Ec. (5.3). Los elementos de matriz a n-ésimos vecinos de  $\mathcal{H}$  lo elegimos con el valor de  $\langle {}^n t_m \rangle$ , siempre que n>2 y que estos no involucren a un orbital de los bordes del CG o de los bordes de la ZF, debido a que estos difieren mucho de los valores de las tablas 5.2 como se apreció en la Fig. 5.24. Los elementos de matriz compuestos por orbitales de los bordes los elegimos directamente de los ajustes de Wannier:

$$t_{(i,j)} = \frac{1}{2} \langle W_{\pi,i} | H_{W,\uparrow} + H_{W,\downarrow} | W_{\pi,j} \rangle, \quad (5.6)$$

donde “i” o “j” se encuentran en los bordes de las regiones mencionadas. En este caso tomamos la media de espín debido a que los gráficos de  $\langle {}^n t_l \rangle$ ,  $\langle {}^n t_{l\sigma} \rangle$ , y  $\langle {}^n t_{l\bar{\sigma}} \rangle$  muestran un perfil similar, por lo que el espín no altera de forma dominante a los elementos de matriz. Los diversos elementos de matriz de las interfases los presentamos en la Fig. 5.25, y sus valores los mostramos en las tablas 5.3, 5.4 y 5.5.

La Fig. 5.25 muestra un par de orbitales para cada uno de los diversos elementos



**Figura 5.25:** Descripción de los elementos de matriz que involucran a los orbitales de los bordes del canal de grafeno (CG) y de los bordes de la zona fluorada (ZF), que son los elementos de matriz de las interfasas  $\alpha$  y  $\beta$ . Con puntos grises mostramos los orbitales de la ZF mientras que con puntos negros mostramos los orbitales del CG, y con flechas dobles señalizamos los pares de orbitales de los elementos de matriz de las interfasas. (a) Señalización de los elementos de matriz de primeros vecinos y segundos vecinos de las interfasas  $\alpha$  y  $\beta$ . (b) Par de orbitales de los elementos de matriz de terceros, cuartos y quintos vecinos, que corresponden a la interfase  $\alpha$ . (c) Par de orbitales de los elementos de matriz de terceros, cuartos y quintos vecinos, que corresponden a la interfase  $\beta$ . Los valores de estos elementos de matriz se encuentran en la tablas 5.3, 5.4 y 5.5.

de matriz de las interfasas, y a cualquier par de orbitales equivalentes le corresponde el respectivo valor del elemento de matriz. Por otra parte, esta figura también muestra

3 vecinos	${}^3\tau$	${}^3\alpha_2$	${}^3\alpha_1$	${}^3t$	-	-	-
4- $\alpha\beta$	-0.147	0.081	0.208	-0.264	-	-	-
6- $\alpha\beta$	-0.131	0.085	0.199	-0.262	-	-	-
8- $\alpha\beta$	-0.134	0.081	0.205	-0.260	-	-	-
4 vecinos	${}^4\tau_2$	${}^4\tau_1$	${}^4\alpha_f$	${}^4\alpha$	${}^4\alpha_c$	${}^4t_1$	${}^4t_2$
4- $\alpha\beta$	-0.089	-0.049	-0.024	-0.047	0.139	0.001	0.032
6- $\alpha\beta$	-0.089	-0.062	-0.026	-0.047	0.139	0.006	0.034
8- $\alpha\beta$	-0.090	-0.051	-0.024	-0.046	0.143	0.006	0.033
5 vecinos	${}^5\tau_2$	${}^5\tau_1$	${}^5\alpha_{f3}$	${}^5\alpha_{f2}$	${}^5\alpha_{f1}$	-	-
4- $\alpha\beta$	0.000	-0.003	-0.057	-0.030	-0.022	-	-
6- $\alpha\beta$	0.008	0.002	-0.056	-0.035	-0.025	-	-
8- $\alpha\beta$	0.003	0.003	-0.054	-0.036	-0.023	-	-
5 vecinos	${}^5t_2$	${}^5t_1$	${}^5\alpha_{c3}$	${}^5\alpha_{c2}$	${}^5\alpha_{c1}$	-	-
4- $\alpha\beta$	0.051	0.046	-0.003	-0.030	-0.044	-	-
6- $\alpha\beta$	0.052	0.048	0.004	-0.020	-0.047	-	-
8- $\alpha\beta$	0.051	0.048	0.007	-0.021	-0.049	-	-

**Tabla 5.4:** Elementos de matriz de 3-vecinos, 4-vecinos y 5-vecinos que involucran orbitales de la interfase  $\alpha$ , extraídos de los ajustes de Wannier del 4- $\alpha\beta$ , 6- $\alpha\beta$  y 8- $\alpha\beta$ . Estos valores serán usados en el modelo de Hubbard de los n- $\alpha\beta$ .

3 vecinos	${}^3\tau$	${}^3\beta_f$	${}^3\beta_c$	${}^3t$	-	-
4- $\alpha\beta$	-0.140	0.321	0.209	-0.150	-	-
6- $\alpha\beta$	-0.138	0.337	0.194	-0.152	-	-
8- $\alpha\beta$	-0.142	0.322	0.209	-0.157	-	-
4 vecinos	${}^4\tau$	${}^4\beta_f$	${}^4\beta_1$	${}^4\beta_2$	${}^4\beta_c$	${}^4t$
4- $\alpha\beta$	-0.089	-0.022	0.010	-0.096	0.132	0.033
6- $\alpha\beta$	-0.098	-0.015	0.009	-0.106	0.134	0.027
8- $\alpha\beta$	-0.091	-0.020	0.004	-0.109	0.136	0.026
5 vecinos	${}^5\tau_2$	${}^5\tau_1$	${}^4\beta_{f3}$	${}^4\beta_{f2}$	${}^4\beta_{f1}$	-
4- $\alpha\beta$	0.015	0.001	-0.060	-0.023	-0.055	-
6- $\alpha\beta$	0.014	-0.004	-0.069	-0.022	-0.053	-
8- $\alpha\beta$	0.012	-0.005	-0.067	-0.025	-0.057	-
5 vecinos	${}^5t_2$	${}^5t_1$	${}^4\beta_{c3}$	${}^4\beta_{c2}$	${}^4\beta_{c1}$	-
4- $\alpha\beta$	0.055	0.046	-0.009	-0.023	0.005	-
6- $\alpha\beta$	0.057	0.047	-0.010	-0.022	0.002	-
8- $\alpha\beta$	0.056	0.046	-0.017	-0.025	0.010	-

**Tabla 5.5:** Elementos de matriz de 3-vecinos, 4-vecinos y 5-vecinos que involucran orbitales de la interfase  $\beta$ , extraídos de los ajustes de Wannier del 4- $\alpha\beta$ , 6- $\alpha\beta$  y 8- $\alpha\beta$ . Estos valores serán usados en el modelo de Hubbard de los n- $\alpha\beta$ .

otros pares de orbitales que están cerca del borde  $\alpha$  y cerca del borde  $\beta$  del canal de grafeno. Estos pares de orbitales definen los elementos de matriz  ${}^1t_{\alpha 2}$ ,  ${}^1t_{\beta 2}$ ,  ${}^1t_{\beta 3}$ ,  ${}^1t_{\beta 4}$ , los cuales usaremos más adelante para estimar los elementos de matriz de sistemas

$n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  no estudiados con la DFT. Los valores de estos elementos de matriz los presentamos en la tabla 5.7, los cuales más adelante mencionaremos junto con otros elementos de matriz.

Hasta el momento se eligieron los elementos de matriz de  $\mathcal{H}$  en las interfaces, desde los primeros hasta los quintos vecinos, y también se eligieron los elementos de matriz de  $\mathcal{H}$  de  $n$ -ésimos vecinos compuestos por orbitales apartados de las interfaces CG/ZF, siempre que estos elementos de matriz no sean los elementos de matriz a primeros vecinos. Lo último fue así porque los elementos de matriz a primeros vecinos son los más relevantes, debido a que estos son de mayor magnitud y porque contienen información sobre la estructura cristalina del sistema.

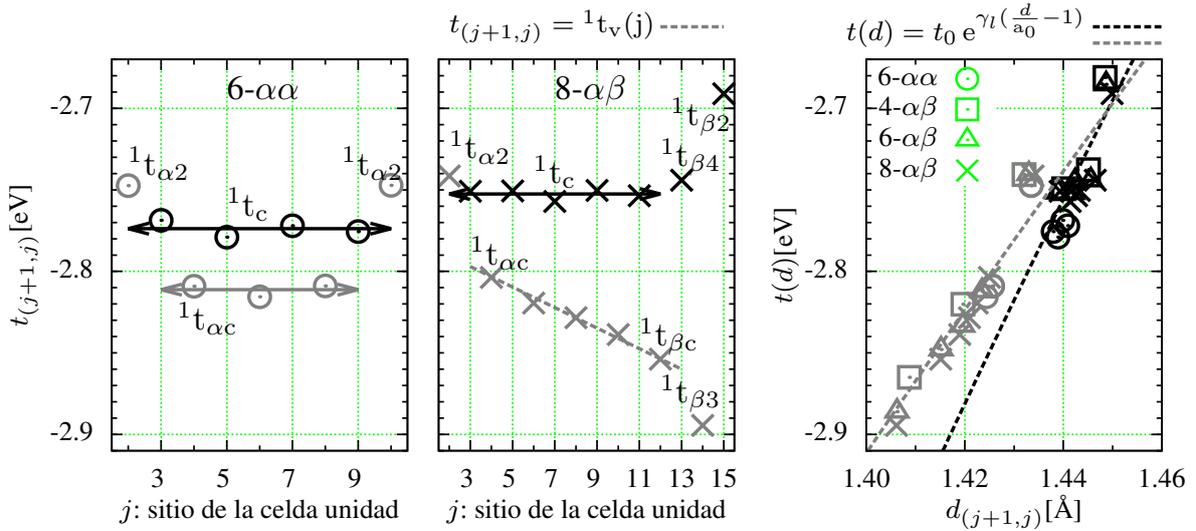
Continuamos con la selección de los elementos de matriz de primeros vecinos correspondientes al canal de grafeno. Estos elementos de matriz  $t_{(i,j)}$  los elegimos con la Ec. (5.6) por lo que  $i = j + 1$  para una determinada celda, donde la numeración de las posiciones es la presentada en la Fig. 5.19. En la Fig. 5.26 mostramos los  $t_{(j+1,j)}$  en función del sitio “ $j$ ” del canal de grafeno y de la separación  $d_{(j+1,j)}$ , omitiendo los elementos de matriz que involucran a los orbitales del borde  $\alpha$  y  $\beta$  debido a que estos tienen efectos asociados a las interfaces. Los  $t_{(j+1,j)}$  de  $j$  impar están compuestos por orbitales que están separados en la dirección  $\pm\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \hat{y}$  mientras que los mismos de  $j$  par están separados en la dirección  $\hat{y}$ . Se observa que los primeros generalmente tienen una magnitud menor. Esto se explica porque la  $d_{(j+1,j)}$  de  $j$  impar es mayor que la  $d_{(j+1,j)}$  de  $j$  par, lo que sucede porque el canal de grafeno está tensionado en la dirección longitudinal (dirección  $\hat{x}$ ) debido a la mayor rigidez de la zona fluorada, lo que incrementa la separación entre orbitales en la dirección  $\hat{x}$ .

Con excepción de los  $t_{(j+1,j)}$  que están cercanos al borde, se observa que los  $t_{(j+1,j)}$  de  $j$  par son aproximadamente constantes en el sistema  $6\text{-}\alpha\alpha$  (panel izquierdo de la Fig. 5.26) mientras que estos tienen un comportamiento aproximadamente lineal con las posiciones para el  $8\text{-}\alpha\beta$  (panel central de la Fig. 5.26). Esta estructura viene por la dependencia de  $t_{(j+1,j)}$  con  $d_{(j+1,j)}$ , tal como mostramos en el panel derecho de la Fig. 5.26, donde los  $t_{(j+1,j)}$  de  $j$  impar los presentamos con símbolos negros mientras que los  $t_{(j+1,j)}$  de  $j$  par los presentamos con símbolos grises.

Las Refs. [204, 205] sugieren una dependencia exponencial entre  $t_{(j+1,j)}$  y  $d_{(j+1,j)}$ , la cual depende de la orientación entre los orbitales:

$$t_{(i,j)} = t(d_{(i,j)}) = t_0 e^{\gamma\left(\frac{d_{(i,j)}}{a_0} - 1\right)}, \quad (5.7)$$

donde  $\gamma$  depende de la orientación entre orbitales. Con la Ec. (5.7) ajustamos los resultados presentados en el panel derecho de la Fig. 5.26 de manera separada para los  $t_{(j+1,j)}$  de  $j$  impar y otro para los  $t_{(j+1,j)}$  de  $j$  par, dado que sus respectivos orbitales tienen diferentes orientaciones entre sí. Los resultados del ajuste se muestran en la tabla



**Figura 5.26:** Elementos de matriz  $t_{(j+1,j)}$  con respecto de la posición  $j$  del canal de grafeno, y con respecto de la separación entre orbitales  $j + 1$  y  $j$  que etiquetamos como  $d_{(j+1,j)} = d_{(j,j+1)}$ . Panel izquierdo: Elementos de matriz del  $6-\alpha\alpha$ . Panel central: Elementos de matriz del  $8-\alpha\beta$ . Panel Derecho: Relación entre  $t_{(j+1,j)}$  y  $d_{(j+1,j)}$  obtenida con todos los ajustes de Wannier y las separaciones entre átomos de la celda unidad. Estos resultados son ajustados por la función exponencial presentada en la Ec. (5.7), y los valores del ajuste se presentan en la tabla 5.6.

5.6 y en el panel derecho de la Fig. 5.26, donde con líneas entrecortadas mostramos la función (5.7) para los resultados de  $j$  par y  $j$  impar.

Por otra parte, en el panel izquierdo de la Fig. 5.26 resaltamos los valores de  ${}^1t_{\alpha 2}$ ,  ${}^1t_c$  y  ${}^1t_{\alpha c}$ , y de igual forma en el panel central de la Fig. 5.26 mostramos los elementos de matriz mencionados más los elementos de matriz  ${}^1t_{\beta 2}$ ,  ${}^1t_{\beta 3}$ ,  ${}^1t_{\beta 4}$  y  ${}^1t_{\beta c}$  (los valores de estos se encuentran en la tabla 5.7). Estos elementos de matriz, con excepción de los respectivos  ${}^1t_c$ , son los elementos de matriz de primeros vecinos que están cercanos a las interfases, mientras que  ${}^1t_c$  es el valor promedio de los elementos de matriz de  $j$  impar. Con los valores presentados en la tabla 5.7 podemos reconstruir aproximadamente los

Para: $t_{(j+1,j)}$	Dirección	$t_0$ [eV]	$a_0$ [Å]	$\gamma$
$j$ es impar	$\pm \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} + \frac{1}{2} \hat{y}$	-2.880	1.420	-3.160
$j$ es par	$\hat{y}$	-2.820	1.420	-2.170

**Tabla 5.6:** Resultados del ajuste entre  $t_{(i,j)}$  y  $d_{(i,j)}$ , para  $i = j + 1$ . El ajuste fue realizado con la Ec. (5.7), y sus resultados muestran que los elementos de matriz dependen de su distancia relativa y su orientación. Esta dependencia proviene del parámetro de red del sistema, el cual tiene un valor intermedio entre el parámetro de red del grafeno y del grafeno fluorado, lo que produce una tensión sobre el canal de grafeno en la dirección longitudinal (dirección  $\hat{x}$ ). Entre orbitales que son primeros vecinos hay tres tipos de orientaciones, una de estas está en la dirección  $\hat{y}$ , las otras orientaciones están en las direcciones  $\pm \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} + \frac{1}{2} \hat{y}$ .

Sis.	${}^1t_{\alpha 2}$	${}^1t_c$	${}^1t_{\alpha c}$	${}^1t_{\beta c}$	${}^1t_{\beta 2}$	${}^1t_{\beta 3}$	${}^1t_{\beta 4}$	${}^1t_c$	${}^1t_{\alpha c}$	${}^1t_{\beta c}$
6- $\alpha\alpha$	-2.747	-2.774	-2.811					-2.774	-2.811	
8- $\alpha\beta$	-2.741	-2.753	-2.804	-2.854	-2.687	-2.894	-2.747	-2.753	-2.804	-2.854

**Tabla 5.7:** Elementos de matriz del canal de grafeno, los cuales están compuestos por orbitales cercanos a los bordes  $\alpha$  y  $\beta$ . Los esquemas que definen alguno de estos elementos de matriz se presentan en la Fig. 5.25, y estos elementos de matriz se encuentran graficados en la Fig. 5.26.

elementos de matriz a primeros vecinos del canal de grafeno. Para el 6- $\alpha\alpha$  estos  $t_{(j+1,j)}$  son:

$$t_{(j+1,j)} = \begin{cases} {}^1t_{\alpha j}, & \text{si } j = 1, 2, 2n - 1, 2n - 2 \\ {}^1t_c, & \text{si } j \text{ es impar, con: } 2 < j < 2n - 2 \\ {}^1t_{\alpha c}, & \text{si } j \text{ es par, con: } 3 < j < 2n - 3 \\ {}^1t_{\alpha s(j)}, & \text{si } j = 2n - 2, 2n - 1, \text{ donde } s(j) = 2n - j. \end{cases} \quad (5.8)$$

donde  $n = 6$ , mientras que para el 8- $\alpha\beta$  estos  $t_{(j+1,j)}$  son:

$$t_{(j+1,j)} = \begin{cases} {}^1t_{\alpha j}, & \text{si } j = 1, 2 \\ {}^1t_c, & \text{si } j \text{ es impar, con: } 2 < j < 2n - 3 \\ {}^1t_v(j), & \text{si } j \text{ es par, con: } 3 < j < 2n - 3, \text{ donde } {}^1t_v(j) = {}^1t_{\alpha c} + \frac{{}^1t_{\beta c} - {}^1t_{\alpha c}}{2n - 8}(j - 4) \\ {}^1t_{\beta s(j)}, & \text{si } j = 2n, 2n - 1, 2n - 2, 2n - 3, \text{ donde } s(j) = 2n + 1 - j. \end{cases} \quad (5.9)$$

donde  $n = 8$ . El panel izquierdo de la Fig. 5.26 muestra la aplicación de la Ec. (5.8) sobre el sistema 6- $\alpha\alpha$ , donde las flechas dobles muestran el valor de estos elementos de matriz correspondientes a los sitios lejanos al borde. Por otra parte el panel central de la Fig. 5.26 muestra la aplicación de la Ec. (5.9) sobre el sistema 8- $\alpha\beta$ , donde con líneas entrecortadas mostramos la función  ${}^1t_v(j)$  que ajusta a los  $t_{(j+1,j)}$  correspondientes a los  $j$  par que están apartados de los bordes del canal de grafeno. Las deformaciones de la red se presentan cerca de la interfase CG/ZF, por lo que los elementos de matriz cercanos a los bordes contienen esta información. Por lo tanto creemos que la Ec. (5.8) reproduce aproximadamente los  $t_{(j+1,j)}$  del canal n- $\alpha\alpha$ , mientras que la Ec. (5.9) reproduce aproximadamente los  $t_{(j+1,j)}$  del canal n- $\alpha\beta$ . Estas ecuaciones las aplicaremos en sistemas que no estudiamos con la DFT.

Pasamos a elegir los elementos de matriz a primeros vecinos del modelo de Hubbard correspondientes al canal de grafeno, donde estos no involucran a orbitales del borde del canal o del borde de la zona fluorada. Si conocemos la estructura cristalina del canal de grafeno, entonces elegimos los respectivos elementos de matriz usando la Ec. 5.7 con los parámetros presentados en la tabla 5.26. En caso opuesto elegimos los elementos de matriz del n- $\alpha\alpha$  y n- $\alpha\beta$  usando las Ecs. (5.8) y (5.9), respectivamente. Por otra parte,

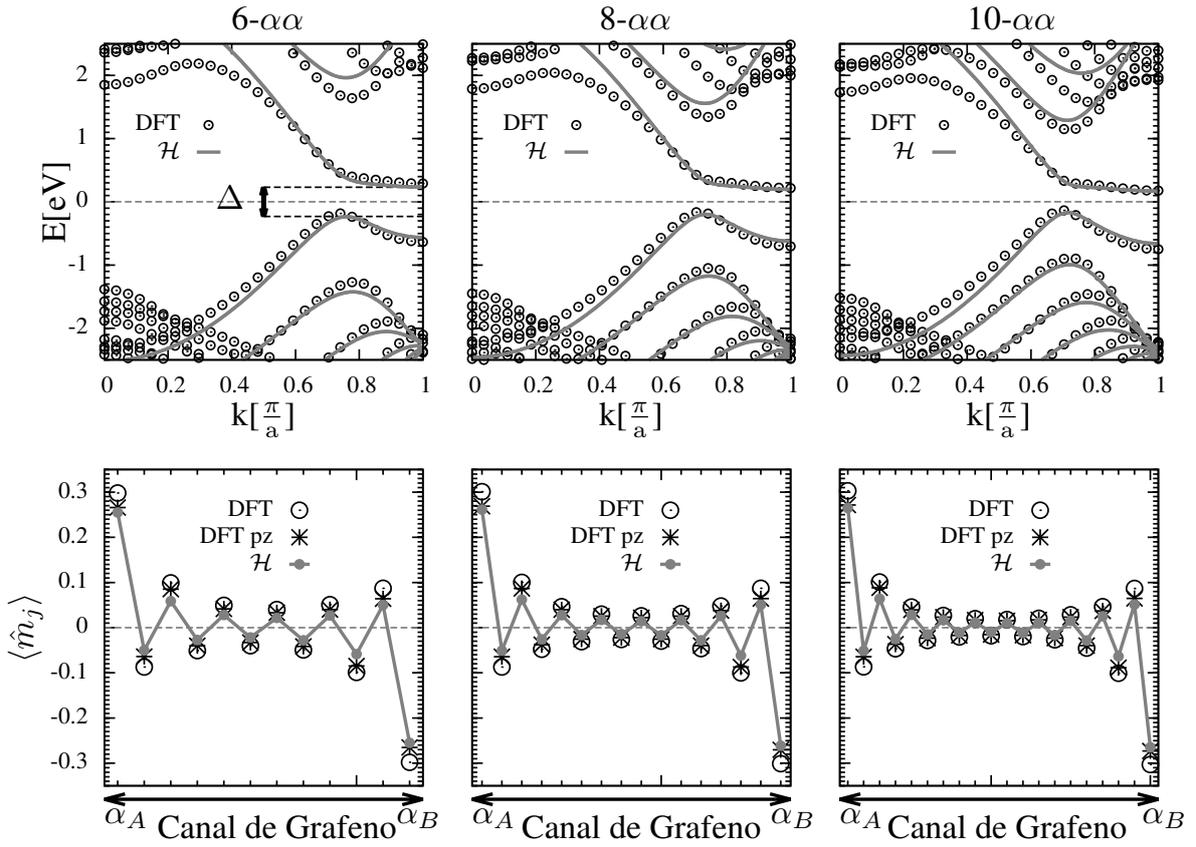
los elementos de matriz a primeros vecinos del modelo de Hubbard, que corresponden a la zona fluorada y que no involucran orbitales del borde de esta región, se les asigna el valor de  $\langle {}^1\tau_m \rangle$ , debido a que consideramos esta zona como rígida.

Hasta aquí elegimos las constantes de Hubbard, las energías locales, y los elementos de matriz del modelo de Hubbard. Los parámetros elegidos pueden ser comparados con los parámetros comúnmente usados en las cintas de grafeno. El valor de  $U_\pi=3.45\text{eV}$  que elegimos para  $\mathcal{H}$  se encuentra entre de los 3.0eV y 8.0eV, donde estos son las cotas inferiores y superiores del parámetro de Hubbard estimados con cálculos de campo medio y diagonalización exacta [17, 23, 68], por otra parte los valores de  $\langle {}^1t_m \rangle$  y  $\langle {}^1t_m \rangle$  son del orden de los elementos de matriz a primeros y segundos vecinos, respectivamente, del grafeno [2]. Estos parámetros muestran que en medio del canal del canal de grafeno no se presentan efectos de interfase.

## 5.4. Resultados del modelo de Hubbard de los sistemas $n\text{-}\alpha\alpha$ y $n\text{-}\alpha\beta$ .

En esta sección mostramos la aplicación del modelo de Hubbard, caracterizado por el hamiltonino  $\mathcal{H}_\zeta$  presentado en la Ec. (5.3). En esta investigación construimos cuatro modelos de Hubbard debido a que realizamos cuatro ajustes de Wannier. De estos modelos, dos ajustan mejor la estructura electrónica obtenida con la DFT. El primero es el  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  el cual reproduce la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\alpha$ , y que fue construido usando los parámetros del ajuste de Wannier del  $6\text{-}\alpha\alpha$  considerando elementos de matriz hasta los segundos vecinos. El segundo es el  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  que reproduce la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\beta$ , y que fue construido con los parámetros del ajuste de Wannier del  $8\text{-}\alpha\beta$  considerando elementos de matriz hasta los quintos vecinos. Los otros modelos son los  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  obtenidos con los ajustes de Wannier del  $4\text{-}\alpha\beta$  y  $6\text{-}\alpha\beta$ , respectivamente, construidos para ajustar la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\beta$ ; estos no reproducen favorablemente los resultados de la DFT.

Los diagramas de bandas de  $\mathcal{H}_\zeta$  son obtenidos mediante su diagonalización auto-consistente con la carga electrónica, dado que sus energías locales dependen de la carga electrónica local, y a estas bandas las comparamos con las bandas de la DFT. Por otro lado la polarización de espín “ $\langle \hat{m}_j \rangle$ ” del  $\mathcal{H}_\zeta$  se calcula con los autovectores de  $\mathcal{H}_\zeta$  aplicando la Ec. (5.1), y a estos los comparamos con la  $\langle \hat{m}_j \rangle$  de la DFT. Aclaremos que la  $\langle \hat{m}_j \rangle$  de la DFT es obtenida considerando todo el carácter orbital de los estados DFT (que etiquetamos como  $\langle \hat{m}_j \rangle$  DFT), o considerando únicamente el carácter orbital  $p_z$  de los estados DFT (que etiquetamos como  $\langle \hat{m}_j \rangle$  DFT  $p_z$ ). Por último la energía del



**Figura 5.27:** Estructura electrónica obtenida con el modelo de Hubbard del  $6\text{-}\alpha\alpha$  ( $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$ ), la cual comparamos con la estructura electrónica obtenida con la DFT. El  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  está definido por el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de la Ec. (5.3), y sus parámetros son extraídos del ajuste de Wannier del  $6\text{-}\alpha\alpha$ .

$\mathcal{H}_\zeta$  es obtenida con el método de Hartree-Fock (véase el apéndice B):

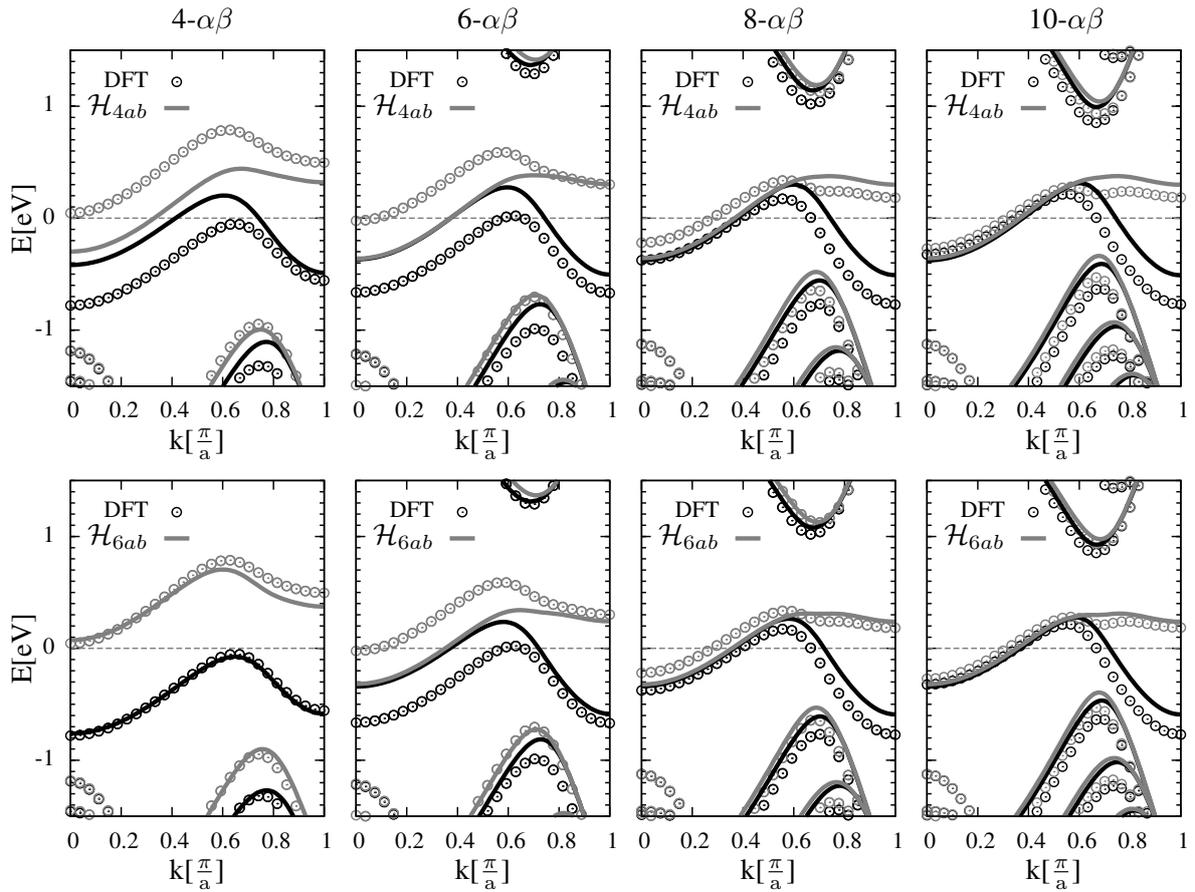
$$E = \sum_{\varepsilon_\alpha < E_F} \varepsilon_\alpha - \frac{1}{4} \sum_j U_j (\langle \hat{n}_j \rangle^2 - \langle \hat{m}_j \rangle^2), \quad (5.10)$$

donde  $\langle \hat{n}_j \rangle$  y  $\langle \hat{m}_j \rangle$  es la carga electrónica total y la polarización de espín, respectivamente, obtenidas con los autovectores de  $\mathcal{H}_\zeta$ , y  $\varepsilon_\alpha$  son los autovalores de  $\mathcal{H}_\zeta$ . Con la Ec. (5.10) podemos discriminar el orden magnético más estable del  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$ .

Comenzamos describiendo los resultados del  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  sobre los  $6\text{-}\alpha\alpha$ ,  $8\text{-}\alpha\alpha$  y  $10\text{-}\alpha\alpha$ .

Sistema	$\Delta$ de la DFT	$\Delta$ de $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$
$6\text{-}\alpha\alpha$	0.47eV	0.46eV
$8\text{-}\alpha\alpha$	0.38eV	0.38eV
$10\text{-}\alpha\alpha$	0.31eV	0.32eV

**Tabla 5.8:** Brechas de energía  $\Delta$  obtenida con la DFT y  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$ . El modelo de Hubbard usa un parámetro de Hubbard  $U=3.45\text{eV}$ , y si incrementamos (reducimos)  $U$  entonces obtenemos un mayor (menor) valor de  $\Delta$ .

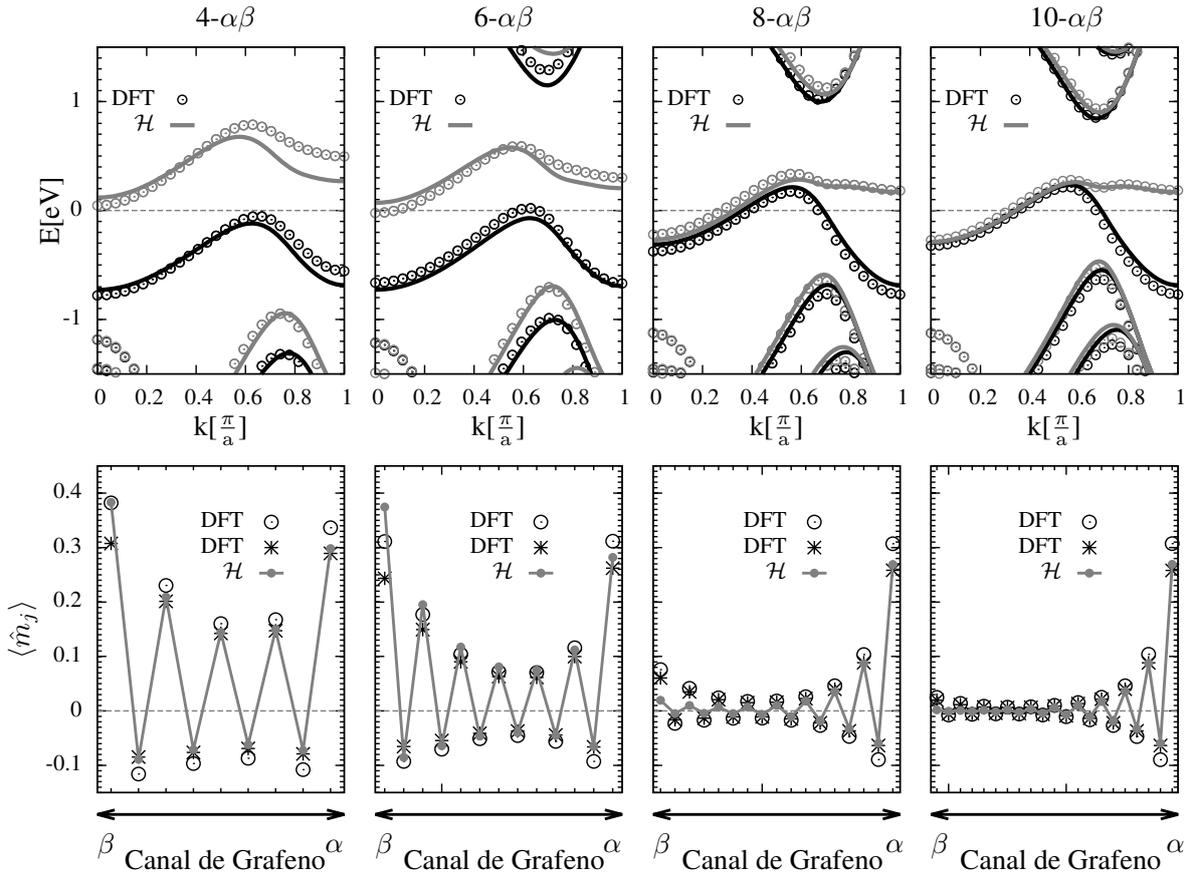


**Figura 5.28:** Diagrama de bandas del  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  (paneles superiores) y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  (paneles inferiores) junto con los diagramas de bandas obtenidos con la DFT. Estos resultados muestran que los modelos  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  subestiman el ancho del canal donde sucede la transición semiconductor-metal del  $n-\alpha\beta$ .

En la Fig. 5.27 mostramos los diagramas de bandas obtenidos con  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  y la correspondiente  $\langle \hat{m}_j \rangle$ . Los paneles superiores de 5.27 muestran que las bandas de  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  ajustan bien las bandas de la DFT alrededor del nivel de Fermi, reproduciendo su carácter semiconductor. En la tabla 5.8 presentamos las brechas de energía obtenidas con  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  y la DFT, lo que contabiliza el buen acuerdo entre estos resultados.

Los paneles inferiores de 5.27 muestran la  $\langle \hat{m}_j \rangle$  de  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  y la misma de la DFT. Esta polarización de espín corresponde al orden antiferromagnético debido a que la polarización de espín entre los bordes del canal es antiparalela. Los resultados de  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  subestiman la polarización de espín de la DFT, sin embargo ajustan mejor la polarización de espín obtenida únicamente con el carácter orbital  $p_z$  de los estados DFT.

Continuamos con los resultados de  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$ ,  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$ , y  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$ . En la Fig. 5.28 mostramos los resultados del  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  que son construidos con los ajustes de Wannier del  $4-\alpha\beta$  y  $6-\alpha\beta$ , respectivamente, los cuales no ajustan los resultados de la DFT. Más adelante hablaremos de  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$ . Por otra parte, en la Fig. 5.29 presentamos el diagrama de bandas y la polarización de espín de los sistemas  $4-\alpha\beta$ ,  $6-\alpha\beta$ ,  $8-\alpha\beta$  y  $10-\alpha\beta$ , obtenidos



**Figura 5.29:** Estructura electrónica obtenida con el modelo de Hubbard del  $8\text{-}\alpha\beta$  ( $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$ ), la cual comparamos con la estructura electrónica obtenida con la DFT. El  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  está definido por el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de la Ec. (5.3), y sus parámetros son extraídos del ajuste de Wannier del  $8\text{-}\alpha\beta$ . Este modelo de Hubbard reproduce la transición semiconductor-metal que es dependiente del ancho el canal de grafeno.

con la DFT y  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$ , donde el último fue construido con el ajuste de Wannier del  $8\text{-}\alpha\beta$ .

Los paneles superiores de 5.29 muestran los diagramas de bandas, y se observa que las bandas del  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  ajustan mejor a las bandas DFT del  $10\text{-}\alpha\beta$  alrededor del nivel de Fermi, que es el sistema del canal más ancho que se estudio con la DFT. Las bandas del  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  ajustan cualitativamente las bandas de los demás sistemas estudiados con la DFT, sin embargo el  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  sugiere que el sistema  $6\text{-}\alpha\beta$  es semiconductor mientras que la DFT indica que este es metálico de forma marginal. Con excepción del  $6\text{-}\alpha\beta$ , el  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  reproduce satisfactoriamente la transición semiconductor-metal de los  $n\text{-}\alpha\beta$ , indicando que el  $4\text{-}\alpha\beta$  y  $6\text{-}\alpha\beta$  son semiconductores mientras que los  $8\text{-}\alpha\beta$  y  $10\text{-}\alpha\beta$  son metálicos.

En los paneles inferiores de 5.29 mostramos la  $\langle \hat{m}_j \rangle$  del  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  y de la DFT. En primer lugar  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  reproduce cualitativamente la  $\langle \hat{m}_j \rangle$  de la DFT, el cual es ferromagnético debido a que existe una polarización total de espín. La DFT indica que la polarización de espín alrededor del borde  $\beta$  se reduce conforme el canal de grafeno es más ancho, debido a que los estados de borde de  $k \sim 0$  de ambos espines se ocupan conforme más ancho es el canal. Por otro lado la polarización de espín alrededor del borde  $\alpha$  no

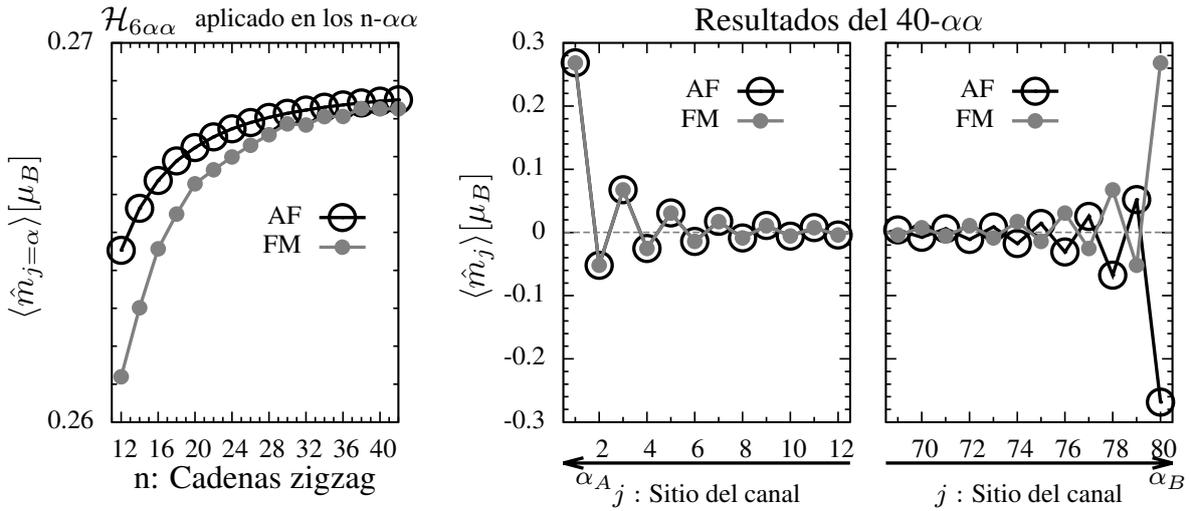
depende del ancho del canal de grafeno, lo que también es reproducido por  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$ .

Los resultados del  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  ajustan los resultados DFT siempre que consideremos elementos de matriz hasta los quintos vecinos. Si construimos  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  con elementos de matriz hasta los terceros o cuartos vecinos, obtendremos bandas que no respetan la dispersión de las bandas DFT cerca del nivel de Fermi, además este modelo mostrará que estos sistemas son siempre semiconductores lo que está en contradicción con los resultados de la DFT. Por otra parte si construimos  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  con elementos de matriz hasta los segundos vecinos, entonces recuperamos parcialmente la dispersión de las bandas DFT, sin embargo este modelo mostrará que estos sistemas son semiconductores por la interacción de Coulomb elevada entre los estados de borde. En este último caso, la ocupación de los estados de valencia y conducción de diferente espín es penalizada por la interacción de Coulomb, dado que esta interacción depende de  $|\psi_{\uparrow,j}|^2|\psi_{\downarrow,j}|^2$ . Esta penalización se incrementa porque los estados de borde de  $k \sim 0$  son más localizados cuando se consideran elementos de matriz hasta segundos vecinos, tal como mostramos en la Fig. 5.22. Lo mencionado muestra que el modelo de Hubbard para los  $n\text{-}\alpha\beta$  debe considerar elementos de matriz más allá de los segundos vecinos para reducir la interacción de Coulomb, y que este debe tener elementos de matriz hasta quintos vecinos para respetar la dispersión de las bandas DFT alrededor del nivel de Fermi.

Los  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  se construyeron con los criterios mencionados para el  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$ . En la Fig. 5.28 mostramos las bandas obtenidas con  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$ , y si comparamos estas con las bandas de  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  (mostradas en la Fig. 5.29) apreciaremos mejor la eficiencia del  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  al ajustar los resultados de la DFT. Los distintos resultados de los  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$ ,  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  radican mayormente en sus energías locales “ $\varepsilon_j$ ”, tal como se presentó en la Fig. 5.18. Los resultados de la Fig. 5.18 mostraron que las  $\varepsilon_j$  del borde  $\beta$  son más altas para el  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  que para los  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$ , donde esta afirmación usa como referencia la  $\varepsilon_j$  del centro del canal de grafeno. Esto muestra que el  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  penaliza más la ocupación de los estados de borde de  $k \sim 0$  de la banda de valencia y conducción, además de que  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  ajusta mejor la transición semiconductor-metal que se caracteriza por la ocupación de estos estados de borde. Por tanto los  $\mathcal{H}_{4\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  subestiman la transición semiconductor-metal debido a que estos penalizan menos la ocupación de los estados de borde de  $k \sim 0$ , tal como se muestra en la Fig. 5.28.

Lo expuesto hasta aquí muestra que los  $\mathcal{H}_{6\alpha\beta}$  y  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  ajustan satisfactoriamente los resultados DFT de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$ , respectivamente, y usamos estos modelos para conocer la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  compuestos por canales más anchos de grafeno. Los sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  están caracterizados por el número “ $n$ ” que indica el número de cadenas zigzag que contiene el canal, donde la relación “ $n$ ” con el ancho “ $W$ ” del canal es:

$$W = \frac{\sqrt{3}}{2} \times a_y \times n \approx 2.13 \times n \text{ [Å]} \quad (5.11)$$

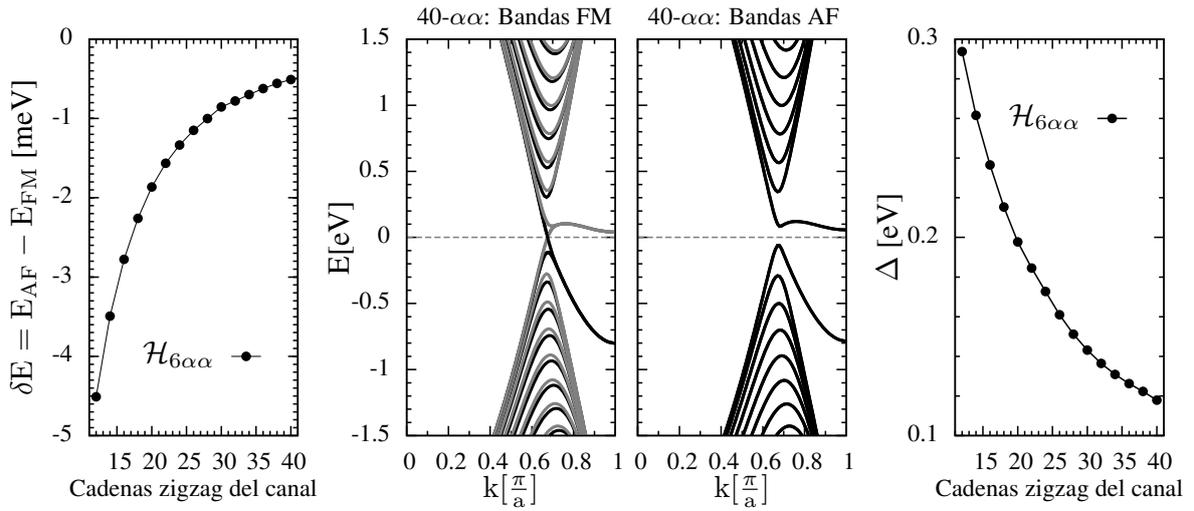


**Figura 5.30:** Polarización de espín para los sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$ , obtenidas con  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$ . Panel izquierdo: Polarización de espín del orden ferromagnético “FM” y antiferromagnético “AF” de un borde  $\alpha$  del canal de grafeno. Este resultado se obtuvo para diferentes  $n\text{-}\alpha\alpha$ , desde  $n=12$  hasta  $n=40$ , lo que implica que el ancho de estos canales va desde los 2 nanómetros hasta los 9 nanómetros. Panel central y panel derecho: Polarización de espín del  $40\text{-}\alpha\alpha$  sobre una de sus celdas, detallando la diferencia entre el orden FM y AF.

por lo que los canales estudiados con la DFT son del orden de uno o dos nanómetros, y con los modelos de Hubbard mencionados pasamos a estudiar canales de diversos anchos. De aquí en adelante detallaremos los resultados para canales de grafeno de hasta nueve nanómetros, donde los últimos son el  $40\text{-}\alpha\alpha$  y el  $40\text{-}\alpha\beta$ .

Comenzamos con la aplicación del  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  sobre los  $n\text{-}\alpha\alpha$ , desde  $n=12$  hasta  $n=40$ . En primer lugar, los cálculos de  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  ha sido realizados buscando encontrar diferentes órdenes magnéticos del  $n\text{-}\alpha\alpha$ , y se encontraron únicamente dos. El orden antiferromagnético (AF) caracterizado por la polarización de espín antiparalela entre sus bordes, y el orden ferromagnético (FM) caracterizado por la polarización de espín paralela entre sus bordes, los que mostramos en la Fig. 5.30. El panel izquierdo de 5.30 muestra la máxima polarización de espín de los órdenes AF y FM, la cual se encuentra en cualquiera de los bordes  $\alpha$  del canal de grafeno, mientras que los paneles central y derecho muestran la polarización de espín de estos órdenes correspondientes al sistema  $40\text{-}\alpha\alpha$ .

En la Fig. 5.31 (panel izquierdo) mostramos la diferencia de energía entre los órdenes AF y FM del  $n\text{-}\alpha\alpha$ , y esta decrece con respecto al número de cadenas zigzag del canal. Los resultados muestran que la fase más estable es la AF, siendo su energía unos cuantos meV -por celda unidad- menor con respecto a la energía de la fase FM, lo que está en acuerdo con los resultados de la DFT. Los paneles centrales de 5.31 muestran los diagramas de bandas FM y AF del  $40\text{-}\alpha\alpha$ , indicando que la fase FM es metálica con las bandas de diferente espín más separadas en  $k \sim \frac{\pi}{a}$ , mientras que la fase AF es semiconductor con las bandas de diferente espín superpuestas entre sí.

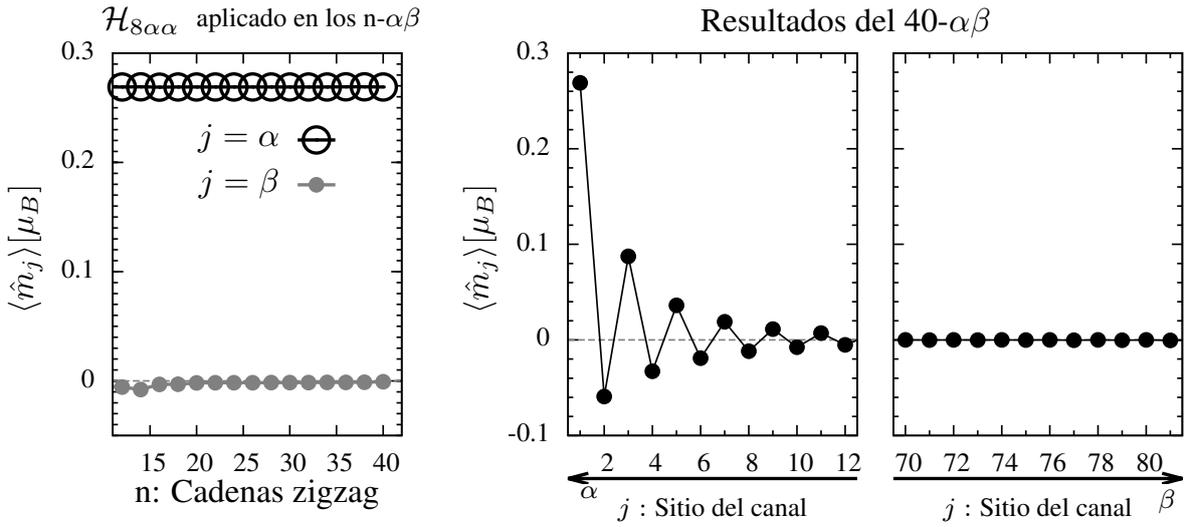


**Figura 5.31:** El modelo de Hubbard  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  aplicado en los  $n-\alpha\alpha$  no estudiados con la DFT. Panel izquierdo: Diferencia de energía entre la fase AF y la fase FM con respecto al número “n” de cadenas zigzag del canal de grafeno. Panel central: Diagramas de bandas del  $40-\alpha\alpha$  obtenidas con el modelo de Hubbard, correspondientes a la fase estable AF y la fase meta-estable FM. Con líneas negras y grises mostramos las bandas de diferente espín, y la mayor separación de estas se encuentra  $k = \frac{\pi}{a}$ . Panel derecho: Dependencia entre la brecha de energía  $\Delta$  y el número de cadenas zigzag del  $n-\alpha\alpha$ .

Las estructuras electrónicas sugeridas por  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  son similares a las estructuras electrónicas de la DFT para canales de mucho menor ancho. El  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  predice el carácter semiconductor y el orden magnético de los  $n-\alpha\alpha$ , y que su mayor diferencia entre estos está en sus brechas de energía “ $\Delta$ ”. Estas  $\Delta$  tienen menor valor conforme mayor es el ancho del canal, tal como mostramos en el panel derecho de 5.31. Por otra parte los estados de valencia y conducción de  $k \sim \frac{\pi}{a}$  son estados de borde. En conclusión el modelo de Hubbard predice que la estructura electrónica del  $n-\alpha\alpha$  es similar a la estructura electrónica de las cintas de grafeno de bordes zigzag, donde las últimas han sido expuestas en el capítulo 2.

Continuamos con la aplicación del  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  sobre los  $n-\alpha\beta$ , desde  $n=12$  hasta  $n=40$ . Los cálculos de  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  se realizaron buscando diferentes órdenes magnéticos del  $n-\alpha\beta$ , y únicamente se encontraron dos órdenes magnéticos. Uno de estos es el orden ferromagnético que etiquetamos como NL, debido a que este presenta reducida o “nula” polarización de espín alrededor del borde  $\beta$  del canal, y la polarización de espín se concentra alrededor del borde  $\alpha$  del canal. En la Fig. 5.32 detallamos polarización de espín de este orden magnético. El otro orden magnético es el paramagnético (PM) el cual detallamos mediante su diagrama de bandas.

En el panel izquierdo de la Fig. 5.33 mostramos la diferencia de energía entre los órdenes NL y PM, indicando que el orden NL es mucho más estable que el orden PM. El panel central de 5.33 muestra el diagrama de bandas de la fase PM del  $40-\alpha\beta$ , donde se aprecia que los estados de borde de  $k \sim 0$  y  $k \sim \frac{\pi}{a}$  se encuentran totalmente ocupados,



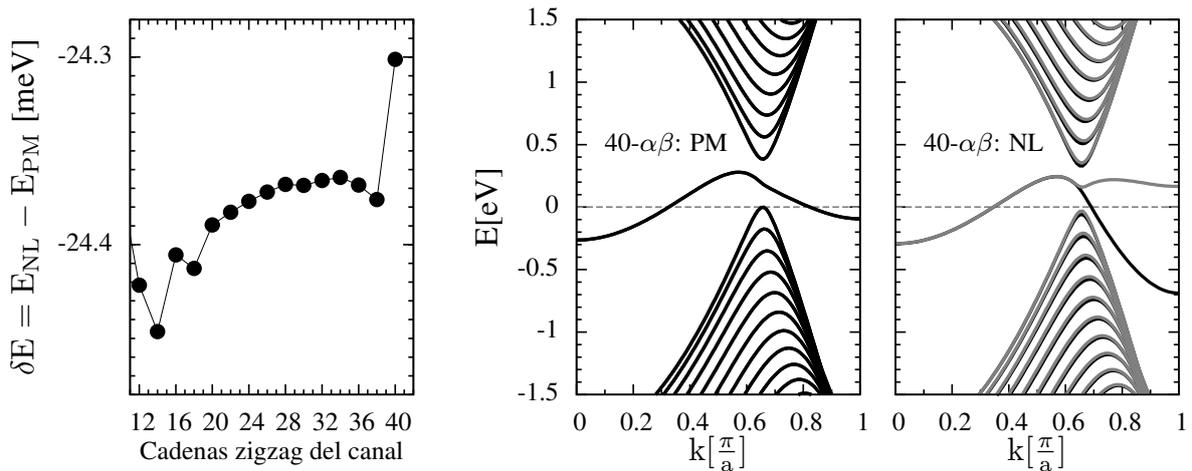
**Figura 5.32:** Polarización de espín para los sistemas  $n-\alpha\beta$ , obtenidas con  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$ . Panel izquierdo: Polarización de espín del orden ferromagnético (NL) del canal de grafeno, el cual está caracterizado por la finita polarización de espín en el borde  $\alpha$  y la reducida o nula polarización de espín en el borde  $\beta$ . Los resultados son obtenidos para diferentes canales de grafeno, desde  $n=12$  hasta  $n=40$ . Panel central y panel derecho: Polarización de espín del orden NL del  $40-\alpha\beta$ . Estos resultados los mostrados alrededor de los bordes del canal de grafeno.

mientras que los estados de  $k \sim 0.6\frac{\pi}{a}$  se encuentran desocupados. Por otra parte en el panel derecho de 5.33 mostramos el diagrama de bandas de la fase NL, estas muestran que los estados de borde de  $k \sim \frac{\pi}{a}$  se encuentran parcialmente ocupados, donde los estados de espín  $\uparrow$  están ocupados mientras que los estados de espín  $\downarrow$  no. Esto genera una polarización de espín en el borde  $\alpha$  del canal de grafeno que desdobra ligeramente las bandas de diferente espín.

La Fig 5.33 muestra el orden PM tiene ocupados a los estados de borde de diferente espín, y también muestra que la diferencia de energía entre NL y PM depende muy poco del ancho del canal de grafeno, evidenciando el carácter local de la interacción entre estados de borde. Mediante cálculos DFT calculamos la diferencia de energías entre las fases NL y PM del  $10-\alpha\beta$ , y esta es de 35.1meV -por celda unidad- lo cual es del mismo orden que la estimada por  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  que es de 24.4meV -por celda unidad-. El modelo de Hubbard subestima esta diferencia de energías en un 30 % lo cual creemos razonable debido a que este no contabiliza interacciones de Coulomb de mayor alcance.

## 5.5. Conclusiones.

En este capítulo implementamos modelos de Hubbard para los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ . Los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  son canales de grafeno que están en medio de regiones altamente fluoradas del grafeno, donde a las últimas las denominamos zona fluorada. Los modelos de Hubbard son construidos con los resultados DFT del capítulo 4, ana-



**Figura 5.33:** El modelo de Hubbard del  $8-\alpha\beta$  aplicado en los  $n-\alpha\beta$  no estudiados con la DFT. Este modelo sugiere que la fase del  $n-\alpha\beta$  es NL. Panel izquierdo: Diferencia de energía entre la fase NL y la fase PM con respecto al número “n” de cadenas zigzag del canal de grafeno. Panel central: Diagrama de bandas del modelo de Hubbard, correspondiente a la fase meta-estable PM del  $40-\alpha\alpha$ . Panel derecho: Diagrama de bandas del modelo de Hubbard, correspondiente a la fase del  $40-\alpha\alpha$  que es la fase NL. Las bandas de espín mayoritario las presentamos con líneas negras mientras que las bandas de espín minoritario las presentamos con líneas grises.

lizando con más profundidad el carácter orbital y la estructura espacial de los estados DFT del  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ , correspondientes a canales de  $n \leq 10$ . El modelo de Hubbard es construido con el fin de conocer la estructura electrónica de los  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  de  $n > 10$  que por limitaciones numéricas no pueden estudiarse eficientemente con la DFT, dado que conforme más ancho es el canal de grafeno mayor es el costo del cálculo DFT de estructura electrónica.

Para este objetivo realizamos ajuste de Wannier en los  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  estudiados con la DFT, el cual detallamos en las secciones iniciales de este capítulo. El ajuste de Wannier es una transformación desde los estados DFT hacia los orbitales de Wannier, que consiste en un cambio de base similar a una transformada inversa de Fourier. El ajuste de Wannier se realiza con el paquete Wannier90 [188, 189] con el cual se obtiene un hamiltoniano no interactuante  $H_{W,\sigma}$  construido a partir del cambio de base mencionado. Para realizar el ajuste de Wannier es necesario elegir los estados DFT de mayor importancia del sistema, siendo estos los estados DFT cercanos al nivel de Fermi. Estos estados son de carácter dominante  $p_z$  y sus energías cubren desde los 8eV por debajo de nivel de Fermi hasta los 12eV por arriba del nivel de Fermi, y con estos estados hacemos el cambio de base que parte desde los estados DFT (que son funciones de Blöch) hacia orbitales máximamente localizados (que son orbitales de Wannier). Los orbitales obtenidos con el ajuste de Wannier los denominamos orbitales  $W_\pi$  y orbitales  $W_A$ , donde los primeros se ubican en cada posición del canal de grafeno mientras que los segundos se ubican en medio de cada par carbono-flúor de la zona

fluorada. Los  $W_\pi$  tienen la estructura de los orbitales  $p_z$  mientras que los  $W_A$  tienen una estructura similar a la hibridación asimétrica entre orbitales  $p_z$  del flúor y orbitales  $p_z$  del carbono. La base  $\{W_\pi, W_A\}$  muestra que los estados DFT cercanos al nivel de Fermi pueden construirse como una combinación lineal de orbitales atómicos, y esto abre la posibilidad de modelar los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  combinando el método de enlace fuerte con la interacción de Hubbard.

Para construir el modelo de Hubbard es necesario averiguar la consistencia entre  $H_{W,\sigma}$  y los resultados DFT, debido a que los parámetros del modelo de Hubbard se derivan de los parámetros y resultados de  $H_{W,\sigma}$ . Encontramos que los autovectores de  $H_{W,\sigma}$  reproducen el orden magnético de los sistemas  $n-\alpha\beta$  y  $n-\alpha\alpha$ , y sus autovalores ajustan los diagramas de bandas de la DFT alrededor del nivel de Fermi. Por otra parte los elementos de matriz de  $H_{W,\sigma}$  están en acuerdo con la estructura cristalina de los sistemas  $n-\alpha\beta$  y  $n-\alpha\beta$ , debido de que estos dependen de la separación entre las posiciones atómicas. Por último las energías locales  $W_\pi$  y  $W_A$  definen un “pozo de potencial” que confina los autovectores de  $H_{W,\sigma}$  sobre el canal de grafeno, siendo consistente con los estados DFT cercanos al nivel de Fermi.

Lo mencionado anteriormente indica que el ajuste de Wannier es consistente con los resultados de la DFT, por tanto podemos usar los parámetros de  $H_{W,\sigma}$  para construir el modelo de Hubbard. A partir del  $H_{W,\sigma}$  obtenido con el ajuste de Wannier del sistema  $\zeta$ , construimos el hamiltoniano  $\mathcal{H}_\zeta$  que se resuelve con el método de Hartree Fock. Para que  $\mathcal{H}_\zeta$  reproduzca la estructura electrónica de la DFT necesitamos ajustar la interacción de Coulomb. Esto lo realizamos ajustando la constante de Hubbard  $U_\pi$  y ajustando el peso de los estados de borde, donde los últimos son estados cercanos al nivel de Fermi con peso dominante en los bordes del canal de grafeno.

La estimación de  $U_\pi$  se realizó con las energías locales y la polarización de espín de  $H_{W,\sigma}$ , y estos resultados indican que  $U_\pi=3.45\text{eV}$  que no está apartado de las estimaciones realizadas en diversos sistemas compuestos por grafeno [22, 23, 68]. Por otra parte, los estados de borde del  $H_{W,\sigma}$  ajustan correctamente los estados DFT. Sin embargo  $H_{W,\sigma}$  contienen elementos de matriz entre orbitales muy distantes entre sí, y para construir  $\mathcal{H}_\zeta$  es necesario usar los elementos de matriz más relevantes que preservan el peso y la estructura de los estados de borde de la DFT. Los sistemas estudiados presentan dos clases de estados de borde, los que tienen mayor peso en el borde  $\alpha$  y los que tienen mayor peso en el borde  $\beta$ . Los autovectores de  $H_{W,\sigma}$  preservan la estructura de los estados de borde “ $\alpha$ ”, aun sí  $H_{W,\sigma}$  contenga solamente elementos de matriz a primeros vecinos. En cambio los autovectores de  $H_{W,\sigma}$  preservan la estructura de los estados de borde “ $\beta$ ”, siempre que  $H_{W,\sigma}$  contenga elementos de matriz -por lo menos- hasta los terceros vecinos, en caso opuesto, los autovectores de  $H_{W,\sigma}$  sobrestiman en un  $\sim 15\%$  el peso de los estados de borde “ $\beta$ ” de la DFT lo que incrementa la interacción de Coulomb entre estos estados. Por otra parte, las bandas de  $H_{W,\sigma}$  respetan

la dispersión de las bandas DFT cuando  $H_{W,\sigma}$  contiene elementos de matriz hasta los segundos vecinos, y si hay necesidad de usar más elementos de matriz es necesario que  $H_{W,\sigma}$  contenga elementos de matriz hasta los quintos vecinos con el fin de respetar la dispersión de las bandas DFT. Estos resultados nos llevan a la conclusión de que  $\mathcal{H}_\zeta$  debe construirse con elementos de matriz hasta segundos vecinos para ajustar los resultados DFT de los  $n-\alpha\alpha$ , y de hasta quintos vecinos para ajustar los resultados DFT de los  $n-\alpha\beta$ .

Construimos diversas parametrizaciones del modelo Hubbard, sin embargo dos de ellas ajustan correctamente los resultados DFT presentados en el capítulo 4. La primera es el  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  que fue construido con los parámetros de  $H_{W,\sigma}$  del ajuste de Wannier del  $6-\alpha\alpha$ . El  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  indica que existen dos órdenes magnéticos para los sistemas  $n-\alpha\alpha$ , uno es el antiferromagnético (AF) que se caracteriza por la polarización de espín antiparalela entre los bordes del canal, y el otro es el ferromagnético (FM) que se caracteriza por la polarización de espín paralela entre los bordes del canal. El  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  indica que los  $n-\alpha\alpha$  de  $n \leq 10$  son AFs, y la diferencia de energía entre los órdenes AF y FM es del orden de los meV, lo que está en acuerdo con los resultados de la DFT. Los resultados de  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  para  $n-\alpha\alpha$  de  $n > 10$  -que no fue estudiado con la DFT- sugieren que la fase de los  $n-\alpha\alpha$  es la AF, y que la diferencia de energía entre los órdenes AF y FM decrece conforme más ancho es el canal de grafeno. Además, la fase AF es semiconductora con una brecha de energía que decrece con el ancho del canal de grafeno.

El segundo modelo de Hubbard es el  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  que fue construido con los parámetros de  $H_{W,\sigma}$  del ajuste de Wannier del  $8-\alpha\beta$ . El  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  reproduce cualitativamente la estructura electrónica de los  $n-\alpha\beta$  de  $n \leq 10$  los cuales conocíamos por cálculos de la DFT. El resultado mayor de este ajuste es la reproducción de la transición semiconductor-metal de los  $n-\alpha\beta$ , donde los  $n-\alpha\beta$  de  $n \leq 6$  son semiconductores mientras que los  $n-\alpha\beta$  de  $n > 6$  son metálicos, este resultado está aproximadamente en acuerdo con los resultados de la DFT, dado que la DFT indica que el  $6-\alpha\beta$  es metálico de forma marginal. Por otra parte,  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  reproduce el orden magnético de los sistemas mencionados, siendo el orden ferromagnético (FM) para los  $n-\alpha\beta$  de  $n \leq 6$ , y siendo el orden ferromagnético del tipo NL para los  $n-\alpha\beta$  de  $n > 6$ , donde NL significa que la polarización de espín en el borde  $\beta$  es “nula” o pequeña. Para obtener esta transición fue necesario ajustar la interacción de Coulomb entre estados de borde, la que depende de la constante de Hubbard, de la localización de los estados de borde  $\beta$ , y de las energías locales cercanas al borde  $\beta$ .

Habiendo reproducido los resultados de la DFT, usamos  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  para conocer la estructura electrónica de los  $n-\alpha\beta$  de  $n > 10$ . Los resultados de  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  dicen que existen dos órdenes magnéticos, el orden NL del  $n-\alpha\beta$  y el orden paramagnético (PM) el cual carece de polarización de espín en toda región del  $n-\alpha\beta$ . La fase estable de estos  $n-\alpha\beta$  es la NL, que presenta polarización de espín alrededor del borde  $\alpha$  del canal  $n-\alpha\beta$ . La diferencia de energía entre las fases NL y PM es del orden de los 25meV por celda uni-

dad, donde esta diferencia depende muy poco del ancho del canal y es un 30 % menor que la diferencia de energía del resultado de la DFT, lo cual creemos que viene porque  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  no considera interacciones de Coulomb de mayor alcance.

Los resultados del  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  muestran que las propiedades electrónicas del n- $\alpha\alpha$  son similares a las propiedades electrónicas de las cintas de grafeno zigzag que estudiamos en el capítulo 2. Por otra parte, las propiedades electrónicas del  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  son similares a las propiedades electrónicas de las cintas de grafeno de borde zigzag-Klein [56, 62, 203] que han sido recientemente encontradas experimentalmente. Sin embargo se aprecian algunas diferencias entre éstas. Los resultados de  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  y de la DFT indican que la polarización de espín en el borde  $\beta$  se suprime conforme el canal es más ancho. En cambio según la DFT, las cintas zigzag-Klein preservan su polarización de espín en el borde  $\beta$  debido a su elevada interacción de Coulomb en este borde [62]; pero mencionamos que estas últimas no han sido estudiadas con profundidad debido a su inestable estructura cristalina [203].

Por lo tanto esta investigación indica que las propiedades electrónicas de los canales de grafeno y de las cintas de grafeno son similares entre sí. Además es más factible construir canales de grafeno zigzag sobre grafeno fluorado que cintas de grafeno zigzag debido a que el borde  $\beta$  de de los canales es mucho más estable que el borde  $\beta$  de las cintas de grafeno. En el apéndice C mostramos la estabilidad del flúor en las interfases  $\alpha$  y  $\beta$ , debido a que para desordenar éstas interfases es necesario pagar un costo de energía, que está asociado a la altura de la barrera de difusión del flúor.



# Capítulo 6

## Difusión de átomos de flúor en grafeno dopado.

### 6.1. Introducción

En los primeros capítulos de esta tesis, mostramos la estructura electrónica y cristalina del grafeno. En este caso, cada uno de sus átomos presenta hibridación  $sp^2$  obtenida por sus orbitales de valencia  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$ . Esta hibridación produce las bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  que se encuentran lejos del nivel de Fermi, siendo en gran parte responsable de la estructura cristalina del grafeno. Por otro lado, los orbitales de valencia  $p_z$  producen las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  que son responsables de las diversas propiedades electrónicas del sistema [1], dado que en ellas se ubica el nivel de Fermi. En particular, las propiedades electrónicas inusuales del grafeno se deben a la relación de dispersión lineal alrededor del nivel de Fermi, o más precisamente del espectro tipo Dirac de las excitaciones electrónicas.

Existen diversos métodos para dopar al grafeno. Uno de ellos es la aplicación de potenciales de compuerta sobre grafeno, el cual se encuentra conectado a contactos que sirven de fuentes y sumideros de carga [6, 14, 206], como se describió en el capítulo 2. Otro método consiste en depositar adsorbatos en el grafeno que actúan como donores o aceptores de carga. Ambos métodos también pueden ser utilizados de forma combinada [207]. Sin embargo, las propiedades del grafeno se modifican dependiendo del tipo de adsorbatos. En algunos casos si depositamos grafeno en una atmósfera de átomos o moléculas se producen cambios en su resistividad, que pueden ser tan sensibles que permiten contabilizar la cantidad de adsorbatos sobre el grafeno [207], lo que hace al grafeno un material adecuado para la implementación de sensores moleculares.

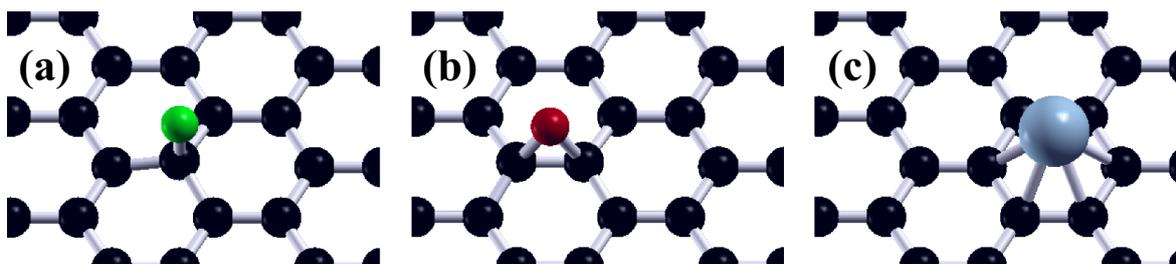
La sensibilidad del grafeno a la presencia de adsorbatos o vacancias se debe a la distorsión local, tanto en los enlaces covalentes como en la estructura de la red cristalina. En caso de las vacancias, cálculos de primeros principios sugieren la existencia de momentos magnéticos alrededor de las vacancias del grafeno [208, 209], lo cual puede

producir dispersión *-scattering-* dependiente del espín en el transporte. Este resultado es realista debido a que se sabía que las vacancias sobre el grafito producen polarización de espín [210]. Sin embargo, la estabilidad de los enlaces  $\sigma$  del grafeno dificultan la incorporación de vacancias puras sobre el grafeno, ya que suele haber una reestructuración de la red alrededor de la vacancia. Una alternativa a esto surge a partir de los cálculos de primeros principios que sugieren que al depositar átomos de hidrógeno -de forma diluida sobre el grafeno- se encuentran propiedades semejantes a las propiedades obtenidas por las vacancias [211]. Esto sucede por la fuerte ligadura del hidrógeno con un átomo del grafeno. Recientemente efectos magnéticos producidos por la adsorción de hidrógeno han sido reportados en [212].

Las ligaduras entre el grafeno y sus adsorbatos son fuertes cuando el enlace entre ellos es covalente. Cálculos de primeros principios sugieren que el flúor (F), el metilo ( $\text{CH}_3$ ), el hidróxido (OH), y el oxígeno (O), se enlazan de forma covalente con el grafeno. Por otro lado, el litio (Li), el sodio (Na), el potasio (K), el cesio (Cs), el cloro (Cl), el bromo (Br), y el yodo (I) se adhieren al grafeno por enlaces tipo iónicos [213]. El tipo de enlace puede caracterizarse por la densidad de estados del sistema grafeno-adsorbato porque cuando el enlace es covalente (iónico) se aprecia mucha (poca) hibridación entre los estados del adsorbato y el grafeno. Otra forma de evidenciar el tipo de enlace grafeno-adsorbato es mediante la presencia de carga electrónica en medio de estos, en caso de que exista carga entonces el enlace es covalente. En caso de que no exista carga entre el grafeno y el adsorbato, y además se presente un exceso o defecto de carga en el adsorbato, entonces el enlace es tipo iónico. Ejemplos de estos han sido mostrados en la Ref. [214] para el  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ , lo que está en acuerdo con los resultados experimentales [207].

Los adsorbatos que generan impurezas magnéticas sobre el grafeno son de mucho interés debido a la física del efecto Kondo. Dentro de este marco los cálculos de primeros principios indican que el Co y el NiH son adsorbatos de alto potencial para este efecto. Si bien es cierto que los resultados experimentales no evidencian claramente el efecto Kondo en grafeno [215], se presenta nueva física sobre el grafeno que motiva su investigación con cálculos de primeros principios y métodos más sofisticados [216–221].

La estructura electrónica del grafeno puede modificarse por la adherencia de adsorbatos sobre el mismo, siempre que los estados cercanos al nivel de Fermi tengan peso en el adsorbato [222]. Esto motiva el estudio de la adsorción de átomos sobre grafeno en diferentes concentraciones con el fin de controlar las propiedades electrónicas del grafeno, y esta física ofrece una buena ruta para sintonizar sus propiedades electrónicas. Entre todos los adsorbatos presentados ponemos especial atención en el flúor [35]. Investigaciones en cálculos de primeros principios sugieren la posibilidad de controlar la ligadura del flúor mediante el dopaje del grafeno. Para el sistema flúor-grafeno, el enlace entre el flúor y el grafeno es más covalente conforme reducimos el

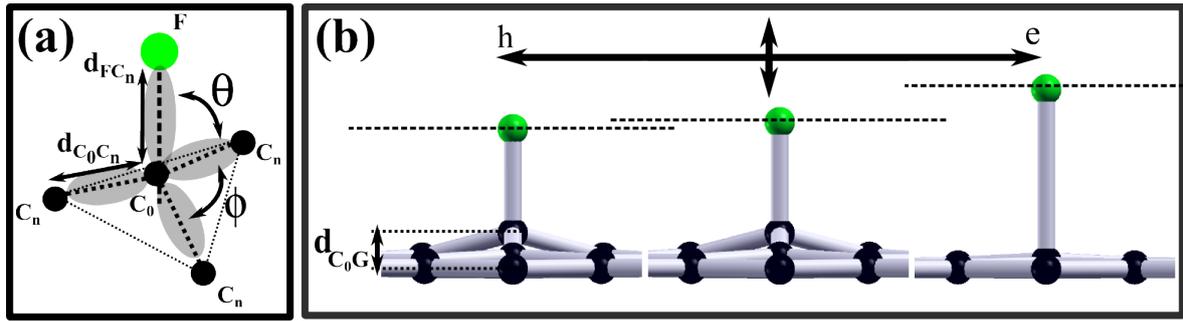


**Figura 6.1:** Posiciones no equivalentes de un adsorbato sobre los átomos (C) del grafeno. (a) Adsorbato localizado sobre un átomo C, la cual etiquetamos como “t”. (b) Adsorbato localizado entre dos átomos C, y esta posición la etiquetamos como “b”. (c) Adsorbato localizado en medio del anillo hexagonal de átomos de carbono. A esta posición la etiquetamos como “h”. Los cálculos de primeros principios en grafeno sugieren que en la adsorción el flúor y el hidrógeno se ubican en la posición “t” [35, 211], el oxígeno en la posición “b” [223], y el cobalto en la posición “h” [215, 224].

dopaje electrónico, que es lo mismo a dopar con huecos; en cambio el enlace entre el flúor y el grafeno reduce su carácter covalente y cambia a un enlace tipo carga imagen cuando incrementamos el dopaje electrónico. Cuando el enlace entre estos es covalente, se evidencia una mayor deformación de la estructura plana del grafeno, y cuando este enlace es tipo carga-imagen, se recupera aproximadamente la estructura plana del grafeno [35]. Este cambio de enlace entre el grafeno y el flúor puede afectar el proceso de difusión del flúor sobre el grafeno. Para cuantificar esto es necesario calcular la barrera de difusión del flúor sobre el grafeno, y calcular la dependencia de la barrera de difusión con respecto a el dopaje electrónico del sistema, siendo este el objetivo principal en este capítulo. Inicialmente describiremos las propiedades del flúor sobre el grafeno conforme dopamos al sistema, y posteriormente describiremos la barrera de difusión del flúor sobre el grafeno. Estos resultados han sido publicados en la Ref. [48].

## 6.2. Adsorbato de flúor sobre grafeno.

Los adsorbatos sobre el grafeno pueden depositarse en tres posiciones de alta simetría: (a) La posición “t”, donde el adsorbato se deposita sobre un átomo del grafeno (*top*), (b) la posición “b” donde el adsorbato se encuentra sobre 2 átomos del grafeno (*bridge*), (c) la posición “h” donde adsorbato se localiza en medio de un anillo hexagonal de átomos de grafeno (*hexagonal*). La Fig. 6.1 muestra estas posiciones para tres átomos diferentes. En general los adsorbatos que se enlazan de forma covalente se depositan en las posiciones “t” y “b”, dependiendo de la cantidad de electrones que precisan para llenar su última capa atómica. Debido a que el hidrógeno y el flúor necesitan un electrón para llenar su nivel  $1s^1$  y  $1s^2 2s^2 2p^5$ , respectivamente, estos átomos sólo necesitan un enlace covalente para poder completar sus niveles atómicos, y por tanto se vinculan esencialmente con un único átomo del grafeno y se depositan sobre este último en la



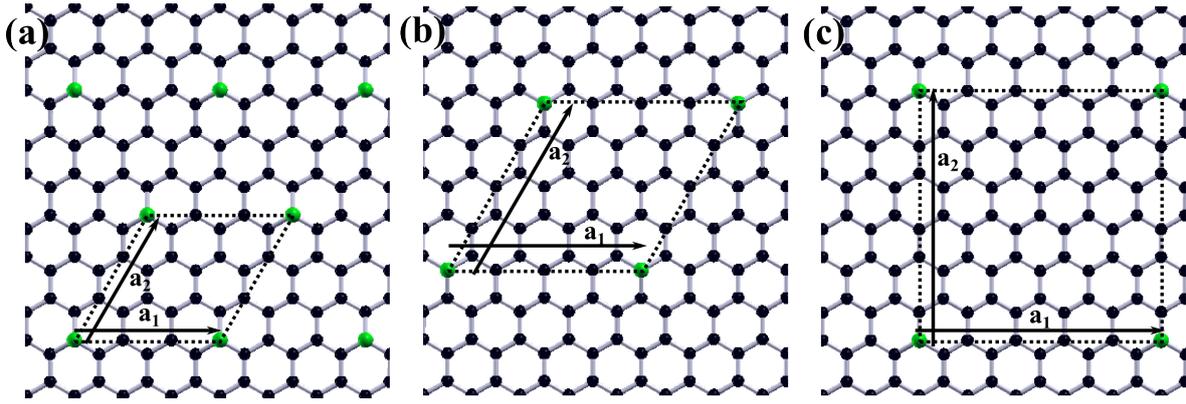
**Figura 6.2:** (a) Parámetros geométricos que caracterizan la estructura cristalina alrededor del enlace grafeno-flúor. El átomo de flúor ( $F$ ) se deposita sobre uno de los átomos del grafeno ( $C_0$ ), y su enlace produce deformaciones sobre sus átomos vecinos más cercanos ( $C_n$ ). Los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  son formados por las aberturas  $F - C_0 - C_n$  y  $C_n - C_0 - C_n$ , respectivamente, y las distancias  $F - C_0$  y  $C_n - C_0$  las etiquetamos como  $d_{FC_0}$  y  $d_{C_n-C_0}$ , respectivamente. (b) Estructura cristalina del sistema grafeno-flúor alrededor del flúor para distintos dopajes del sistema. La configuración de la derecha (izquierda) corresponde al dopaje con electrones (huecos), y la configuración central corresponde al caso neutro del sistema. Por último definimos la distancia  $d_{C_0G}$  como la elevación del átomo  $C_0$  con respecto a el plano del grafeno.

posición “t”. Usando esta misma regla, el átomo de oxígeno necesita dos electrones para llenar su nivel  $1s^2 2s^2 2p^4$  y por tanto precisa dos enlaces covalentes que adquiere con dos átomos vecinos del grafeno, por tanto el oxígeno se ubica en la posición “b”. Por otro lado las posiciones “h” usualmente están ocupadas por átomos que tienen un enlace iónico con el grafeno.

Cuando el flúor se absorbe en el grafeno se producen deformaciones sobre el mismo que deben ser tenidas en cuenta. Estas deformaciones las mostramos con más detalle en la Fig. 6.2 donde definimos algunos parámetros geométricos y su correspondiente evolución con el dopaje del sistema. Para esto definimos tres tipos de átomos particulares: El adsorbato ( $F$ , el flúor), el átomo que soporta al adsorbato ( $C_0$ ) y sus correspondientes átomos vecinos ( $C_n$ ). Con estos átomos definimos cinco parámetros geométricos que presentamos en la Fig. 6.2 y que pasamos a describir:

- $\theta$ : Es el ángulo definido entre los átomos  $F - C_0 - C_n$ .
- $\phi$ : Es el ángulo definido entre los átomos  $C_n - C_0 - C_n$ .
- $d_{C_0C_n}$ : Es la separación entre los átomos  $C_0$  y  $C_n$ .
- $d_{FC_0}$ : Es la separación entre los átomos  $F$  y  $C_0$ .
- $d_{C_0G}$ : Es la elevación del átomo  $C_0$  con respecto a el plano de grafeno.

Existe una relación entre estas variables geométricas y el cambio de la hibridación del grafeno alrededor del adsorbato. En principio, observando la configuración derecha de la Fig. 6.2 notamos que  $\theta \sim \frac{\pi}{2}$  y  $\phi \sim \frac{2\pi}{3}$  y en consecuencia  $d_{C_0G} \sim 0$ . En este caso los



**Figura 6.3:** Súperceldas de grafeno que contienen un adsorbato de flúor. En los paneles (a) y (b) presentamos las súper-celdas  $N \times N$  para  $N=3$  y  $N=4$ , respectivamente. Cada una de ellas contiene  $2 \times N^2$  átomos de carbono (C) y son de simetría triangular. En el panel (c) presentamos la celda rectangular 60C1F, ya que contiene 60 átomos C y un átomo de F. Tomando a esta celda como celda unidad, se produce el grafeno -arreglo hexagonal de átomos C- y un arreglo rectangular de átomos de F, el cual llamaremos sistema 60C1F. En este capítulo trabajamos con el 60C1F y con el sistema 32C1F, donde el último es obtenido con la súper-celda  $4 \times 4$ .

orbitales de  $C_0$  son tipo  $sp^2$  y  $p_z$ , sin embargo cuando el adsorbato está más ligado con el grafeno, los orbitales de  $C_0$  cambian hacia los orbitales tipo  $sp^3$ ; tres de ellos ( $\sigma_n$ ) dirigidos hacia sus vecinos  $C_n$  y uno de ellos ( $\pi$ ) en dirección perpendicular al plano de grafeno. Este cambio de hibridación podemos contabilizarlo mediante el parámetro de hibridación de  $C_0$  el cual llamamos  $A$  [44]:

$$\begin{aligned}
 |\pi\rangle &= A|s\rangle + \sqrt{1-A^2}|p_z\rangle, \\
 |\sigma_1\rangle &= \sqrt{\frac{1-A^2}{3}}|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|p_x\rangle - \frac{A}{\sqrt{3}}|p_z\rangle, \\
 |\sigma_2\rangle &= \sqrt{\frac{1-A^2}{3}}|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y\rangle - \frac{A}{\sqrt{3}}|p_z\rangle, \\
 |\sigma_3\rangle &= \sqrt{\frac{1-A^2}{3}}|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y\rangle - \frac{A}{\sqrt{3}}|p_z\rangle,
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

y es importante indicar la relación entre  $A$  y  $\theta$ :

$$\cos(\theta) = -\frac{A}{\sqrt{A^2+2}}. \tag{6.2}$$

Estas ecuaciones evidencian la relación entre el tipo de hibridación y la elevación de  $C_0$  por sobre el plano del grafeno. En nuestro cálculo las distancias  $d_{FC_0}$ ,  $d_{C_0C_n}$ ,  $d_{C_0G}$  las obtenemos relajando la estructura cristalina mediante los cálculos de primeros principios, y de aquí obtenemos  $\theta$  y  $\phi$ .

Los cálculos de primeros principios los realizamos usando el paquete *Quantum Espresso* [178] que por su diseño trabaja con sistemas periódicos. En nuestro caso desea-

Sistema	$ \mathbf{a}_i [1.42\sqrt{3}]$	$E_f$ [Ry]	$E_\rho$ [Ry]	$nkp_i$	mp [Ry]	$\delta E$ [eV]
32C1F	$ \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2  = 4$	70	420	$4 \times 4 \times 1$	0.01	0.001
60C1F	$ \mathbf{a}_1  = 4;  \mathbf{a}_2  = 3\sqrt{3}$	70	420	$2 \times 2 \times 1$	0.01	0.001

**Tabla 6.1:** Parámetros de red de los sistemas 32C1F y 60C1F, y sus respectivas variables del método de la funcional densidad (DFT). Aclaremos que el símbolo “mp” corresponde el método de integración Methfessel-Paxton [148] y sus valores corresponden a la temperatura efectiva “smearing” usada en el proceso de cálculo. Por otro lado “nkp” simboliza el mallado de la zona de Brillouin con el método Monkhorst-Pack [145].

mos calcular la barrera de difusión de un único flúor en medio del grafeno, y para evitar la interacción entre el adsorbato y sus imágenes, hacemos el cálculo con celdas unidad de gran tamaño que contengan un átomo de flúor. Para este fin se usan las llamadas *súperceldas*  $N \times N$ , que contienen  $2 \times N^2$  átomos de C, y que preservan la simetría triangular del grafeno. Un par de sistemas generados con estas celdas unidad las mostramos en la Fig. 6.3(a,b). Por otro lado en la Fig. 6.3(c) presentamos el sistema 60C1F que está generado por una celda unidad rectangular; esta celda está compuesta por sesenta átomos de carbono y un átomo de flúor, y reproduce el arreglo hexagonal del grafeno y un arreglo rectangular de átomos de flúor. En este capítulo trabajamos con el sistema 60C1F y con el sistema 32C1F, donde el último es obtenido con la súper-celda  $4 \times 4$ .

En estos cálculos se usaron pseudopotenciales construidos con el método PAW [169–171] en la descripción GGA, usando el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhoff [125]. Los orbitales de Kohn-Sham -OKS- y la densidad electrónica  $-\rho(\mathbf{r})-$  se expanden en ondas planas, donde las máximas energías de estas son 70Ry y 420Ry, respectivamente. Para el sistema 32C1F usamos un mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3 = 4 \times 4 \times 1$  en su zona de Brillouin, mientras que para el sistema 60C1F usamos un mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3 = 2 \times 2 \times 1$  en su zona de Brillouin. La densidad electrónica se calculó con la función de integración Methfessel-Paxton [148] con una temperatura efectiva “smearing” de 0.01Ry. Consideramos que las estructuras cristalinas se encuentran relajadas cuando las fuerzas entre átomos y tensiones del sistema son menores que  $5 \times 10^{-3} \text{eV}\text{\AA}^{-1}$  y 0.5GPa, respectivamente. El comportamiento bidimensional se obtiene separando las distintas imágenes del sistema en  $20\text{\AA}$  en la dirección  $\hat{z}$ , y un ejemplo de la separación entre imágenes la presentamos más adelante en la Fig. 6.5. Toda esta calibración produce una incertidumbre energética de  $10^{-3} \text{eV}$  por átomo, y en la tabla 6.1 mostramos estos parámetros de calibración.

Debido a que los cálculos son realizados con diferentes dopajes, se generan interacciones entre imágenes del sistema grafeno-flúor porque la distribución de carga en cada imagen no es uniforme. Para reducir esta interacción fue necesario -como hemos mencionado- separar cada imagen del sistema en  $20\text{\AA}$ , y también es necesario adicionar la *corrección de campo dipolar* [225, 226] (DFC, por sus siglas en inglés) que suprime

el término dipolar de los campos generados por la periodicidad del sistema (ver en detalle más adelante). Con estos criterios se calculó la estructura cristalina del sistema y su correspondiente densidad de estados. Posteriormente se calcularon las barreras y el camino de difusión con el método de las *bandas elásticas deformadas* [181, 182] (NEB, por sus siglas del inglés) que se presentó en el capítulo 3. Por último, el proceso de paralelización para los cálculos auto-consistentes y no auto-consistentes DFT ha sido:

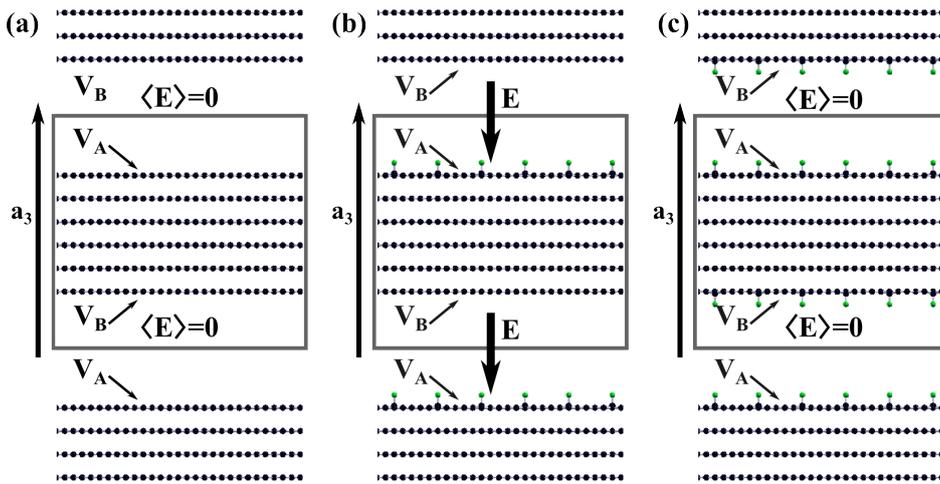
```
mpirun -np 8 pw.x -nimage 1 -npool 2 -nband 1 -ntg 1 -ndiag 4
      -input file.in > file.out
```

donde hemos usamos 8 procesadores (np) en el cálculo, dividiendo estos en dos grupos (npool) de 4 procesadores que calculan los estados en cada punto de la Zona de Brillouin, y hemos dividido las tareas de álgebra lineal en 4 grupos (ndiag).

### 6.2.1. Corrección de campo dipolar.

Para calcular la función trabajo, la adsorción de impurezas, las barreras de difusión de los adsorbatos, y otras propiedades, es necesario estudiar la superficie de los sólidos, y para esto es necesario romper en cierta medida el arreglo periódico del material. Estas propiedades pueden calcularse con la teoría de la funcional densidad simulando las superficies con grandes celdas unidad que producen bloques separados por el vacío. Por ejemplo una imagen de este tipo de estructura la presentamos en la Fig. 6.4, donde la celda unidad está encerrada por el cuadrado gris. En este ejemplo los bloques están compuestos por 6 capas de grafeno apiladas de tal forma que modelan la superficie del grafito. Aquí se aprecian las superficies inferior y superior que etiquetamos como A y B, cuya separación es mucho menor que el parámetro de red  $\mathbf{a}_3$ .

Los cálculos DFT generalmente trabajan con sistemas periódicos, y en consecuencia las propiedades de superficie se calculan correctamente siempre y cuando no existan distintos potenciales en estas superficies A y B -ver Fig. 6.4(a)-; en cambio si depositamos impurezas sólo sobre una superficie del bloque -ver panel Fig. 6.4(b)- surgen errores sistemáticos en los cálculos DFT porque las superficies A y B tienen potenciales diferentes que producen un campo artificial  $\mathbf{E}$  en medio del vacío. El campo  $\mathbf{E}$  es el resultado de las condiciones periódicas del sistema, y se incrementa conforme mayor sea la transferencia de carga entre impurezas y la superficie, y también se incrementa conforme menor es la separación entre las superficies A y B de distintos bloques. Podríamos eliminar  $\mathbf{E}$  en la zona vacía depositando la misma cantidad de impurezas en ambas superficies del bloque -ver la Fig. 6.4(c)- pero esta solución exige bloques compuestos por más capas para reducir la interacción entre las impurezas, lo que exige mayor costo numérico en el cálculo DFT. En consecuencia uno trabaja con la configuración presentada en la Fig. 6.4(b), pero la adición del campo  $\mathbf{E}$  impide calcular



**Figura 6.4:** Superficie de grafito con adsorbatos, modelado con la teoría de la funcional densidad. (a) Bloque de 6 capas de grafeno, donde las capas internas componen la estructura interna del grafito, y las dos capas externas conforman las superficies superior e inferior que etiquetamos como A y B, respectivamente. Las superficies A y B en promedio tienen el mismo potencial, por lo que el arreglo periódico no induce campo en el vacío ( $\mathbf{E}=0$ ). (b) Adsorbatos depositados sobre la superficie A del grafito, y en este caso el campo  $\mathbf{E}$  en el vacío es finito porque los potenciales de las superficies A y B son diferentes. (c) Adsorbatos depositados sobre la superficie A y B del grafito con la misma concentración. En este caso el campo  $\mathbf{E}$  en medio del vacío es nulo porque una superficie es el reflejo de la otra.

correctamente algunas propiedades del sólido como la función trabajo, y en nuestro caso particular las barreras de difusión. Por lo tanto, necesitamos usar un método que permita eliminar este campo generado por las condiciones periódicas.

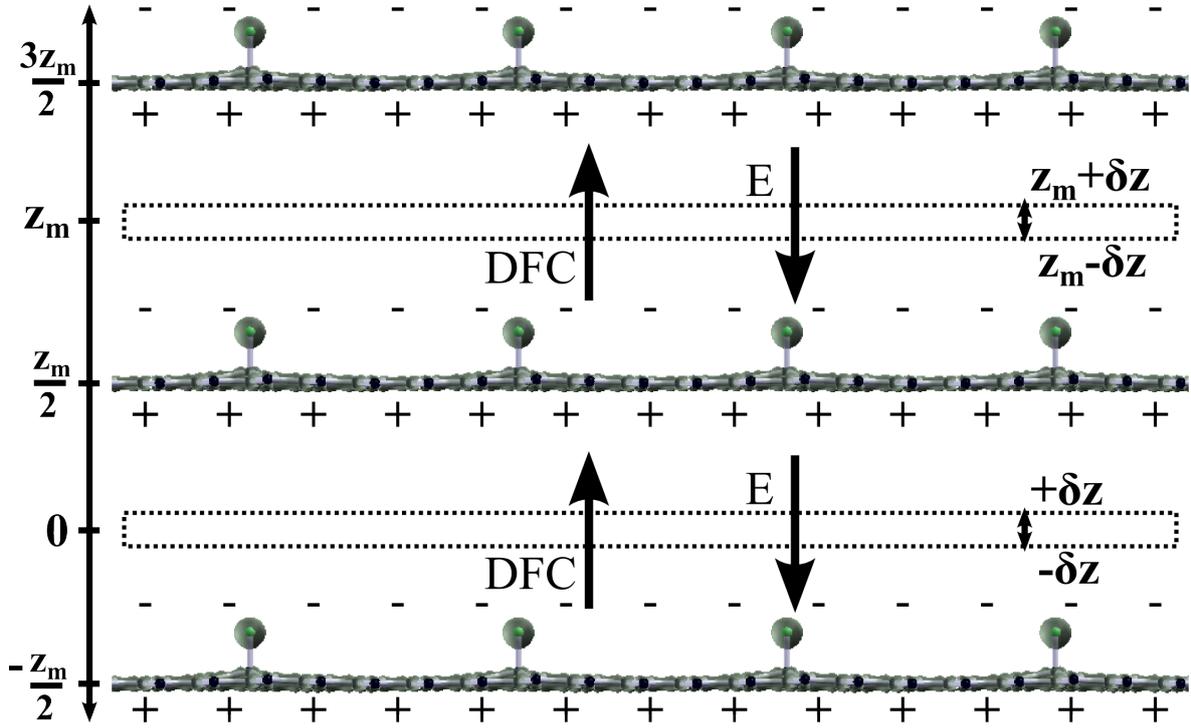
En nuestro sistema grafeno-flúor estos problemas de campo artificial están presentes de forma más aguda por la electronegatividad del flúor, que favorece la transferencia de carga entre el grafeno y el flúor [227], y no sería correcto poner adsorbatos sobre y debajo de grafeno porque precisamos celdas unidad gigantes para separar estos átomos. Por este motivo los cálculos DFT de este sistema deben incluir la *corrección de campo dipolar* [225, 226] que describimos a continuación.

Sea nuestro sistema un bloque compuesto por un par de superficies planas, donde los vectores normales de estas superficies apuntan en la dirección  $\hat{z}$  como se muestra en las Fig. 6.4 y 6.5. La correspondiente densidad  $\rho(\mathbf{r})$  del sistema la descomponemos de la siguiente forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{av}(z) + \rho_{xy}(\mathbf{r}),$$

$$\text{con: } \rho_{av}(z) = \frac{1}{\Omega_{xy}} \int_{\Omega_{xy}} \rho(\mathbf{r}) dx dy \quad , \text{ por lo que: } \int \rho_{xy}(\mathbf{r}) dx dy = 0, \quad (6.3)$$

donde  $\rho_{av}(z)$  es la densidad de carga total en  $z$ , y  $\rho_{xy}(\mathbf{r})$  es la modulación de la densidad



**Figura 6.5:** Distribución de carga sobre una red diluida de flúor sobre grafeno. Las superficies de carga se definen para  $\rho(r)=0.25\frac{e}{a_0}$  que evidencian el momento dipolar eléctrico originado por la transferencia de carga entre el grafeno y el flúor. Aquí  $\mathbf{E}$  es el campo artificial que permite respetar las condiciones de contorno periódicas y DFC es el campo que corrección dipolar.

de carga en  $z$ . El potencial generado por la distribución de carga es:

$$V(\mathbf{r}) = V_{xy}(\mathbf{r}) - 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{av}(z_1)|z - z_1|dz_1 = V_{xy}(\mathbf{r}) + V_{av}(z), \quad (6.4)$$

donde  $V_{xy}(\mathbf{r})$  es el potencial generado por  $\rho_{xy}(\mathbf{r})$ , y  $V_{av}(z)$  es el potencial generado por  $\rho_{av}(z)$ . Fuera del bloque el potencial  $V_{xy}(\mathbf{r})$  decae de forma exponencial en la dirección  $z$  porque en promedio  $\rho_{xy}(\mathbf{r})$  tiene carga nula [226], donde su constante de decaimiento se escribe en función de los parámetros de red del plano  $xy$ . Por otra parte, por arriba del bloque  $V_{av}(z) = 2\pi m$  mientras que por debajo del bloque  $V_{av}(z) = -2\pi m$ , donde  $m$  es el momento dipolar superficial definido como:

$$m = \int_{-\infty}^{\infty} z_1 \rho_{av}(z_1) dz_1, \quad (6.5)$$

por lo tanto  $V_{xy}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  y  $V_{av}(z) = \pm 2\pi m$  cuando nos alejamos del bloque y en consecuencia el potencial total  $V(\mathbf{r})$  es constante y no hay campo eléctrico  $\mathbf{E}$  que impida o favorezca la presencia de adsorbatos sobre la superficie, y por esto el cálculo de la función trabajo, y en nuestro caso particular, las barreras de difusión, pueden realizarse sin errores sistemáticos.

Sin embargo, el sistema grafeno-adsorbato es modelado en el DFT con sus respectivas imágenes generadas por las condiciones periódicas de contorno, lo cual mostramos en la Fig. 6.5, donde las imágenes están separadas por la distancia  $z_m$ . Encontramos que el potencial presentado en la Ec. (6.4) no satisface las condiciones periódicas de contorno porque  $V(\mathbf{r})$  por arriba y debajo del grafeno deben ser idénticos. Para satisfacer las condiciones periódicas necesitamos adicionar un término lineal en el potencial:

$$V(\mathbf{r})_{per} = V_{xy}(\mathbf{r}) + V_{av}(z) - 4\pi m \left( \frac{z}{z_m} - \frac{1}{2} \right) = V(\mathbf{r}) - 4\pi m \left( \frac{z}{z_m} - \frac{1}{2} \right), \quad (6.6)$$

siendo  $V(\mathbf{r})_{per}$  el potencial del cálculo de la estructura electrónica de la DFT, el cual tiene una estructura tipo sierra que empalma los diferentes potenciales de las superficies. Esto sucede porque el DFT está resolviendo un sistema equivalente a un arreglo periódico de planos cargados de forma dipolar, y de esta forma se satisfacen las condiciones periódicas de contorno:  $V(x, y, z)_{per} = V(x, y, z + z_m)_{per}$ . Uno de estos casos lo detallamos en la Fig. 6.5 con el grafeno y los adsorbatos de flúor; véase que la superficie superior (inferior) del sistema grafeno-adsorbato se encuentra con más carga negativa (positiva) por la alta electronegatividad del flúor.

Nosotros buscamos modelar una capa de grafeno con adsorbatos y sabemos que el campo  $\mathbf{E} = 4\pi \frac{m}{z_m} \hat{z}$  generado por el tercer término de la Ec. (6.6) no debe estar presente en nuestros cálculos. Por eso adicionamos el potencial  $V_{dfc}(z)$  que produce el *campo de corrección dipolar* DFC, por tanto el potencial  $V(\mathbf{r})_{per}$  resulta ser:

$$V(\mathbf{r})_{per} = V_{xy}(\mathbf{r}) + V_{av}(z) - 4\pi m \left( \frac{z}{z_m} - \frac{1}{2} \right) + V_{dfc}(z), \quad (6.7)$$

donde  $V_{dfc}(z)$  se escribe:

$$V_{dfc}(z) = 4\pi m \left( \frac{z}{z_m} - \frac{1}{2} \right), \quad \text{cuando } \delta z < z < z_m - \delta z, \quad (6.8)$$

De esta forma  $V(\mathbf{r})_{per} = V_{xy}(\mathbf{r}) + V_{av}(z)$  en  $z \in [\delta z, z_m - \delta z]$  es idéntico al potencial del grafeno en medio del vacío. En cambio en la zona  $[-\delta z, \delta z]$  el potencial  $V(\mathbf{r})_{per}$  satisface las condiciones periódicas de contorno. En  $[-\delta z, \delta z]$  se encuentra la fuente del DFC y es necesario que  $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  en esta región para evitar errores sistemáticos. Nótese que en el ejemplo de la Fig. 6.5 el sistema se encuentra en la posición  $z = \frac{z_m}{2}$  alejado de la fuente del campo de corrección dipolar, y si bien es cierto que describimos esta corrección para el sistema ubicado en medio de  $z \in [0:z_m]$ , esta corrección -por el tratamiento DFT- también es aplicada en cada una de las imágenes del sistema. Por último indicamos que el potencial mostrado en (6.7) corrige la energía total del sistema cuya contribución se explica en las referencias [225, 226].

Este método está implementado en el paquete *Quantum Espresso* [178], y conti-

		Con DFC	Con DFC	Sin DFC	Sin DFC
$\mathbf{a}_3$ [Å]	Celda Unidad	$d_{\text{FC}_0}$ [Å]	$d_{\text{C}_0\text{G}}$ [Å]	$d_{\text{FC}_0}$ [Å]	$d_{\text{C}_0\text{G}}$ [Å]
12	$2 \times 2$	1.523	0.334	1.537	0.328
20	$2 \times 2$	1.523	0.334	1.530	0.330
12	$3 \times 3$	1.536	0.441	1.547	0.436
20	$3 \times 3$	1.536	0.441	1.542	0.439
12	$4 \times 4$	1.551	0.503	1.560	0.501
20	$4 \times 4$	1.551	0.503	1.556	0.501

**Tabla 6.2:** Parámetros geométricos del enlace F – C<sub>0</sub> para diferentes sistemas en dopaje neutro ( $\delta n = 0$ ). Los resultados son mostrados para sistemas  $N \times N$  con y sin la *corrección de campo dipolar* (DFC). Si no usamos la DFC subestimamos la distancia  $d_{\text{FC}_0}$  en un valor máximo de 0.02Å.

nuando con nuestro trabajo sobre los sistemas grafeno-flúor, presentamos en la tabla 6.2 algunos resultados de la relajación cristalina con y sin la *corrección de campo dipolar*. En este caso presentamos la distancia entre los átomos F y C<sub>0</sub>, así como, la elevación del átomo C<sub>0</sub> con respecto a el plano de grafeno. En cada sistema evaluamos cuatro casos diferentes, donde la separación entre imágenes es de 12Å o 20Å activando o apagando la corrección de campo dipolar. Nótese que cuando la DFC es aplicada, entonces la distancia  $d_{\text{FC}_0}$  es idéntica para cada sistema sin importar la separación entre las imágenes. Por otro lado, cuando apagamos el DFC obtenemos distancias  $d_{\text{FC}_0}$  y  $d_{\text{C}_0\text{G}}$  que dependen de la separación entre imágenes del sistema. En conclusión cuando omitimos DFC se sobrestiman (subestiman) las distancias  $d_{\text{FC}_0}$  ( $d_{\text{C}_0\text{G}}$ ) en un factor máximo de 0.02Å cuando no hay dopaje electrónico, lo que es relevante porque el enlace entre los átomos correspondientes es más del tipo covalente.

Por este motivo de aquí en adelante sólo presentamos resultados en distintos dopajes que usan la corrección de campo dipolar. Nótese que las distancias  $d_{\text{FC}_0}$  y  $d_{\text{C}_0\text{G}}$  dependen en general del tamaño de la celda unidad del sistema, y por esto estudiamos con detalle los sistemas 32C1F y el 60C1F que presentamos anteriormente, porque son los sistemas cuyos átomos de flúor se encuentran más separados entre sí, dentro de nuestros recursos numéricos.

### 6.3. Estructura cristalina y electrónica del flúor-grafeno en función del dopaje $\delta n$ .

En esta sección presentamos con más detalle la estructura cristalina y electrónica del enlace grafeno-flúor para diferentes dopajes electrónicos. La descripción de la estructura cristalina la iniciamos presentando la tabla 6.3, que contiene los parámetros geométricos (definidos en la Fig. 6.2) del enlace cuando el sistema es neutro ( $\delta n = 0$ ).

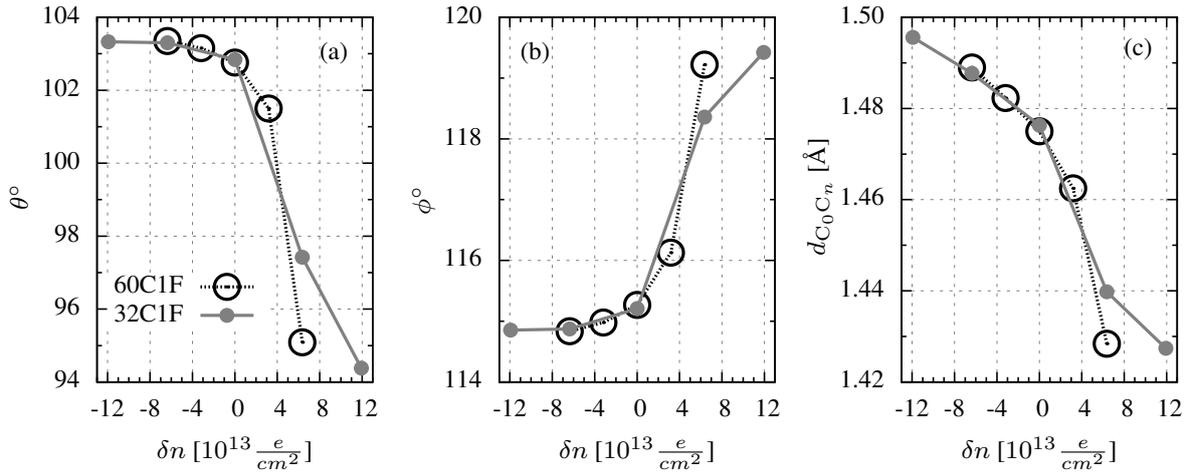
Sistema	$d_{FC_0}$	$d_{C_0C_n}$	$\phi$	$\theta$	$d_{C_0G}$
32C1F	1.553	1.476	115.2	102.8	0.507
60C1F	1.567	1.476	115.3	102.8	0.586

**Tabla 6.3:** Parámetros geométricos del enlace F – C<sub>0</sub> del sistema flúor-grafeno, para el caso neutro ( $\delta n = 0$ ). Para apreciar mejor cada uno de estos parámetros invitamos al lector observar la Fig. 6.2. Cada uno de los sistemas tiene una separación entre imágenes de  $\mathbf{a}_3 = 20\text{\AA}$ , y sus resultados han sido calculados con la corrección de campo dipolar. Con la Ec. (6.1) se obtiene  $A \sim \frac{1}{3}$  que es el parámetro de hibridación de C<sub>0</sub>, indicando que su hibridación es menor que la hibridación sp<sup>3</sup> donde  $A = \frac{1}{2}$ .

Los resultados muestran que  $d_{C_0G}$  y  $d_{FC_0}$  se incrementan conforme aumentamos la separación entre los adsorbatos de flúor, que dependen de los parámetros de red  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  de cada sistema. Según la Ref. [227], cada átomo de flúor se encuentra con un exceso de carga negativa y en consecuencia existe repulsión de Coulomb entre el flúor y sus imágenes que están sobre la misma superficie de grafeno, y esto tiene correlación con la energía asociada a la deformación del sistema. Otros cálculos de primeros principios sugieren que el sistema generado con la celda  $10 \times 10$  produce concentraciones de flúor lo suficiente diluidas como para despreciar las interacciones electrostáticas entre el flúor y sus imágenes [38], lo que fue hallado para el caso neutro. De todas formas, nuestros cálculos que anteceden a estos últimos [48], contienen cualitativamente y casi cuantitativamente las mismas propiedades de la adsorción de flúor sobre el grafeno en el caso neutro. En particular en el caso neutro, obtenemos una distancia  $d_{FC_0} = 1.567\text{\AA}$  mientras que la Ref. [38] presenta una distancia  $d_{FC_0} = 1.604\text{\AA}$ .

El ángulo  $\theta$  obtenido en ambos sistemas muestra una hibridación del tipo sp<sup>3</sup> del átomo C<sub>0</sub>, el cual se eleva con respecto de el plano del grafeno, y los átomos vecinos a C<sub>0</sub> también se elevan sobre el mismo. La Ec. (6.1) permite analizar la hibridación del átomo C<sub>0</sub>. Cuando  $A = 0$  el orbital  $|\pi\rangle = |p_z\rangle$  y los orbitales  $|\sigma_i\rangle = |sp_i^2\rangle$ , indicando que el enlace F – C<sub>0</sub> no deforma la estructura plana del grafeno. En cambio cuando  $A = \frac{1}{2}$  los orbitales  $|\pi\rangle$  y  $|\sigma_i\rangle$  son  $|sp_i^3\rangle$ , deformando la estructura plana del grafeno. Con el ángulo  $\theta$  del 60C1F y la Ec. (6.2) se obtiene que  $A \sim \frac{1}{3}$ , indicando que C<sub>0</sub> tiene un 66 % de la hibridación sp<sup>3</sup>.

Continuamos describiendo el sistema con diferentes dopajes electrónicos. De aquí en adelante “ $\delta n$ ” es el exceso o defecto de portadores, por tanto si  $\delta n > 0$  ( $\delta n < 0$ ) el sistema está dopado con electrones (huecos), y si  $\delta n = 0$  el sistema es neutro. En la Fig. 6.6 presentamos los parámetros geométricos que caracterizan el enlace entre átomos F, C<sub>0</sub>, y C<sub>n</sub>, donde con puntos negros y grises mostramos los resultados del 60C1F y 32C1F, respectivamente. Mediante el ángulo  $\theta$  observamos que la hibridación de C<sub>0</sub> puede ser más (menos) sp<sup>3</sup> si el dopaje es negativo (positivo), dado que  $\theta$  cambia desde  $\theta \approx 103^\circ$  ( $A=0.33$ , un 66 % de la hibridación sp<sup>3</sup>) hacia  $\theta \approx 94^\circ$  ( $A=0.11$ , un

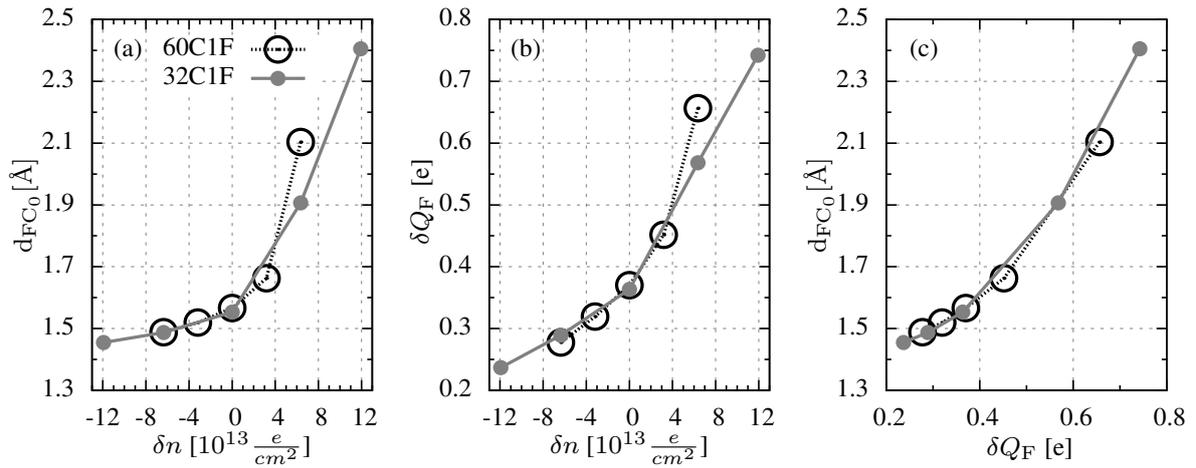


**Figura 6.6:** Dependencia de los parámetros geométricos del enlace F – C<sub>0</sub> (ver Fig. 6.2 para la definición) con respecto a el dopaje  $\delta n$  donde el dopaje es con electrones (huecos) cuando  $\delta n > 0$  ( $\delta n < 0$ ). Los resultados del sistema 32C1F y 60C1F son mostrados con puntos llenos y vacíos, respectivamente. Conforme incrementamos el dopaje electrónico la hibridación de C<sub>0</sub> cambia desde el tipo sp<sup>3</sup> hacia el tipo sp<sup>2</sup>.

20 % de la hibridación sp<sup>3</sup>). Los parámetros  $\phi$  y  $d_{C_0C_n}$  muestran claramente el retorno de la estructura plana del grafeno cuando el sistema está dopado con electrones. El máximo dopaje se observa que  $\phi \approx 120^\circ$  y  $d_{C_0C_n} \approx 1.42 \text{ \AA}$ , que corresponden al grafeno limpio sin deformaciones, lo cual sugiere que para este caso el enlace entre F – C<sub>0</sub> es de mucha menor fortaleza que el enlace covalente del caso neutro.

Nótese que los parámetros geométricos del 32C1F y del 60C1F son similares entre sí cuando  $\delta n < 0$ , pero difieren cuando  $\delta n > 0$ . En particular estas diferencias son mayores para  $d_{FC_0}$  la cual presentamos con detalle en la Fig 6.7(a). Para analizar el origen de estas diferencias presentamos en la Fig. 6.7(b) la variación de carga sobre el F -que etiquetamos como  $\delta Q_F$ - con el dopaje del sistema. El valor de  $\delta Q_F$  ha sido estimado integrando la PDOS de los orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  localizados en el flúor, donde la integración se realiza desde el fondo de banda hasta el nivel de Fermi. Los dos paneles de la Fig. 6.7 muestran que  $d_{FC_0}$  se incrementa conforme  $\delta Q_F$  aumenta, y que  $\delta Q_F$  adquiere mayor valor cuando los átomos de flúor están más separados. Estos resultados muestran que la estabilidad del sistema depende del balance entre las interacciones de los flúor y la energía asociada a la deformación producida por éstos.

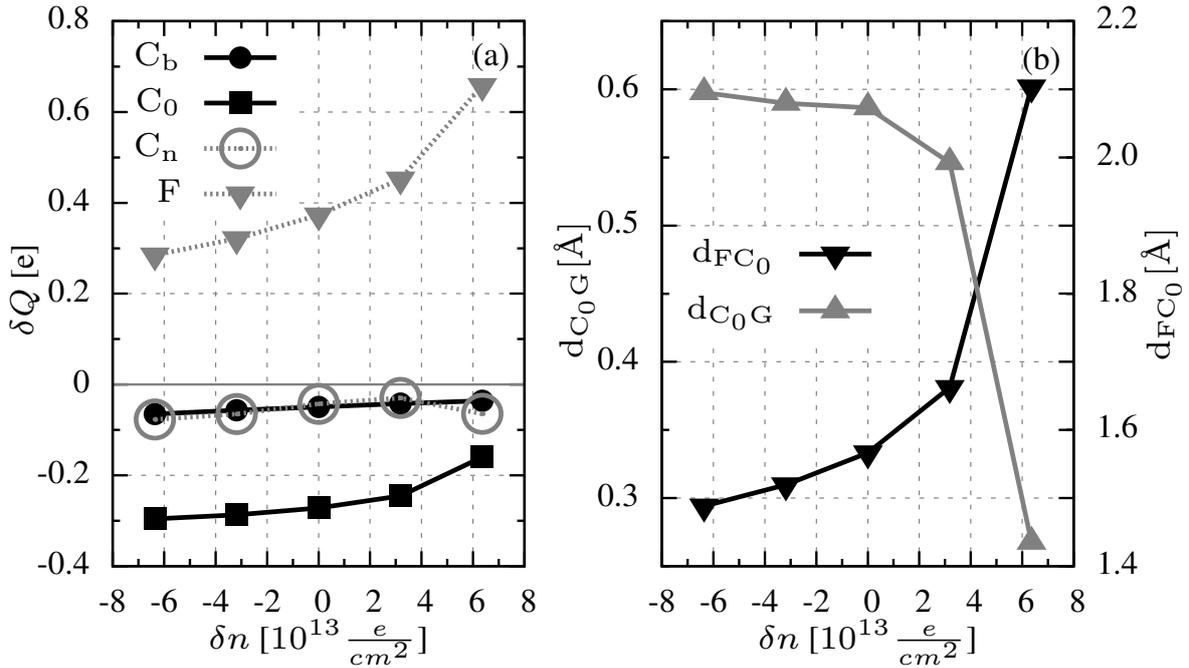
Los sistemas 32C1F y 60C1F contienen un arreglo periódico triangular y rectangular, respectivamente, de átomos de flúor sobre el grafeno. Cuando cargamos estos sistemas ( $\delta n > 0$ ) se transfiere carga hacia los átomos F lo que incrementa su interacción de Coulomb. Si los flúor son cercanos entre sí, entonces la interacción de Coulomb sería elevada siempre que la carga electrónica se deposite en mayor medida sobre éstos, entonces conviene que la carga se deposite en medio de los C<sub>0</sub> y sus átomos vecinos F y C<sub>n</sub>. El resultado es el incremento de la hibridación sp<sup>3</sup> de cada átomo C<sub>0</sub> lo que pro-



**Figura 6.7:** (a) Distancia flúor-carbono en función del dopaje electrónico para los sistemas 32C1F (puntos llenos) y 60C1F (puntos vacíos). Se observa que  $d_{FC_0}$  se incrementa cuando  $\delta n > 0$  y esto muestra una reducción del enlace F – C<sub>0</sub>. (b) Exceso de carga sobre el F definido como  $\delta Q_F = Q_F - Z_F$ , donde  $Q_F$  es la carga sobre el F y  $Z_F = 9$  es el número atómico del flúor. La estimación de  $Q_F$  fue obtenida mediante la integración de la proyección de la densidad de estados, y según la experiencia este método subestima la carga electrónica en un máximo del 2%. (c) Relación entre  $\delta Q_F$  y  $d_{FC_0}$ , la cual es similar en ambos sistemas.

duce un reforzamiento de los enlaces F – C<sub>0</sub>, y esto incrementa  $d_{C_0G}$  y reduce  $d_{FC_0}$ . En cambio si los átomos de flúor están lo suficientemente separados, podríamos despreciar su interacción de Coulomb y por tanto la carga podría depositarse en mayor medida sobre los átomos de flúor. El resultado es una reducción de la hibridación  $sp^3$  de cada átomo C<sub>0</sub> lo que reduce los enlaces F – C<sub>0</sub>, y esto reduce  $d_{C_0G}$  e incrementa  $d_{FC_0}$ . Estos casos los observamos en la Fig. 6.7(a) comparando los valores  $\delta Q$  y  $d_{FC_0}$  de los sistemas 60C1F y 32C1F, cuando  $\delta n = 6 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ . Los flúor están más separados en el sistema 60C1F que en el sistema 32C1F, y por tanto la separación  $d_{FC_0}$  es mayor en el 60C1F porque en este sistema los átomos de flúor tienen mayor  $\delta Q$ . Por otra parte, en la Fig. 6.7(c) vemos la relación entre  $\delta Q$  del flúor y  $d_{FC_0}$  para los sistemas 60C1F y 32C1F, la cual aproximadamente muestra que la relación entre estas es similar para ambos sistemas, mostrando que cuando mayor es la carga electrónica en el flúor entonces mayor es  $d_{FC_0}$ . De aquí en adelante presentaremos con más detalle los resultados del 60C1F porque en este sistema el flúor y sus imágenes presentan menor interacción, y por tanto se acerca más al sistema compuesto por un único átomo de flúor absorbido en grafeno.

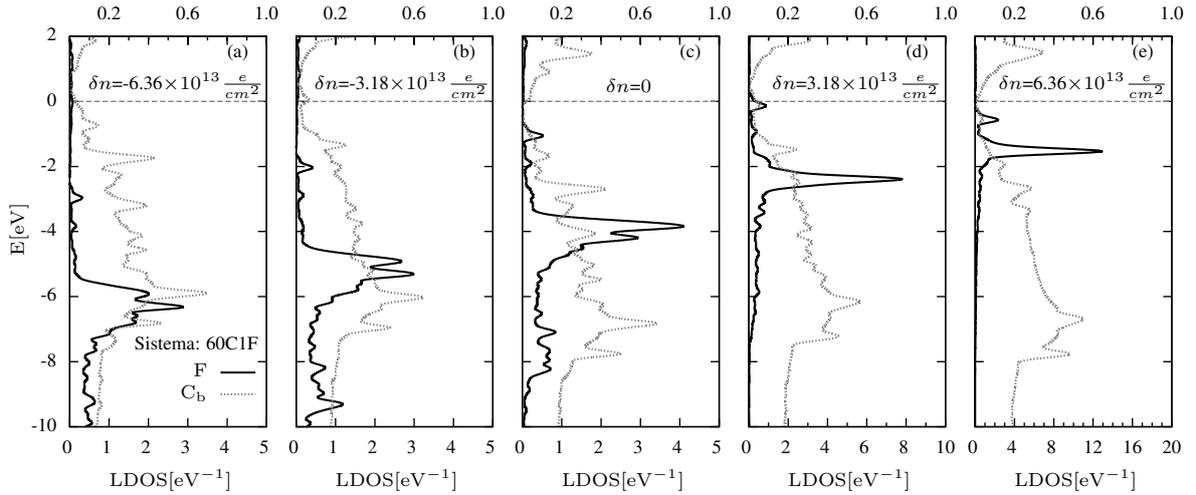
En la Fig. 6.8 presentamos  $\delta Q$  sobre algunos átomos del sistema 60C1F, junto con  $d_{C_0G}$  y  $d_{FC_0}$  que muestran la deformación de la estructura plana del grafeno y la reducción del enlace F – C<sub>0</sub>. En estos resultados, el átomo etiquetado como C<sub>b</sub> es un átomo de carbono lejano a los F. Las estimaciones de  $\delta Q$  sobre los átomos C<sub>n</sub>, C<sub>0</sub>, y C<sub>b</sub>, han sido obtenidas con la PDOS sobre los orbitales ubicados en estos átomos; integrando esta desde el fondo de banda hasta el nivel de Fermi. Es importante



**Figura 6.8:** En 60C1F: (a) Exceso de carga ( $\delta Q_i = Q_i - Z_i$ ) con respecto a el dopaje para diferentes átomos, donde  $Z_i$  es el número atómico del átomo “i”. Aquí  $C_b$  corresponde al átomo de carbono lejos del adsorbato, F y  $C_0$  corresponden al adsorbato de flúor y al átomo que está por debajo de él, respectivamente, y  $C_n$  es un átomo vecino de  $C_0$ . (b) Usando el eje izquierdo mostramos  $d_{C_0G}$  que es la elevación del átomo  $C_0$  con respecto a el plano del grafeno, y usando el eje derecho mostramos la separación  $d_{FC_0}$ . Estos resultados muestran la relación de la deformación cristalina con respecto a el dopaje electrónico. La estimación de  $Q_F$  fue obtenida mediante la integración de la proyección de la densidad de estados, y este método subestima la carga en un 2% .

notar que la carga de  $C_b$  se incrementa con  $\delta n$ ; esto indica que parte del dopaje se distribuye sobre todo el grafeno aunque este incremento es mucho menor con respecto al incremento sobre el átomo F. Conforme incrementamos el dopaje electrónico se incrementa la carga electrónica en todos los átomos; esto reduce el enlace F –  $C_0$ . Con más detalle presentamos estos resultados en dos dopajes electrónicos. Cuando  $\delta n = 0$ , la hibridación tipo  $sp^3$  de  $C_0$  evidencia un enlace covalente entre  $C_0$  y F, este enlace tiene una componente iónica porque  $C_0$  y F tienen cargas opuestas. En cambio, cuando  $\delta n = 6 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ , la hibridación tipo  $sp^3$  de  $C_0$  es menor lo que indica la reducción del enlace covalente entre el  $C_0$  y F, y además la componente iónica de este enlace se reduce porque  $C_0$  y F incrementan su carga electrónica. En conclusión el enlace F –  $C_0$  cambia desde el covalente -que tiene una componente iónica- hacia un enlace tipo carga imagen conforme incrementamos el dopaje con electrones.

En la Fig. 6.9 presentamos la densidad de estados proyectada en los orbitales correspondientes al flúor F y en los orbitales correspondientes al carbono  $C_b$ , donde este último está lo más apartado de F. En el eje “x” inferior están los valores de la LDOS de F, mientras que en el eje “x” superior están los valores de la LDOS del  $C_b$ . La LDOS



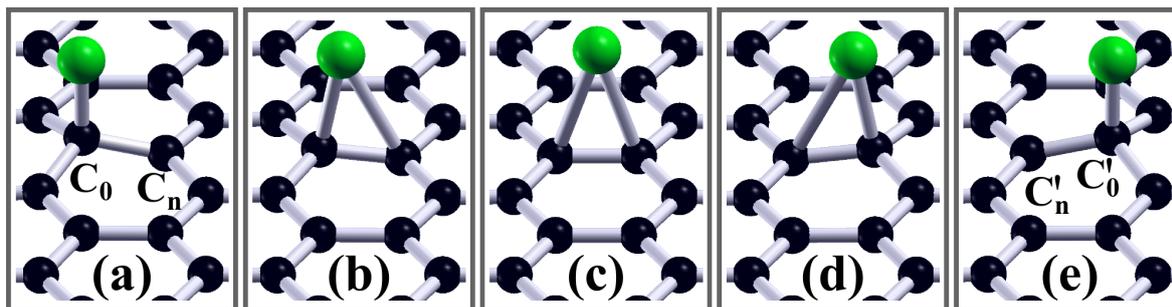
**Figura 6.9:** En 60C1F: Densidad local de estados (LDOS) de F y  $C_b$ . Desde el panel (a) hacia el panel (e) mostramos los resultados para  $\delta n = 0, \pm \sim 3 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}, \pm \sim 6 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ . Estos resultados muestran la hibridación del F sobre el grafeno con respecto a el dopaje electrónico. Conforme cargamos electrónicamente al sistema, disminuye la hibridación del flúor, a tal punto que la LDOS de  $C_b$  es similar a la LDOS del grafeno cuando  $\delta n \sim 6 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ .

del F muestra la gran hibridación del flúor sobre el grafeno cuando  $\delta n < 0$ , al punto que la LDOS de  $C_b$  es muy diferente a la del grafeno [35]. Aclaremos que la LDOS de  $C_b$  mostrada en el panel derecho de 6.9, muestra un perfil similar a la densidad de estados del grafeno. Por otro lado cuando  $\delta n > 0$ , la LDOS del F muestra que los estados con peso en F cubren ventanas de menor energía, lo que significa la reducción de la hibridación del flúor con el grafeno, a tal punto que los estados con peso en el flúor están alrededor de  $-0.6\text{eV}$  (carácter  $p_z$ ),  $-1.5\text{eV}$  (carácter  $p_x, p_y$ ), y  $-20.0\text{eV}$  (carácter  $s$ ) cuando  $\delta n \sim 6 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ . Con estos resultados apreciamos la variación del enlace grafeno-flúor con el dopaje electrónico, el cual queremos aprovechar para conocer las propiedades difusivas del flúor sobre el grafeno.

## 6.4. Barrera de difusión

En esta sección presentamos las barreras de difusión del flúor ( $\Delta$ ) obtenidas con el método NEB, método que se presentó en el capítulo 3. Los parámetros del QE para este cálculo son:

- Cadena de estados compuesta por 5 configuraciones. La configuración 1 y 5 son las configuraciones estables y estas son equivalentes entre sí, y la configuración 3 es la configuración escaladora que busca el punto  $\mathbf{R}_{sp}$ .
- El cálculo del *camino de mínima energía* concluye cuando  $|\mathbf{F}_i^\perp|$  es menor a  $0.5\text{eV}/\text{Å}$ .



**Figura 6.10:** Configuraciones de la cadena de estados que está sobre el MEP del proceso de difusión. Los eventos van de izquierda a derecha y nos permiten visualizar la difusión de flúor de menor costo de energía, siendo esta difusión la más probable estadísticamente. En el panel (c) mostramos la configuración  $\mathbf{R}_{sp}$  del MEP, donde el flúor se encuentran en la posición no equivalente “b” definida en la Fig. 6.1. Nótese que  $C_0 \Rightarrow C'_n$  y  $C_n \Rightarrow C'_0$ .

La paralelización del cálculo en QE es realizada de la siguiente forma:

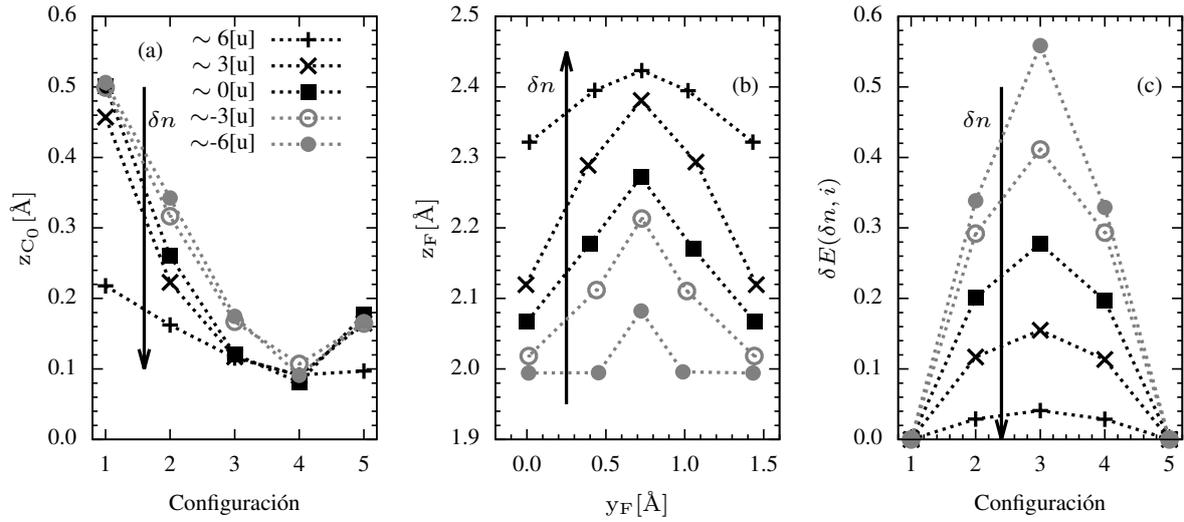
```
mpirun -np 12 neb.x -nimage 3 -npool 1 -nband 1 -ntg 1 -ndiag 4
      -input file.in > file.out
```

donde usamos en total 12 procesadores, que son divididos en 3 grupos de 4 procesadores. Cada grupo calcula la estructura electrónica de una configuración, dividiendo sus cálculos en 4 grupos matriciales.

Inicialmente el QE calcula la estructura electrónica de las 5 configuraciones de la cadena de estados, luego calcula las fuerzas en cada una de las 3 configuraciones intermedias, y modifica sus coordenadas con el fin de acercarlas al MEP. Luego se vuelven a calcular las estructuras electrónicas de las 3 configuraciones intermedias, y nuevamente se calculan las fuerzas aplicadas sobre estas para relajar sus posiciones con el fin de acercarlas al MEP. Este procedimiento se repite hasta cumplir la condición de convergencia.

En la Fig. 6.10 mostramos las configuraciones que pasan por el MEP presentadas de forma secuencial desde el panel (a) hacia el panel (e). Observamos que el átomo F se mueve en la dirección que une dos átomos de carbono vecinos. El panel (c) presenta la configuración  $\mathbf{R}_{sp}$  que es la más energética del MEP, donde el flúor se encuentra en la posición no equivalente “b” (presentada en la Fig. 6.1). La barrera de difusión la calculamos con la relación  $\Delta = E_{DFT}(\mathbf{R}_3) - E_{DFT}(\mathbf{R}_1)$  para cualquier dopaje del sistema. En el caso neutro ( $\delta n = 0$ ) obtenemos una barrera de energía  $\Delta = 0.28\text{eV}$  que es consistente con estudios precedentes [213].

El cálculo de  $W = E_{G-F} - E_G - E_F$ , donde  $E_{G-F}$  es la energía del sistema grafeno-flúor,  $E_G$  es la energía del grafeno limpio, y  $E_F$  es la energía de un átomo F aislado, estima la cota inferior de energía necesaria para remover un átomo F del grafeno. En el caso neutro obtenemos que  $W = 2.4\text{eV}$  por átomo de flúor. Por lo tanto el átomo F difunde en el grafeno, es decir permanece absorbido, porque su barrera de difusión es

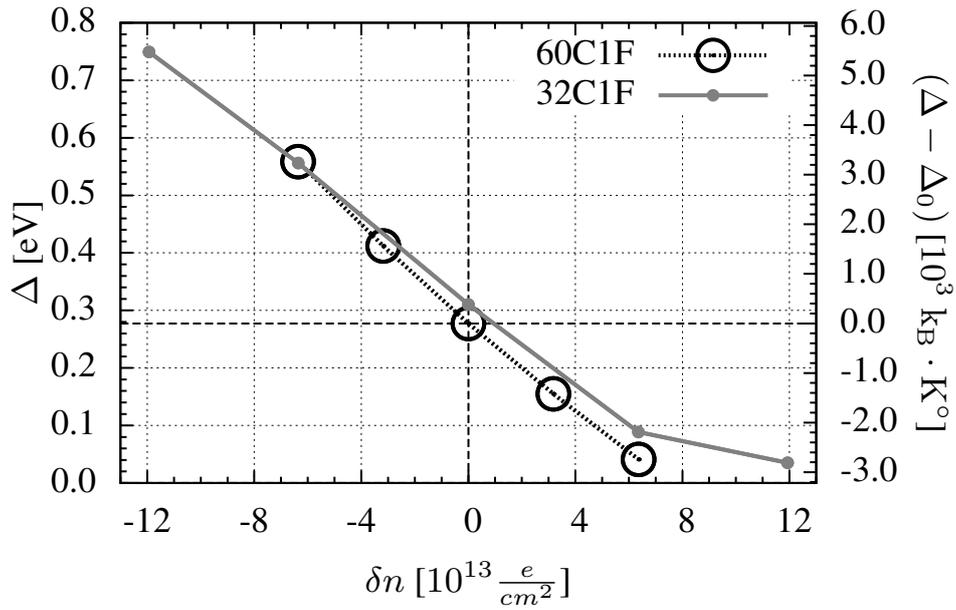


**Figura 6.11:** En 60C1F: Posiciones atómicas del C<sub>0</sub> y del F para cada configuración de la cadena de estados, y las respectivas energías de cada configuración, obtenidas con diferentes dopajes electrónicos del sistema. (a) Coordenada  $z_{C_0}$  perteneciente al átomo  $z_{C_0}$ . (b) Coordenadas ( $y_F, z_F$ ) del F en cada configuración de la cadena de estados, que ilustran la trayectoria del F en el proceso de difusión. (c) Energía  $\delta E(\delta n, i) = E_{DFT}(\{\mathbf{R}_i\}, \delta n) - E_{DFT}(\delta n)$  para cada configuración de la cadena de estados, donde la energía de la configuración estable es tomada como referencia. En los tres paneles presentados, el sentido de la flecha indica el incremento del dopaje electrónico. Aquí la unidad de dopaje es  $[u] = 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ .

mucho menor que su correspondiente energía de enlace con el grafeno.

La evolución de los procesos de difusión para diferentes dopajes la describimos con más detalle con las coordenadas más relevantes de cada configuración y su correspondiente energía. En la Fig. 6.11 presentamos estas cantidades, donde usamos una flecha para indicar el sentido del incremento del dopaje. En el panel 6.11(a) presentamos coordenada “z” del átomo C<sub>0</sub> ( $z_{C_0}$ ) para cada una de las configuraciones de la cadena de estados. En la configuración 1 el valor de  $z_{C_0}$  es el correspondiente al átomo ligado al F, y en la configuración 5 el valor de  $z_{C_0}$  es el correspondiente al átomo C<sub>n</sub>. Esto muestra el intercambio de posición del F en el proceso de difusión. En el panel 6.11(b) mostramos las coordenadas “z” e “y” del flúor en cada configuración de la cadena de estados. Los resultados unidos con líneas corresponden al mismo dopaje, donde los puntos de izquierda a derecha van desde la primera hacia la quinta configuración. Estos resultados presentan la trayectoria del flúor en su proceso de difusión y evidencia que la trayectoria más suave es la correspondiente al mayor dopaje electrónico. También se observa que la trayectoria de difusión del flúor pasa por las posiciones no equivalentes “t” y “b” en cualquier dopaje, tal como apreciamos en la Fig. 6.10.

En el panel 6.11(c) presentamos las energías correspondientes a cada configuración de la cadena de estados, donde  $\delta E(\delta n, i) = E_{DFT}(\{\mathbf{R}_i\}, \delta n) - E_{DFT}(\delta n)$  para cada dopaje, siendo  $E_{DFT}(\delta n)$  la energía de la configuración estable y  $E_{DFT}(\{\mathbf{R}_i\}, \delta n)$  es



**Figura 6.12:** Barrera de difusión  $\Delta$  en función del dopaje  $\delta n$  para 60C1F (negro) y 32C1F (gris). Para 60C1F la barrera es aproximadamente lineal y la podemos escribir como  $\Delta = \Delta_0 - \alpha \delta n$  donde  $\alpha = 4.0 \times 10^{-12} \text{ meVcm}^2 \approx 4.7 \times 10^{-11} \text{ Kcm}^2$  y  $\Delta_0 \approx 0.28 \text{ eV}$ .

la energía de la configuración “ $i$ ”, ambas correspondientes a un determinado dopaje electrónico  $\delta n$ . Es interesante apreciar que conforme mayor es el dopaje entonces menor es la diferencia de energía entre configuraciones sucesivas, nótese que cuando el dopaje es  $\delta n = -6.36 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$  esta diferencia es del orden de 0.30 eV, mientras que para  $\delta n = 6.36 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$  esta diferencia es del orden de 0.03 eV, que es un orden de magnitud menor con respecto al caso anterior.

En la Fig. 6.12 presentamos la dependencia de la barrera de difusión  $\Delta = \delta E(\delta n, 3)$  con respecto a el dopaje  $\delta n$ . El valor de  $\Delta(\delta n)$  está en acuerdo con el cambio del enlace  $F - C_0$ , dado que  $\Delta(\delta n)$  se reduce conforme dopamos electrónicamente el sistema. Esto tiene una clara interpretación porque el dopaje con electrones reduce la hibridación  $sp^3$  de  $C_0$  y debilita el enlace covalente  $F - C_0$ , lo que facilita la difusión del F. En cambio cuando el dopaje es con huecos sucede lo opuesto, se incrementa la distorsión del grafeno y el enlace  $F - C_0$  es más covalente y esto dificulta la difusión del F.

Los efectos de tamaño también son visibles si comparamos los resultados entre 32C1F y 60C1F. Las barreras de difusión para estos sistemas son idénticas cuando  $\delta n = -6.36 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ . Esto sucede porque el enlace  $F - C_0$  es más covalente y en este caso la carga electrónica se concentra alrededor de  $C_0$  y una fracción reducida de esta se encuentra sobre F. La carga electrónica sobre los F produce una interacción reducida de Coulomb entre éstos, al punto que no se aprecia diferencia entre las barreras de difusión del 32C1F y 60C1F. Por otro lado para  $\delta n > -6.36 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$  se aprecian diferencias entre las barreras de difusión de ambos sistemas, siendo mayor la barrera de difusión del 32C1F. Estos resultados están en acuerdo con la relación entre el incremento del

enlace F – C<sub>0</sub> y el incremento de la carga sobre la red diluida de flúor, dado que cuando la separación de los flúor es menor -como sucede en el 32C1F con respecto al 60C1F- el enlace F – C<sub>0</sub> es favorecido porque esto reduce la carga sobre el flúor, lo que reduce las interacciones de Coulomb entre éstos.

## 6.5. Análisis del coeficiente de difusión.

Los resultados para el sistema 60C1F muestran un comportamiento cuasi lineal de la barrera de difusión del flúor con respecto a el dopaje, sin importar si el dopaje es con huecos o electrones. Por lo tanto podemos estimar la barrera de difusión alrededor del caso neutro:

$$\Delta(\delta n) = \Delta_0 - \alpha \delta n, \quad (6.9)$$

donde  $\alpha = 4.0 \times 10^{-12} \text{meVcm}^2 = 4.7 \times 10^{-11} \text{k}_B \cdot \text{K}^\circ \text{cm}^2$ , y  $\Delta_0$  es la barrera de difusión en el caso neutro. Este comportamiento lineal de la barrera de difusión con respecto a el dopaje también se encuentra en los adsorbatos de oxígeno sobre grafeno [223], aunque esto se presenta sólo cuando el dopaje es con electrones ( $\delta n > 0$ ). Comparando nuestros resultados con los resultados del oxígeno -cuando  $\delta n > 0$ - vemos que el valor de  $\alpha$  para el oxígeno es  $\alpha = 7.3 \times 10^{-12} \text{meVcm}^2$ , un 80 % mayor con respecto de nuestro resultado para el flúor.

Si el sistema se encuentra a temperatura  $T$ , la probabilidad de que el sistema se encuentre excitado con energía  $\varepsilon$  es proporcional a la función de Boltzmann  $e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ . Por lo tanto los procesos de difusión son activados a la temperatura  $T$  con una probabilidad  $e^{-\frac{\Delta(\delta n)}{k_B T}}$ , de esta manera la constante de difusión es:

$$D = d \cdot \nu_0 \cdot e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}, \quad (6.10)$$

donde  $d$  es la longitud del salto (aquí lo podemos tomar como  $1.42 \text{\AA}$ ) y  $\nu_0$  es la frecuencia de estos eventos que pueden ser calculados dentro de la aproximación armónica [228] con las configuraciones del MEP. Si despreciamos los cambios de  $d \cdot \nu_0$  con respecto a  $\delta n$ , obtenemos una estimación de la razón entre las constantes de difusión:

$$\frac{D(\delta n)}{D_0} = e^{\frac{\alpha \delta n}{k_B T}}, \quad (6.11)$$

donde  $D_0 = d \cdot \nu_0 \cdot e^{-\frac{\Delta_0}{k_B T}}$  es la constante de difusión en el caso neutro a temperatura  $T$ . Procediendo con las comparaciones; a temperatura ambiente ( $T \sim 300 \text{K}^\circ$ ) la constante de difusión puede incrementarse en un factor 5 si el dopaje cambia desde  $\delta n = 0$  hacia  $\delta n = 10^{13} \frac{e}{\text{cm}^2}$ , y además este factor se puede incrementar si reducimos la temperatura. Estos resultados de primeros principios podrían ser observados experimentalmente me-

dianete el uso de potenciales de compuerta, los cuales permiten incrementar el dopaje del grafeno hasta en  $\pm 10^{13} \frac{e}{cm^2}$  [13]. Para el régimen de bajas temperaturas ( $T \approx 50K$ ), cambiando el dopaje desde  $\delta n = 0$  hacia  $\delta n = 10^{12} \frac{e}{cm^2}$  -que son  $\delta n$  más comunes aplicados sobre el grafeno- se obtiene que la constante de difusión se incrementa en un factor 2.5, pero si hacemos la comparación entre las densidades  $\delta n = -10^{12} \frac{e}{cm^2}$  y  $\delta n = 10^{12} \frac{e}{cm^2}$  obtenemos que la constante de difusión para el dopaje electrónico es un factor 6.6 mayor, el cual podría ser detectado experimentalmente.

Es de importancia señalar que el grafeno, así se encuentre neutro, presenta regiones de carga llamadas *puddles* que son generadas por efectos del sustrato [78]. Las densidades alrededor de los puddles son  $\sim \pm 10^{11} \frac{e}{cm^2}$  y estas regiones de carga pueden dar significativas fluctuaciones en la difusión del flúor cuando la temperatura es de unos pocos Kelvin. Esto podría ser relevante para la dinámica del flúor sobre grafeno en muestras más reales. Por ejemplo, la difusión rápida puede ser más favorable en las zonas electrónicamente dopadas, y este efecto puede ser útil para formar agrupamiento de átomos.

## 6.6. Conclusiones

En este capítulo calculamos las barreras de difusión del flúor sobre grafeno, para diferentes dopajes electrónicos sobre el grafeno. Esta investigación fue realizada mediante cálculos de primeros principios usando la Teoría de la Funcional Densidad mediante el paquete Quantum Espresso [178].

En primer lugar caracterizamos la adsorción de flúor sobre grafeno para diferentes dopajes electrónicos sobre el grafeno. El flúor (F) se deposita sobre un átomo del grafeno ( $C_0$ ) formando un enlace covalente, que también tiene una componente iónica menor. El enlace carbono-flúor puede incrementarse o reducirse mediante el dopaje del grafeno. Si el dopaje es con huecos entonces el enlace carbono-flúor es reforzado, en cambio si el dopaje es con electrones se debilita el enlace carbono-flúor, al punto que este enlace cambia hacia el enlace tipo carga-imagen.

La adsorción del F produce deformaciones en la estructura plana del grafeno, resultado del cambio de hibridación del átomo  $C_0$  que está enlazado con F. La hibridación de  $C_0$  pasa de  $sp^2$  hacia la hibridación tipo  $sp^3$ , la cual se incrementa conforme mayor sea el enlace  $F - C_0$ . Esta hibridación puede ser incrementada (reducida) si dopamos al sistema con huecos (electrones), y este cambio de hibridación evidencia el cambio de ligadura entre el flúor y el carbono.

Los resultados anteriores sugieren que la difusión del flúor depende del dopaje porque este modifica el enlace entre el flúor y el átomo del grafeno que lo contiene. Los resultados presentados en este capítulo indican que la barrera de difusión del flúor se incrementa (reduce) cuasi linealmente cuando el grafeno está dopado con huecos (elec-

trones). A temperatura ambiente -ignorando los procesos armónicos [228] con respecto a el dopaje electrónico- nuestros resultados sugieren que la constante de difusión se incrementa un factor cinco si incrementamos electrónicamente el dopaje desde cero hasta  $10^{13} \frac{e}{cm^2}$ . Por otro lado, podemos observar estos efectos en dopajes menores conforme reducimos la temperatura.

Es interesante mencionar que en el grafeno neutro, que se encuentra depositado sobre un sustrato, existen regiones del grafeno con mayor concentración de electrones junto con otras regiones con mayor concentración de huecos. Estos dopajes locales son del orden de  $\pm 10^{11} \frac{e}{cm^2}$  [78]. Nuestros resultados sugieren que en estas regiones del grafeno podríamos apreciar la difusión local selectiva del flúor, siempre y cuando la temperatura sea de unos pocos Kelvins ( $5K^\circ$ ). Esto podría favorecer la construcción de “clusters” de flúor sobre grafeno. Por otra parte, sabiendo que es posible alcanzar dopajes del orden de  $\pm 10^{13} \frac{e}{cm^2}$  [13], creemos que los resultados de este capítulo pueden ser usados para manipular la dinámica del flúor mediante potenciales de compuerta que induzcan dopaje local sobre el grafeno, con el fin de congelar o acelerar el agrupamiento de los adsorbatos de flúor. Este trabajo fue publicado en la Ref. [48].

# Capítulo 7

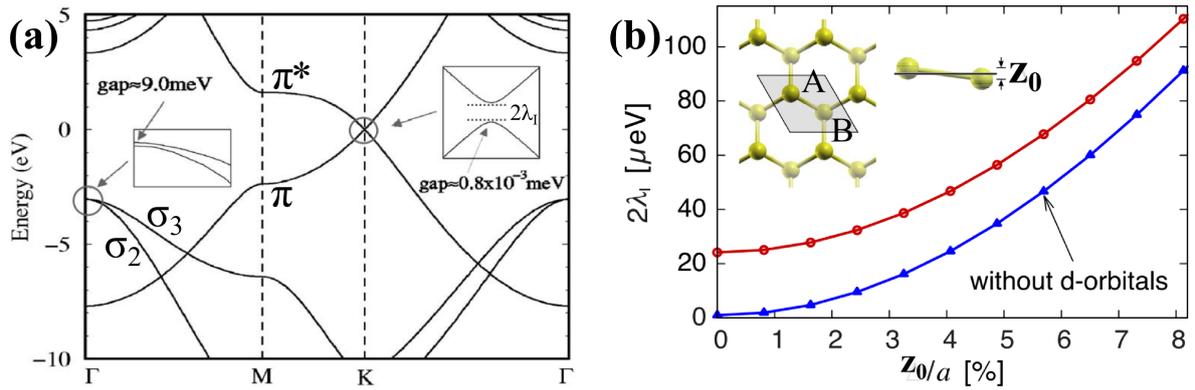
## Acoplamiento espín-órbita inducido por adsorbatos de flúor sobre grafeno.

### 7.1. Introducción.

Un tema de mucho interés actual en la física de la materia condensada es la espintrónica, la cual consiste en el estudio del transporte dependiente del espín de los portadores del sólido. Esto resulta de interés ya que el poder inyectar, detectar, y manipular el espín de los portadores, permitiría construir dispositivos de almacenamiento (como las memorias USB, discos duros, memorias RAM) de menor tamaño y mayor velocidad, y que consuman menos energía con respecto de los presentes dispositivos de almacenamiento. Por otro, lado este conocimiento permitiría construir sensores magnéticos con diversas aplicaciones [9].

Para desarrollar la espintrónica es necesario investigar el control y la manipulación de los grados de libertad del espín en los sólidos. Este tópico ha sido ampliamente investigado en metales y semiconductores [229], y en particular este tema de investigación es de mucha actualidad en grafeno [230]. La motivación de la espintrónica sobre grafeno nace por su composición. El grafeno está compuesto por átomos de carbono, y estos átomos presentan un acoplamiento espín-órbita (estructura fina) pequeño, y una interacción entre el espín de los electrones y el espín del núcleo (estructura súper fina) también pequeña. Estas propiedades del carbono sugieren tiempos de relajación de espín ( $\tau_s$ ) largos en el grafeno, los cuales están condicionados por efectos del sustrato o por efectos de curvatura del grafeno.

Las estimaciones para  $\tau_s$  sugieren valores desde los microsegundos hasta los milisegundos [231]. Sin embargo, los experimentos evidencian longitudes de relajación de espín ( $\lambda_s$ ) del orden de los micrómetros, y tomando en cuenta la relación  $\lambda_s = \sqrt{D\tau_s}$



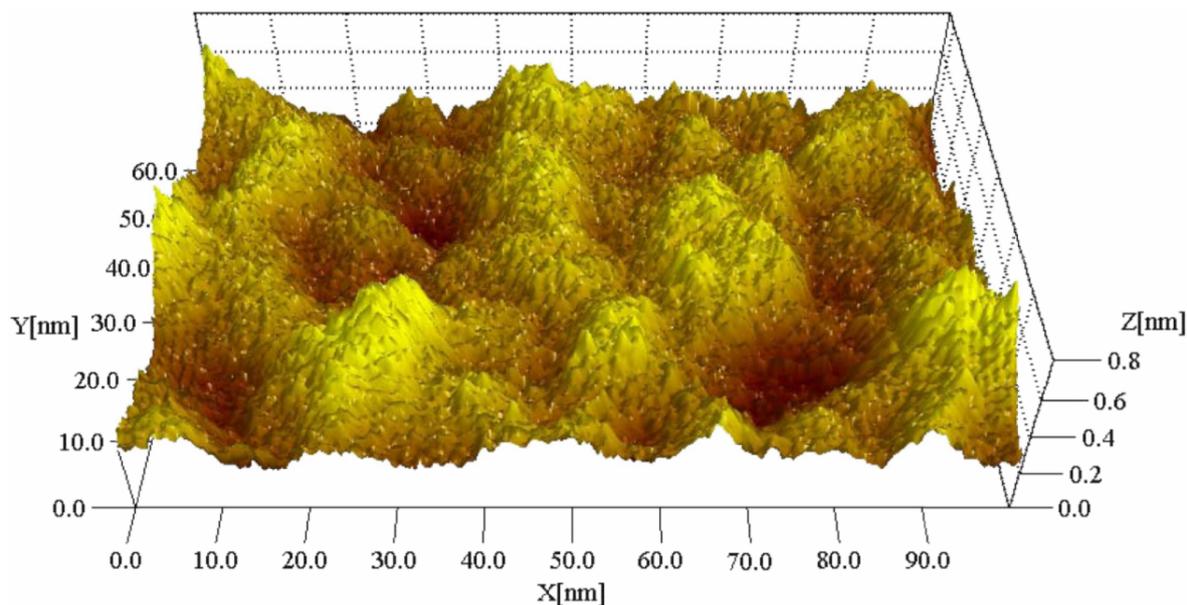
**Figura 7.1:** (a) Diagrama de bandas del grafeno obtenidas con la DFT. Cuando el acoplamiento espín-órbita está ausente, las bandas  $\pi$  ( $\sigma_2$ ) y  $\pi^*$  ( $\sigma_3$ ) son degeneradas en el punto  $K$  ( $\Gamma$ ). En cambio si adicionamos el acoplamiento espín-órbita en el cálculo se obtienen resultados que están detallados en dos cuadros ubicados dentro de este panel. (b) Dependencia de la brecha de energía de las bandas  $\pi$   $-2\lambda_I$  con respecto de la elevación  $z_0$  entre las subredes A y B del grafeno. Estos cálculos han sido obtenidos con el método LAPW (del inglés “The linearized-augmented-plane-wave”). Los cálculos presentados con la curva azul consideran los orbitales de valencia y los orbitales “3d” del carbono, en cambio la curva azul sólo consideran a los orbitales de valencia del carbono. Los resultados de los paneles (a) y (b) pertenecen a las Refs. [234] y [45], respectivamente.

donde  $D$  es la constante de difusión, se obtienen valores de  $\tau_s$  del orden de los nanosegundos. Sin embargo, este resultado experimental [232] fue obtenido con muestras de grafeno que podrían contener fuentes de relajación de espín, como las imperfecciones cristalinas e impurezas.

Además, es sabido que el tiempo de relajación de espín y el acoplamiento espín-órbita del sólido están relacionados entre sí [27, 233], por tanto conocer y controlar las fuentes del acople espín-órbita en el grafeno permitiría manipular sus correspondientes tiempos de relajación de espín.

El acoplamiento espín-órbita introduce diferencias pequeñas en la estructura electrónica del grafeno. Las bandas del grafeno, con o sin acoplamiento espín-órbita, son semejantes entre sí tal como las apreciamos en la Fig. 7.1. Las diferencias relevantes las presentamos en los dos cuadros que se encuentran dentro del panel 7.1(a), que muestran el desdoblamiento de espín de las bandas  $\sigma$  (de  $\sim 10\text{meV}$  en el punto  $\Gamma$ ) y la brecha de energía de las bandas  $\pi$  (de  $\sim 1\mu\text{eV}$  en el punto  $K$ ); estos resultados se presentan cuando consideramos el acoplamiento espín-órbita en los cálculos de primeros principios o en los modelos de enlace fuerte [234]. La brecha de energía entre las bandas  $\pi$  define el acoplamiento espín-órbita del grafeno (usualmente etiquetado como  $\lambda_I$ ) el cual no rompe la degeneración de espín alrededor del nivel de Fermi.

Por otro lado, el acoplamiento espín-órbita del grafeno puede ser incrementado si producimos una hibridación entre sus bandas  $\sigma$  y  $\pi$ . Esta hibridación la podríamos obtener elevando una subred del grafeno con respecto de la otra subred, así la hibridación  $sp^2$  de cada átomo del grafeno cambia hacia una hibridación con cierto carácter tipo

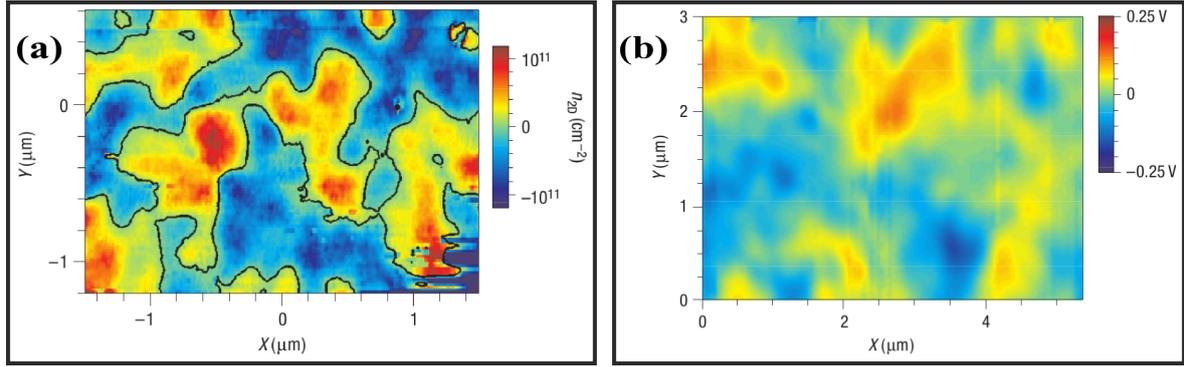


**Figura 7.2:** Imagen del grafeno sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$  obtenida por el microscopio de efecto túnel de barrido (STM). Estos resultados evidencian la estructura ondulada del grafeno “ripples” cuando se deposita sobre un sustrato. Estos resultados pertenecen a la Ref. [235].

$sp^3$  la cual combina los estados de las bandas  $\sigma$  y  $\pi$ . En el panel 7.1(b) presentamos el incremento de la brecha de energía  $2\lambda_I$  con respecto de la elevación entre subredes  $z_0$ . Estos cálculos han sido obtenidos con el método LAPW (del inglés “The linearized-augmented-plane-wave”) que permite resolver las ecuaciones de la DFT usando una base combinada de ondas planas y orbitales atómicos [90]. Los cálculos presentados con la curva azul consideran los orbitales atómicos de valencia y los orbitales “3d” del carbono, en cambio la curva azul sólo consideran a los orbitales atómicos de valencia del carbono. Se aprecia una relación cuadrática entre  $z_0$  y  $2\lambda_I$  sin importar la base usada en el cálculo DFT. Si bien es cierto que esta estructura cristalina difícilmente puede ser obtenida, los cálculos sugieren que las deformaciones de la red pueden incrementar el acoplamiento espín-órbita.

Experimentalmente el grafeno presenta deformaciones en la red cristalina por estar suspendido [236] o por efectos del sustrato [235] (ver Fig. 7.2). En este caso la curvatura local del grafeno sugiere un acople espín-órbita similar al acople espín-órbita obtenido en nanotubos de grafeno [237, 238] (de valor cercano al meV [27]). Con esta expectativa se estudiaron las estructuras cristalinas onduladas del grafeno comúnmente llamadas “ripples”, pero los cálculos teóricos no encontraron efectos relevantes sobre el acoplamiento espín-órbita [239, 240]. Resultados similares se encuentran para los fonones, dado que estos producen tiempos de relajación de espín próximos a los  $\mu\text{s}$  [27, 241].

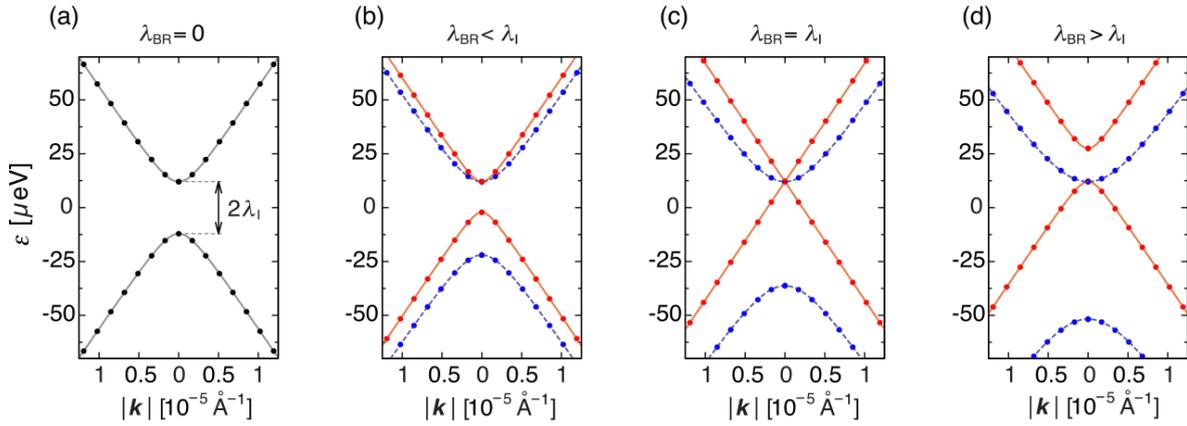
Sobre el grafeno se inducen regiones de densidad de carga positiva y negativa denominadas “puddles”, generadas por el potencial irregular del sustrato. En la Fig. 7.3



**Figura 7.3:** (a) Carga positiva (azul) y negativa (rojo) en el grafeno que se encuentra sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$ . Las regiones cargadas, que usualmente son llamadas “puddles”, se presentan en el grafeno a pesar de que este se encuentre en su estado neutro. (b) Medición del potencial en la superficie del sustrato de  $\text{SiO}_2$ . Estos resultados evidencian la presencia de campos eléctricos sobre el grafeno cuando se encuentra depositado sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$ . Los resultados son obtenidos de la Ref. [235].

mostramos la densidad de carga en el grafeno y el potencial del sustrato antes de contener al grafeno. Por consiguiente cuando el grafeno se deposita sobre un sustrato se producen campos eléctricos perpendiculares al “plano” del grafeno que inducen una redistribución en su densidad electrónica [78], y a su vez este campo produce el efecto Rashba que puede incrementar el acoplamiento espín-órbita del sistema [229, 233]. Los cálculos de primeros principios con grafeno inmerso en un campo eléctrico perpendicular a él [45], muestran el rompimiento de la degeneración de espín de las bandas de grafeno. En la Fig. 7.4 mostramos este resultado alrededor del punto de Dirac sintonizando el nivel de Fermi en cero. Se aprecia que para campos eléctricos de  $1 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$  se obtiene una separación entre bandas de  $\sim 5 \mu\text{eV}$  lo cual es cinco veces mayor que el acoplamiento espín-órbita del grafeno, por lo tanto no justifica los cortos tiempos de relajación de espín.

Por otra parte, las impurezas pueden inducir deformaciones cristalinas y los campos locales, los cuales pueden inducir dos mecanismos de relajación de espín que dependen del acoplamiento espín-órbita. El primero es el mecanismo Elliot-Yafet [229, 242, 243]. En este mecanismo el cambio de espín proviene de las variaciones del potencial inducidas por “impurezas” que pueden ser defectos, adsorbatos, o deformaciones de la red. El término de interacción  $\propto \nabla V_{imp} \times \hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ , donde  $V_{imp}$  es el potencial producido por las “impurezas”, induce el potencial del acoplamiento espín-órbita, el cual produce la relajación de espín. El otro mecanismo de relajación de espín es el D’Yakonov-Perel [229, 244] que precisa el desdoblamiento de espín de las bandas generado por el acoplamiento espín-órbita del sólido. El desdoblamiento de espín de las bandas es equivalente al efecto de un “campo magnético efectivo”  $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})$  que depende del momento cristalino y produce la interacción  $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$ . Por tanto, el espín del estado electrónico gira en el eje del campo magnético efectivo, hasta que el estado electrónico colisiona con impurezas,



**Figura 7.4:** Diagrama de bandas del grafeno inmerso en un campo eléctrico perpendicular a su respectivo plano. Los resultados son presentados alrededor del punto de Dirac, donde la energía tiene al nivel de Fermi como referencia. Las curvas con diferentes colores muestran el desdoblamiento de espín de las bandas. En los paneles (a), (b), (c) y (d) mostramos los resultados cuando el campo es  $0.0 \frac{eV}{nm}$ ,  $1.0 \frac{eV}{nm}$ ,  $2.4 \frac{eV}{nm}$  y  $4.0 \frac{eV}{nm}$ , respectivamente. Las imágenes pertenecen a la Ref. [45].

fonones, etc, lo que produce el cambio de su momento cristalino del estado electrónico. Luego continua su trayecto de la misma forma pero con un “campo magnético efectivo” distinto.

Los mecanismos Elliot-Yafet y D’Yakonov-Perel sugieren tiempos de relajación de espín del orden del  $\mu s$  [27, 245, 246], y estas estimaciones en la relajación de espín no son consistentes con los resultados experimentales [232, 246–248]. Sin embargo, aún cabe considerar un mecanismo más de relajación de espín, que proviene del acoplamiento espín órbita de las impurezas, que son fuentes ajenas al grafeno. Experimentalmente se encontró que los tiempos de relajación de espín en capas apiladas de grafeno son mayores que los de una única capa de grafeno [249]. Este resultado permite hacer la hipótesis de que las impurezas son las fuentes de relajación de espín, y que las capas de grafeno apantallan la presencia de las impurezas. En estos casos las impurezas pueden ser vacancias, átomos livianos o pesados y moléculas, las cuales incrementan el acoplamiento espín-órbita del sistema o participan en la relajación de espín. Los posibles procesos que producen las impurezas son:

1. Deformación local de la estructura plana del grafeno, generado por el enlace grafeno-adsorbato. Esto produce un acople de primer orden entre las bandas  $\sigma$  y  $\pi$  que incrementa el acople espín-órbita de los portadores de carga [43, 44].
2. Fuente local de acoplamiento espín-órbita obtenido por átomos de número atómico alto que están adheridos al grafeno. El acople espín-órbita del sistema es mayor cuando los estados de peso mayor en la impureza están próximos al nivel de Fermi [38, 43, 222].
3. Producción de momentos magnéticos en el grafeno, obtenidos por vacancias o

adsorbatos magnéticos. Estos producen dispersión en los portadores [40, 212] y aumentan la relajación de espín.

4. Producción del efecto Rashba mediante los campos eléctricos locales, obtenidos por los átomos adheridos al grafeno [250].

El primer proceso puede encontrarse si usamos átomos de hidrógeno [43], oxígeno [223], flúor [48], grupos metilo [251], etc, como adsorbatos. En general los adsorbatos que deforman la estructura plana del grafeno son aquellos que se adhieren de forma covalente sobre él. Resultados de primeros principios en una concentración del 2% de hidrógeno presentan un rompimiento en la degeneración de las bandas  $\pi$  de 0.1meV que es uno o dos órdenes de magnitud mayor que los resultados en grafeno limpio de impurezas [43]. Este resultado evidencia el incremento del acople espín-órbita y los resultados experimentales sugieren que este proceso es efectivo para relajar espín [40].

El segundo proceso puede presentarse con los adsorbatos de flúor según los cálculos de primeros principios. Los resultados indican que el rompimiento en la degeneración de espín es 5 veces mayor [38] respecto al caso del adsorbato de hidrógeno [43]. Experimentalmente se sabe que los adsorbatos de flúor relajan las corrientes de espín sobre el grafeno [252, 253]. Sin embargo, no hay evidencias sobre la inducción de momento magnético mediante adsorbatos de flúor [27]. Por tanto, los procesos de relajación de espín dependen del incremento del acoplamiento espín-órbita producido por el flúor.

El tercer caso se presentó experimentalmente en los adsorbatos de hidrógeno. Estos incrementan el acoplamiento espín-órbita del grafeno e inducen momento magnético sobre él. [212, 254, 255]. En conjunto esto produce una elevada relajación de espín lo cual fue observado experimentalmente [40]. Este proceso de relajación de espín se buscó incluyendo impurezas de metales de transición como el hierro, cobalto, níquel, pero al adherirse estos elementos sobre el grafeno no se apreció momento magnético alguno [256]. Por otro lado, mediante moléculas compuestas de cobalto se obtienen momentos magnéticos que incrementan la relajación de espín [39]. Por último el cuarto proceso puede generarse si cubrimos al grafeno con oro [250], donde los experimentos indican una ruptura en la degeneración de las bandas del orden de los 90meV, lo que es el resultado del fuerte efecto Rashba inducido por el oro.

En este capítulo ponemos especial atención en el átomo de flúor, el cual presenta los dos primeros procesos para incrementar el acoplamiento espín-órbita del grafeno. Como indicamos en el capítulo 6, el flúor deforma la estructura cristalina del grafeno y esta deformación puede ser modulada mediante el dopaje electrónico o potenciales de compuerta. Esto permitiría controlar las fuentes de relajación de espín y por tanto sería un aporte dentro del campo de la espintrónica.

La investigación se realiza mediante cálculos de primeros principios encendiendo o apagando el acoplamiento espín-órbita de los pseudopotenciales. Luego estudiamos

las propiedades electrónicas del sistema y construimos un modelo de enlace fuerte que captura las propiedades más relevantes de la investigación. Nuestros resultados indican que los adsorbatos de flúor incrementan el acoplamiento espín-órbita del grafeno debido al acoplamiento espín-órbita atómico de estos, y este incremento es mucho mayor que el obtenido por las deformaciones locales de la estructura cristalina del grafeno.

## 7.2. Consideraciones sobre el cálculo DFT.

Los cálculos de primeros principios fueron realizados con el paquete Quantum Espresso [178]. Los Orbitales de Kohn-Sham (OKS) y la densidad electrónica están expandidas en ondas planas, donde la máxima energía de estas es de  $E_f=70\text{Ry}$  y  $E_\rho=420\text{Ry}$ , respectivamente. Los pseudopotenciales son construidos con el potencial de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzerhoff [125] mediante el método ultra suave [168].

El mallado uniforme de la zona de Brillouin (ZB) depende del tamaño de la celda unidad, lo que detallaremos más adelante. La integración en la ZB para la densidad electrónica se realiza con el método gaussiano con temperatura efectiva de  $0.005\text{Ry}$ . La estructura bidimensional del grafeno es simulada con una separación de  $12\text{\AA}$  entre planos de grafeno. De la misma forma que en el capítulo 6, aplicamos la corrección de campo dipolar que neutraliza el campo artificial generado por la transferencia de carga grafeno-flúor. Con estos parámetros la energía del sistema tiene un error menor a  $\sim 10^{-3}\text{eV}$  por átomo. En adición, las estructuras cristalinas son relajadas considerando fuerzas residuales menores a  $0.005\text{eV/\AA}$ .

En la sección 7.3 detallamos los sistemas que estudiamos, los cuales tienen diversas concentraciones de flúor en grafeno. Sin embargo, indicamos que todos estos sistemas tienen como patrón de longitud al parámetro de red del grafeno, que es  $\sqrt{3} \times a_0 = 1.42\text{\AA}$ . Por ejemplo el sistema  $N \times N$  está compuesto por una supercelda de grafeno del tipo  $N \times N$ , cuyos parámetros de red tienen la longitud de  $N\sqrt{3} \times a_0$ . Al relajar las estructuras cristalinas de estos sistemas con la DFT, obtenemos tensiones residuales menores de  $0.7\text{Gpa}$ . Por ejemplo, para un dopaje de un electrón por átomo de flúor, la tensión residual es de  $0.69\text{Gpa}$ . para sistemas de una concentración del 3% de flúor, y de  $0.34\text{Gpa}$ . para sistemas de una concentración del 1% de flúor. Estas tensiones decrecen un orden de magnitud cuando el sistema es neutro en carga electrónica. Por tanto, las tensiones se reducen conforme se reduce el dopaje electrónico y la concentración de adsorbatos de flúor, respetando el límite la estructura cristalina del grafeno libre de adsorbatos en el caso neutro.

Los cálculos DFT han sido realizados con celdas unidad que contienen muchos átomos -desde 33 hasta 102 átomos por celda unidad-, y para reducir los costos en los cálculos aprovechamos la propiedad de que el flúor no induce polarización de espín sobre el grafeno [35, 38, 48]. Con esta propiedad realizamos los cálculos de relajación de la

estructura cristalina en el límite no magnético. En este caso usamos pseudopotenciales *escalares relativistas* [90, 91], los cuales no discriminan la orientación del espín. En el QE este cálculo es activado sintonizando el comando “nspin = 1”. En este límite también calculamos la densidad de estados y sus proyecciones sobre orbitales ubicados en la celda unidad.

Por otro lado, los diagramas de bandas son calculados activando el acoplamiento espín-orbita (SOC) que es inducido por los estados de valencia. En este caso, con la estructura cristalina relajada, el espín de los OKS puede tener cualquier orientación y por tanto el cálculo debe realizarse en el límite no-colineal del espín, que es por lo menos 4 veces más costoso que el límite no magnético. En este caso usamos pseudopotenciales *totalmente relativistas* [90, 91] los cuales discriminan la energía de los estados de valencia con respecto de la orientación del espín. En el QE este cálculo es activado sintonizando los comandos “noncolin=.true.” y “lspinorb=.true.”

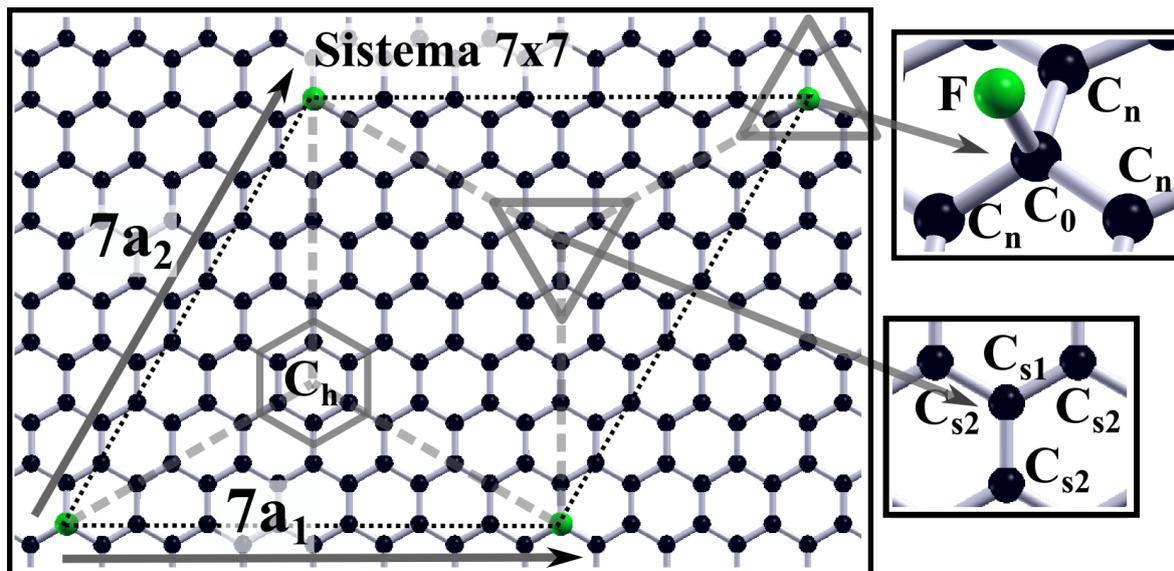
Los cálculos de relajación de la estructura cristalina y de la densidad de estados pueden realizarse en el límite no-colineal del espín con pseudopotenciales totalmente relativistas, sin embargo las correcciones de estos cálculos son despreciables con respecto de los cálculos con pseudopotenciales escalares relativistas, al punto que la relajación y la densidad de estados no muestran diferencias entre estos cálculos cuando el smearing usado es de 0.005Ry. Estas diferencias podrían apreciarse si reducimos el valor del smearing al orden de  $10^{-4}$ Ry, pero esto exige un cálculo DFT de mayor costo numérico porque necesitaríamos incrementar el mallado de la ZB, y no aportaría nueva información sobre la estructura electrónica del sistema.

Los cálculos los realizamos aprovechando los métodos de paralelización del QE. Debido a que durante la investigación carecíamos de grandes fuentes de memoria RAM, aprovechamos la paralelización de las operaciones matriciales del DFT -que se realizan con el parámetro “ndiag”- para no saturar la memoria disponible. Los procesos de paralelización son:

```
mpirun -np 9 pw.x -nimage 1 -npool 1 -nband 1 -ntg 3 -ndiag 9
-input file.in > file.out
```

```
mpirun -np 16 pw.x -nimage 1 -npool 1 -nband 1 -ntg 4 -ndiag 16
-input file.in > file.out
```

que seleccionamos según la cantidad de procesadores disponibles. En este caso dividimos las operaciones matriciales en  $N^2$  grupos ( $N=3,4$ ), y fraccionamos la base de ondas planas en  $N$  grupos. Conforme más bandas calcule el QE más memoria RAM necesitamos. Por esto evitamos la paralelización “npool” debido a que el consumo de memoria RAM es directamente proporcional a “npool”.

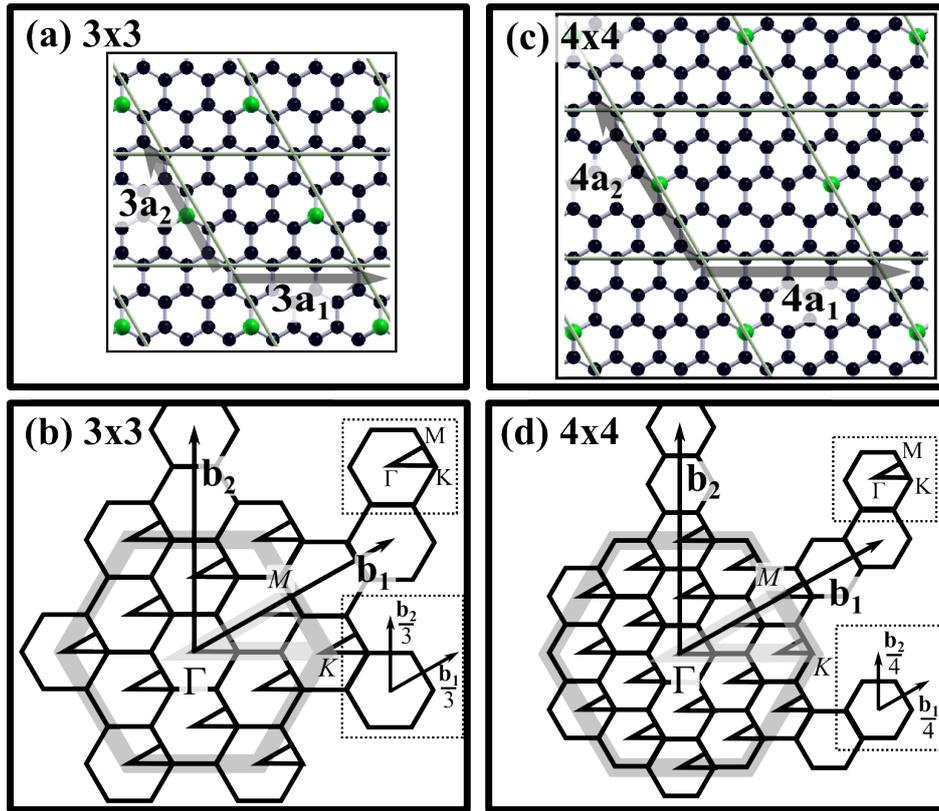


**Figura 7.5:** Sistema  $7 \times 7$  que es construido usando a la celda  $7 \times 7$  como celda unidad. La celda  $7 \times 7$  contiene  $2 \times 7^2 = 98$  átomos de carbono y 1 átomo de flúor. Los vectores de la red son  $7\mathbf{a}_1$  y  $7\mathbf{a}_2$ , donde  $\mathbf{a}_1 = a(1,0)$  y  $\mathbf{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$  son los vectores de red del grafeno, siendo  $a = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ . La repetición de la celda  $7 \times 7$  produce un arreglo periódico triangular de átomos de flúor que se encuentran sobre una de las subredes del grafeno. En esta figura etiquetamos algunas posiciones atómicas que se usarán para estudiar la estructura de los estados DFT.

### 7.3. Sistemas $N \times N$ y $2N \times N$ .

Los sistemas que estudiamos los denominamos sistemas  $N \times N$  debido a que sus celdas unidad son súpercelas  $N \times N$ , que presentamos brevemente en el capítulo 6. Por otra parte, también estudiaremos sistemas que denominamos  $2N \times N$ . La celda unidad del  $2N \times N$  tiene una extensión doble con respecto a la súpercela  $N \times N$ . Pasamos a detallar estos sistemas comenzando por sus celdas unidad. En la Fig. 7.5 presentamos al sistema  $7 \times 7$ . Su celda unidad está contorneada con líneas punteadas y su base contiene 1 átomo de flúor y  $2 \times 7^2 = 98$  átomos de carbono. Los vectores de la red son  $7\mathbf{a}_1$  y  $7\mathbf{a}_2$ , donde  $\mathbf{a}_1 = a(1,0)$  y  $\mathbf{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$  son los vectores de red del grafeno, siendo  $a = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ . La repetición de esta celda produce un arreglo triangular de átomos de flúor sobre grafeno, donde los flúor están separados una distancia de  $7a$ .

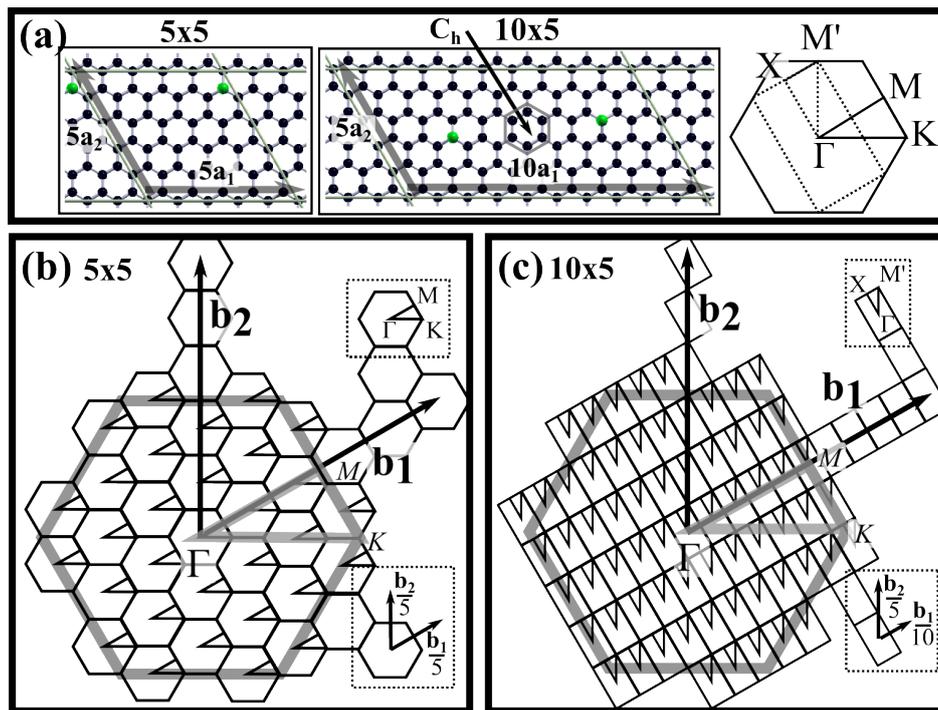
En la Fig. 7.5 representamos a cada flúor (carbono) con una esfera de color verde (negro), y presentamos algunos grupos de átomos que consideramos relevantes. El primer grupo está contenido dentro de un triángulo y está compuesto por el absorbato de flúor y sus vecinos; en este caso etiquetamos al flúor y al carbono al que se liga con F y  $C_0$ , respectivamente, y a los átomos vecinos de  $C_0$  los etiquetamos con  $C_n$ . Los demás grupos restantes están contenidos con un triángulo invertido y un hexágono, y estos grupos muestran los átomos lejanos a los flúor. El grupo del hexágono está compuesto por 6 átomos que forman un anillo hexagonal, los que etiquetamos con  $C_h$ . Por



**Figura 7.6:** Sistemas  $N \times N$  que son generados con las celdas  $N \times N$ . Cada celda  $N \times N$  contiene un átomo de flúor, y estas están encerradas con líneas grises. En (a) y (c) mostramos parte de los sistemas  $3 \times 3$  y  $4 \times 4$ , respectivamente, y en los paneles (b) y (d) presentamos sus respectivas zonas de Brillouin en la configuración extendida. Los vectores  $N\mathbf{a}_i$  y  $\frac{1}{N}\mathbf{b}_i$  son los vectores de la red cristalina y de la red recíproca, respectivamente, del sistema  $N \times N$ , donde  $\mathbf{a}_i$  y  $\mathbf{b}_i$  los vectores de la red cristalina y la red recíproca del grafeno limpio. En los cuadros punteados de (b,d) mostramos los vectores de la red recíproca del  $4 \times 4$  y del  $3 \times 3$ , junto con sus respectivos caminos  $M$ - $K$ - $\Gamma$ - $M$  usados para graficar las bandas de estos sistemas. Además con líneas gruesas grises mostramos la zona de Brillouin del grafeno limpio y su camino  $M$ - $K$ - $\Gamma$ - $M$ .

otro lado el grupo del triángulo invertido contiene uno de los átomos más lejanos a los flúor el cual etiquetamos como  $C_{s1}$ , y también contiene a los vecinos de  $C_{s1}$  los cuales etiquetamos como  $C_{s2}$ . Las etiquetas  $s1$  y  $s2$  representan a las subredes del grafeno, y los átomos  $C_{s1}$  y  $C_0$  no necesariamente comparten la misma subred. Por ejemplo en la Fig. 7.5 se aprecia que los  $C_{s1}$  y  $C_0$  están en subredes diferentes. En estas posiciones presentaremos la estructura electrónica de los estados obtenidos con la DFT, con el fin de conocer las propiedades de los estados de mayor peso sobre el flúor.

Además del sistema  $7 \times 7$ , también estudiamos otros sistemas  $N \times N$  (para  $N=4,5,6$ ) y un sistema  $2N \times N$  (para  $N=5$ ) los cuales pasamos a detallar. En las Figs. 7.6 y 7.7 presentamos algunos sistemas  $N \times N$ . Cada celda  $N \times N$  -que limitamos con líneas grises- contiene 1 átomo de flúor por  $2 \times N^2$  átomos de carbono, y sus vectores de red son  $N \times \mathbf{a}_i$ , donde  $\mathbf{a}_i$  son los vectores de red del grafeno limpio. De aquí en adelante, *grafeno limpio* significa que el grafeno está libre de impurezas y carece de deformaciones en su

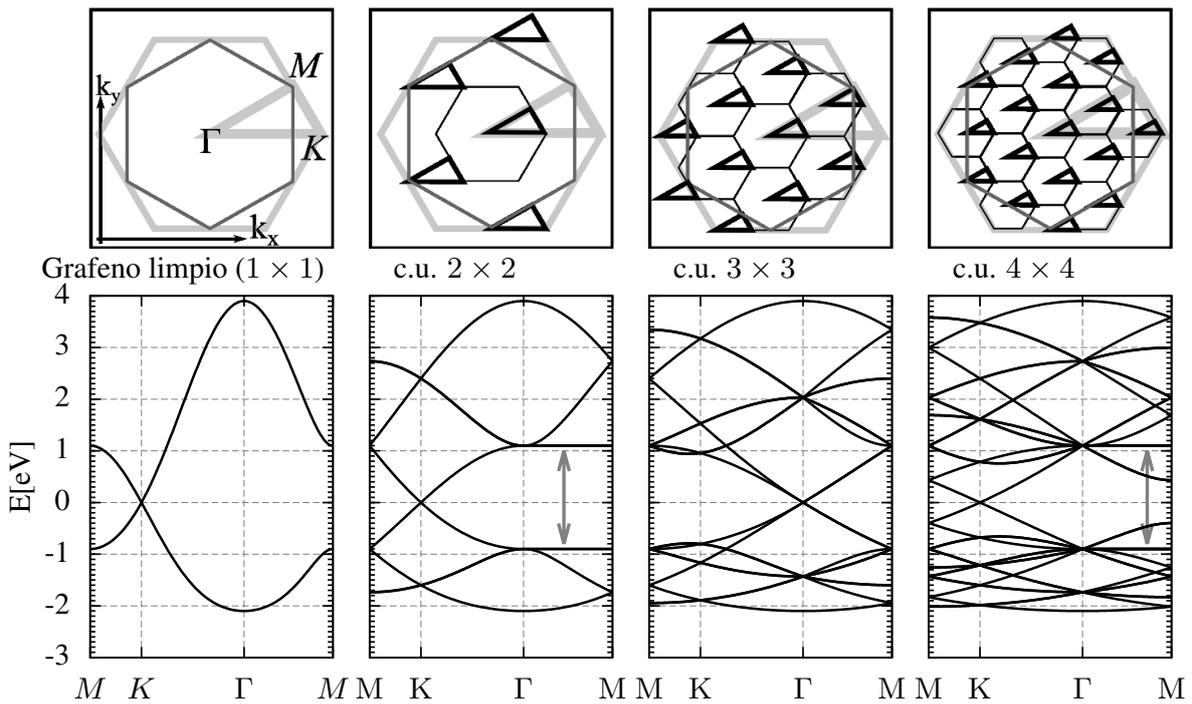


**Figura 7.7:** (a) Sistemas  $5 \times 5$  y  $10 \times 5$  que son producidos con las celdas  $5 \times 5$  y  $10 \times 5$ , respectivamente. Cada celda  $5 \times 5$  contiene un átomo de flúor, mientras que cada celda  $10 \times 5$  contiene dos átomos ubicados en las dos subredes del grafeno. Hacia la izquierda de este panel se encuentra la zonas de Brillouin del  $5 \times 5$  y superpuesta con la zona de Brillouin del  $10 \times 5$ . En los paneles (b) y (c) mostramos las zonas de Brillouin del sistema  $5 \times 5$  y del sistema  $10 \times 5$ , respectivamente, en la configuración extendida. En los cuadros punteados de (b,c) mostramos los vectores de la red recíproca del  $5 \times 5$  y del  $10 \times 5$ , junto con sus respectivos caminos  $M$ - $K$ - $\Gamma$ - $M$  y  $X$ - $\Gamma$ - $M'$ - $X$  usados para graficar las bandas de estos sistemas. Además con líneas gruesas grises mostramos la zona de Brillouin del grafeno limpio y su camino  $M$ - $K$ - $\Gamma$ - $M$ .

estructura plana. La repetición de estas celdas produce un arreglo triangular de átomos de flúor que están depositados sobre una subred del grafeno, y los átomos de flúor están separados una distancia de  $N \times a$ .

Habiendo definido estos sistemas indicamos que los cálculos de relajación y estructura electrónica del  $7 \times 7$  han sido realizados usando un mado de la ZB de  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3 = 3 \times 3 \times 1$ . Este mado es consistente con la calibración presentada en la sección 7.2, en cambio para sistemas  $N \times N$  de  $N < 7$  el respectivo mado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$  debe incrementarse con el fin de preservar la calibración.

En los paneles 7.6(b), 7.6(d) y 7.7(b) presentamos las zonas de Brillouin -en configuración extendida- de los sistemas  $3 \times 3$ ,  $4 \times 4$  y  $5 \times 5$ , respectivamente. Sus respectivos vectores de la red recíproca son  $\frac{1}{N} \mathbf{b}_i$ , donde  $\mathbf{b}_i$  son los vectores de la red recíproca del grafeno limpio. En la parte superior e inferior derecha de estos paneles -encerrados en líneas punteadas- mostramos la correspondiente ZB del  $N \times N$  detallando el camino  $M$ - $K$ - $\Gamma$ - $M$  junto con sus vectores de red recíproca. Dentro de esta figura también mostramos -con líneas grises transparentes- la ZB del grafeno limpio y su camino  $M$ - $K$ - $\Gamma$ - $M$ .



**Figura 7.8:** Paneles superiores: Camino M-K- $\Gamma$ -M del  $N \times N$  presentado de forma extendida sobre la ZB del grafeno limpio. El trazo del camino M-K- $\Gamma$ -M lo mostramos con líneas negras gruesas, mientras que con líneas delgadas negras mostramos el contorno de la ZB del  $N \times N$ . También mostramos -con líneas grises gruesas- el contorno de la ZB del grafeno limpio, junto con su camino  $M$ -K- $\Gamma$ -M, este camino es el camino del sistema  $1 \times 1$ . Además presentamos -con líneas grises oscuras- el camino hexagonal, donde la energía de la banda  $\pi$  es  $-t_1 + t_2$  y la energía de la banda  $\pi^*$  es  $t_1 + t_2$ , y véase que el camino M-K- $\Gamma$ -M de  $2 \times 2$  y  $4 \times 4$  cruza por algunas secciones de este camino hexagonal. Paneles inferiores: Diagrama de bandas del grafeno limpio, donde la relación de dispersión -escrita en el Ec. (7.1)- se presenta sobre el camino M-K- $\Gamma$ -M del  $N \times N$ , y por esto los diagramas de bandas son distintos entre sí. Con flechas grises señalizamos las bandas que carecen de dispersión a lo largo del camino  $\Gamma$ -M. Los parámetros son  $t_1=2.80\text{eV}$  y  $t_2=-0.28\text{eV}$ .

Véase que el punto de Dirac “K” del grafeno limpio no necesariamente coincide con el punto K de los  $N \times N$ , incluso los caminos  $M$ -K- $\Gamma$ -M y M-K- $\Gamma$ -M presentados en las figuras anteriores no son equivalentes porque las ZB del  $N \times N$  son  $N^2$  veces más pequeñas que la ZB del grafeno limpio.

En la Fig. 7.8 (paneles superiores) mostramos -con líneas negras gruesas- el trazo de los caminos M-K- $\Gamma$ -M del  $N \times N$  sobre la ZB del grafeno limpio, y también (paneles inferiores) mostramos las bandas  $\pi$ ,  $\pi^*$  del grafeno limpio en los caminos M-K- $\Gamma$ -M del  $N \times N$ . Los diagramas de bandas son diferentes en cada panel porque el camino M-K- $\Gamma$ -M del  $N \times N$  traza de forma diferente la ZB del grafeno limpio, incluso para  $N=2,4$  se aprecian bandas que carecen de dispersión, lo que no se aprecia en las bandas del  $3 \times 3$  y las bandas del grafeno limpio ( $1 \times 1$ ). Esto último se debe a que las relaciones de

dispersión de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  son:

$$E(\mathbf{k}) = -t_1 |f(\mathbf{k})| + t_2 |f(\mathbf{k})|^2 \quad \text{y} \quad E(\mathbf{k}) = t_1 |f(\mathbf{k})| + t_2 |f(\mathbf{k})|^2, \quad (7.1)$$

respectivamente, donde la función  $f(\mathbf{k})$  la escribimos en función de los parámetros de red del grafeno limpio, véase la Ec. (1.27):

$$f(\mathbf{k}) = 1 + 8 \cos\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1\right) \cos\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2\right) \cos\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)\right), \quad (7.2)$$

y cuando  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = \pm\pi$ ,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = \pm\pi$ , o  $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) = \pm\pi$ , entonces  $f(\mathbf{k}) = 1$ . El camino que cumple esta relación lo mostramos en los paneles superiores de la Fig. 7.8, el cual nombramos *camino hexagonal*, donde la banda  $\pi$  tiene energía  $-t_1 + t_2$  y la banda  $\pi^*$  tiene energía  $t_1 + t_2$ .

De los cuatro caminos extendidos presentados en la Fig. 7.8, solamente los caminos M-K- $\Gamma$ -M del  $2 \times 2$  y del  $4 \times 4$  cruzan parte del camino hexagonal, y por esto algunas de sus bandas carecen de dispersión. Por otro lado, el camino M-K- $\Gamma$ -M del  $3 \times 3$  produce un diagrama de bandas donde el cono de Dirac se encuentra en el punto  $\Gamma$  en lugar del punto K. Esto sucede porque sólo los puntos  $\Gamma$  del camino extendido M-K- $\Gamma$ -M del  $3 \times 3$  tocan los vértices de la ZB del grafeno limpio, y que son llamados los puntos de Dirac. Este conocimiento es importante porque presentaremos diagramas de bandas del sistema  $N \times N$  cuando el grafeno contiene adsorbatos de flúor (algunos de estos han sido presentados en las Figs. 7.5, 7.6, 7.7) y es importante sintonizar estas bandas alrededor de los vértices de la ZB del grafeno limpio porque -en el límite diluido en flúor- en estos puntos están los estados más cercanos al nivel de Fermi. Observando detenidamente la Fig. 7.8 obtenemos las siguientes conclusiones:

- El punto  $\Gamma$  de la ZB del grafeno limpio coincide con el punto  $\Gamma$  de la ZB del  $N \times N$ .
- El punto  $M$  de la ZB del grafeno limpio coincide con el punto  $M$  ( $\Gamma$ ) de la ZB del  $N \times N$  cuando  $N$  es impar (par).
- Los vértices de la ZB del grafeno limpio (puntos de Dirac, también llamados puntos  $K$ ) coinciden con el punto  $\Gamma$  de la ZB del  $N \times N$  cuando  $N$  es un múltiplo de tres.
- Los vértices de la ZB del grafeno limpio (puntos de Dirac, también llamados puntos  $K$ ) coinciden con el punto K de la ZB del  $N \times N$  cuando  $N$  no es un múltiplo de 3.

Por otro lado mencionamos algunas características de los sistemas  $2N \times N$ . Los sistemas  $2N \times N$  están generados por una celda unidad compuesta por dos celdas  $N \times N$ , y usamos dos celdas  $N \times N$  con el fin de conseguir un sistema el cual contenga la misma

concentración de átomos de flúor en ambas subredes del grafeno, y que estos flúor estén separados en  $\sim N \times a$ . En particular en la Fig. 7.7 hemos presentado el sistema  $10 \times 5$ , donde ambos adsorbatos de flúor se encuentran en distintas subredes del grafeno separados una distancia de  $\sim 5a$ . Esto sucede porque la celda unidad es un par de celdas  $5 \times 5$  donde cada una contiene un átomo de flúor en distintas subredes del grafeno. Los vectores de red del  $10 \times 5$  son  $10\mathbf{a}_1$  y  $5\mathbf{a}_2$ , y por tanto sus vectores de red recíproca son  $\frac{1}{10}\mathbf{b}_1$  y  $\frac{1}{5}\mathbf{b}_2$ .

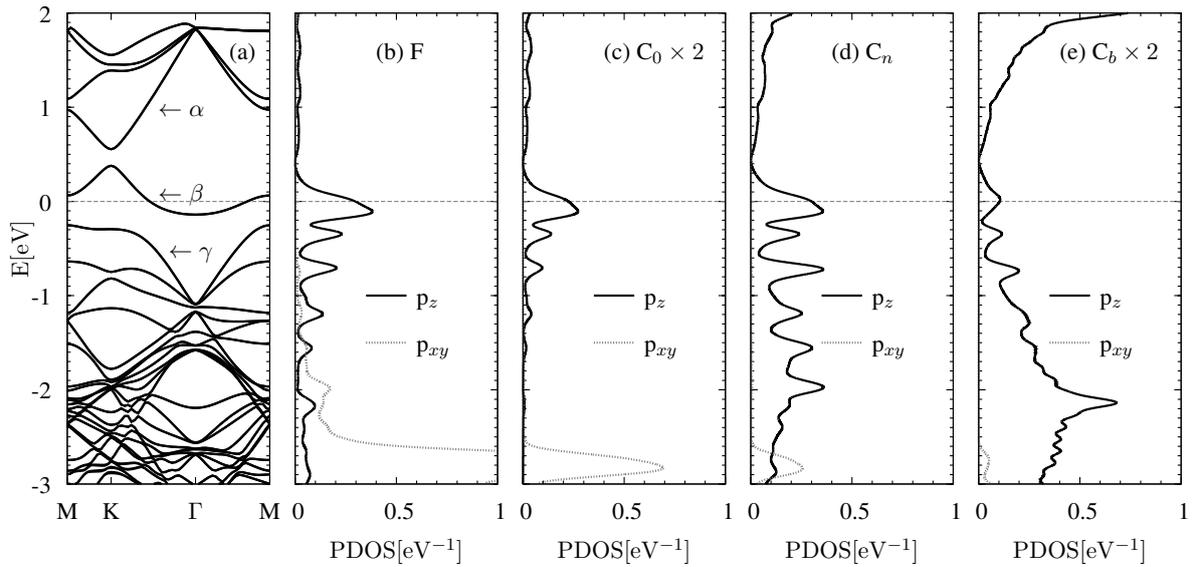
En el panel 7.7(a) hacia la derecha mostramos el contorno de la ZB del  $10 \times 5$  junto con el camino X- $\Gamma$ -M'-X, donde usamos líneas punteadas para su representación, y a esta la comparamos con la ZB del  $5 \times 5$  para apreciar sus diferentes estructuras relativas. En el panel 7.7(c) mostramos la ZB del  $10 \times 5$  en su configuración extendida, superponiendo la ZB del grafeno limpio. En la parte superior derecha e inferior derecha mostramos con más detalle la estructura de la ZB del  $10 \times 5$ , la cual encerramos en un cuadro de líneas punteadas.

El panel 7.7(c) muestra que 3 vértices de la ZB del grafeno limpio (puntos de Dirac, también llamados puntos  $K$ ) se encuentran a lo largo del camino X- $\Gamma$  del  $10 \times 5$ , y por tanto al graficar las bandas del  $10 \times 5$  pondremos más atención en los estados del camino X- $\Gamma$  porque en este camino se encuentran los estados cercanos al nivel de Fermi, sin importar el valor de  $N$  del sistema  $2N \times N$ .

## 7.4. Estructuras electrónicas obtenidas con cálculos de la DFT.

En esta sección presentamos los diagramas de bandas de los sistemas  $N \times N$  con  $N=5,6,7$ , donde usamos los caminos M-K- $\Gamma$ -M que han sido presentados en las Figs. 7.6 y 7.7. También presentamos los diagramas de bandas del sistema  $2N \times N$  de  $N=5$ , usando el camino X- $\Gamma$ -M'-X.

Para analizar la estructura de los estados proyectamos la densidad de estados sobre armónicos esféricos que definen a los orbitales  $2p_\zeta$  ( $\zeta=x,y,z$ ). Esta proyección se realiza en las posiciones atómicas detalladas en la Fig. 7.5, y no realizamos esta proyección en los orbitales  $2s$  porque su peso -cerca del nivel de Fermi- es mucho menor con respecto a el peso de los orbitales  $2p_\zeta$  (véase esta afirmación en el capítulo 6). La proyección de la densidad de estados (PDOS) será presentada con diversos factores de escala con el fin de mejorar su apreciación.



**Figura 7.9:** (a) Diagrama de bandas del sistema  $7 \times 7$  alrededor del nivel de Fermi, donde tomamos especial atención en las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , las cuales señalamos con flechas. En los demás paneles mostramos la PDOS sobre los orbitales  $p_z$  (línea continua) y los orbitales  $p_{xy}$  (línea entrecortada) ubicados en diversos átomos. En esta descripción, F es el flúor,  $C_0$  es el átomo que está ligado al F,  $C_n$  es un átomo vecino a  $C_n$ , y  $C_b$  representa a los átomos más lejanos al F. Los paneles que muestran el factor  $\times 2$  indican que la PDOS ha sido multiplicada por 2 para su mejor apreciación.

### 7.4.1. Sistema $7 \times 7$ sin dopaje electrónico.

En la Fig. 7.9 presentamos la estructura electrónica del sistema  $7 \times 7$ , donde la energía de los estados usa al nivel de Fermi como referencia. En el panel 7.9(a) mostramos el diagrama de bandas, y en los paneles 7.9(b,c,d,e) mostramos con líneas continuas y entrecortadas la PDOS para los orbitales  $p_z$  y los orbitales  $p_{xy} = \frac{1}{2}(p_x + p_y)$ , respectivamente. Aquí se aprecia que los estados tienen carácter dominante  $p_{xy}$  solo para energías muy por debajo del nivel de Fermi; por tanto de aquí en adelante nos concentramos en los resultados de la PDOS de los orbitales  $p_z$ .

El sistema  $7 \times 7$  es metálico y no presenta polarización de espín. Sin embargo, cada banda del  $7 \times 7$  se desdobra en dos debido al SOC del sistema, y la separación entre estas es del orden de los meV. Esta separación no la podemos apreciar en el panel 7.9(a) por el rango de energías usado; aunque más adelante expondremos las separaciones de las bandas que denominamos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , las cuales están localizadas alrededor del nivel de Fermi y están señaladas con flechas.

El cono de Dirac se encuentra en el punto K. Sin embargo la hibridación del grafeno con el adsorbato modificaron su estructura, y por esto el cono de Dirac está compuesto por las bandas  $\alpha$  y  $\beta$ , donde estas últimas definen una brecha de energía. Como discutiremos más adelante, esta brecha de energía es el resultado de la no equivalencia entre las subredes del grafeno (ruptura de simetría quiral), porque los adsorbatos de flúor se encuentran sólo sobre una subred. La brecha de energía es de  $0.18\text{eV}$ , y esta depende

de la concentración de flúor del sistema como detallaremos posteriormente.

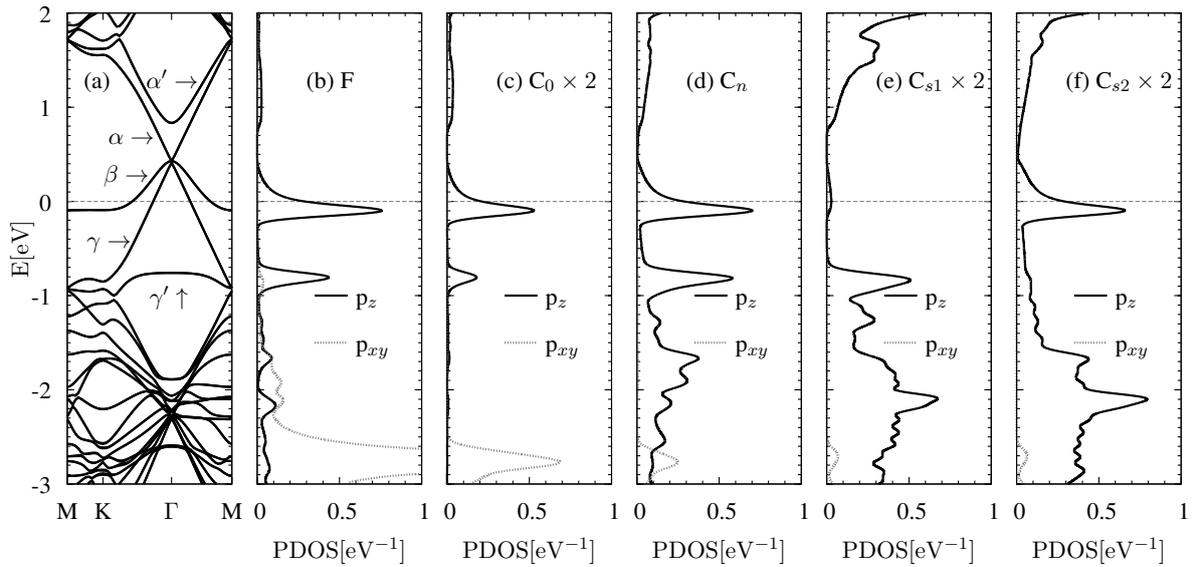
La PDOS del sistema  $7 \times 7$  permite observar la estructura de los estados alrededor del nivel de Fermi. En los paneles 7.9(b,c,d) observamos una hibridación entre los átomos F,  $C_0$  y  $C_n$ , debido a que la PDOS sobre estos tienen estructura similar aunque de diferente peso. Esto evidencia una hibridación local entre los orbitales  $p_z$  del F con los orbitales tipo  $p_z$  de sus átomos vecinos.

Los estados de las bandas  $\beta$  y  $\gamma$  tienen mayor peso sobre F,  $C_0$  y  $C_n$ , y los estados de la banda  $\alpha$  tienen peso dominante sobre  $C_n$ . En otro aspecto, el panel 7.9(e) muestra el promedio de la PDOS sobre los orbitales ubicados en los átomos más alejados a la impureza (éstos son  $C_h$ ,  $C_{s1}$ , y  $C_{s2}$ ) y los que representamos con el símbolo  $C_b$ . Aquí se observa que la brecha de energía está alrededor de  $0.5\text{eV}$  por encima del nivel de Fermi, y que la magnitud de la PDOS muestra indicios del pseudo gap del grafeno limpio porque en la ventana  $[0.0\text{eV}:1.0\text{eV}]$  la PDOS se incrementa aproximadamente lineal con la energía. Estos resultados indican que los estados lejos de la impureza son semejantes a los estados del grafeno limpio. En resumen podemos concluir:

- Alrededor del nivel de Fermi, el carácter dominante de los estados es el  $p_z$ .
- Las bandas  $\beta$  y  $\alpha$  alrededor del punto K conforman los conos de Dirac.
- Las zonas de menor dispersión de las bandas  $\beta$  y  $\gamma$  tienen mayor peso en el flúor.
- Alrededor del nivel de Fermi las bandas de mayor dispersión corresponden a los estados de mayor peso en átomos lejanos al flúor.
- Las bandas  $\beta$  y  $\gamma$  muestran la hibridación entre el nivel  $p_z$  del flúor y los estados del cono de Dirac del grafeno.

#### **7.4.2. Sistema $6 \times 6$ sin dopaje electrónico.**

En la Fig. 7.10 mostramos la estructura electrónica del sistema  $6 \times 6$ . Los resultados del  $6 \times 6$  son similares en algunos puntos a los resultados del  $7 \times 7$ , y por esto solamente detallamos las diferencias entre estos sistemas. En 7.10(a) mostramos la estructura de bandas la cual exhibe el cono de Dirac alrededor del punto  $\Gamma$  y no en el punto K. Esta particular ubicación del cono de Dirac fue explicada en las Figs. 7.8 superponiendo el ZB del grafeno con el ZB del  $N \times N$  para  $N=3 \times n$  ( $n \in \mathbb{N}$ ). El sistema es metálico y el cono de Dirac está compuesto por las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  que preservan aproximadamente la dispersión lineal tal como sucede en el grafeno limpio. Fuera del punto  $\Gamma$ , la banda  $\beta$  tiene estructura plana y por este carácter asumimos que sus estados tienen mayor peso sobre la impureza. Por otro lado, si amplificáramos las bandas alrededor del punto  $\Gamma$ , apreciaríamos una brecha de energía de  $0.02\text{eV}$  entre las bandas  $\gamma$  y  $\beta$ , y apreciaríamos que las bandas  $\beta$  y  $\alpha$  se tocan en  $\Gamma$ .

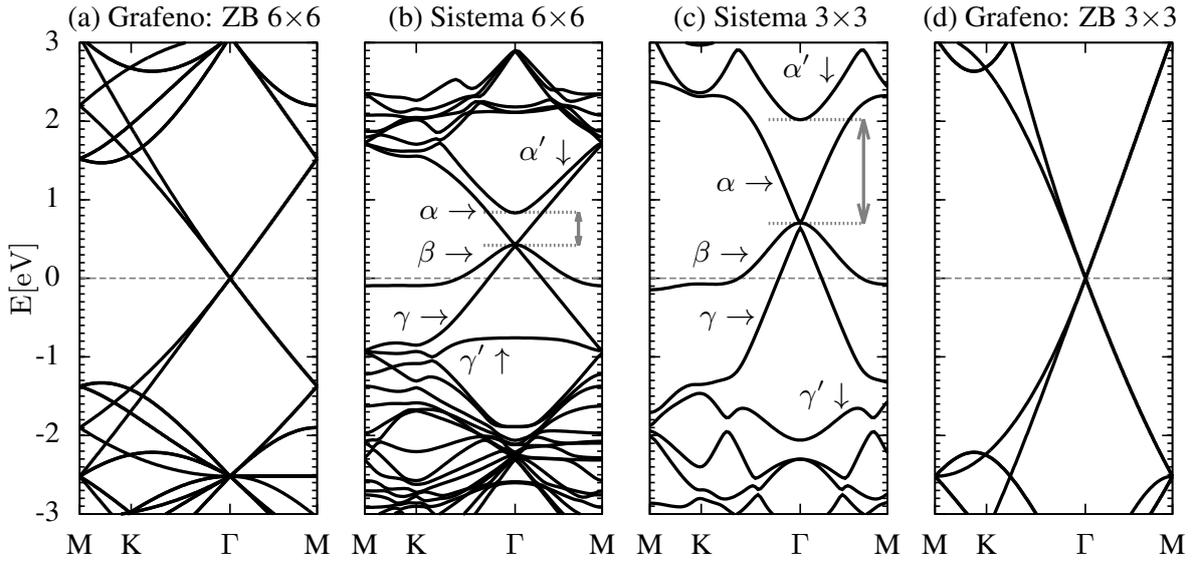


**Figura 7.10:** Diagrama de bandas del sistema  $6 \times 6$  alrededor del nivel de Fermi, presentadas con el formato usado en la Fig. 7.9. Sólo hay dos clases de átomos lejos del adsorbato, uno de ellos se localiza en la misma subred del adsorbato ( $C_{s1}$ ) y el otro en la subred opuesta ( $C_{s2}$ ). En el panel (f) presentamos la PDOS sobre los orbitales ubicados en  $C_{s2}$ . Véase que la estructura de la PDOS es consistente con la dispersión lineal del cono de Dirac.

Además de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , señalamos la banda  $\alpha'$  que se encuentra por arriba de la banda  $\alpha$ , y la banda  $\gamma'$  que se encuentra por debajo de la banda  $\gamma$ . Si comparamos las bandas  $\gamma'$ - $\beta$ - $\alpha'$  del  $6 \times 6$  con las bandas  $\gamma$ - $\beta$ - $\alpha$  del sistema  $7 \times 7$ , encontraremos características similares. Para detallar esto recordamos que el punto de Dirac se encuentran en el punto K de la ZB del  $7 \times 7$  mientras que este mismo se encuentra en el punto  $\Gamma$  de la ZB del  $6 \times 6$ . Entre las bandas  $\beta$  y  $\alpha'$  del  $6 \times 6$  hay una brecha de energía en el punto  $\Gamma$ , y lo mismo sucede con las bandas  $\beta$  y  $\alpha$  del  $7 \times 7$  en el punto K. Además la banda  $\gamma'$  del  $6 \times 6$  y la banda  $\gamma$  del  $7 \times 7$  carecen de dispersión debajo del punto  $\Gamma$  y el punto K, respectivamente. Por tanto existen bandas similares de ambos sistemas alrededor de los puntos de Dirac.

En los paneles 7.10(b,c,d,e,f) mostramos la PDOS del  $6 \times 6$  para conocer la estructura de los estados cercanos al nivel de Fermi. La PDOS muestra que las bandas  $\beta$  y  $\gamma'$  tienen peso dominante sobre el F, además en estas bandas se aprecia las similitudes de estructura entre la PDOS del  $C_0$ , del  $C_n$  y del F, lo que muestra la hibridación entre los orbitales  $p_z$  del F con los orbitales tipo  $p_z$  de sus átomos vecinos.

Por otro lado, los estados de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  que componen el cono de Dirac, tienen peso reducido sobre el F, pero tienen peso mayor sobre átomos apartados de la impureza. Debido a que los átomos  $C_h$  no aparecen en los sistemas  $3n \times 3n$ , presentamos en los paneles 7.10(e,f) la PDOS sobre orbitales ubicados en  $C_{1s}$  y  $C_{2s}$ . En el panel 7.10(e) se aprecia baja densidad de estados asociada a la banda  $\beta$ , y si omitimos la PDOS de ésta, observaríamos una brecha de energías que parte desde el fondo de la



**Figura 7.11:** (a) Bandas  $\pi, \pi^*$  del grafeno limpio presentadas con el camino M-K- $\Gamma$ -M de la ZB del  $6 \times 6$ . (b) Diagrama de bandas del sistema  $6 \times 6$ . (c) Diagrama de bandas del sistema  $3 \times 3$ . (d) Bandas  $\pi, \pi^*$  del grafeno limpio presentadas con el camino M-K- $\Gamma$ -M de la ZB del  $3 \times 3$ . El cono de Dirac se encuentra alrededor del punto  $\Gamma$ , lo cual es característico del camino M-K- $\Gamma$ -M de los sistemas  $3n \times 3n$  con  $n$  entero. En los paneles (b,c) -con flechas dobles- se muestran la separación entre los mínimos de las bandas  $\alpha$  y  $\alpha'$  de los sistemas  $6 \times 6$  y  $3 \times 3$ .

banda  $\alpha'$  hacia el máximo de la banda  $\gamma'$ , ambas localizadas en  $\Gamma$ . En cambio en 7.10(f) se aprecia la contribución exclusiva de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , en la ventana de energía  $[-0.7\text{eV}; 1.5\text{eV}]$ , además observamos claramente la densidad de estados lineal asociada al Cono de Dirac. Estos resultados indican que los orbitales de las impurezas se acoplan más con los orbitales de la subred que las contiene.

Por otro lado en la Fig. 7.11 mostramos los diagramas de bandas de los sistemas  $6 \times 6$  y  $3 \times 3$ , junto con las bandas  $\pi, \pi^*$  del grafeno limpio, donde estas últimas son graficadas usando los caminos M-K- $\Gamma$ -M de los sistemas  $6 \times 6$  y  $3 \times 3$ . Los diagramas de bandas del  $6 \times 6$  y  $3 \times 3$  tienen muchas características comunes alrededor del nivel de Fermi, sin embargo resaltamos la separación entre los mínimos de sus bandas  $\alpha'$  y  $\alpha$ , lo cual señalizamos con flechas dobles. Para el sistema  $3 \times 3$  la separación es de  $1.32\text{eV}$  mientras que para el sistema  $6 \times 6$  esta separación es de  $0.42\text{eV}$ , por tanto la separación entre las bandas  $\alpha'$  y  $\alpha$  del sistema  $3n \times 3n$  se reduce conforme incrementamos el valor de  $n$ , y en el límite de  $n$  grande, ambas bandas se solapan entre sí debido a que estas bandas conforman los conos de Dirac. Para explicar la diferente estructura de conos de Dirac debido a la separación entre  $\alpha'$  y  $\alpha$ , usamos el hamiltoniano  $H^0$  de las bandas  $\pi, \pi^*$  del grafeno limpio, más un potencial  $V$ :

$$H = H^0 + V = \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_{i \in S(C_0)} |i\rangle v \langle i|, \quad (7.3)$$

donde  $V$  es la perturbación producida por los adsorbatos de F, y  $S(C_0)$  es la subred que contiene sólo el átomo  $C_0$  de cada celda  $N \times N$  del sistema. Por tanto esta perturbación la consideramos como un cambio en la energía local de los átomos  $C_0$  debido al enlace que tienen estos con los adsorbatos de F (como un modelo a modo de ejemplo).

Cuando  $V=0$  existen cuatro estados degenerados en el nivel de Fermi, los cuales etiquetamos como  $|\mathbf{K}^S\rangle$  y  $|\mathbf{K}'^S\rangle$ , donde  $S$  hace referencia a la subred A y B del grafeno,  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}'$  son los puntos de Dirac no equivalentes del grafeno. Las funciones:

$$|\mathbf{Q}^S\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{j \in S} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} |j\rangle, \quad (7.4)$$

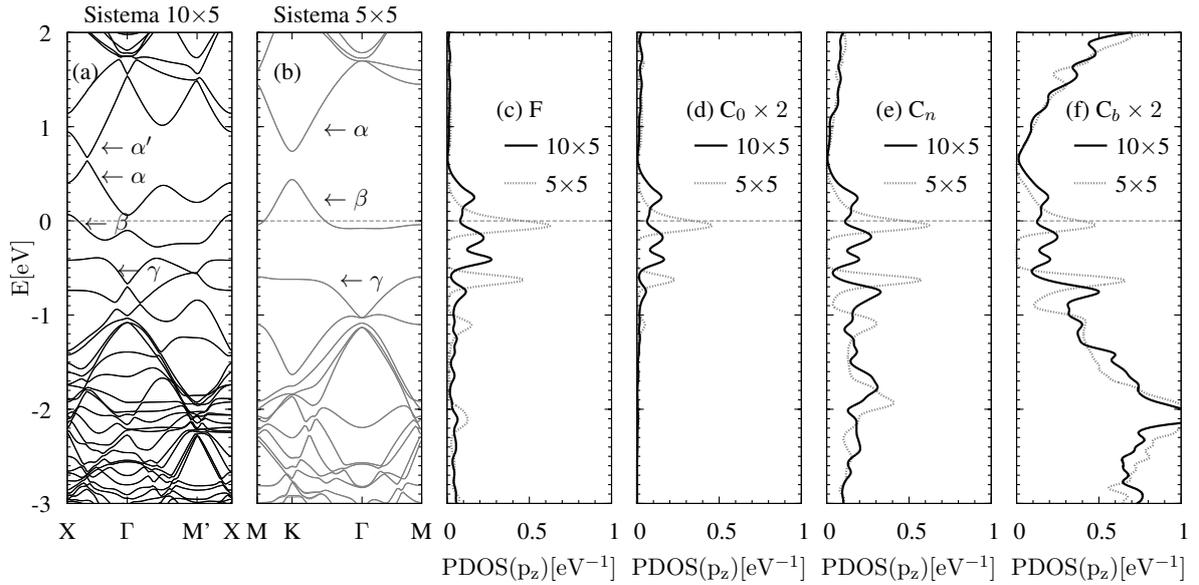
-con  $\mathbf{Q} = \mathbf{K}, \mathbf{K}'$ - son las funciones  $|\mathbf{K}^S\rangle$  y  $|\mathbf{K}'^S\rangle$ , donde  $\mathbf{r}_j$  representa la posición del sitio  $j$ , y  $\Omega$  es la cantidad de sitios de la subred A o B. El cambio de la energía de estos estados lo obtenemos de forma perturbativa. Si la subred  $S(C_0)$  se encuentra contenida en la subred A del grafeno, entonces los estados  $|\mathbf{K}^B\rangle$  y  $|\mathbf{K}'^B\rangle$  no perciben el potencial perturbativo  $V$  y su energía no se altera. Sin embargo los estados  $|\mathbf{K}^A\rangle$  y  $|\mathbf{K}'^A\rangle$  perciben este potencial y la perturbación en energía sobre estos es:

$$\langle \mathbf{K}^A | V | \mathbf{K}^A \rangle = \langle \mathbf{K}'^A | V | \mathbf{K}'^A \rangle = \frac{v}{N^2} \quad ; \quad \langle \mathbf{K}^A | V | \mathbf{K}'^A \rangle = \frac{v}{N^2} \delta_{\mathbf{K}' - \mathbf{K}, \mathbf{G}} \quad (7.5)$$

donde  $\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca de  $S(C_0)$ . Para un sistema  $N \times N$ , la subred recíproca de  $S(C_0)$  contiene vectores  $\mathbf{G} = \mathbf{K}' - \mathbf{K}$  siempre y cuando  $N=3 \times n$ .

Según este resultado, cuando  $N \neq 3n$  se abre una brecha de energía de magnitud  $\frac{v}{N^2}$  en los puntos de Dirac. Esto explica la brecha de energía entre las bandas  $\beta$  y  $\alpha$  del sistema  $7 \times 7$  (véase la Fig. 7.9), y de los sistemas  $5 \times 5$  y  $4 \times 4$  que mostraremos más adelante. Por otra parte, cuando  $N=3 \times n$  los estados  $|\mathbf{K}^A\rangle$  y  $|\mathbf{K}'^A\rangle$  se acoplan, y estos forman los estados  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{K}^A\rangle + |\mathbf{K}'^A\rangle)$  y  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{K}^A\rangle - |\mathbf{K}'^A\rangle)$  con energías  $2\frac{v}{N^2}$  y 0, respectivamente. Entonces en los puntos de Dirac hay tres estados degenerados de energía 0 y un estado de energía igual a  $2\frac{v}{N^2}$ . Esto explica porque las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  tienen la misma energía en  $\Gamma$  mientras que la banda  $\alpha'$  tienen una energía superior con respecto a las bandas mencionadas, tal como se aprecia en las bandas de los sistemas  $6 \times 6$  y  $3 \times 3$ . Mayores detalles de estas particulares estructuras de bandas para redes triangulares las podemos encontrar en la Ref. [257].

Por otro lado, para el sistema  $6 \times 6$ , las bandas  $\beta$  y  $\gamma'$  son el resultado de la hibridación entre la parte inferior de los Conos de Dirac con los estados de los adsorbatos de flúor, y la diferente estructura entre las bandas  $\gamma'$  de  $6 \times 6$  y  $3 \times 3$  debe estar relacionada con la diferente concentración de adsorbatos de flúor en ambos sistemas.



**Figura 7.12:** Estructuras electrónicas del sistema  $10 \times 5$  (líneas negras) y del sistema  $5 \times 5$  (líneas grises). El diagrama de bandas del  $10 \times 5$  se expone en el panel (a) mientras que el diagrama de bandas del  $5 \times 5$  se expone en el panel (b). Los caminos usados en estos gráficos han sido presentados en la Fig. 7.7. En (c-f) mostramos la proyección de la densidad de estados sobre los orbitales  $p_z$  ubicados en diferentes átomos.

### 7.4.3. Sistemas $10 \times 5$ y $5 \times 5$ sin dopaje electrónico.

En esta sección consideramos el caso cuando los adsorbatos están depositados en ambas subredes del grafeno. Para este fin estudiamos el sistema  $10 \times 5$  cuya celda unidad está compuesta por dos celdas  $5 \times 5$ , donde una de estas contiene el flúor en la subred A y la otra contiene el flúor en la subred B (para mayor detalle véase la Fig. 7.7). Para comparar las propiedades del sistema  $10 \times 5$  también estudiamos al sistema  $5 \times 5$ , debido a que estos sistemas tienen la misma concentración de adsorbatos de flúor.

En la Fig. 7.12 mostramos la estructura electrónica del  $10 \times 5$  junto con la estructura electrónica del  $5 \times 5$ . Los caminos usados en estos diagramas buscan apreciar la estructura electrónica alrededor del cono de Dirac, por tanto ponemos atención alrededor de la tercera parte del camino X- $\Gamma$  del  $10 \times 5$  y alrededor del punto K del  $5 \times 5$ , donde deberían encontrarse estos conos de Dirac.

Las bandas del sistema  $10 \times 5$  muestran que el cono de Dirac preserva aproximadamente su dispersión lineal. Esto sucede debido a que las dos subredes del sistema son equivalentes porque ambas tienen la misma concentración de F. El nivel de Fermi está en la banda  $\beta$  evidenciando el carácter metálico del sistema, y las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , tienen regiones de poca dispersión donde esperamos encontrar estados de mayor peso en el F. Esto lo verificamos mediante la PDOS del orbital  $p_z$  del F. Por otro lado, los perfiles de la PDOS sobre los átomos F,  $C_0$  y  $C_n$ , son similares alrededor del nivel de Fermi -aunque con distinta magnitud- lo que muestra la hibridación entre los orbitales  $p_z$  del F con los orbitales  $p_z$  de sus átomos vecinos.

El cono de Dirac del  $10 \times 5$  está compuesto por la banda  $\alpha$  y  $\alpha'$ , y entre estas existe una brecha de energía de  $0.038\text{eV}$  la cual teóricamente debe producirse por el SOC del sistema [234]. En este caso el SOC del sistema es mucho mayor respecto al SOC del grafeno limpio porque el sistema  $10 \times 5$  tiene impurezas (que tienen un SOC atómico que incrementan el SOC del sistema [38]) y deformaciones en su estructura plana (que incrementan el SOC entre átomos del grafeno [44]).

Prosiguiendo con el sistema  $10 \times 5$ , en el panel 7.12(f) presentamos la PDOS sobre orbitales  $p_z$  ubicados en los átomos  $C_b$ , donde los últimos son los átomos lejanos a la impureza. La PDOS en  $C_b$  muestra la reducida brecha de energía entre las bandas  $\alpha$  y  $\alpha'$ , que está a  $0.65\text{eV}$  por arriba del nivel de Fermi; además muestra la dispersión aproximadamente lineal correspondiente a los conos de Dirac. Si bien es cierto que la concentración del sistema es de 1 flúor cada 50 carbonos, del 2%, estos resultados indican que la estructura de los estados lejos de las impurezas es similar a la estructura de los estados del grafeno limpio. Por otro lado, para sistemas  $2N \times N$  de  $N$  grande, los estados con mayor peso en el flúor se ubicarían por debajo del cono de Dirac, en consecuencia estos estarían debajo del nivel de Fermi.

En el panel 7.12(b) mostramos el diagrama de bandas del sistema  $5 \times 5$ . Este diagrama de bandas es muy diferente al del sistema  $10 \times 5$  pero es similar al diagrama de bandas del sistema  $7 \times 7$ , esto sucede porque el  $5 \times 5$  y el  $7 \times 7$  tienen impurezas sólo sobre una subred. La diferencia relevante entre los sistemas  $7 \times 7$  y  $5 \times 5$  es la brecha de energía entre las bandas  $\alpha$  y  $\beta$ , las cuales son de  $0.30\text{eV}$  para el  $5 \times 5$  y de  $0.18\text{eV}$  para el  $7 \times 7$ .

En adición a lo expuesto, las estructuras electrónicas del  $10 \times 5$  y del  $N \times N$  dicen que los estados con mayor peso en las impurezas se localizan debajo del cono de Dirac, y es de interés saber que tan apartados del nivel de Fermi se encuentran estos, y como depende este apartamiento con respecto de la concentración de adsorbatos de flúor. Esta relación no la podemos hallar mediante los cálculos DFT por las limitaciones computacionales. Sin embargo, mediante el análisis de los resultados DFT construimos un modelo sencillo para resolver esta interrogante, lo que detallaremos más adelante.

## 7.5. Estructura electrónica con respecto a el dopaje electrónico.

En esta sección presentaremos la dependencia de la estructura de electrónica con el dopaje electrónico, en los sistemas descritos en la sección 7.4. La estructura cristalina de estos sistemas fue relajada en cada dopaje electrónico  $\delta n$ , considerando los mismos criterios del caso  $\delta n = 0$ . En el capítulo 6 usamos como unidad de dopaje electrónico al exceso o defecto de carga electrónica por  $\text{cm}^2$ , el cual fue etiquetado como  $\delta n$ . Sin

embargo en esta sección usamos como unidad al exceso o defecto de carga electrónica por impureza de flúor, el cual etiquetamos como  $\delta n_F$ . El valor de  $\delta n_F$  es equivalente a la cantidad de carga electrónica por celda unidad para los sistemas  $N \times N$ , y el valor de  $\delta n_F$  es equivalente a la mitad de la carga electrónica por celda unidad para los sistemas  $2N \times N$  debido a que éste contiene dos átomos de flúor por celda unidad. La equivalencia de entre  $\delta n$  y  $\delta n_F$  la presentamos en la siguiente ecuación:

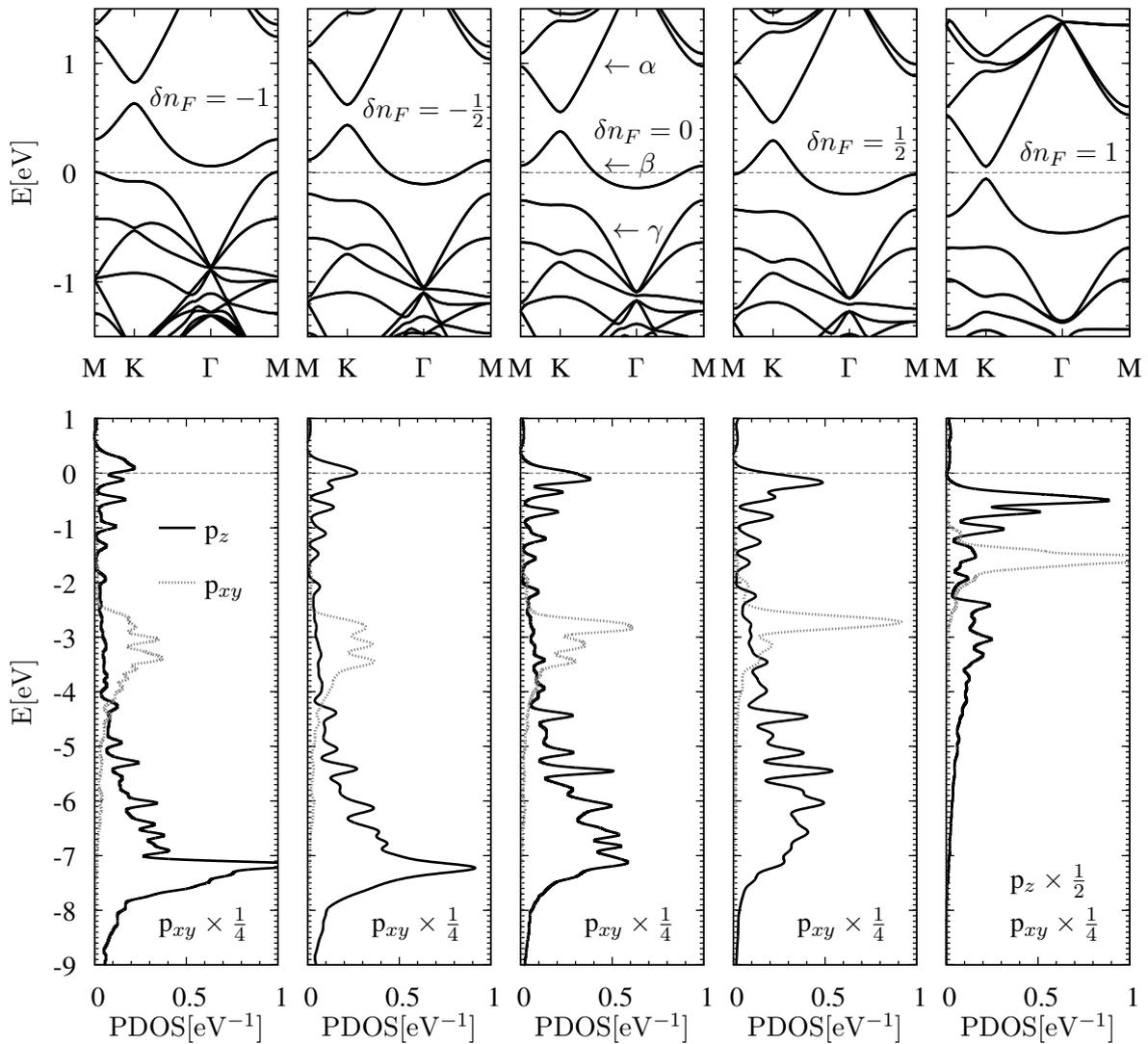
$$\delta n = \frac{\delta n_F}{\frac{\sqrt{3}}{2} N^2 a^2} = \frac{0.19088 \times \delta n_F}{N^2} \times 10^{16} \frac{e}{cm^2}, \quad (7.6)$$

el cual es válido para los sistemas  $N \times N$  y  $2N \times N$ . El signo del dopaje electrónico es el mismo que usamos en el capítulo 6, si  $\delta n_F$  o  $\delta n$  es mayor que cero entonces el dopaje sobre el sistema es con electrones, en cambio si  $\delta n_F$  o  $\delta n$  es menor que cero entonces el dopaje es con huecos.

Comenzamos con el sistema  $7 \times 7$  que contiene una concentración del  $\sim 1\%$  de impurezas de flúor debido a que existe un átomo de flúor por cada 98 átomos de carbono. En la Fig. 7.13 -en sus paneles superiores- presentamos el diagrama de bandas y la PDOS sobre los orbitales  $p_z$ ,  $p_{xy}$  de un átomo de flúor. A simple vista las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , no evidencian cambios significativos en su estructura, aunque estas muestran dos dependencias con respecto de  $\delta n_F$ . La primera es la brecha de energía entre las bandas  $\alpha$  y  $\beta$ , la cual va desde 0.2eV hacia 0.1eV cuando el dopaje va desde  $\delta n_F = -1$  hacia  $\delta n_F = 1$ . Lo segundo corresponde a las bandas ubicadas debajo del nivel de Fermi, pues estas reducen su dispersión conforme se incrementa el dopaje electrónico.

En la Fig. 7.13 -paneles inferiores- también presentamos la PDOS del sistema  $7 \times 7$ . Por el carácter dominante 2p de los estados, sólo presentamos la PDOS sobre los orbitales  $p_z$  y  $p_{xy}$  del flúor que graficamos con líneas negras y grises, respectivamente. En todos los dopajes estudiados observamos una hibridación extendida entre el orbital  $p_z$  de la impureza y los estados del grafeno, la cual aproximadamente cubre desde los -9.0eV hasta el nivel de Fermi. En adición a esto, la hibridación del orbital  $p_{xy}$  de la impureza con los estados del grafeno cubren un menor rango de energías conforme incrementamos el dopaje electrónico. Esta información sugiere que los estados de impureza más relevantes son aquellos de carácter dominante  $p_z$ , y que los estados de carácter dominante  $p_{xy}$  reducen su hibridación con los estados del grafeno conforme incrementamos el dopaje electrónico.

En la Fig. 7.14 mostramos los cambios de la estructura electrónica del  $10 \times 5$  con respecto a el dopaje electrónico. La concentración de flúor en el sistema  $10 \times 5$  es del 2% de impurezas, ya que hay 2 átomos de flúor por cada 100 átomos de carbono. El sistema  $10 \times 5$  presenta una brecha de energía entre las bandas  $\alpha$  y  $\alpha'$  que depende del dopaje electrónico. Cuando  $\delta n = -\frac{1}{2}$  la brecha es de 0.042eV, si  $\delta n_F = 0$  la brecha de es 0.038eV, y si  $\delta n_F = \frac{1}{2}$  la brecha de es 0.028eV. Si ignoramos la dependencia de esta brecha de

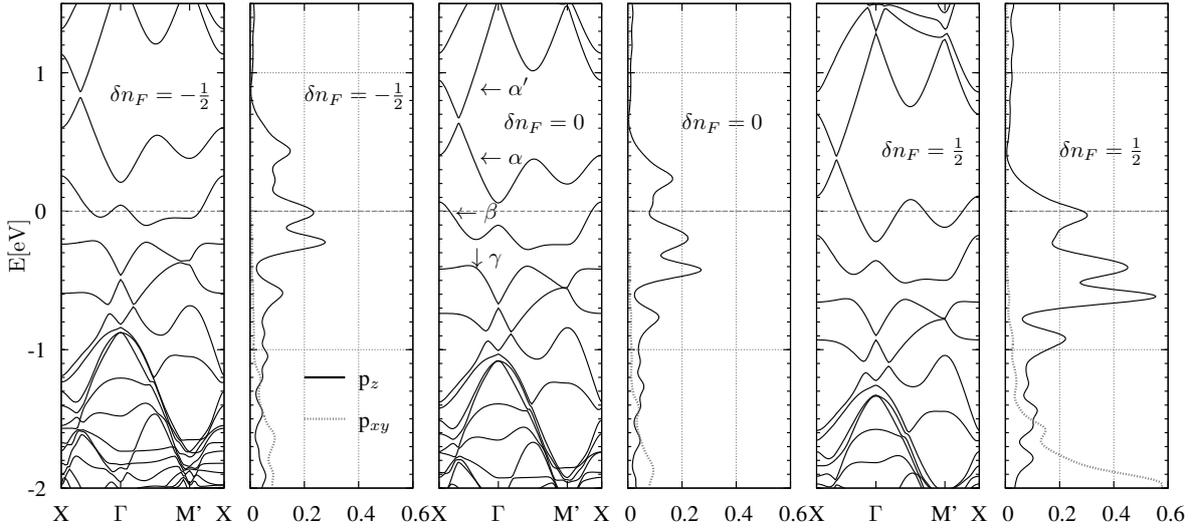


**Figura 7.13:** Diagramas de bandas del sistema  $7 \times 7$  en distintos dopajes electrónicos  $\delta n_F$ . La unidad del dopaje electrónico es el exceso ( $\delta n_F > 0$ ) o defecto ( $\delta n_F < 0$ ) de carga electrónica por átomo de flúor. Cuando  $\delta n_F > 0$  entonces el sistema está cargado con electrones y si  $\delta n_F < 0$  entonces el sistema está cargado con huecos. Debajo de estas bandas presentamos la PDOS sobre los orbitales  $p_z$  y  $p_{xy} = \frac{1}{2}(p_x + p_y)$  ubicados en un átomo de flúor. Los factores de multiplicación indican el factor de escala usado en los resultados.

energía con el dopaje electrónico podemos considerar que las bandas esencialmente se corren.

A la derecha de cada diagrama de bandas de la Fig. 7.14, mostramos la PDOS sobre los orbitales  $p_z$  y  $p_{xy}$  ubicados en la impureza. Los resultados muestran que para  $\delta n_F > 0$ , los estados alrededor del nivel de Fermi incrementan su peso en la impureza conforme se incrementa  $\delta n_F$ , lo cual también hemos observado en los resultados de la Fig. 7.13 correspondientes al sistema  $7 \times 7$ .

Es interesante comparar la PDOS del  $7 \times 7$  cuando  $\delta n_F = 1$  con la PDOS del  $10 \times 5$  cuando  $\delta n_F = \frac{1}{2}$ , porque en este caso particular estos sistemas tienen el dopaje



**Figura 7.14:** Diagramas de bandas del sistema  $10 \times 5$  en distintos dopajes electrónicos  $\delta n_F$ , en compañía de la PDOS sobre los orbitales  $p_z$  y  $p_{xy} = \frac{1}{2}(p_x + p_y)$  ubicados en un átomo de flúor.

electrónico superficial  $\delta n \sim 3.8 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$  que fue estimado con la Ec. (7.6). Para este valor de  $\delta n$  se aprecia que los estados del  $7 \times 7$  tienen más peso en la impureza que los estados del  $10 \times 5$ , y esta diferencia proviene de la diferente concentración de impurezas de flúor entre estos sistemas, siendo del  $\sim 1\%$  para el  $7 \times 7$  y del  $2\%$  para el  $10 \times 5$ . En conclusión, los resultados de las Figs. 7.13 y 7.14 dicen que:

- Los estados alrededor del nivel de Fermi son de carácter  $p_z$ , y estos incrementan su peso en la impureza de flúor conforme mayor sea la carga electrónica por átomo de flúor.
- Los estados con peso en los orbitales  $p_{xy}$  se acercan al nivel de Fermi conforme mayor sea la carga electrónica por átomo de flúor.

En adición a esto, los resultados del capítulo 6 dicen que la carga sobre el flúor es mayor conforme se incrementa la carga electrónica del sistema, al punto que el exceso de carga electrónica del sistema se deposita mayoritariamente en las impurezas de flúor debido a su electro-negatividad. La deposición de carga sobre el flúor tiene un límite, y éste es de un electrón por adsorbato de flúor sobre el grafeno porque cada flúor necesita un electrón para completar su capa electrónica. Superado este límite, cada flúor debería estar desprendido del grafeno o tener un débil enlace tipo carga-imagen con el grafeno, y el exceso de carga electrónica debería estar en el grafeno [35].

Estos resultados indican la presencia de dos fuentes relevantes del acople espín-órbita del sistema. El primero corresponde a las deformaciones de la estructura plana del grafeno inducidos por el enlace con sus adsorbatos, y según los resultados de primeros principios [48], estas deformaciones pueden ser controladas dopando al grafeno.

Cuando el dopaje electrónico es negativo (positivo) incrementamos (reducimos) estas deformaciones, y por tanto, esperamos incrementar el SOC propio del grafeno, es decir el SOC debido a los carbonos (C) [44]. La segunda corresponde a las fuentes externas del SOC, que son las impurezas de F. Esta segunda fuente de SOC se puede distinguir con respecto de la primera fuente debido a que el SOC atómico del F es aproximadamente cinco veces mayor que el SOC atómico del C. Las Figs. 7.13 y 7.14 dicen que los estados cercanos al nivel de Fermi tienen peso en F, y en consecuencia las propiedades de estas impurezas deben manifestarse en ese rango de energías. Por este motivo, estudiamos las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , con más detalle. Estas bandas se desdoblan por el SOC del sistema, y la magnitud del desdoblamiento para cada estado permite discriminar estas dos fuentes.

## 7.6. Desdoblamiento de espín de las bandas inducidas por el SOC y el dopaje electrónico.

Los sistemas estudiados en este capítulo no presentan polarización de espín, y esto no significa que sus bandas sean doblemente degeneradas en espín, porque el SOC del sistema rompe esta degeneración. Sin embargo, las bandas no tienen una orientación de espín global, y por esto el espín no es un buen número cuántico del sistema. En efecto dos estados de la banda  $\zeta$  de diferente  $\mathbf{k}$  no necesariamente tienen espines paralelos o anti-paralelos entre sí.

La energía del estado de número de onda  $\mathbf{k}$  de la banda  $\zeta$  depende de la dirección de su espín que puede ser  $\mathbf{s}$  o  $\bar{\mathbf{s}} = -\mathbf{s}$ , y por esto cada banda  $\zeta$  se desdobla en dos bandas  $\zeta(\mathbf{s})$  y  $\zeta(\bar{\mathbf{s}})$ , y la diferencia de energía entre estas es:

$$\delta E_{\zeta}(\mathbf{k}) = E_{\zeta,\mathbf{s}}(\mathbf{k}) - E_{\zeta,\bar{\mathbf{s}}}(\mathbf{k}), \quad (7.7)$$

lo que define el desdoblamiento de espín de la banda  $\zeta$  en el punto  $\mathbf{k}$ , conocido del inglés como “band spin-orbit splitting” o más frecuentemente escrito como “spin-orbit splitting”. De aquí en adelante llamaremos al *desdoblamiento de espín* como *desdoblamiento*, y en esta sección presentaremos el desdoblamiento de las bandas más cercanas al nivel de Fermi y su dependencia con el dopaje electrónico.

Los sistemas que se estudiaron en este capítulo tienen dos fuentes de SOC. La primera es el SOC propio del grafeno que proviene de los átomos de carbono, y la segunda es el SOC de las impurezas de flúor. Los cálculos DFT han sido realizados en el límite no-colineal de espín activando el cálculo del acoplamiento espín-órbita del sistema, y con el fin de discriminar estas fuentes realizamos cálculos DFT considerando y sin considerar el SOC del flúor. Cuando el cálculo DFT considera el SOC del flúor

entonces usamos un pseudopotencial totalmente relativista para los átomos de flúor, en cambio cuando el cálculo DFT no considera el SOC del flúor entonces usamos un pseudopotencial escalar relativista para los átomos de flúor. Resaltamos que en estos cálculos DFT siempre usamos un pseudopotencial totalmente relativista para los átomos de carbono.

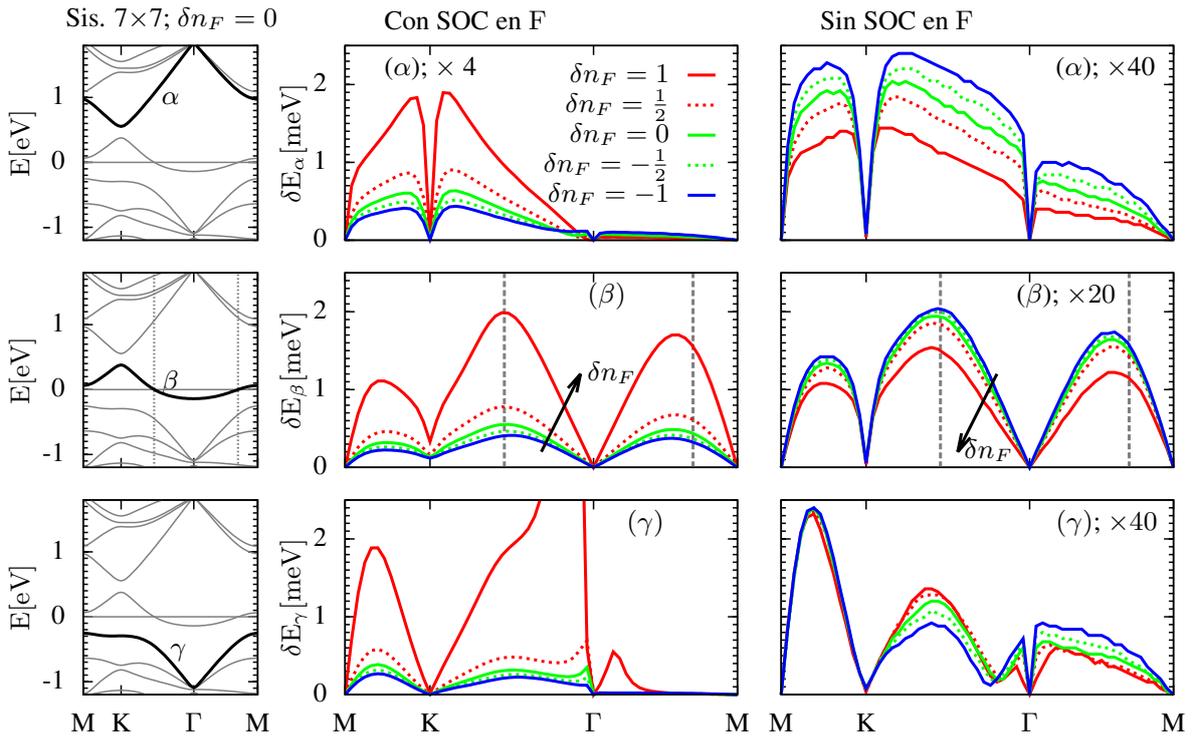
### 7.6.1. Desdoblamiento de bandas del sistema $7 \times 7$

En la Fig. 7.15 presentamos el desdoblamiento de las bandas  $\zeta = \alpha, \beta, \gamma$  del sistema  $7 \times 7$  como función del dopaje electrónico. En cada panel de la izquierda mostramos una vez más el diagrama de bandas del  $7 \times 7$ , donde la banda graficada con color negro es la banda que estudiamos. En los paneles etiquetados con  $(\alpha)$ ,  $(\beta)$ , y  $(\gamma)$  mostramos el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , respectivamente, en los diferentes dopajes electrónicos estudiados anteriormente ( $\delta n_F = 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1$ ), considerando y sin considerar el SOC inducido por los adsorbatos de flúor. Los paneles de la banda  $\beta$  muestran con una flecha el incremento de  $\delta n$ , donde la curva de color azul (rojo) corresponde al caso cuando  $\delta n_F = -1(1)$  mientras que la curva de color verde corresponde al caso cuando  $\delta n_F = 0$ . En los paneles 7.15( $\beta$ ) y en el diagrama de bandas ubicado a su izquierda mostramos un par de líneas grises entrecortadas; para  $\delta n_F = 0$  estas líneas interceptan la banda  $\beta$  en los puntos donde está el nivel de Fermi, y estas líneas permiten apreciar mejor el desdoblamiento de las bandas cerca del nivel de Fermi.

Debido a que las deformaciones de la estructura plana incrementan el SOC propio del grafeno [44], esperamos que el dopaje con huecos ( $\delta n_F < 0$ ) incremente el SOC del sistema y por tanto incremente el desdoblamiento de bandas. Sin embargo, los resultados que presentamos indican todo lo contrario, el desdoblamiento de bandas se incrementa cuando el sistema es dopado con electrones ( $\delta n_F > 0$ ).

En los paneles intermedios de la Fig. 7.15 presentamos el desdoblamiento de las bandas, donde se consideran las dos fuentes de SOC del sistema. El desdoblamiento de las bandas es del orden de los meV en algunos puntos de la ZB, y es mucho mayor que el desdoblamiento de bandas obtenida por el SOC del carbono, donde el último fue presentado anteriormente en la Ref. [43]. Si  $\delta n_F$  es incrementado desde  $\delta n_F = 0$  hacia  $\delta n_F = 1$ , entonces el desdoblamiento de la banda  $\beta$  se incrementa en un 400 %, mientras que si el dopaje es reducido desde  $\delta n_F = 0$  hacia  $\delta n_F = -1$  el desdoblamiento de la banda  $\beta$  es reducido en un factor no mayor del 25 %. Algo similar sucede con el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$ . Sin embargo ponemos mayor atención en la banda  $\beta$  porque en esta se encuentra el nivel de Fermi.

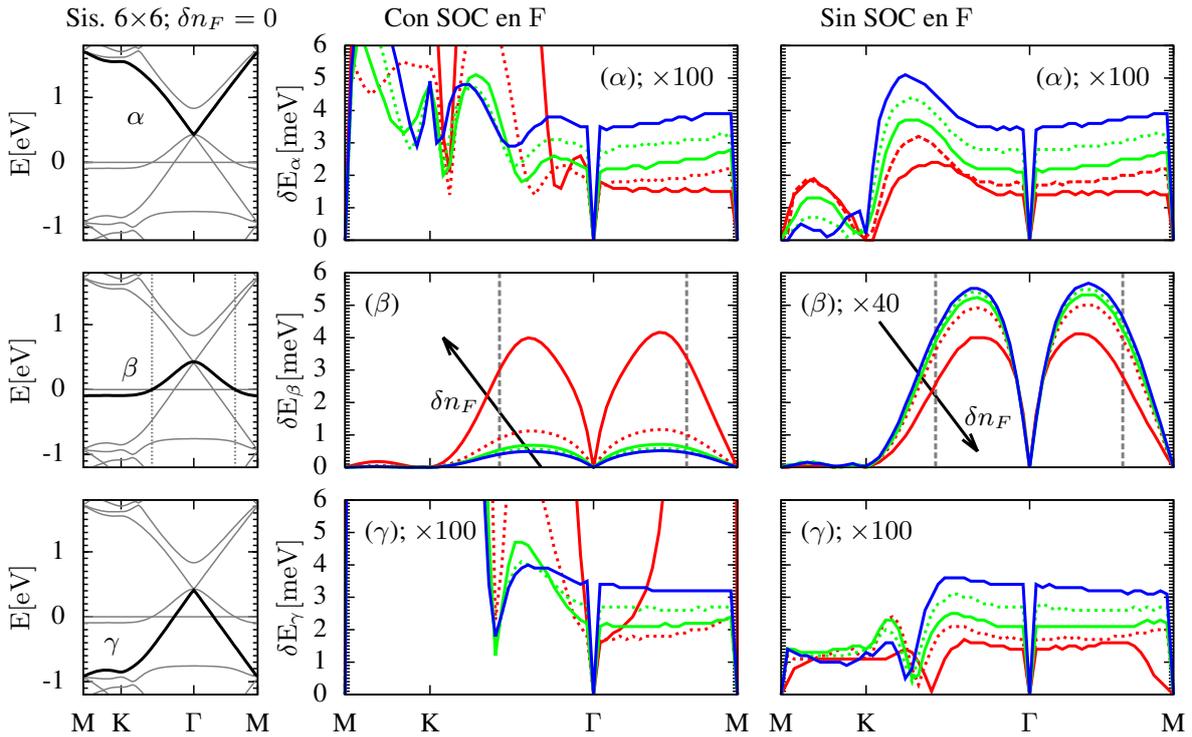
En los paneles de la derecha de la Fig. 7.15 presentamos el desdoblamiento de las bandas cuando no se considera el SOC del flúor. En este caso observamos que el desdoblamiento de bandas se incrementa cuando reducimos el dopaje electrónico,



**Figura 7.15:** Desdoblamiento de espín de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  del sistema  $7 \times 7$ . Paneles de la izquierda: Diagrama de bandas del  $7 \times 7$  para  $\delta n_F = 0$ , donde graficamos con líneas negras a las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ . Cada una de estas bandas está desdoblada en espín, pero su desdoblamiento es del orden del meV por lo que no es apreciable. Los paneles etiquetados con  $(\alpha)$ ,  $(\beta)$ , y  $(\gamma)$  muestran el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , respectivamente, para diferentes dopajes electrónicos  $\delta n_F = 0$ . En particular en los paneles  $(\beta)$  mostramos una flecha que indica la dirección del incremento del dopaje electrónico, la cual va desde  $\delta n_F = -1$  hacia  $\delta n_F = 1$ . El desdoblamiento de bandas ha sido calculado en dos casos. El primer cálculo es realizado con el SOC del flúor y con el SOC propio del grafeno que proviene del SOC de los átomos de carbono. El segundo cálculo es realizado únicamente con el SOC propio del grafeno. Los factores de multiplicación indican el factor de escala usado en la presentación de los resultados.

que es lo mismo a incrementar el dopaje del sistema con huecos, lo que incrementa la deformación de la estructura plana del grafeno. Si bien es cierto que esto es lo que esperamos inicialmente, la magnitud del desdoblamiento de bandas es mucho menor con respecto de los resultados que consideran el SOC del flúor. Por ejemplo en el nivel de Fermi para  $\delta n_F = 0$ , el desdoblamiento de la banda  $\beta$  es cinco veces mayor cuando el SOC atómico del F está activo que cuando el SOC del F está inactivo.

En conclusión la mayor fuente del SOC del sistema proviene de las impurezas de F, y en consecuencia los estados más afectados son aquellos con mayor peso sobre la impureza. Esto lo podemos verificar comparando los resultados de los paneles 7.15( $\alpha$ ) con los resultados de los paneles 7.15( $\beta, \gamma$ ). Haciendo esta comparación alrededor del punto K observamos que el desdoblamiento de la banda  $\alpha$  es cuatro veces menor respecto al desdoblamiento de las bandas  $\beta$  y  $\gamma$ . En efecto, los estados de la banda  $\alpha$  son los estados de menor peso sobre la impureza, y por esto el desdoblamiento de la banda



**Figura 7.16:** Con el mismo formato de la Fig. 7.15, mostramos el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , del sistema  $6 \times 6$ . Cuando las dos fuentes de SOC están activas, los resultados del cálculo DFT indican que el desdoblamiento de la banda  $\beta$  se incrementa conforme incrementamos el dopaje electrónico. Esto no sucede completamente en las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  debido a que sus desdoblamientos muestran un comportamiento distinto alrededor del punto  $\Gamma$ . Mayor detalle en el texto.

$\alpha$  es menor respecto al desdoblamiento de las bandas  $\beta$  y  $\gamma$ . Además, en  $\Gamma$ -M se aprecia el mayor desdoblamiento de la banda  $\beta$  con respecto de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$ , porque las últimas tienen estados de poco peso en las impurezas.

### 7.6.2. Desdoblamiento de bandas del sistema $6 \times 6$

En la Fig. 7.16 presentamos el desdoblamiento de las bandas del sistema  $6 \times 6$ , con el mismo formato de la Fig. 7.15. Esta figura contiene tres columnas de paneles. La columna de la izquierda muestra el diagrama de bandas del  $6 \times 6$  resaltando las bandas cuyo desdoblamiento vamos a explicar. En la columna central presentamos el desdoblamiento de las bandas considerando el SOC del flúor y el SOC del grafeno proveniente de los carbonos, y en la columna derecha presentamos el desdoblamiento de las bandas considerando solamente el SOC del grafeno.

Iniciamos la descripción exponiendo los resultados DFT que consideran las dos fuentes de SOC del sistema. Los resultados del panel 7.16( $\beta$ ) muestran el desdoblamiento de la banda  $\beta$  para diferentes dopajes; este desdoblamiento es del orden de los meV y se incrementa conforme incrementamos el dopaje electrónico. La banda  $\beta$  contiene estados con el mayor peso sobre los átomos de flúor y es de esperar que en todo camino

está banda presente un desdoblamiento de espín del orden del meV. Sin embargo este desdoblamiento es mucho menor en el camino M-K donde la banda  $\beta$  presenta una dispersión pequeña.

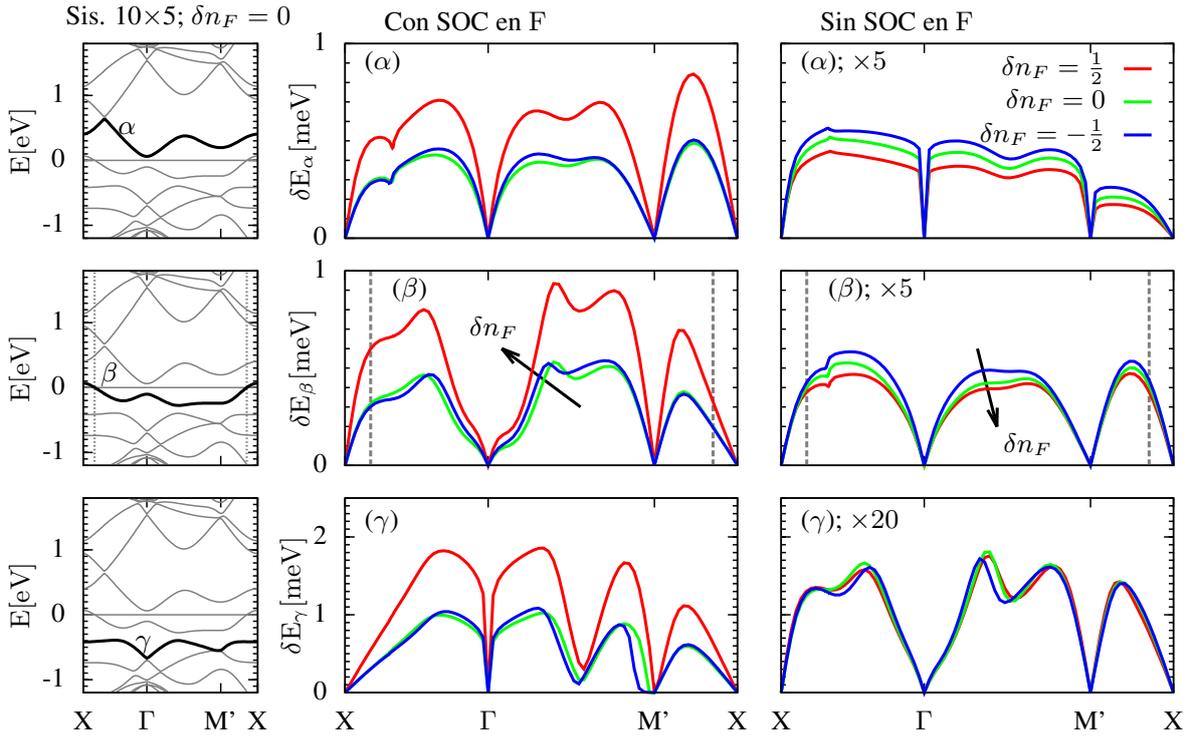
En los paneles 7.16( $\alpha$ ) y 7.16( $\gamma$ ) mostramos el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$ , respectivamente. Véase que los desdoblamientos de estas bandas presentan algunas diferencias relevantes con respecto a el desdoblamiento de la banda  $\beta$ . Una de estas diferencias se encuentra alrededor del punto  $\Gamma$  porque el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  se reduce con el dopaje electrónico. Sin embargo en medio del camino  $\Gamma$ -K se aprecia que el desdoblamiento de las bandas se incrementa con el dopaje electrónico.

El desdoblamiento de la banda  $\alpha$  muestra irregularidades a lo largo del camino M-K, los cuales asociamos al cruce y anti-cruce de las bandas lejanas al nivel de Fermi. Los máximos desdoblamientos de la banda  $\alpha$  van desde 0.08meV hacia 0.17meV si el dopaje cambia desde  $\delta n_F = -1$  hacia  $\delta n_F = 1$ , respectivamente, lo que indica que estos estados tienen peso reducido sobre las impurezas de flúor. Por otro lado el desdoblamiento de la banda  $\gamma$  se incrementa con el dopaje electrónico a lo largo del camino M-K, y los máximos desdoblamientos van desde 0.37meV hacia 28meV si el dopaje cambia desde  $\delta n_F = -1$  hacia  $\delta n_F = 1$ , respectivamente. Esto es de esperarse porque la banda  $\gamma$  tiene estados con peso dominante sobre el flúor.

Lo novedoso de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  sucede a lo largo del camino  $\Gamma$ -M porque el desdoblamiento de bandas se incrementa con la reducción del dopaje electrónico, siendo este desdoblamiento de bandas del orden de las decenas de  $\mu\text{eV}$ . Anteriormente apreciamos que los estados de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  tienen peso despreciable sobre el F alrededor del punto  $\Gamma$ , y con este antecedente concluimos que el desdoblamiento de estas bandas alrededor de  $\Gamma$  es generado exclusivamente por las deformaciones de la estructura plana del grafeno, que incrementan el SOC propio del grafeno. Recordamos que esto sucede para todo sistema  $N \times N$  con  $N$  múltiplo de 3, debido a que el arreglo de átomos de flúor produce un potencial que acopla particularmente a los estados del cono de Dirac. Para verificar esta conclusión observamos los paneles derechos 7.16( $\alpha, \beta, \gamma$ ) que muestran el desdoblamiento de bandas sin considerar el SOC del flúor, y efectivamente a lo largo del camino  $\Gamma$ -M los desdoblamientos de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  son similares con y sin el SOC de las impurezas.

### 7.6.3. Desdoblamiento de bandas del sistema $10 \times 5$ y $5 \times 5$

Las impurezas de F no discriminan las subredes del grafeno, y para tener en cuenta esto calculamos el desdoblamiento de bandas del sistema  $10 \times 5$ , que tiene impurezas sobre ambas subredes, y del sistema  $5 \times 5$ , que tiene impurezas sólo sobre una subred, con el fin de comparar sus resultados en tres diferentes dopajes electrónicos. Los dopajes electrónicos de estos sistemas son de  $\delta n_F = 0, \pm \frac{1}{2}$  que es lo mismo a

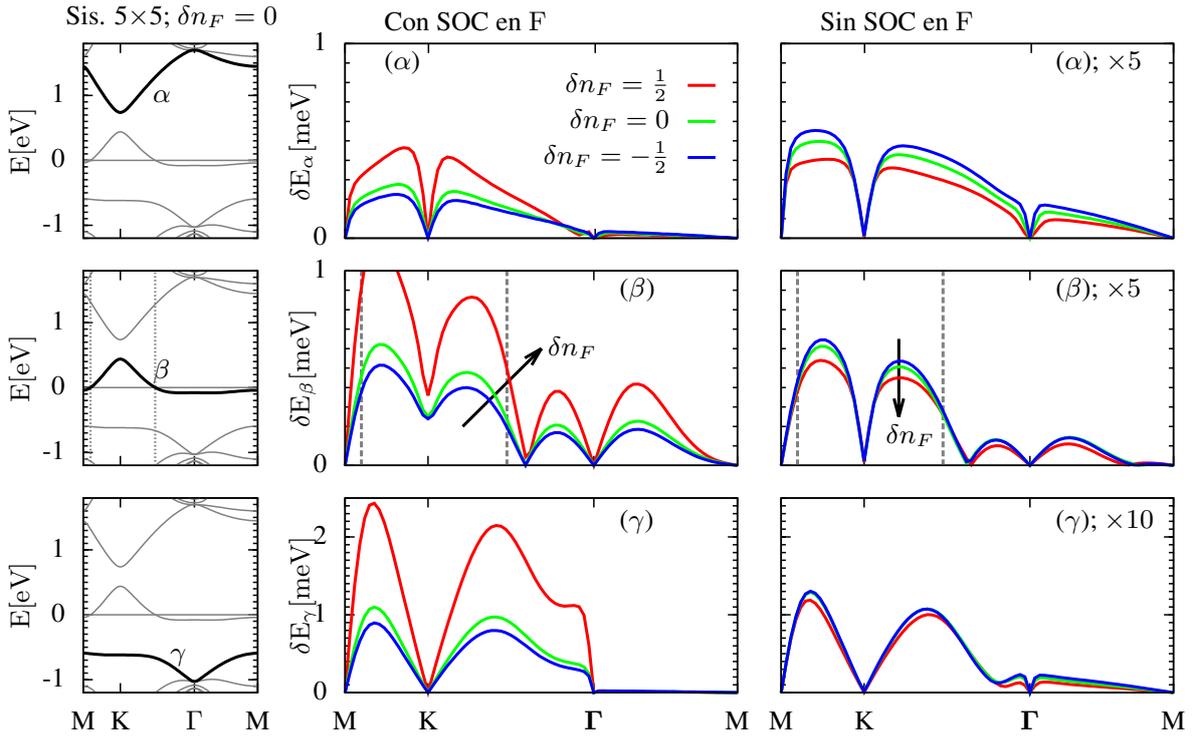


**Figura 7.17:** Con el mismo formato de la Fig. 7.15, mostramos el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , del sistema  $10 \times 5$ . Indicamos que las curvas azules, verdes y rojas corresponden al dopaje  $\delta n_F = -\frac{1}{2}$ ,  $\delta n_F = 0$ , y  $\delta n_F = \frac{1}{2}$ , respectivamente, los cuales son equivalentes a  $\delta n = 0, \pm 3.8 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ . Estos resultados son comparados con los desdoblamientos de bandas del sistema  $5 \times 5$  que están presentados en la Fig. 7.18.

$\delta n = 0, \pm 3.8 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ , y su concentración de flúor es del 2%.

En las Figs. 7.17 y 7.18 mostramos los resultados de la celda  $10 \times 5$  y  $5 \times 5$ , respectivamente, los cuales no tienen mucha diferencia entre sí. Si bien es cierto que ambos sistemas tienen estructura de bandas distintas, sus respectivos desdoblamientos son del orden del meV, y este desdoblamiento se incrementa con el dopaje electrónico cuando las dos fuentes de SOC -del carbono y del flúor- están activas. De la misma manera, si el SOC del flúor está inactivo, en ambos sistemas se aprecia que el desdoblamiento de bandas se reduce con el dopaje electrónico, sin embargo este desdoblamiento de bandas es mucho menor. Véase que cuando  $\delta n = \delta n_F = 0$ , se aprecia que el desdoblamiento de bandas es de la misma magnitud para ambos sistemas en el nivel de Fermi.

En todos los sistemas estudiados se aprecia que el desdoblamiento de las bandas es aproximadamente cinco veces mayor cuando el SOC del flúor está activo. Eso fue presentado en las Figs. 7.15, 7.16, 7.17 y 7.18. Estos resultados muestran fuertemente que el desdoblamiento de las bandas alrededor del nivel de Fermi se incrementan con el dopaje electrónico del sistema y con la concentración de impurezas de flúor, sin importar si estas se localizan sobre una subred o sobre las dos subredes del grafeno.



**Figura 7.18:** Con el mismo formato de la Fig. 7.15, mostramos el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , del sistema  $5 \times 5$ . Indicamos que las curvas azules, verdes y rojas corresponden al dopaje  $\delta n_F = -\frac{1}{2}$ ,  $\delta n_F = 0$ , y  $\delta n_F = \frac{1}{2}$ , respectivamente, los cuales son equivalentes a  $\delta n = 0, \pm 3.8 \times 10^{13} \frac{e}{cm^2}$ . Estos resultados son comparados con los desdoblamientos de bandas del sistema  $10 \times 5$  que están presentados en la Fig. 7.17.

## 7.7. Modelo de enlace fuerte y orbitales de Wannier

Los resultados anteriores evidencian que la principal fuente del SOC del sistema proviene de las impurezas de F, y estos coinciden con los recientes resultados de la Ref. [38] los cuales investigan sistemas  $N \times N$  sin dopaje electrónico. Sin embargo los resultados para diversos dopajes electrónicos no tienen precedentes y por esto decidimos investigarlos de forma más detallada. Debido a que los resultados del DFT muestran claramente la dependencia entre el dopaje  $\delta n$  y el SOC del sistema, decidimos obtener las propiedades del sistema con un modelo de enlace fuerte que mediante sus parámetros permita visualizar la relación entre el SOC y  $\delta n$ .

### 7.7.1. Hamiltoniano de enlace fuerte $\mathcal{H}$ .

El modelo de enlace fuerte está diseñado sobre los orbitales de las impurezas F y los orbitales de los carbonos C que consideramos más relevantes. En primera aproximación creemos relevante usar todos los orbitales de valencia del F porque los estados de mayor peso en la impureza -apreciados en la densidad de estados- se acercan al nivel de Fermi conforme incrementamos el dopaje electrónico -sin importar su carácter orbital-, además los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , y  $s$  del flúor permiten construir los orbitales  $sp^2$  y  $sp^3$

que respetan la estructura triangular del grafeno. Por otro lado creemos relevante usar sólo los orbitales  $p_z$  de los C porque los estados relevantes alrededor del nivel de Fermi son de este carácter orbital. Por lo tanto el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  que usaremos es:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_g + \mathcal{H}_{FC}, \quad (7.8)$$

el cual está compuesto por el hamiltoniano de la impureza “ $\mathcal{H}_F$ ”, el hamiltoniano de los átomos vecinos a la impureza “ $\mathcal{H}_C$ ”, el hamiltoniano del resto del grafeno “ $\mathcal{H}_g$ ”, y el hamiltoniano asociado a la hibridación “ $\mathcal{H}_{FC}$ ” entre los orbitales de la impureza y los orbitales de sus átomos vecinos.

El hamiltoniano asociado a la impureza es:

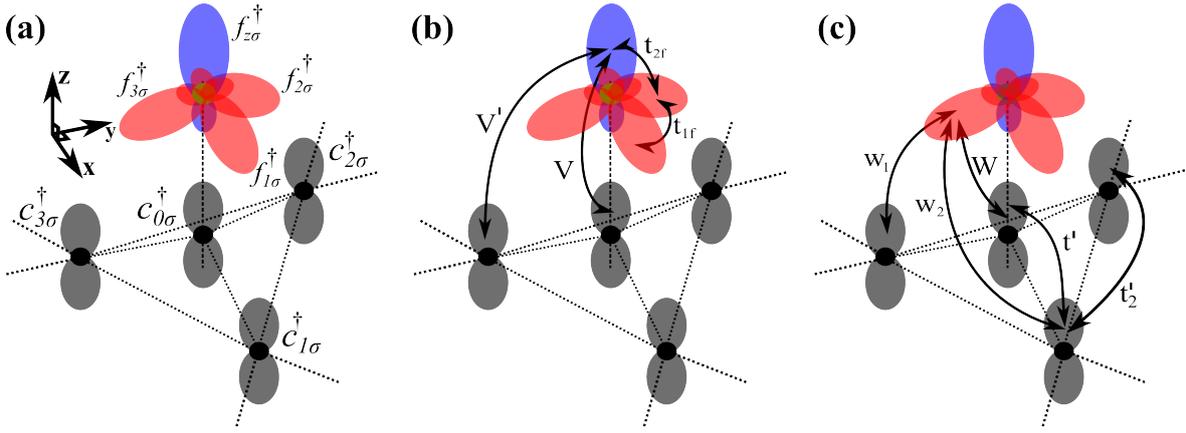
$$\mathcal{H}_F = \sum_{\xi, \sigma} \varepsilon_p p_{\xi\sigma}^\dagger p_{\xi\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_s s_{\sigma}^\dagger s_{\sigma}, \quad (7.9)$$

donde  $p_{\xi\sigma}^\dagger$  es un operador que crea un electrón con espín  $\sigma$  en el orbital  $2p_{\xi}$  ( $\xi = x, y, z$ ) y  $s_{\sigma}^\dagger$  crea un electrón con espín  $\sigma$  en el orbital  $2s$ . Si hacemos un cambio de base consistente con la simetría de rotación de  $120^\circ$  del sistema, podemos definir los siguientes operadores:

$$\begin{aligned} f_{z\sigma}^\dagger &= A s_{\sigma}^\dagger + \sqrt{1 - A^2} p_{z\sigma}^\dagger, \\ f_{1\sigma}^\dagger &= \frac{\sqrt{1 - A^2}}{\sqrt{3}} s_{\sigma}^\dagger - \frac{A}{\sqrt{3}} p_{z\sigma}^\dagger + \sqrt{\frac{2}{3}} p_{x\sigma}^\dagger, \\ f_{2\sigma}^\dagger &= \frac{\sqrt{1 - A^2}}{\sqrt{3}} s_{\sigma}^\dagger - \frac{A}{\sqrt{3}} p_{z\sigma}^\dagger - \frac{1}{\sqrt{6}} p_{x\sigma}^\dagger + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{y\sigma}^\dagger, \\ f_{3\sigma}^\dagger &= \frac{\sqrt{1 - A^2}}{\sqrt{3}} s_{\sigma}^\dagger - \frac{A}{\sqrt{3}} p_{z\sigma}^\dagger - \frac{1}{\sqrt{6}} p_{x\sigma}^\dagger - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{y\sigma}^\dagger, \end{aligned} \quad (7.10)$$

donde  $A$  es el parámetro de hibridación. Si  $A = 0$  entonces  $f_{z\sigma}^\dagger$  es el operador  $p_{z\sigma}^\dagger$  y  $f_{i\sigma}^\dagger$  son los tres operadores que crean a cada uno de los orbitales  $sp^2$  del F. En cambio si  $A = 1/2$  entonces  $f_{z\sigma}^\dagger$  y  $f_{i\sigma}^\dagger$  son los operadores creación de los orbitales  $sp^3$  del F. De esta forma el parámetro  $A$  nos permite interpolar entre dos límites de hibridación. Con este cambio de base obtenemos:

$$\mathcal{H}_F = \sum_{\sigma} \varepsilon_z f_{z\sigma}^\dagger f_{z\sigma} + \sum_{i, \sigma} \varepsilon_f f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} t_{1f} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \sum_{i, \sigma} t_{2f} \left( f_{z\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger f_{z\sigma} \right), \quad (7.11)$$



**Figura 7.19:** Sección del del grafeno alrededor del adsorbato de flúor. (a) Orbitales correspondientes a los operadores creación que usa modelo de enlace fuerte simplificado. (b) y (c) muestra los parámetros de hibridación entre los orbitales de flúor y carbono que son definidos en  $\mathcal{H}_{FC}$ .

donde los nuevos parámetros dependen de  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_s$  y del parámetro A:

$$\begin{aligned} \varepsilon_z &= (1 - A^2) \varepsilon_p + A^2 \varepsilon_s, & \varepsilon_f &= \frac{(1 - A^2)}{3} \varepsilon_s + \frac{(2 + A^2)}{3} \varepsilon_p, \\ t_{1f} &= \frac{(1 - A^2)}{3} (\varepsilon_s - \varepsilon_p), & t_{2f} &= \frac{A\sqrt{1 - A^2}}{\sqrt{3}} (\varepsilon_s - \varepsilon_p). \end{aligned} \quad (7.12)$$

Los hamiltonianos  $\mathcal{H}_C$  y  $\mathcal{H}_g$  que corresponden a los átomos de carbono son:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_C &= \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + \sum_{i,\sigma} \varepsilon_1 c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + t' \sum_{i,\sigma} \left( c_{0\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \right) + t'_2 \sum_{i \neq j, \sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \mathcal{H}_g, \\ \mathcal{H}_g &= \sum_l \varepsilon_g c_{l,\sigma}^{\dagger} c_{l,\sigma} + t \sum_{l,\sigma} \left( c_{l,\sigma}^{\dagger} c_{l+\delta\mathbf{r},\sigma} + c_{l+\delta\mathbf{r},\sigma}^{\dagger} c_{l,\sigma} \right) + t_2 \sum_{l,\sigma} \left( c_{l,\sigma}^{\dagger} c_{l+\delta\mathbf{r}_2,\sigma} + c_{l+\delta\mathbf{r}_2,\sigma}^{\dagger} c_{l,\sigma} \right), \end{aligned} \quad (7.13)$$

donde el operador  $c_{j\sigma}^{\dagger}$  crea un electrón de espín  $\sigma$  sobre el orbital tipo  $p_z$ , el cual se ubica en la posición correspondiente a “j”. Los índices  $i, j$  del  $\mathcal{H}_C$  barren sólo las posiciones 1,2,3 que corresponden a los tres átomos  $C_n$ . En esta notación el operador  $c_{0\sigma}^{\dagger}$  crea el orbital correspondiente al átomo  $C_0$ , siendo este orbital muy diferente a los demás orbitales de los C porque  $C_0$  es el átomo que está enlazado con F.

Por otro lado, el índice  $l$  de  $\mathcal{H}_g$  barre por todas las posiciones del grafeno con excepción de las posiciones correspondientes al átomo  $C_0$  y sus vecinos  $C_n$ , y por tanto  $l \neq 0, 1, 2, 3$ . Aquí  $\varepsilon_g$  es la energía del orbital  $p_z$ , luego  $t$  y  $t_2$  son los elementos de matriz a primeros y segundos vecinos, respectivamente. Luego  $\delta\mathbf{r}$  ( $\delta\mathbf{r}_2$ ) es la distancia entre el primer (segundo) vecino del átomo ubicado en la posición “l”.

Por último,  $\mathcal{H}_{FC}$  contiene los términos de hibridación entre los orbitales de  $C_0$  y los

$C_n$  con los orbitales de F:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{FC}} = & V \sum_{\sigma} \left( f_{z\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^{\dagger} f_{z\sigma} \right) + V' \sum_{i\sigma} \left( f_{z\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^{\dagger} f_{z\sigma} \right) \\ & + W \sum_{i,\sigma} \left( f_{i\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \right) + \sum_{ij,\sigma} w_{ij} \left( f_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \right), \end{aligned} \quad (7.14)$$

aquí  $w_{ij}$  tiene dos valores posibles, si el orbital  $f_{i\sigma}^{\dagger}$  se solapa directamente con el orbital  $c_{j\sigma}^{\dagger}$  entonces  $w_{ij} = w_1$ , en otro caso  $w_{ij} = w_2$ . En la Fig. 7.19 presentamos una descripción de estos parámetros y orbitales. En el panel 7.19(a) presentamos los orbitales correspondientes a los operadores  $c_{0\sigma}^{\dagger}$ ,  $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ,  $f_{z\sigma}^{\dagger}$ ,  $f_{i\sigma}^{\dagger}$ . Luego en 7.19(b,c) mostramos los parámetros de hibridación entre los orbitales de carbono y flúor.

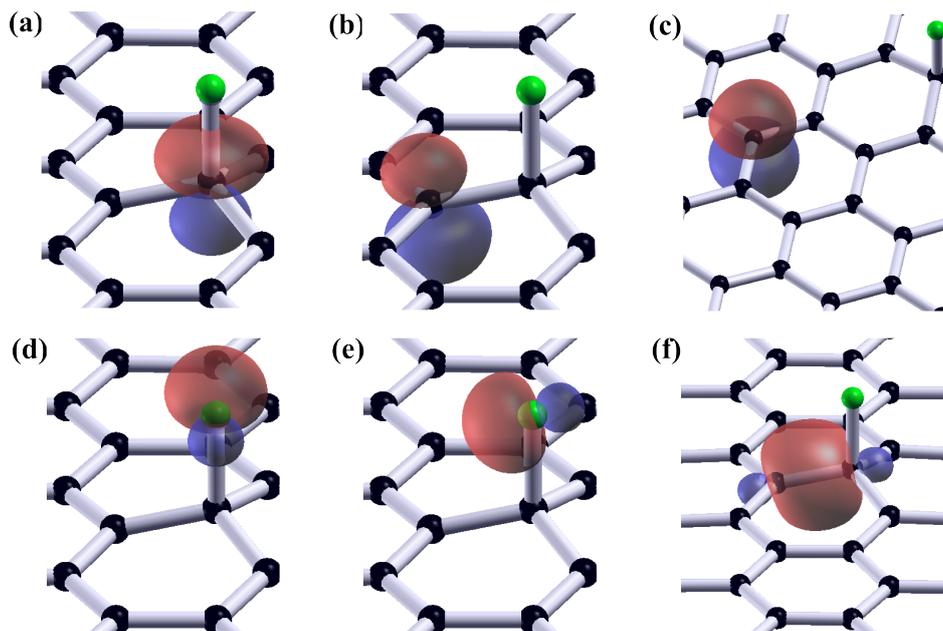
El siguiente paso es estimar los parámetros de  $\mathcal{H}$  correspondientes a cada dopaje del sistema. Estos parámetros deben ser consistentes con los resultados presentados en las secciones anteriores, y por esto usamos el código Wannier90 [187–189] el cual busca un hamiltoniano de enlace fuerte a partir de los OKS del cálculo DFT.

### 7.7.2. Cálculo de los orbitales de Wannier

Debido a que los OKS son funciones de Bloch, buscamos una transformación “ $\mathcal{T}$ ” que intercambie las funciones de Bloch por orbitales de Wannier, donde las últimas son funciones localizadas alrededor de un átomo o en medio de estos. Luego con las energías de los OKS y la transformación  $\mathcal{T}$  construimos un hamiltoniano de enlace fuerte que está escrito en la base de los orbitales de Wannier, y con los parámetros de este hamiltoniano analizamos la estructura electrónica del sistema. Este cálculo lo realizamos con el programa Wannier90 (W90) [187–189], que se detalló en la sección 3.7 del capítulo 3 y ya fue utilizado en el capítulo 5.

Calcular los orbitales de Wannier con el código W90 exige un costo computacional mayor conforme mayor es la celda unidad del sistema, por lo que realizamos estos cálculos sólo en el sistema  $4 \times 4$  por limitaciones computacionales, (ver la Fig. 7.6). Si bien esto no es lo ideal, esperamos que los parámetros que obtengamos no sean afectados sustancialmente por los efectos de tamaño finito, dado a que estos son de carácter local. En última instancia, la comparación de los resultados del  $4 \times 4$  con los resultados de sistemas  $N \times N$  más grandes es lo que valida esta aproximación.

Primeramente calculamos la estructura cristalina del sistema  $4 \times 4$  mediante procesos de relajación de la DFT. Este cálculo se realizó con los mismos criterios presentados en la sección 7.2, donde el mallado usado fue de  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3 = 6 \times 6 \times 1$ . Luego calculamos la densidad electrónica y los OKS del sistema con un mallado uniforme de la ZB. Este mallado fue de  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$  de  $8 \times 8 \times 1$ , considerando todas las bandas necesarias para el ajuste de Wannier.



**Figura 7.20:** Orbitales de Wannier de la celda  $4 \times 4$  obtenidas por el código W90. En (a,b,c) presentamos los orbitales  $p_z$  asociados a  $C_0, C_i$ , junto con el orbital  $p_z$  asociado a un átomo lejano al adsorbato. En (d,e) mostramos los orbitales de F que están asociados con los operadores  $f_{i\sigma}^\dagger$  y  $f_{z\sigma}^\dagger$ , respectivamente. En (f) mostramos el orbital  $\sigma$  localizado alrededor del adsorbato, éste es un orbital de carácter  $sp^2$ .

Mencionamos que el ajuste de Wannier no considera el SOC de los átomos de carbono y flúor, dado que esto por lo menos haría el cálculo cuatro veces más costoso; por tanto nuestro ajuste de Wannier se realiza sin considerar el espín de los estados. Para obtener los orbitales de Wannier con el W90 necesitamos la *ventana interna* de energía, que es la ventana que contiene los OKS de interés para el cálculo. En este caso los OKS de carácter  $s$  y  $p_\zeta$  ( $\zeta = x, y, z$ ) del flúor y del carbono son de interés, por tanto la ventana interna va desde el fondo de banda ( $\sim 28\text{eV}$  por debajo del nivel de Fermi, donde se encuentran estados de carácter  $s$  del flúor) hasta los  $11\text{-}12\text{ eV}$  por arriba del nivel de Fermi (donde se encuentran estados de carácter  $p_z$  del carbono). Esta ventana contiene los estados de carácter orbital  $s$  y  $p_\zeta$  ( $\zeta = x, y, z$ ) del flúor, y también contiene los estados de carácter orbital  $sp^2$  -conocidos como estados  $\sigma$ - del grafeno. Los OKS de energías mayores a los  $12\text{ eV}$  no los consideramos porque los otros estados de carácter orbital  $sp^2$  -conocidos como estados  $\sigma^*$ - del grafeno no son necesarios para este ajuste de Wannier, además en estas energías se encuentran estados espurios del pseudopotencial. Dentro de la ventana interna definimos la *ventana congelada*, donde habitan sólo los estados de carácter dominante  $p_z$  del C y del F, los cuales están cerca del nivel de Fermi. Por lo tanto la ventana congelada contiene a la banda  $\beta$  más los estados de mayor (menor) energía de la banda  $\gamma$  ( $\alpha$ ). Finalmente buscamos 84 orbitales de Wannier por celda unidad, que son del tipo:

- $32 = 2 \times (4 \times 4)$  orbitales  $p_z$ . Cada uno de estos orbitales se localiza sobre cada

átomo de carbono de la celda unidad.

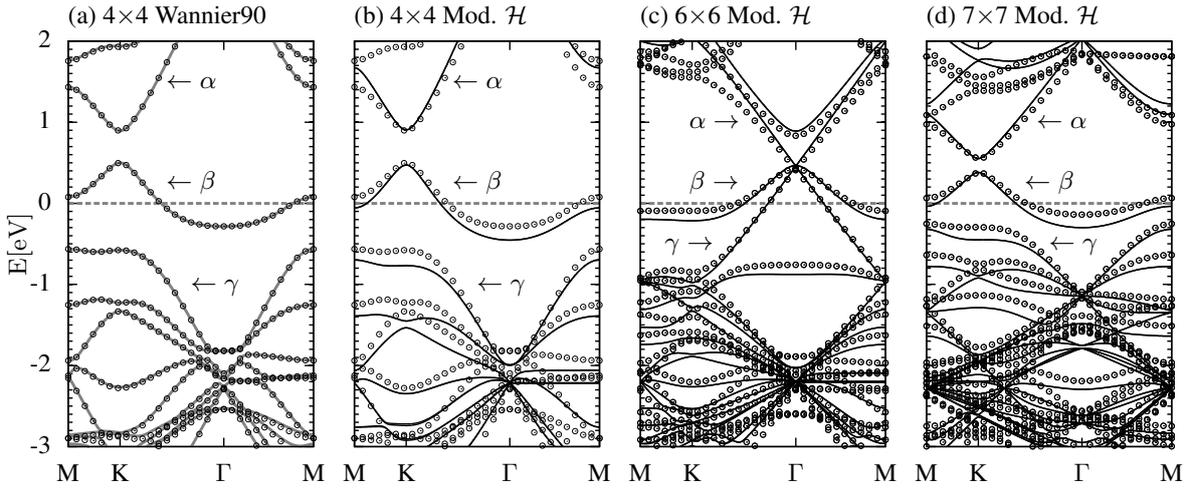
- $48 = 3 \times (4 \times 4)$  orbitales  $s$  localizados en entre dos átomos de carbono. Estos es la aproximación de la superposición simétrica de orbitales  $sp^2$  los cuales también son llamados orbitales  $\sigma$ .
- 3 orbitales  $sp^2$  y 1 orbital  $p_z$  localizado en el flúor.

Indicamos que es necesario considerar los OKS de carácter  $sp^2$  del grafeno (que son carácter combinado  $s, p_x, p_y$ ) porque los estados de carácter  $sp^2$  y  $p_z$  se acoplan entre sí alrededor de  $C_0$ , lo cual evidencia el cambio de hibridación local del sistema. El cálculo de Wannier lo realizamos para los dopajes  $\delta n_F = 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1$ , y los orbitales obtenidos los mostramos en la Fig. 7.20. La estructura espacial de estos orbitales no depende del dopaje electrónico.

En los paneles 7.20(a,b,c) presentamos los orbitales de Wannier del tipo  $p_z$  que se ubican sobre los átomos  $C_0, C_n$ , y algún átomo apartado de la impureza. Se aprecia que el orbital tipo  $p_z$  de  $C_n$  es similar al orbital tipo  $p_z$  del átomo lejano, con la diferencia de que los ejes de estos orbitales no son paralelos entre sí. Por otro lado el orbital  $p_z$  del  $C_0$  es un orbital similar a un orbital  $sp^3$  orientado en la dirección “z”. Los paneles 7.20(d,e) muestran los orbitales de Wannier tipo  $sp^3$  del flúor, que están asociados a los operadores  $f_{z\sigma}^\dagger$  y  $f_{i\sigma}^\dagger$ , y estos orbitales son parecidos a los orbitales del esquema de la Fig. 7.19. Luego en 7.20(f) mostramos el orbital de Wannier tipo  $\sigma$  que es un orbital obtenido por una combinación simétrica de orbitales  $sp^2$ .

El orbital presentado en el panel 7.20(a) tiene lóbulos distintos entre sí, siendo más grande aquel que se encuentra debajo del grafeno. Lo mismo sucede con el orbital presentado en el panel 7.20(b). Sin embargo, el orbital del panel 7.20(c) presenta lóbulos que consideramos de igual tamaño. La diferente estructura de los orbitales se puede explicar por el campo local inducido por el flúor, dado que los orbitales de los paneles 7.20(a,b) son los orbitales cercanos a la impureza de flúor. En la Fig. 6.8 del capítulo 6 mostramos la transferencia de carga desde el grafeno hacia F, la cual es favorecida por la electro-negatividad del F y el dopaje electrónico del sistema. Esta transferencia de carga hacia los F produce un campo eléctrico alrededor de estas, y por este campo local los orbitales cercanos a las impurezas tienen orbitales con lóbulos superior e inferior distintos tal como hemos mostrado. En cambio el orbital del panel 7.20(c) tiene lóbulos simétricos porque este orbital está lejos del campo local de impurezas.

En la Fig. 7.21(a) presentamos el diagrama de bandas del  $4 \times 4$  obtenida con el cálculo de Wannier cuando  $\delta n_F = 0$ , y a estas las comparamos con el diagrama de bandas obtenidas con el DFT. Alrededor de nivel de Fermi se aprecia un buen ajuste entre los resultados DFT (círculos vacíos) y los resultados Wannier (líneas grises). Este acuerdo se extiende desde el fondo de banda ( $\sim 28\text{eV}$  debajo del nivel de Fermi) hasta los



**Figura 7.21:** Diagrama de bandas de los sistemas  $4 \times 4$ ,  $6 \times 6$ , y  $7 \times 7$ , cuando  $\delta n_F = 0$ . Los puntos vacíos representan los resultados DFT, las líneas grises representan el cálculo de Wannier que únicamente se realizó en el sistema  $4 \times 4$ , y las líneas negras representan los resultados obtenidos con el hamiltoniano de enlace fuerte  $\mathcal{H}$  definido en la Ec. (7.8). Resaltamos que  $\mathcal{H}$  usa los parámetros del cálculo de Wannier del sistema  $4 \times 4$ , y que  $\mathcal{H}$  ajusta cualitativamente las bandas de los sistemas  $6 \times 6$  y  $7 \times 7$ . Esto sugiere que podemos estudiar sistemas  $N \times N$  de mayor tamaño con  $\mathcal{H}$ , los cuales tienen menor concentración de impurezas.

3eV por arriba del nivel de Fermi. Si deseamos ajustar las bandas de mayor energía con el cálculo de Wannier debemos adicionar los orbitales  $\sigma^*$  que son la combinación antisimétrica entre orbitales  $sp^2$  de átomos vecinos, pero para este estudio es irrelevante.

El acuerdo entre el cálculo de Wannier y la DFT se repite en los demás dopajes electrónicos ( $\delta n_F = \pm \frac{1}{2}, \pm 1$ ). Los ajustes de Wannier del  $4 \times 4$  en dopajes  $\delta n_F \neq 0$  presentan elementos de matriz distintos respecto al caso neutro, pero las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , cambian poco con  $\delta n_F$  al punto que las consideramos como bandas rígidas.

Mencionamos que si no consideramos los orbitales  $\sigma$  en el cálculo de Wannier, entonces obtenemos orbitales que ajustan las bandas alrededor del nivel de Fermi, pero el orbital correspondiente a  $C_0$  parece una combinación entre orbitales  $\sigma$  y  $p_z$ , y por este carácter delocalizado no se puede definir una energía local de  $C_0$  y elementos de matriz entre éste y sus vecinos. Por lo tanto es necesario el uso de los orbitales  $\sigma$  para construir un modelo simplificado de enlace fuerte. Por otra parte, como los orbitales de los paneles 7.20(a,b) son parecidos al orbital tipo  $p_z$  del panel 7.20(c), consideramos que los orbitales presentados en 7.20(a,b) son los orbitales  $p_z$  de  $C_0$  y  $C_n$ .

En la tabla 7.1 presentamos los parámetros del cálculo de Wannier en cada uno de los dopajes estudiados. Estos son los parámetros que usaremos en el modelo de enlace fuerte presentado en la Ec. (7.8). Véase que las energías locales de F ( $\varepsilon_z, \varepsilon_f$ ),  $C_0$  ( $\varepsilon_0$ ),  $C_n$  ( $\varepsilon_1$ ), y de los C lejanos a la impureza ( $\varepsilon_g$ ), se incrementan conforme incrementamos  $\delta n_F$ , lo que es intuitivo dentro de un modelo de campo medio debido a la interacción de Coulomb. Además la diferencia entre  $\varepsilon_g$  y  $\varepsilon_z, \varepsilon_f, \varepsilon_0, \varepsilon_1$  se reduce conforme incrementamos el dopaje

$\delta n_F$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	+1
$\varepsilon_z$	-10.43	-9.63	-8.72	-7.50	-5.40
$\varepsilon_f$	-12.29	-11.45	-10.35	-8.86	-6.27
$\varepsilon_0$	-0.08	0.25	0.38	0.31	0.36
$\varepsilon_1$	-2.55	-1.91	-1.30	-0.80	-0.27
$t'$	-2.45	-2.37	-2.31	-2.34	-2.71
$t'_2$	-0.07	-0.09	-0.11	-0.09	0.13
$t_{1f}$	-5.34	-5.25	-5.15	-5.02	-4.85
$t_{2f}$	-3.99	-4.07	-4.17	-4.25	-4.33
$V$	3.34	3.31	3.11	2.48	1.11
$V'$	-0.21	-0.18	-0.14	-0.06	0.09
$W$	-3.47	-3.43	-3.18	-2.42	-0.88
$w_1$	-0.54	-0.56	-0.56	-0.53	-0.42
$w_2$	0.30	0.28	0.25	0.20	0.07
$\varepsilon_g$	-2.08	-1.53	-0.99	-0.52	-0.34
$t$	-2.85	-2.86	-2.87	-2.88	-2.90
$t_2$	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23

**Tabla 7.1:** Elementos de matriz obtenidos por los orbitales de Wannier los cuales son usados en el hamiltoniano de enlace fuerte  $\mathcal{H}$  definido en la Ec. (7.7.1). Los cálculos han sido realizados por el código W90 en la celda  $4 \times 4$  en los dopajes  $\delta n_F = 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1$ , para una mejor descripción de los parámetros observe la Fig. 7.19. La unidad de los resultados es el electrón Voltio [eV].

electrónico. Este resultado indica que los estados con peso en el F se acercan al nivel de Fermi conforme incrementamos el dopaje electrónico. Este resultado es consistente con la PDOS presentada en la Fig. 7.13, donde se mostraba que los estados cercanos al nivel de Fermi tienen más peso en la impureza conforme se incrementa el dopaje electrónico.

Aclaremos que cada uno de los parámetros de la tabla 7.1 han sido definidos en los diagramas de la Fig. 7.19, con excepción de los parámetros  $\varepsilon_g$ ,  $t$ , y  $t_2$  que corresponden al hamiltoniano  $\mathcal{H}_g$  de la Ec. (7.13). Los parámetros  $\varepsilon_g$ ,  $t$ , y  $t_2$  los extraemos de los orbitales más lejanos a la impureza, y para el sistema  $N \times N$  estos se encuentran a una distancia  $\sim N \times 1.42 \text{ \AA}$  donde están los átomos  $C_{s1}$ ,  $C_{s2}$ , y  $C_h$  definidos en la Fig. 7.5. Véase que los parámetros  $t$  y  $t_2$  se alteran poco con el dopaje electrónico porque el flúor absorbe en mayor medida a la carga electrónica, y por tanto el cambio en el sistema se concentra alrededor del flúor.

El hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de enlace fuerte lo resolvemos considerando las condiciones periódicas del sistema  $N \times N$ , y con este modelo calculamos los diagramas de bandas correspondientes a los sistemas  $4 \times 4$ ,  $6 \times 6$ , y  $7 \times 7$ . Estos resultados los presentamos en la Fig. 7.21 en sus paneles 7.21(b,c,d). En estos paneles comparamos los diagramas de bandas de  $\mathcal{H}$  (líneas continuas negras) con los diagramas de bandas del DFT (círculos

vacíos). El panel 7.21(b) muestra los resultados del cálculo DFT y del  $\mathcal{H}$  para el sistema  $4 \times 4$ , y se aprecia que  $\mathcal{H}$  ajusta cualitativamente al resultado de la DFT, aunque este ajuste sería mejor si consideramos los parámetros de los orbitales  $\sigma$ . Sin embargo, en los paneles 7.21(c,d) observamos que  $\mathcal{H}$  también reproduce cualitativamente los diagramas de bandas los sistemas  $6 \times 6$  y  $7 \times 7$ . Por tanto con  $\mathcal{H}$  podemos obtener los diagramas de bandas de otros sistemas  $N \times N$ . Si bien es cierto que el ajuste entre los resultados DFT y  $\mathcal{H}$  no es perfecto cerca del nivel de Fermi, lo que interesa es saber si el modelo de enlace fuerte puede capturar la dependencia del desdoblamiento de bandas como función del dopaje electrónico. Para esto es necesario adicionar el SOC de las impurezas en el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de la Ec. (7.8).

### 7.7.3. Adición de la interacción espín-órbita.

Habiendo concluido que la fuente principal del SOC del sistema viene de las impurezas, adicionamos al hamiltoniano  $\mathcal{H}$  el término de espín-órbita  $\mathcal{H}_{so}$  de las impurezas. Considerando que el gradiente del potencial es mucho mayor cerca de los núcleos atómicos y tomando como referencia de coordenadas el núcleo de la impureza, podemos reducir  $\mathcal{H}_{so}$  en una expresión sencilla:

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{1}{2mc^2} \nabla V(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{s} \times \mathbf{p}) \approx \frac{1}{2mc^2} \left( \frac{\partial V(r)}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} \right) \cdot (\mathbf{s} \times \mathbf{p}) \approx \alpha_\zeta (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{s} = \alpha_\zeta \mathbf{L} \cdot \mathbf{s}, \quad (7.15)$$

donde  $V(\mathbf{r})$  es el potencial del sistema, el cual alrededor del núcleo de la impureza es -aproximadamente- el potencial atómico de la impureza  $\zeta$ , y por tanto  $\alpha_\zeta = \frac{1}{2mc^2} \frac{\partial V(r)}{\partial r}$  es el SOC atómico de  $\zeta$ .

Los átomos aislados de F y C tienen  $\alpha_F \approx 50\text{meV}$  [38, 258] y  $\alpha_C \approx 10\text{meV}$  [44, 259], respectivamente. Estos valores muestran que el SOC de las impurezas es más fuerte que el SOC del grafeno, aún si el SOC del grafeno se incrementará por las deformaciones de su estructura plana [38, 237]; donde el SOC del grafeno está compuesto solamente por el SOC atómico de sus carbonos. Por esto, en el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de la Ec. (7.8) sólo adicionamos el SOC correspondiente a las impurezas de flúor. Escribimos “ $\mathcal{H}_{so}$ ”

de forma matricial [260, 261]:

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{\alpha_{\zeta} \hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.16)$$

donde la base está conformada por  $\{s_{\uparrow}, p_{x\uparrow}, p_{y\uparrow}, p_{z\uparrow}, s_{\downarrow}, p_{x\downarrow}, p_{y\downarrow}, p_{z\downarrow}\}$  que son los orbitales de valencia de F. Luego hacemos el cambio de base descrito en (7.10) para escribir  $\mathcal{H}_{so}$  en función de los orbitales  $\{f_{z\uparrow}, f_{1\uparrow}, f_{2\uparrow}, f_{3\uparrow}, f_{z\downarrow}, f_{1\downarrow}, f_{2\downarrow}, f_{3\downarrow}\}$ :

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{\alpha \hbar^2}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\tilde{A} & e^{\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} & e^{-\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} \\ 0 & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & \tilde{A} & 0 & -e^{\frac{i\pi}{6}} A & -e^{-\frac{i\pi}{6}} A \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & -e^{\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} & e^{\frac{i\pi}{6}} A & 0 & iA \\ 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -e^{-\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} & e^{-\frac{i\pi}{6}} A & -iA & 0 \\ 0 & \tilde{A} & -e^{-\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} & -e^{\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\tilde{A} & 0 & e^{-\frac{i\pi}{6}} A & e^{\frac{i\pi}{6}} A & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \\ e^{-\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} & -e^{-\frac{i\pi}{6}} A & 0 & iA & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ e^{\frac{i\pi}{3}} \tilde{A} & -e^{\frac{i\pi}{6}} A & -iA & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.17)$$

donde  $A$  es el parámetro de hibridación que debemos calcular mediante los elementos de matriz del cálculo de Wannier, y  $\tilde{A} = \sqrt{1 - A^2}$  es su valor recíproco. Usando la tabla 7.1 y la Ec. (7.12) obtenemos  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_p$  y  $A$  en diferentes dopajes electrónicos:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_z + 3t_{1f} \quad ; \quad \varepsilon_p = \varepsilon_f - t_{1f} \quad ; \quad A = \sqrt{1 + \frac{3t_{1f}}{\varepsilon_z - \varepsilon_f + 4t_{1f}}}, \quad (7.18)$$

los cuales usaremos como parámetros de  $\mathcal{H}_{so}$ . Para verificar si el valor de  $A$  responde favorablemente con las ecuaciones (7.12), calculamos  $t_{2f}^c = \frac{A\sqrt{1-A^2}}{\sqrt{3}}(\varepsilon_s - \varepsilon_p)$  con los resultados de la Ec. (7.18) para luego compararlo el parámetro  $t_{2f}$  obtenido del cálculo de Wannier. Esto lo hacemos en cada uno de los dopajes electrónicos, y los resultados son presentados en la tabla 7.2 los cuales indican que el acuerdo entre  $t_{2f}^c$  y  $t_{2f}$  es mejor conforme se incrementa el dopaje electrónico.

Con lo expuesto anteriormente construimos el hamiltoniano de enlace fuerte:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_g + \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{FC} + \mathcal{H}_{so}, \quad (7.19)$$

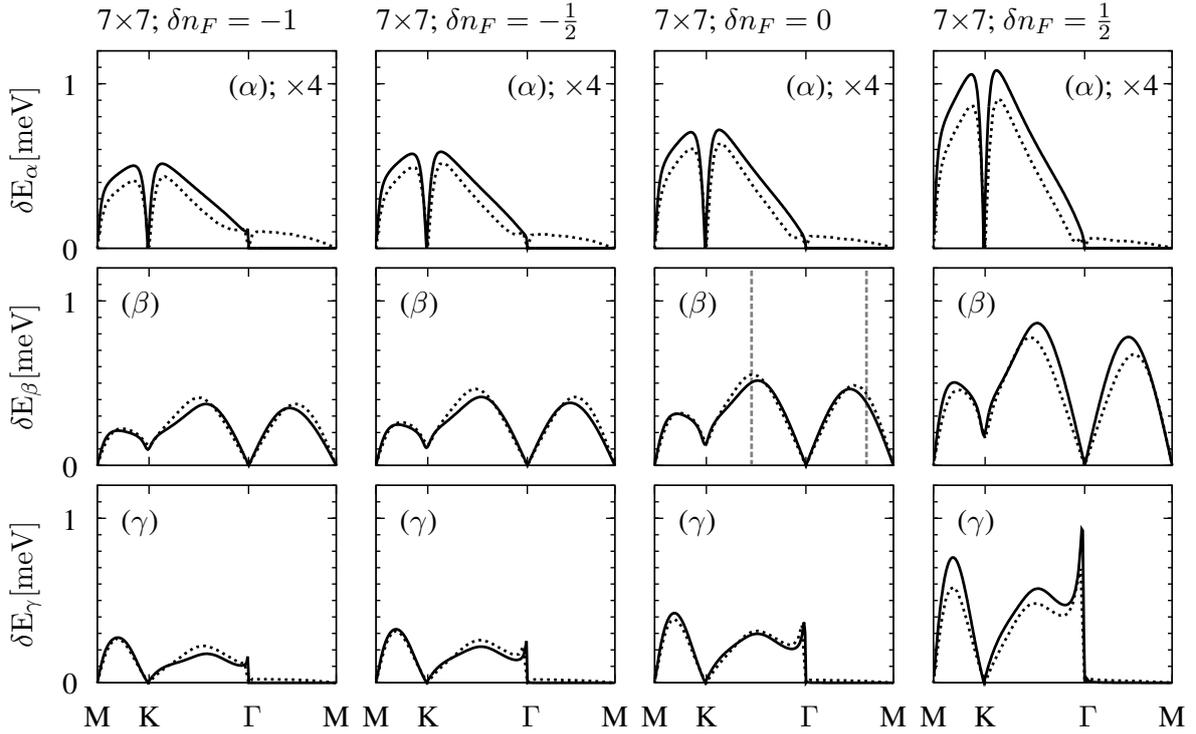
$\delta n_F$	$\varepsilon_s$ [eV]	$\varepsilon_p$ [eV]	$A$	$t_{2f}^c$ [eV]	$t_{2f}^c/t_{2f}$
-1	-26,45	-6,95	0,42	-4,31	1,08
$-\frac{1}{2}$	-25,38	-6,20	0,42	-4,24	1,04
0	-24,17	-5,20	0,43	-4,26	1,02
$+\frac{1}{2}$	-22,56	-3,84	0,44	-4,29	1,01
+1	-19,95	-1,42	0,46	-4,39	1,01

**Tabla 7.2:** Parámetros del hamiltoniano  $\mathcal{H}_F$ .  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_p$  y  $A$  han sido calculados con  $\varepsilon_z$ ,  $\varepsilon_f$  y  $t_{1f}$  que son resultados obtenidos por los orbitales de Wannier (ver tabla 7.1). Con  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_p$  y  $A$  calculamos  $t_{2f}^c$  para luego compararlo con  $t_{2f}$  de la tabla 7.1. Las unidades de los resultados es el electrón Voltio [eV]. El acuerdo entre  $t_{2f}^c$  y  $t_{2f}$  indica que el parámetro de hibridación  $A$  está estimado con un error que va desde el 1% (cuando  $\delta n_F=1$ ) hacia el 8% (cuando  $\delta n_F=-1$ ).

donde los parámetros utilizados son presentados en las tablas 7.1 y 7.2. Por otro lado, el parámetro  $\alpha_\zeta$  de  $\mathcal{H}_{so}$  fue obtenido ajustando el desdoblamiento de las bandas DFT en los dopajes  $\delta n_F = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1$ , poniendo mayor atención en la banda  $\beta$  cuando  $\delta n_F = 0$ . El valor de  $\alpha_\zeta$  que ajusta mejor es  $\tilde{\alpha}=40\text{meV}$ . Es entendible que  $\tilde{\alpha}$  se encuentre entre  $\alpha_F$  y  $\alpha_C$ , dado que la contribución por parte del F se incrementa con el dopaje electrónico mientras que la contribución colectiva por parte del C se reduce, en este caso particular  $\tilde{\alpha} = \alpha_F - \alpha_C$ .

En las Figs. 7.22, 7.23, y 7.24, mostramos el desdoblamiento de bandas del sistema  $7\times 7$ ,  $6\times 6$ , y  $10\times 5$ , respectivamente, que son obtenidas con  $\mathcal{H}$ , y junto con estas presentamos el desdoblamiento de bandas obtenidas por el DFT. Los resultados de  $\mathcal{H}$  y de la DFT son comparados únicamente con las bandas que tienen peso en la impureza porque  $\mathcal{H}$  sólo considera el SOC efectivo de las impurezas embebidas en grafeno. Por tal razón los ajustes del DFT con el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  los realizamos en las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  del  $7\times 7$  y del  $10\times 5$ , y en la banda  $\beta$  del  $6\times 6$ . Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Los desdoblamientos de bandas obtenidos con  $\mathcal{H}$  -modelo de enlace fuerte definido en la Ec. (7.19)- tienen una estructura similar a la estructura del desdoblamiento de bandas obtenidos con la DFT, siempre y cuando los estados de las bandas -a lo largo del camino usado en la comparación- presenten peso sobre el flúor.
2. Los resultados de  $\mathcal{H}$  muestran que el desdoblamiento de las bandas se incrementa (reduce) con la concentración de flúor. La concentración de flúor en los sistemas  $N\times N$  y  $2N\times N$  es de  $\frac{1}{2\times N^2}$ , por tanto apreciamos mayor desdoblamiento de bandas conforme  $N$  es de menor valor.
3. Para los sistemas  $2N\times N$  y  $N\times N$ , el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  correspondiente a los dopajes  $\delta n_F = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  ajusta cualitativamente la magnitud de los desdoblamientos



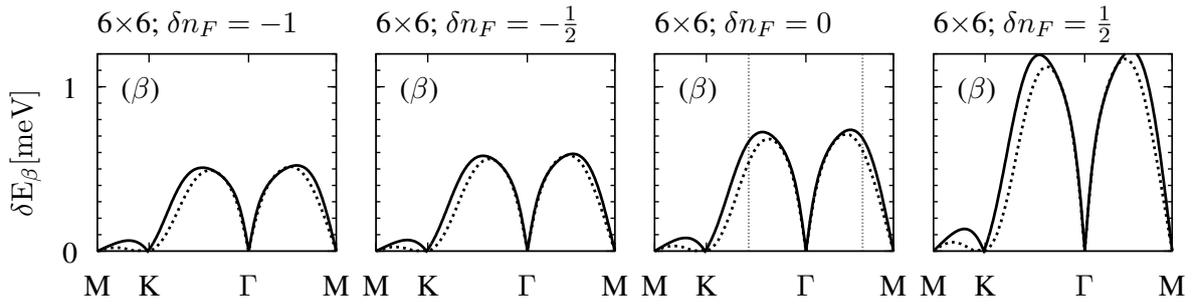
**Figura 7.22:** Desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , del sistema  $7 \times 7$  en los dopajes electrónicos  $\delta n_F = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ . En estos paneles comparamos los resultados de la DFT (líneas entrecortadas) con los resultados del hamiltoniano  $\mathcal{H}$  (líneas continuas) definido en la Ec. (7.19).

de las bandas obtenidas con la DFT. Esto es consistente con la aproximación realizada en este modelo, donde considera al flúor como la única fuente principal del SOC, y que considera que el exceso o defecto de carga se concentra en el flúor.

Pasamos a describir los resultados del ajuste que permitieron llegar a estas conclusiones. La primera conclusión viene del buen ajuste del sistema  $7 \times 7$  alrededor del punto K, y del buen ajuste del sistema  $6 \times 6$  alrededor del punto  $\Gamma$ , donde en ambos casos los estados de la banda  $\beta$  tienen peso sobre el flúor. Este acuerdo también se aprecia en la banda  $\gamma$  y  $\alpha$  del  $7 \times 7$  sobre el camino M-K- $\Gamma$ . Además, los resultados del sistema  $10 \times 5$  muestran un buen ajuste del desdoblamiento de la banda  $\gamma$  en todo el camino expuesto porque todos sus estados tienen peso sobre el flúor.

Por otro lado, a lo largo del camino  $\Gamma$ -M, los resultados de  $\mathcal{H}$  para  $\alpha$  y  $\gamma$  del  $7 \times 7$  presentan un desdoblamiento de bandas despreciable, lo que no coincide con los resultados DFT que muestran un desdoblamiento finito en estas bandas. Esto también sucede con los estados de las bandas  $\alpha$  y  $\gamma$  del  $6 \times 6$  a lo largo del camino K- $\Gamma$ -M, lo que no mostramos aquí. Lo único común entre estos resultados es que los estados en estas secciones tienen un peso reducido sobre el flúor y por tanto su desdoblamiento proviene del SOC propio del grafeno, el cual no fue considerado en el modelo  $\mathcal{H}$ .

La segunda conclusión proviene de la magnitud de los desdoblamientos de bandas



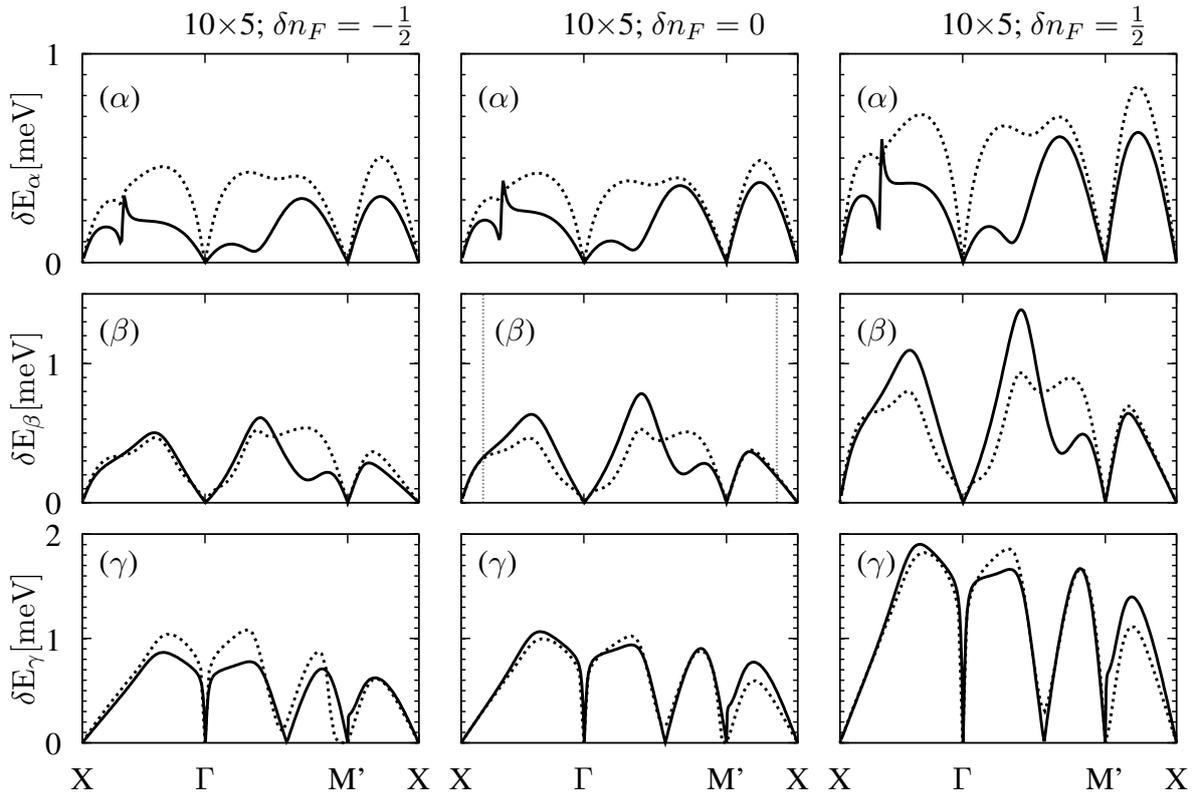
**Figura 7.23:** Desdoblamiento de la banda  $\beta$  del sistema  $6 \times 6$  en los dopajes electrónicos  $\delta n_F = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ . El desdoblamiento de la banda  $\beta$  fue calculado con la DFT (líneas entrecortadas) y con el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de enlace fuerte (líneas continuas), donde el último fue definido en la Ec. (7.19).

obtenidos con  $\mathcal{H}$ . Los resultados DFT dicen que conforme mayor es la concentración de flúor mayor es la magnitud del desdoblamiento alrededor del nivel de Fermi. Esto lo hemos apreciamos en los sistemas  $7 \times 7$ ,  $6 \times 6$ , y  $10 \times 5$  que tienen concentraciones del flúor del 1.02 %, 1.38 %, 2.00 %, respectivamente. Esta propiedad obtenida con la DFT es reproducida satisfactoriamente por  $\mathcal{H}$ , dado que los resultados de la DFT y de  $\mathcal{H}$  tienen magnitud similar en cada una de las concentraciones de flúor estudiadas.

La tercera conclusión viene de los ajustes realizados en los diferentes dopajes electrónicos, dado que  $\mathcal{H}$  sólo considera el SOC del flúor, que muestran similar estructura y magnitud entre los resultados de  $\mathcal{H}$  y de la DFT mostrados en las Figs. 7.22, 7.23, y 7.24. Por tanto, las impurezas de flúor son la fuente dominante del SOC del sistema.

Por otro lado,  $\mathcal{H}$  se construyó con los parámetros del ajuste de Wannier del sistema  $4 \times 4$ , para cada uno de los diferentes dopajes electrónicos. Estos parámetros han sido presentados en las tablas 7.1 y 7.2, que son los elementos de matriz y las energías locales del flúor y de sus cuatro vecinos, y las demás energías locales y elementos de matriz de  $\mathcal{H}$  son las energías locales y elementos de matriz de los átomos más lejanos al flúor. Como vimos en el capítulo 6, la separación entre el F y sus C vecinos depende casi totalmente de la carga electrónica sobre el F ( $\delta Q_F$ ), y estas separaciones definen los elementos de matriz entre sus orbitales. Por consiguiente poner los mismos parámetros de Wannier para otros sistemas implica considerar que la carga sobre el flúor es la misma para un determinado  $\delta n_F$ , que es lo mismo a considerar que el exceso o el defecto de carga se concentra sobre los átomos de flúor. El resultado del ajuste DFT con  $\mathcal{H}$  valida esta aproximación para sistemas  $N \times N$  de  $N > 4$ .

Por otro lado, cuando el dopaje  $\delta n_F = 1$ , los desdoblamientos de bandas calculados con  $\mathcal{H}$  sobrestiman al 200 % o más a los desdoblamientos de bandas obtenidas con los cálculos de la DFT. Esta inconsistencia viene del cálculo de Wannier del sistema  $4 \times 4$ , porque cuando el dopaje electrónico se incrementa entonces las impurezas presentan mayor repulsión de Coulomb conforme estas estén más cerca entre sí. El resultado es una sobre-estimación de las energías locales  $\varepsilon_f$  cuando  $\delta n_F = 1$ , debido a que la



**Figura 7.24:** Desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , del sistema  $10 \times 5$  en los dopajes electrónicos  $\delta n_F = -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ . En estos paneles comparamos los resultados de la DFT (líneas entrecortadas) con los resultados del hamiltoniano  $\mathcal{H}$  (líneas continuas) de la Ec. (7.19). El desdoblamiento de la banda  $\alpha$  obtenido con  $\mathcal{H}$  no coincide estructuralmente con el desdoblamiento obtenido con la DFT, porque la banda  $\alpha$  tiene poco peso en la impureza en determinadas secciones del camino X- $\Gamma$ -M'-X, por tanto para ajustar estas bandas necesitamos adicionar el SOC propio del grafeno, proveniente de los átomos de carbono.

separación entre los flúor es muy reducida en el sistema  $4 \times 4$ . Si deseamos calcular los parámetros de  $\mathcal{H}$  cuando  $\delta n = 1$  entonces necesitamos hacer un cálculo de Wannier en un sistema mayor al  $4 \times 4$ . Sin embargo, esto superaba las herramientas computacionales que disponíamos en esta investigación.

Continuamos analizando  $\mathcal{H}$  alrededor de una impureza, tomando en cuenta los cuatro orbitales del F, el orbital  $p_z$  de  $C_0$ , y los tres orbitales  $p_z$  de  $C_n$ . Hacemos un cambio de base entre estos orbitales consistente con la simetría cristalina del eje F -  $C_0$ :

$$c_0^\dagger = c_0^\dagger, \quad f_{z\sigma}^\dagger = A s_\sigma^\dagger + \tilde{A} p_{z\sigma}^\dagger \quad (7.20)$$

$$f_{\Delta\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{i=1}^3 f_{i\sigma}^\dagger, \quad c_{\Delta\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{i=1}^3 c_{i\sigma}^\dagger, \quad (7.21)$$

$$f_{+\sigma}^\dagger = \frac{e^{\frac{i\pi}{3}} f_{1\sigma}^\dagger - f_{2\sigma}^\dagger + e^{-\frac{i\pi}{3}} f_{3\sigma}^\dagger}{\sqrt{3}}, \quad f_{-\sigma}^\dagger = \frac{e^{\frac{2i\pi}{3}} f_{1\sigma}^\dagger + f_{2\sigma}^\dagger + e^{-\frac{2i\pi}{3}} f_{3\sigma}^\dagger}{\sqrt{3}}, \quad (7.22)$$

$$c_{+\sigma}^\dagger = \frac{e^{\frac{i\pi}{3}} c_{1\sigma}^\dagger - c_{2\sigma}^\dagger + e^{\frac{i\pi}{3}} c_{3\sigma}^\dagger}{\sqrt{3}}, \quad c_{-\sigma}^\dagger = \frac{e^{\frac{2i\pi}{3}} c_{1\sigma}^\dagger + c_{2\sigma}^\dagger + e^{\frac{-2i\pi}{3}} c_{3\sigma}^\dagger}{\sqrt{3}}, \quad (7.23)$$

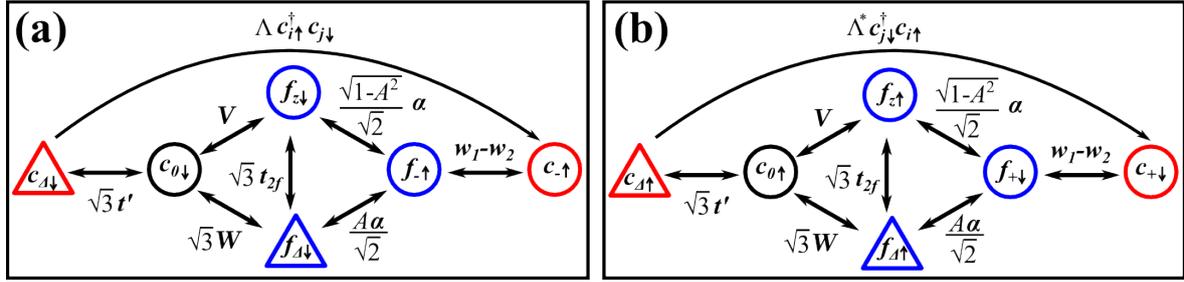
donde se aprecia que el orbital  $f_{\Delta\sigma}^\dagger = \tilde{A} s_\sigma^\dagger - A p_{z\sigma}^\dagger$  es ortogonal al orbital  $f_{z\sigma}^\dagger$  y tiene orientación opuesta. Esta base está compuesta por 16 orbitales de los cuales 8 son  $\{c_{0\sigma}^\dagger, c_{\Delta\sigma}^\dagger, c_{+\sigma}^\dagger, c_{-\sigma}^\dagger, f_{z\sigma}^\dagger, f_{\Delta\sigma}^\dagger, f_{+\sigma}^\dagger, f_{-\sigma}^\dagger\}$  con el espín  $\sigma = \uparrow$  y los otros 8 son los mismos orbitales pero con el espín  $\sigma = \downarrow$ . Proyectando  $\mathcal{H}$  sobre estos orbitales obtenemos  $\mathcal{H}^{pj}$ :

$$\mathcal{H}^{pj} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_C^{pj} & \mathcal{H}_{CF}^{pj} & 0 & 0 \\ \mathcal{H}_{FC}^{pj} & \mathcal{H}_{F\uparrow}^{pj} & 0 & \mathcal{H}_{F,\uparrow\downarrow}^{pj} \\ 0 & 0 & \mathcal{H}_C^{pj} & \mathcal{H}_{CF}^{pj} \\ 0 & \mathcal{H}_{F,\downarrow\uparrow}^{pj} & \mathcal{H}_{FC}^{pj} & \mathcal{H}_{F\downarrow}^{pj} \end{pmatrix}, \quad (7.24)$$

y todas estas matrices las escribimos en las Ecs. (7.25), donde “ $\alpha$ ” representa el acoplamiento espín-órbita del flúor. Indicamos que el bloque  $\mathcal{H}_{F,\downarrow}^{pj}$  puede obtenerse intercambiando el signo de  $\alpha$  del bloque  $\mathcal{H}_{F,\uparrow}^{pj}$ .

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_C^{pj} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & \sqrt{3}t' & 0 & 0 \\ \sqrt{3}t' & \varepsilon_1 + 2t'_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 - t'_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_1 - t'_2 \end{pmatrix}, \\ \mathcal{H}_{CF}^{pj} &= \begin{pmatrix} V & \sqrt{3}W & 0 & 0 \\ \sqrt{3}V' & w_1 + 2w_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & w_1 - w_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & w_1 - w_2 \end{pmatrix}, \\ \mathcal{H}_{F,\uparrow}^{pj} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_z & \sqrt{3}t_{2f} & 0 & 0 \\ \sqrt{3}t_{2f} & \varepsilon_f + 2t_{1f} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_f - t_{1f} + \frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_f - t_{1f} - \frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}, \\ \mathcal{H}_{F,\uparrow\downarrow}^{pj} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\alpha \frac{e^{\frac{i\pi}{3}} \tilde{A}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \frac{e^{\frac{i\pi}{3}} A}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\alpha \frac{e^{\frac{i\pi}{3}} \tilde{A}}{\sqrt{2}} & \alpha \frac{e^{\frac{i\pi}{3}} A}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.25)$$

El cambio de espín en forma directa (a primer orden) se da entre los orbitales

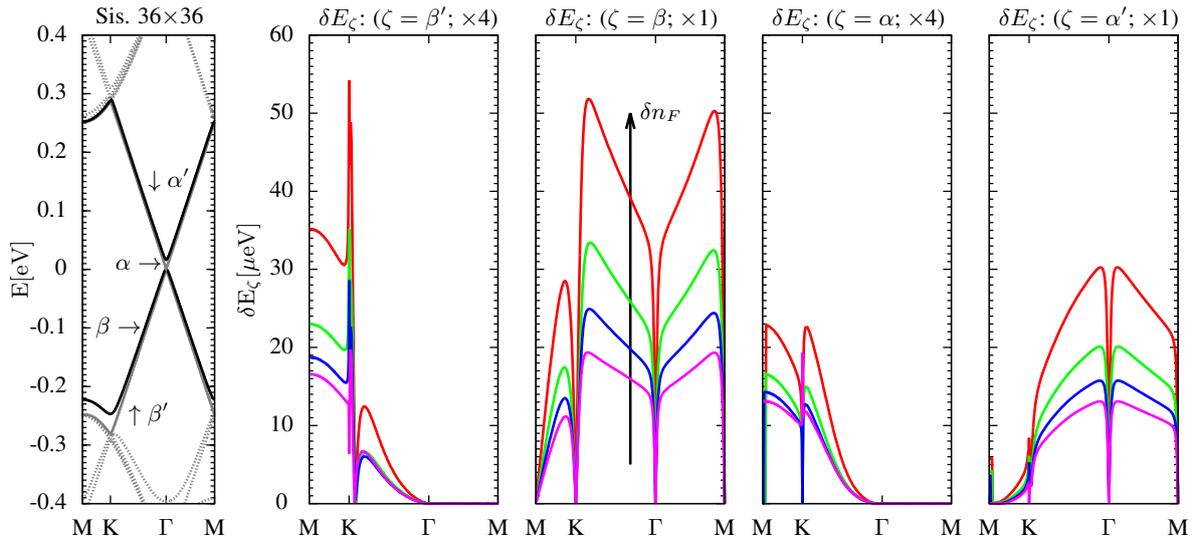


**Figura 7.25:** Esquemas que muestran los parámetros más relevantes de  $\mathcal{H}$  para el proceso de cambio de espín. En los paneles (a) y (b) vemos los medios para cambiar el espín de los portadores del grafeno, el cual parte del estado simétrico  $c_{\Delta, \sigma}^{\dagger}$  hacia el estado  $c_{\pm, \sigma}^{\dagger}$ . El esquema (b) es una transformación de inversión temporal del esquema (a).

$f_{z\sigma}^{\dagger}$ ,  $f_{\Delta\sigma}^{\dagger}$ ,  $f_{+\sigma}^{\dagger}$ , y  $f_{-\sigma}^{\dagger}$ , por lo que el SOC efectivo entre átomos de C que producen el desdoblamiento de las bandas, es inducido por procesos virtuales que involucran a los orbitales de las impurezas en pasos intermedios. Los esquemas de los elementos de matriz que involucran estados de espín opuesto los mostramos en la Fig. 7.25. Estos esquemas muestran que:

1. No existen procesos intermedios que permitan la relajación de espín en  $C_0$ . Esto significa que si el electrón parte con espín  $\sigma$  desde  $C_0$  hacia F, y luego retorna a  $C_0$ , entonces el electrón retorna con el mismo espín  $\sigma$  con el que partió. Esto está en acuerdo con la referencia [38] que no considera el término  $\langle c_{0\uparrow} | \mathcal{H} | c_{0\downarrow} \rangle$  en el caso de dopaje neutro.
2. El proceso de relajación de espín “spin-flip” -de menor orden- ocurre entre los estados  $f_{z\sigma}^{\dagger}$ ,  $f_{\Delta\sigma}^{\dagger}$ ,  $f_{-\sigma}^{\dagger}$  y  $f_{+\sigma}^{\dagger}$ . Por tanto los procesos virtuales de relajación de espín entre átomos de carbono son proporcionales a al elemento de matriz entre  $c_{\pm\sigma}^{\dagger}$  y  $f_{\pm\sigma}^{\dagger}$ , lo que implica la hibridación entre estados de diferente simetría espacial.
3. La mayor contribución del SOC del flúor al sistema es de segundo orden, la cual es inversamente proporcional a la diferencia de energías entre los orbitales de C y F. Esta diferencia de energías se reduce cuando incrementamos el dopaje electrónico, por lo que el SOC del sistema se incrementa.

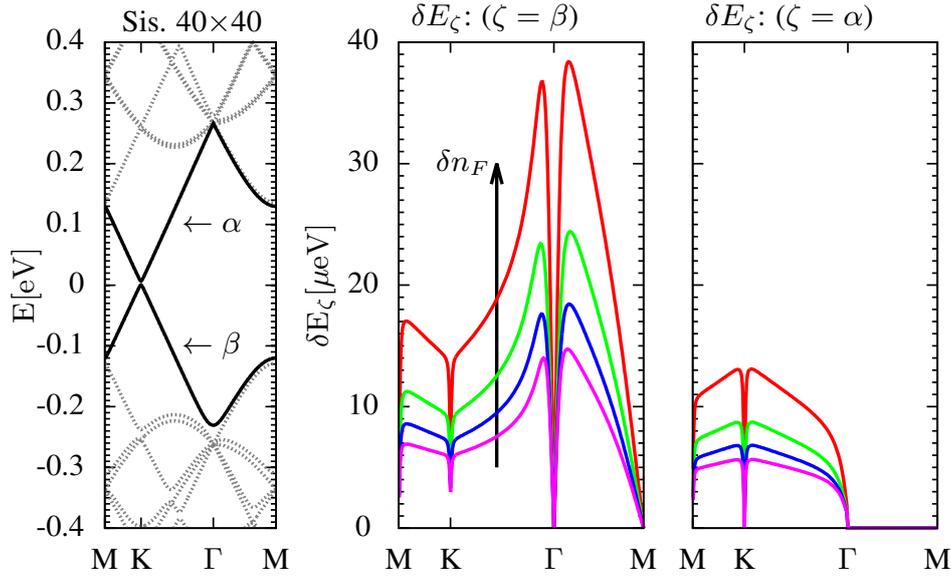
Habiendo descrito el SOC inducido por concentraciones de flúor del 1% o 2%, pasamos a estimar el SOC inducido por concentraciones de flúor mucho menores. Esto lo realizamos en los sistemas  $36 \times 36$  y  $40 \times 40$  que tienen una concentración de 0.038% y 0.031% de impurezas, respectivamente. Para esto usamos el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  aplicado en los dopajes  $\delta n_F = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ . En la Fig. 7.26, en el panel izquierdo, presentamos los diagramas de bandas del  $36 \times 36$  cuando  $\delta n_F = 0$ . Las bandas presentadas con líneas continuas son las bandas más cercanas al nivel de Fermi, las cuales etiquetamos como



**Figura 7.26:** En el panel de a izquierda presentamos los diagramas de bandas del sistema  $36 \times 36$ , resaltado con líneas continuas a las bandas más cercanas al nivel de Fermi. El desdoblamiento de estas las estudiamos en los dopajes  $\delta n_F = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ , que en unidades de superficie es  $\delta n = \delta n_F \times 1.47 \times 10^{12} \frac{e}{cm^2}$ . Por este bajo dopaje electrónico estimamos que el nivel de Fermi se encuentra alrededor del máximo de la banda  $\beta$ , y por la baja concentración de impurezas  $-0.038\%$  se recupera aproximadamente la dispersión lineal de los Conos de Dirac, los cuales están conformados por las bandas  $\alpha', \alpha, \beta, \beta'$ . En los demás paneles exponemos el desdoblamiento de bandas correspondientes a los dopajes electrónicos mencionados. Estos resultados han sido obtenidos con  $\mathcal{H}$  definido en la Ec. (7.19), usando los parámetros de las tablas 7.1 y 7.2, y los factores de multiplicación presentados en la parte superior de cada panel, indican el factor de escala usado al presentar el desdoblamiento de bandas.

$\alpha', \alpha, \beta, \beta'$ . En los demás paneles de 7.26 presentamos el desdoblamiento de estas bandas para diferentes dopajes electrónicos, donde el sentido del incremento del dopaje lo representamos con una flecha en el panel de la banda  $\beta$ . De igual forma, en la Fig. 7.27 presentamos los diagramas de bandas del  $40 \times 40$  cuando  $\delta n_F = 0$ , y presentamos el desdoblamiento de las bandas más próximas al nivel de Fermi, las cuales etiquetamos como  $\alpha$  y  $\beta$ . Véase que las bandas próximas al nivel de Fermi conforman los Conos de Dirac, que aproximadamente recuperan su dispersión lineal debido a la baja concentración de impurezas; además aclaramos que el nivel de Fermi se encuentra alrededor del punto máximo de las bandas  $\beta$  porque los dopajes electrónicos son del orden de  $10^{12} \frac{e}{cm^2}$ , los cuales son muy reducidos.

Los resultados de las Figs. 7.26 y 7.27 sugieren que las bandas más cercanas al nivel de Fermi presentan desdoblamiento de espín inducido por el SOC de las impurezas de flúor. Este desdoblamiento de bandas es del orden de las decenas de  $\mu\text{eV}$  y se incrementa con el dopaje electrónico y la concentración de impurezas. En estos cálculos las concentraciones de impurezas y la misma para el dopaje electrónico son del orden de los alcanzados experimentalmente, por tanto lo expuesto aquí puede ser juzgado por los experimentos.



**Figura 7.27:** En el panel de a izquierda presentamos los diagramas de bandas del sistema  $40 \times 40$ , resaltado con líneas continuas a las bandas más cercanas al nivel de Fermi. El desdoblamiento de estas las estudiamos en los dopajes  $\delta n_F = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ , que en unidades de superficie es  $\delta n = \delta n_F \times 1.19 \times 10^{12} \frac{e}{\text{cm}^2}$ . Por este bajo dopaje electrónico estimamos que el nivel de Fermi se encuentra alrededor del máximo de la banda  $\beta$ , y por la baja concentración de impurezas  $-0.031 \%$  se recupera aproximadamente la dispersión lineal de los Conos de Dirac, los cuales están conformados por las bandas  $\alpha, \beta$ . En los demás paneles exponemos el desdoblamiento de bandas correspondientes a los dopajes electrónicos mencionados. Estos resultados han sido obtenidos con  $\mathcal{H}$  definido en la Ec. (7.19), usando los parámetros de las tablas 7.1 y 7.2.

El acople efectivo entre átomos  $C_n$  de diferente espín es de la forma  $\Lambda c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} + \Lambda^* c_{j\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}$  (para  $i=1,2,3; j=1,2,3$ ; con  $i \neq j$ ), término que mostramos en la parte superior de la Fig. 7.25 que se obtiene mediante una transformación canónica. Con este procedimiento:  $\Lambda \sim 2\text{meV}$  en el caso neutro. Este valor es del mismo orden de magnitud con respecto de la estimación obtenida en la Ref. [38] correspondiente a su parámetro  $\Lambda_{PIA}^B$ , aunque  $3\Lambda \sim \Lambda_{PIA}^B$ . Fuera del caso neutro, el valor de  $\Lambda$  se reduce un  $20 \%$  cuando el sistema está dopado con huecos ( $\delta n_F = -1$  por celda unidad), y se incrementa un  $60 \%$  cuando el sistema está dopado con electrones ( $\delta n_F = \frac{1}{2}$  por celda unidad).

Por último es importante mencionar que el desdoblamiento de bandas de los sistemas  $N \times N$  es reducido o nulo alrededor del nivel de Fermi. Sin embargo, esto es resultado de la distribución periódica y triangular de las impurezas de flúor. Los cálculos DFT muestran que el sistema  $10 \times 5$  presenta un desdoblamiento de bandas finito alrededor del nivel de Fermi, y el sistema  $60C1F$  (trabajado en el capítulo 6) también muestra esto, lo que está mostrado en el apéndice D. Por tanto se podrá apreciar (con distribución aleatoria de impurezas) los efectos del acoplamiento espín-órbita de las impurezas alrededor del nivel de Fermi.

## 7.8. Conclusiones

En este capítulo se estudio el acoplamiento espín-órbita (SOC) inducido en grafeno por la presencia de impurezas de flúor en función del dopaje electrónico ( $\delta n$ ). Este estudio se inició con los cálculos de primeros principios del sistema grafeno-flúor mediante la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). Con los cálculos DFT obtuvimos la estructura de bandas y la densidad de estados proyectada en los diferentes orbitales próximos al flúor, con el fin de conocer el carácter de los estados cerca del nivel de Fermi. El resultado de esta proyección indica que el carácter dominante de los estados próximos al nivel de Fermi es  $p_z$  y que estos estados tienen peso sobre las impurezas y sobre los átomos que absorben a estas. Por otro lado, los estados de mayor peso en el flúor están más próximos al nivel de Fermi conforme se incrementa el dopaje electrónico [48]. Los resultados muestran que el diagrama de bandas -cercanas al nivel de Fermi- no se modifica sustancialmente con el dopaje electrónico, sino que se corren de manera aproximadamente rígida.

Durante el estudio nos concentramos en las bandas cercanas al nivel de Fermi las cuales llamamos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , donde el nivel de Fermi se encuentra en la banda  $\beta$ . Cada una de estas bandas rompe su degeneración de espín por el SOC del sistema grafeno-flúor. El desdoblamiento máximo de estas bandas, que observamos en nuestros cálculos, es del orden del meV para una concentración del 2% de impurezas de flúor. Este desdoblamiento es 3.5 veces mayor que el obtenido con una concentración del 2% de impurezas de hidrógeno, donde el último caso incrementa el SOC del grafeno mediante las deformaciones locales de su estructura plana [43–45].

Conforme incrementamos el dopaje del sistema con electrones, incrementamos localmente la carga de las impurezas de flúor, y esto reduce la deformación local de la estructura plana del grafeno. En cambio si incrementamos el dopaje del sistema con huecos, entonces reducimos localmente la carga de las impurezas de flúor, además de incrementar la deformación local de la estructura plana del grafeno. Según la Ref. [44], como consecuencia de la hibridación entre orbitales  $p_z$  y  $\sigma$ , el desdoblamiento de bandas debe incrementarse cuanto mayor es la deformación local de la estructura plana del grafeno, y en consecuencia el desdoblamiento de las bandas sería incrementado cuando dopamos al sistema con huecos. Sin embargo, los resultados DFT sugieren que el desdoblamiento de bandas se incrementa con el dopaje electrónico siempre y cuando los estados de estas bandas tengan peso sobre la impureza. En caso que los estados de las bandas carezcan de peso en el flúor, entonces el desdoblamiento de bandas es favorecido con el dopaje de huecos aunque la magnitud del desdoblamiento de bandas es 5 veces menor aproximadamente, lo cual es más consistente con las referencias [43, 44]. Por lo tanto la principal fuente del SOC del sistema es el acoplamiento espín-órbita de las impurezas de flúor, que es cinco veces mayor que el acoplamiento espín-órbita del

carbono [258, 259].

Posteriormente usamos los resultados DFT para calcular los Orbitales de Wannier de Máxima Localización, los cuales describen la estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi mediante un modelo de enlace fuerte (TB). La estructura de los orbitales de Wannier tipo  $p_z$  presentan deformaciones que están asociadas al campo local del adsorbato de flúor, siendo este campo producido por la transferencia de carga desde el grafeno hacia el flúor. Con estos orbitales de Wannier obtenemos los diferentes elementos de matriz que usamos para ajustar las bandas DFT con un modelo TB simplificado. El modelo TB fue construido con los orbitales 2s, 2p del flúor y todos los orbitales  $2p_z$  del carbono, y nos permite obtener una interpretación microscópica del cambio de espín que produce el desdoblamiento de bandas, y su respectiva dependencia con el dopaje. Como los resultados DFT indican que el carácter dominante del SOC proviene del flúor, consideramos sólo el SOC del flúor en el modelo TB. Los desdoblamientos de las bandas obtenidas con TB ajustan los resultados DFT en magnitud y estructura en los diferentes dopajes. Además el modelo TB evidencia la importancia de la transferencia de carga hacia el flúor, ya que esta transferencia de carga incrementa la energía de los orbitales del flúor y reduce la diferencia de energías entre los orbitales del flúor y del carbono, favoreciendo el efecto del SOC que, en este caso, resulta de la existencia de procesos virtuales de “spin-flip”. Cuando esta diferencia de energías es menor, más eficiente es el SOC del sistema y se incrementa el desdoblamiento de bandas, porque los estados con peso en el flúor se acercan más al nivel de Fermi.

El modelo de enlace fuerte alrededor de la impureza de flúor permite apreciar el origen microscópico del cambio de espín del sistema, y detallamos el proceso más favorable de cambio de espín. Para esto tomamos atención en los orbitales 2s y 2p del flúor “F”, y en los orbitales  $p_z$  de los átomos “ $C_0$ ” y “ $C_n$ ”; aquí F se encuentra sobre  $C_0$ , y los tres átomos  $C_n$  son los primeros vecinos de  $C_0$ . A primer orden no hay forma de cambiar el espín de  $C_0$  mediante procesos intermedios en el F, sin embargo la forma más favorable para cambiar el espín esta asociada a la hibridación entre el F y los  $C_n$ . Por lo tanto conforme el elemento de matriz entre  $C_n$  y F es mayor, entonces mayor es el cambio de espín entre orbitales de carbono.

Por las condiciones periódicas del cálculo DFT, la mayoría de los sistemas modelados están compuestos por grafeno y un arreglo triangular de impurezas de flúor. En estos sistemas se aprecia un reducido o nulo desdoblamiento de bandas en el punto de Dirac, por lo que en bajas concentraciones de impurezas no debería evidenciarse el SOC en las bandas, porque en estos casos el nivel de Fermi se localiza en medio de los conos de Dirac. Este resultado indicaría que los efectos del SOC no deberían ser apreciables en energías cercanas al nivel de Fermi. Sin embargo el motivo de este resultado es el arreglo triangular de impurezas de estos sistemas, y por tanto los efectos del SOC pueden apreciarse en sistemas que tengan una deposición de flúor distinta o incluso aleatoria.

Esta afirmación es soportada por los cálculos de primeros principios en sistemas cuya deposición de impurezas no es triangular, donde los desdoblamientos de sus bandas -que presentamos en la sección 7.6.3 y en el apéndice D- muestran un desdoblamiento finito alrededor del cono de Dirac y del nivel de Fermi.

Por último, debido a que la transferencia de carga hacia el flúor, su adición, su remoción, etc, puede ser controlada mediante potenciales de compuerta -como indicamos en el capítulo 6-, podemos tener control de los procesos de relajación de espín mediante la concentración de impurezas y el dopaje electrónico del sistema. Esto da la posibilidad de que este resultado tenga aplicaciones en el campo de la espintrónica.



# Capítulo 8

## Resumen y conclusiones.

En esta tesis se investigó la estructura electrónica del grafeno con adsorbatos de flúor considerando diversas concentraciones. La investigación puede dividirse en dos partes. La primera parte consiste en un régimen ordenado de adsorbatos de flúor sobre grafeno, donde el sistema está compuesto por una región completamente fluorada -donde cada átomo del grafeno está enlazado con un flúor- y por otra región de grafeno completamente libre de flúor. En este caso se investigaron las propiedades electrónicas de los canales de grafeno en medio de grafeno completamente fluorado, dado que resultados precedentes indican que estos sistemas presentan propiedades similares a las propiedades de las cintas de grafeno [262]. La segunda parte consiste en un régimen diluido de adsorbatos de flúor, considerando diversas concentraciones de éstos. En esta parte investigamos la estructura electrónica del grafeno y su dependencia con la concentración de adsorbatos de flúor, dado que resultados precedentes indican que las impurezas sobre grafeno modifican su estructura electrónica [213]. Por otro lado, investigamos medios para obtener el control de la deposición del flúor sobre grafeno mediante el dopaje electrónico.

En el capítulo 1 presentamos al grafeno y mostramos su estructura electrónica mediante una descripción no interactuante -modelo de enlace fuerte- que reproduce el diagrama de bandas del grafeno. Esta descripción ampliamente usada en grafeno muestra que los estados cercanos al nivel de Fermi son de carácter orbital  $p_z$ , y que estos son de carácter orbital  $sp^2$  a 3eV por arriba y debajo del nivel de Fermi. Por lo tanto la estructura electrónica del grafeno podría describirse correctamente mediante un modelo -interactuante o no- que considere sólo a los estados de carácter orbital  $p_z$ . Cálculos de primeros principios validan esta conjetura (ver el apéndice A.1). Posteriormente presentamos la estructura electrónica no interactuante de las cintas de grafeno de bordes zigzag (ZGNR), poniendo especial atención en sus estados cercanos al nivel de Fermi. En esta parte se describe la estructura espacial de estos estados que son llamados *estados de borde* porque tienen peso mayor en los bordes de la cinta.

En el capítulo 2 mostramos la estructura electrónica de la ZGNR, considerando sus interacciones electrónicas con el modelo de Hubbard resuelto con el método de Hartree-Fock. En primer lugar la ZGNR es semiconductor, con una brecha de energía que depende de su ancho ( $\sim 0.4\text{eV}$  cuando el ancho de la ZGNR es de  $\sim 20\text{\AA}$ ). En adición a esto, la ZGNR presenta un orden magnético. Este orden magnético es ferromagnético a lo largo de la dirección longitudinal de la ZGNR, y el mismo es antiferromagnético en la dirección transversal de la ZGNR dado que la polarización de espín -entre los bordes de la ZGNR- es antiparalela entre sí. En particular la polarización de espín de mayor magnitud está en los bordes de la ZGNR debido al peso dominante de los estados de borde sobre estas posiciones.

Posteriormente mostramos la estructura electrónica de la ZGNR en función del dopaje electrónico ( $\delta n$ ), la cual muestra diversos órdenes magnéticos. Estos órdenes magnéticos se caracterizan por la orientación relativa de la polarización de espín de los bordes, orientación relativa que medimos con el ángulo  $\theta$ . Cuando  $\theta = \pi$  entonces la polarización de espín entre los bordes es antiparalela, definiendo el orden antiferromagnético (AF) que es semiconductor. En cambio si  $\theta = 0$  entonces la polarización de espín entre los bordes es paralela, definiendo el orden ferromagnético (FM) que es metálico y carece de brechas de energías cercanas al nivel de Fermi. Entre ambas situaciones, existe el orden magnético caracterizado por la polarización de espín no-colineal donde  $0 < \theta < \pi$ , el cual se denomina NC. Como se mencionó, cuando  $\delta n = 0$  el orden estable es AF ( $\theta = \pi$ ), pero conforme  $\delta n$  se incrementa entonces el orden magnético es NC, reduciéndose  $\theta$  conforme se incrementa  $\delta n$ , hasta alcanzar el dopaje  $\delta n_c$  donde el orden magnético es FM ( $\theta = 0$ ). Este resultado está en acuerdo con cálculos precedentes de la DFT [65]. Nuestras investigaciones indican que  $\delta n_c \approx 2.6 \times 10^{13} \frac{e}{\text{cm}^2}$  cuando el ancho es de  $17\text{\AA}$  mientras que  $\delta n_c \approx 1 \times 10^{12} \frac{e}{\text{cm}^2}$  cuando el ancho es de  $68\text{\AA}$ , por tanto conforme más ancho es la ZGNR entonces más accesible es alcanzar el orden FM con el dopaje electrónico. Este resultado sugiere una ruta para el encendido o apagado de las brechas de energía de las ZGNR, el cual podría ser aplicado para diversos dispositivos de nano-electrónica.

Conforme mayor sea el ancho de la ZGNR, mayor es la variedad de órdenes magnéticos alcanzados en dopajes electrónicos  $\delta n > \delta n_c$  [22], debido a que estados de diferente clase se encuentran cerca del nivel de Fermi. Sin embargo, para un ZGNR de  $17\text{\AA}$  de ancho, se aprecia que el orden FM es el más estable para  $\delta n > \delta n_c$ , debido que los órdenes magnéticos dependen únicamente de la ocupación de los estados de borde. Por otra parte, la polarización de espín decrece con el incremento de  $\delta n$  porque se incrementa la ocupación de los estados de borde de diferente espín, al punto que se alcanza el orden paramagnético cuando todos estos se encuentran ocupados. Nuestra investigación aprovecha las propiedades de la ZGNR de  $17\text{\AA}$  para estudiar el transporte sobre una ZGNR inmersa en una barrera de potencial, dado que esta barrera induce regio-

nes diferentes de dopaje electrónico local, y por tanto induce distinto orden magnético local. Este estudio fue realizado en el régimen de respuesta lineal en energías cercanas al nivel de Fermi, y en este caso la ZGNR tiene una región ferromagnética en medio de todo su entorno paramagnético. Los resultados muestran que la región ferromagnética -inducida por la barrera de potencial- favorece el transporte de espín mayoritario porque existen procesos de interferencia tipo Fano que suprimen el transporte de espín minoritario, lo que sucede en valores discretos de energía correspondientes a los estados de borde confinados en la barrera de potencial [89]. Esta investigación muestra que las propiedades magnéticas y de transporte de las ZGNR dependen de los estados de borde. Cálculos precedentes de primeros principios sugieren que los estados de borde también existen en medio de canales de grafeno zigzag embebidos en grafeno fluorado, por lo que nuestro interés en la investigación se concentró en investigar esta clase de canales buscando conocer su semejanza y diferencia con respecto a la ZGNR.

Para estudiar las propiedades de los canales mencionados es necesario conocer la estructura electrónica del grafeno fluorado, que es comúnmente llamado F-grafeno. También es necesario conocer la estabilidad de los enlaces grafeno-flúor y las deformaciones de la estructura cristalina del grafeno al adherirse sobre estos los adsorbatos de flúor. Por esto describimos en el capítulo 3 el método de la funcional densidad (DFT), con el cual podemos obtener: La energía del sistema periódico, su estructura cristalina, su diagrama de bandas, su densidad de estados y el carácter orbital de los mismos, y la transformación de los estados periódicos del sistema en orbitales de Wannier. Con esta última transformación se define un hamiltoniano no interactuante que brinda información de la estructura electrónica de los estados de interés, los cuales generalmente se encuentran alrededor del nivel de Fermi. Los paquetes que usamos para estos cálculos son el Quantum Espresso y el Wannier90, donde describimos brevemente las bases de su construcción para poder interpretar los resultados obtenidos con estos paquetes.

En el capítulo 4 investigamos la estructura electrónica de los canales de grafeno embebidos en grafeno fluorado, donde caracterizamos los canales  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ . Los canales  $n-\alpha\alpha$  están compuestos por “n” cadenas zigzag y dos interfases  $\alpha$ , y en este caso la estructura cristalina del canal es similar a la estructura cristalina de la ZGNR. Por otra parte los  $n-\alpha\beta$  están compuestos por “n” cadenas zigzag más una interfaz  $\alpha$  y otra interfaz  $\beta$ , y en este caso la estructura cristalina del canal es similar a la estructura cristalina de las cintas de grafeno de un borde zigzag y otro borde denominado borde Klein. La diferencia estructural entre las  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  está asociada a una interfaz distinta, y esta única diferencia es responsable de la muy diferente estructura electrónica entre los  $n-\alpha\alpha$  y los  $n-\alpha\beta$ . El  $n-\alpha\alpha$  es semiconductor, con una brecha de energía que se reduce conforme mayor sea la cantidad de cadenas zigzag del canal, y presenta un orden antiferromagnético porque la polarización de espín entre los bordes del canal es antiparalela, encontrándose en los bordes la mayor magnitud de la polarización de

espín. Por otra parte, el  $n\text{-}\alpha\beta$  es semiconductor cuando su canal es de ancho menor a los  $\sim 10\text{\AA}$  (lo que corresponde a  $n \leq 4$ ), pero es metálico si su canal es de ancho mayor a los  $\sim 10\text{\AA}$ . El  $n\text{-}\alpha\beta$  presenta polarización de espín paralela entre sus bordes, siendo éstas máximas cuando el  $n\text{-}\alpha\beta$  es semiconductor. Sin embargo, la polarización de espín del borde  $\beta$  cambia cuando el  $n\text{-}\alpha\beta$  es metálico, siendo esta menor cuando el ancho del canal es mayor.

Por otra parte, las  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  también tienen semejanzas, dado que sus estados más cercanos al nivel de Fermi son de carácter dominante  $p_z$  y son *estados de borde*. Estos tienen mayor peso en los bordes del canal de grafeno, y penetran la zona fluorada de forma evanescente, al punto que su peso es nulo en medio de la zona fluorada. Otra semejanza es que los estados con peso en la zona fluorada están a  $\sim 1.5\text{eV}$  por arriba y debajo del nivel de Fermi, mostrando que las propiedades del sistema están gobernadas por los estados de borde. Confiando en que en un futuro sea posible la extracción y deposición selectiva de adsorbatos de flúor sobre grafeno, los resultados sugieren una ruta para cambiar el carácter semiconductor del canal de grafeno (canal  $n\text{-}\alpha\alpha$ ) hacia un carácter metálico del mismo (canal  $n\text{-}\alpha\beta$ ), mediante una extracción ordenada de adsorbatos de flúor.

En el capítulo 5 hacemos un análisis mayor en los resultados DFT de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$ , que consiste en la búsqueda de los estados DFT más relevantes de estos sistemas, cuyos canales son de ancho menor a los  $20\text{\AA}$ . El objetivo de esto es construir un hamiltoniano  $\mathcal{H}_\zeta$  que reproduzca la estructura electrónica más relevante de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$ , donde la interacción de  $\mathcal{H}_\zeta$  está caracterizada por el modelo de Hubbard que es la aproximación más simple de la interacción de Coulomb. El  $\mathcal{H}_\zeta$  es resuelto con el método de Hartree-Fock, y la ventaja de  $\mathcal{H}_\zeta$  es que con este se puede calcular la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$  que no son factibles con cálculos de la DFT debido a las limitaciones numéricas. Para validar los resultados de  $\mathcal{H}_\zeta$  necesitamos que este reproduzca los estados de la DFT que dan origen a las propiedades electrónicas. Los últimos son estados de carácter dominante  $p_z$  con peso mayor sobre el canal de grafeno, que denominamos estados  $\pi$ , y parte de esta clase de estados son los estados de borde. Sin embargo, los estados  $\pi$  están desde los  $\sim 6\text{eV}$  por debajo del nivel de Fermi hasta los  $\sim 11\text{eV}$  por arriba del mismo, y están hibridados con otras clases de estados. Los estados  $\pi$  se encuentran más hibridados con los estados  $\mathcal{A}$ , donde estos últimos son de carácter orbital  $p_z$  “antibonding” con peso mayor sobre la zona del grafeno fluorado. En particular, la banda de conducción del  $n\text{-}\alpha\alpha$  es el resultado de la hibridación entre estados  $\pi$  y estados  $\mathcal{A}$ , por lo que consideramos a estos estados como las clases de estados más relevantes de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  y  $n\text{-}\alpha\beta$ .

Los parámetros de  $\mathcal{H}_\zeta$  son obtenidos a partir de los ajustes de Wannier de la DFT del sistema “ $\zeta$ ”, el cual produce un hamiltoniano no interactuante  $H_{w,\sigma}$  (donde “w” hace referencia al ajuste de Wannier y  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  es el espín) que proviene de la trans-

formación de los estados DFT hacia los orbitales más localizados que reproducen los estados más relevantes de la DFT. Estos orbitales localizados son los orbitales de Wannier de máxima localización. El capítulo 5 comienza presentando los pasos necesarios para hacer un correcto ajuste de Wannier, posteriormente se analizan los parámetros de  $H_{W,\sigma}$  (energías locales, elementos de matriz) y su base de orbitales de Wannier, los cuales deben reproducir las propiedades de los estados  $\pi$  y los estados  $\mathcal{A}$  cerca del nivel de Fermi. Verificada la consistencia entre los resultados de  $H_{W,\sigma}$  y los resultados de la DFT, usamos los parámetros de  $H_{W,\sigma}$  para construir  $\mathcal{H}_\zeta$ . En esta construcción, concluimos que  $\mathcal{H}_\zeta$  necesita elementos de matriz hasta los segundos vecinos para reproducir los resultados DFT de los sistemas  $n\text{-}\alpha\alpha$ , mientras que  $\mathcal{H}_\zeta$  necesita elementos de matriz hasta los quintos vecinos para ajustar los resultados DFT del  $n\text{-}\alpha\beta$ . Esto sucede porque las bandas de  $\mathcal{H}_\zeta$  muestran una dispersión similar a las bandas DFT cuando usamos elementos de matriz hasta segundos vecinos o elementos de matriz hasta quintos vecinos. Por otra parte, los estados de borde de  $\mathcal{H}_\zeta$  tienen una estructura que depende de los elementos de matriz. Los estados de mayor peso en el borde  $\alpha$  tienen una estructura similar a los mismos de la DFT, al punto que basta usar elementos de matriz a primeros vecinos. Sin embargo, los estados de mayor peso en el borde  $\beta$  son similares a los mismos de la DFT siempre que usemos elementos de matriz hasta los terceros vecinos, y usar elementos de matriz de mayor orden no modifica su estructura. Es muy importante ajustar los estados de borde de  $\mathcal{H}_\zeta$  porque así evitamos sobrestimar la interacción de Coulomb entre estos, y en caso de sobrestimar esta interacción, no podemos reproducir la transición semiconductor-metal de los sistemas  $n\text{-}\alpha\beta$ .

El  $\mathcal{H}_\zeta$  de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  lo denominamos  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  porque se obtuvo con los resultados DFT del  $6\text{-}\alpha\alpha$ . Este modelo reproduce satisfactoriamente los resultados DFT de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  de  $n \leq 10$ . Usando  $\mathcal{H}_{6\alpha\alpha}$  se calculó la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\alpha$  de  $n > 10$ , prediciendo que estos sistemas son antiferromagnéticos y semiconductores, con una brecha de energía decreciente con el incremento del ancho del canal  $n\text{-}\alpha\alpha$ . Por otra parte el  $\mathcal{H}_\zeta$  de los  $n\text{-}\alpha\beta$  lo denominamos  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  porque este se obtuvo con los resultados DFT del  $8\text{-}\alpha\beta$ . Sus resultados reproducen los resultados DFT de los canales  $n\text{-}\alpha\beta$  de  $n \leq 10$ , debido a que  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  reproduce la transición semiconductor-metal del  $n\text{-}\alpha\beta$ , donde los  $n\text{-}\alpha\beta$  de  $n \leq 6$  son semiconductores mientras que los  $n\text{-}\alpha\beta$  de  $n > 6$  son metálicos, también  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  reproduce el orden magnético obtenido con la DFT. Usando  $\mathcal{H}_{8\alpha\beta}$  se calculó la estructura electrónica de los  $n\text{-}\alpha\beta$  de  $n > 10$ , prediciendo que estos sistemas son metálicos presentando alta polarización de espín alrededor del borde  $\alpha$  y nula polarización de espín alrededor del borde  $\beta$ . Los canales estudiados con  $\mathcal{H}_\zeta$  son de anchos que van desde los  $\sim 10\text{\AA}$  hasta los  $\sim 90\text{\AA}$ , y sus resultados muestran que la estructura electrónica de los canales de grafeno es muy similar a la estructura electrónica de la cinta de grafeno zigzag, con la diferencia que los estados de mayor peso en el borde  $\beta$  son más localizados en el borde  $\beta$  para las cintas de grafeno que para los canales de grafeno.

Por otra parte creemos que es más factible construir canales  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$  que cintas de grafeno, debido a que los canales necesitan la remoción selectiva de los átomos de flúor, y según la DFT sus interfases  $\alpha$  y  $\beta$  son estables. Estas interfases son estables debido a que el flúor necesita superar una barrera de energía para difundir desde la zona fluorada hasta el canal de grafeno, y esta barrera es del orden del eV. (véase el apéndice C). Por otro parte, para construir cintas de grafeno necesitamos romper enlaces de carbono, y no existe evidencia de la robusta estructura de los bordes  $\beta$  de estas cintas, llamados bordes Klein. Mencionamos que los experimentos muestran la poca estabilidad de los bordes Klein [203] dado que tienen poca aparición en muestras de grafeno, y otros experimentos muestran que los bordes zigzag de las cintas de grafeno se relajan en un borde más estable bajo efectos de temperatura [190, 263].

Para construir canales de grafeno o regiones de grafeno limpias de flúor, es necesario tener algún control de la difusión del flúor y su adherencia sobre el grafeno. Este punto lo exponemos en el capítulo 6 mediante la dependencia de la barrera de difusión del flúor con respecto al dopaje electrónico del grafeno. Inicialmente presentamos la dependencia del enlace grafeno-flúor con respecto al dopaje electrónico, luego mostramos la relación entre este con la barrera de difusión del flúor. El enlace grafeno-flúor consiste en la adherencia del flúor (F) sobre uno de los átomos del grafeno que llamamos  $C_0$ , estando los F apartados entre sí. Nuestra investigación muestra que este enlace es covalente con una finita pero reducida componente iónica, dado que la carga sobre  $C_0$  es positiva mientras que la carga sobre F es negativa por la electronegatividad del F. Por otra parte el enlace  $C_0 - F$  se modifica con el dopaje electrónico ( $\delta n$ ) por la transferencia de carga entre el grafeno y el flúor. Cuando reducimos el dopaje electrónico ( $\delta n < 0$ ) se incrementa el enlace covalente, lo que se evidencia con el incremento de la hibridación entre los estados del flúor y los estados del grafeno. Por otra parte, cuando incrementamos el dopaje electrónico ( $\delta n > 0$ ) se reduce el enlace covalente, lo que se aprecia por la reducción de la hibridación entre los estados del flúor y los estados del grafeno. En particular cuando el dopaje electrónico es tal que el flúor adquiere un exceso de carga de  $\sim 0.6$  electrones, entonces el enlace  $C_0 - F$  es del tipo carga-imagen que es mucho más débil que el enlace covalente o el enlace iónico entre átomos. Debido a que el enlace  $C_0 - F$  se debilita con el incremento del dopaje electrónico, es de esperar que la barrera de difusión  $\Delta$  sea menor conforme mayor sea el dopaje electrónico, lo que haría más probable los procesos de difusión del flúor; y los cálculos de la DFT están en acuerdo con esta deducción. Los resultados muestran que  $\Delta$  depende linealmente con  $\delta n$  para valores alcanzables experimentalmente, y sugieren que la constante de difusión se incrementa en un factor cinco cuando incrementamos  $\delta n$  desde cero hasta  $10^{13} \frac{e}{cm^2}$ , lo que sucedería a temperatura ambiente. Por otro lado podemos observar cambios similares de la constante de difusión en dopajes menores siempre que se reduzca la temperatura, por lo que creemos posible apreciar los dopajes electrónicos residuales

sobre el grafeno que son inducidas por efectos del sustrato (que están entre  $\pm 10^{11} \frac{e}{cm^2}$  y  $\pm 10^{12} \frac{e}{cm^2}$ ), lo que se detectaría indirectamente mediante la distinta difusión local del flúor sobre grafeno [48].

Por último, aprovechamos una propiedad del enlace  $C_0 - F$  que es la deformación de la estructura plana del grafeno, siendo esta también dependiente del dopaje electrónico. Cuando  $\delta n < 0$  entonces incrementamos la deformación local del grafeno, mientras que si  $\delta n > 0$  reducimos la misma, e incluso para altos  $\delta n$  se recupera la estructura plana del grafeno dado que el enlace  $C_0 - F$  pasa de ser covalente a un enlace carga-imagen. La deformación local del grafeno sucede por el cambio de hibridación de  $C_0$  que sufre cuando este se enlaza con el F, esta hibridación es más  $sp^3$  cuando  $\delta n < 0$  y la misma es más cercana a la hibridación  $sp^2$  cuando  $\delta n > 0$ . Esta propiedad sugiere un control sobre el incremento del acoplamiento espín-orbita (SOC) del grafeno en el nivel de Fermi, dado que este SOC se incrementaría con la mezcla de los estados de distinto carácter orbital del grafeno, lo que sucedería cuando la hibridación de  $C_0$  es más  $sp^3$ . En el capítulo 7 investigamos la dependencia del SOC del grafeno con las deformaciones locales inducidas por los adsorbatos de F y el dopaje electrónico. Esto lo realizamos con cálculos DFT para concentraciones de F del 2% hacia el 1%, del grafeno. Inicialmente se esperó encontrar un incremento del SOC mediante la reducción del dopaje electrónico, dado que esto incrementaría las deformaciones locales de la estructura plana del grafeno. Sin embargo, nuestros resultados muestran todo lo contrario porque la fuente principal del SOC del sistema proviene del SOC intrínseco de los F adheridos al grafeno. Los resultados de esta investigación indican que el SOC del grafeno es mayor cuando mayor es la concentración de F, y que el incremento del dopaje electrónico incrementa aún más el SOC de todo el sistema. Esto sucede porque el SOC efectivo entre los portadores del grafeno es mayor conforme mayor es su hibridación con los estados del flúor, y porque el SOC del sistema se incrementa por un efecto perturbativo de los adsorbatos de segundo orden, el cual es mayor conforme menor sea la diferencia entre los estados del flúor y el nivel de Fermi. Por otra parte, el incremento del SOC con el dopaje electrónico sucede porque conforme mayor es el dopaje electrónico, mayor carga electrónica se deposita sobre el flúor, lo que incrementa la energía de los estados de mayor peso en el flúor haciendo que estos se acerquen al nivel de Fermi. Los resultados de la DFT muestran que el exceso de carga electrónica se deposita de forma dominante sobre los adsorbatos de F, por tanto el SOC del sistema depende mayormente del exceso de carga electrónica por F adherido al grafeno. En general, estos resultados muestran que el SOC del sistema es  $\sim 5$  veces mayor que el que obtendríamos si ignorásemos el SOC intrínseco del F, lo cual es de esperarse dado que el SOC intrínseco del F ( $\alpha_F \approx 50\text{meV}$ ) es  $\sim 5$  veces mayor que el SOC intrínseco del C ( $\alpha_C \approx 10\text{meV}$ ), que son los átomos que componen al grafeno [38, 44, 258, 259].

Debido a que la DFT exige un alto costo numérico para estudiar grafeno con bajas

concentraciones de F, construimos un hamiltoniano no interactuante ( $\mathcal{H}$ ) a partir del ajuste de Wannier. Por el costo numérico del ajuste de Wannier, realizamos este ajuste (para diferentes dopajes electrónicos) en un sistema que tiene una concentración de flúor del 3%. Este ajuste consideró a todos los estados con peso sobre el F, los cuales están hibridados con los estados de las bandas  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $\pi^*$  del grafeno. Con los parámetros más relevantes del ajuste de Wannier, construimos  $\mathcal{H}$  para diferentes dopajes electrónicos.

$\mathcal{H}$  considera únicamente al SOC atómico de flúor ( $\tilde{\alpha}_F$ ) por ser la fuente dominante del SOC del sistema, y su valor es un parámetro de ajuste que se obtuvo comparando el desdoblamiento de espín de sus bandas con el desdoblamiento de espín las bandas DFT. Estas comparaciones se realizaron con las bandas DFT de los sistemas de concentraciones del 2% y 1% de flúor, obteniéndose  $\tilde{\alpha}_F = 40\text{meV}$ . Posteriormente, aplicamos  $\mathcal{H}$  en sistemas mucho más grandes, y sus resultados predicen que el SOC del grafeno alrededor del nivel de Fermi, aún en concentraciones de 0.06% de F, se incrementa por el dopaje electrónico. Por otra parte,  $\mathcal{H}$  muestra que el SOC del grafeno depende de forma dominante por la hibridación entre los orbitales  $p_z$  de los carbonos vecinos de  $C_0$  y los orbitales  $sp^3$  del F. Este resultado sugiere una ruta para poder controlar la relajación de espín de los portadores de carga del grafeno, dado que esta depende del SOC del sistema. Además, este resultado muestra que las algunas propiedades de los adsorbatos sobresalen sobre las propiedades del grafeno, siempre que los estados de los adsorbatos se aproximen al nivel de Fermi [264].

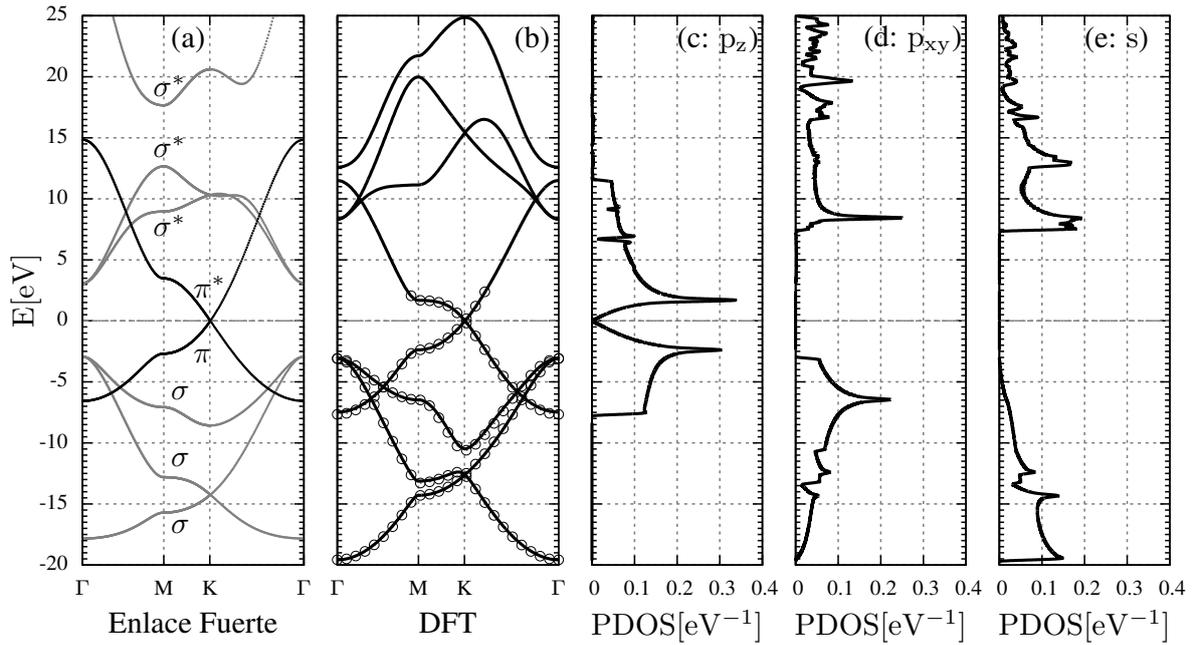
# Apéndice A

## Estructura de los estados del Grafeno y F-grafeno

### A.1. Carácter orbital de los estados del grafeno.

En el capítulo 1 se presentó la estructura electrónica del grafeno mediante sus diagramas de bandas. Esta estructura electrónica fue obtenida con un modelo no interactuante que involucra a los orbitales de valencia de los átomos del grafeno, y sus resultados muestran que el grafeno está compuestas por dos tipos de estados. Los estados  $\sigma$  y  $\sigma^*$  conforman el primer tipo de estados dado que éstos son de carácter orbital  $sp^2$  y son responsables de la robusta estructura cristalina del grafeno. Por otra parte los estados  $\pi$  y  $\pi^*$  conforman el segundo tipo de estados dado que éstos son de carácter orbital  $p_z$ ; éstos se encuentran alrededor del nivel de Fermi por lo que son responsables de las propiedades electrónicas del grafeno. En este apéndice presentamos la estructura electrónica del grafeno obtenida con cálculos de primeros principios, que son obtenidos con la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) mediante el paquete “Quantum-Espresso” [178] y el código “Wannier90” [188]. Los cálculos DFT se realizaron usando  $E_f=70\text{Ry}$ ,  $E_\rho=420\text{Ry}$ ,  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$ , con smearing “Methfessel-Paxton” [148] de  $\text{degauss} = 0.01\text{Ry}$ . El mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$  para cálculos auto-consistentes es  $15 \times 15 \times 1$ , en cálculos no auto-consistentes es  $120 \times 120 \times 1$ , y para el ajuste de Wannier el mallado es  $54 \times 54 \times 1$ .

En la Fig. A.1 presentamos la estructura electrónica del grafeno, obtenida con los cálculos de primeros principios -A.1(b)- y con el modelo de enlace fuerte -A.1(a)-, donde el último también fue presentado en el capítulo 1. En el panel A.1(b) mostramos dos clases de resultados, con círculos mostramos parte de los estados DFT desde el fondo de banda hasta algunos eV por arriba del nivel de Fermi, no mostramos los demás estados DFT porque por arriba del nivel de Fermi se encuentran estados espurios del pseudopotencial. Sin embargo mediante un ajuste de Wannier se pueden filtrar parte

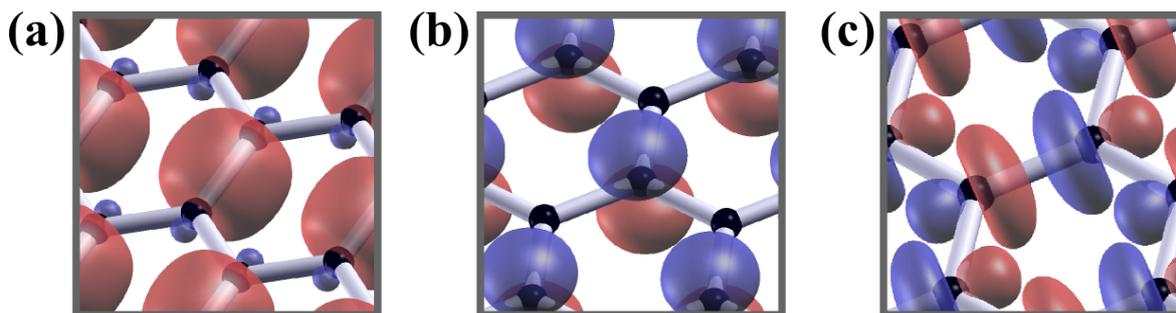


**Figura A.1:** Estructura electrónica del grafeno. (a) Diagrama de bandas obtenida con el modelo de enlace fuerte, el cual fue presentado en el capítulo 1. (b) Diagrama de bandas obtenidos con el método de la funcional densidad (DFT). (c,d,e) Carácter orbital de los estados DFT, obtenidos con la proyección de la densidad de estados sobre los orbitales  $p_z$ ,  $p_{xy} = \frac{p_x + p_y}{2}$ , y  $s$ .

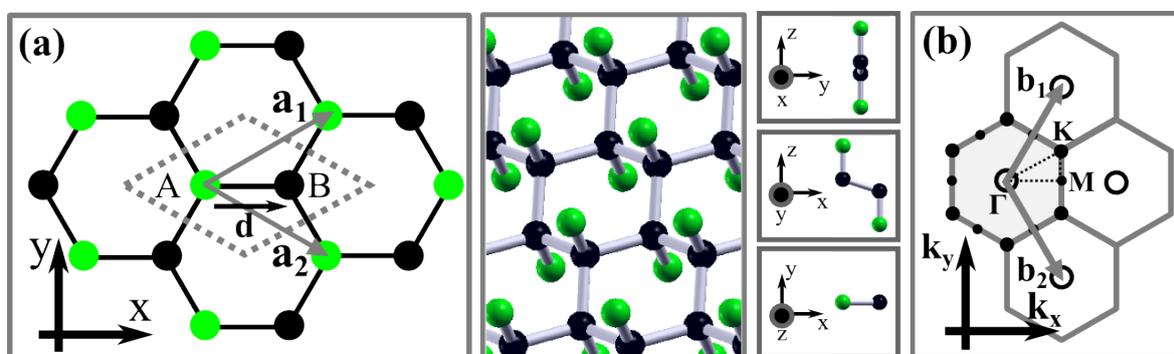
de estos estados espurios y obtener aproximadamente las bandas que están por arriba del nivel de Fermi, y éstas bandas son las bandas  $\sigma^*$  que mostramos en este mismo panel. Estos resultados DFT muestran que las bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  se componen por estados de carácter orbital  $s$ ,  $p_x$ , y  $p_y$ , y que las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  se componen por estados de carácter orbital  $p_z$ .

Las bandas  $\sigma$ ,  $\pi$ , y  $\pi^*$  obtenidas con la DFT y el enlace fuerte son similares entre sí, y las bandas  $\sigma^*$  de éstas descripciones muestran muchas diferencias, sin embargo los resultados DFT no dicen algo distinto a los resultados de enlace fuerte alrededor del nivel de Fermi, además los resultados DFT permiten apreciar la estructura de los estados del grafeno mediante los orbitales de Wannier que mostramos en la Fig. A.2. Los paneles A.2(a) y A.2(c) muestran los orbitales de Wannier asociados a los estados  $\sigma$  y  $\sigma^*$ , respectivamente, y se aprecia que éstos orbitales de Wannier son similares a una combinación simétrica o antisimétrica de orbitales  $sp^2$ . Por otra parte en el panel A.2(b) mostramos los orbitales de Wannier asociados a los estados  $\pi$  y  $\pi^*$ , que son similares a los orbitales atómicos  $p_z$ .

En conclusión los resultados DFT afirman lo sugerido en los capítulos 1 y 2, esta sugerencia consiste en estudiar al grafeno únicamente con los estados de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ , debido a que las bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  se encuentran apartadas del nivel de Fermi por lo que no participan en las propiedades electrónicas del grafeno.



**Figura A.2:** (a) Orbitales de Wannier obtenidos con los estados de las bandas  $\sigma$ , siendo su estructura similar a la combinación simétrica entre orbitales vecinos  $sp^2$ . (b) Orbitales de Wannier obtenidos con los estados de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ ; estos orbitales son del tipo  $p_z$ . (c) Orbitales de Wannier obtenidos con los estados de las bandas  $\sigma^*$ , siendo su estructura similar a la combinación antisimétrica entre orbitales vecinos  $sp^2$ .



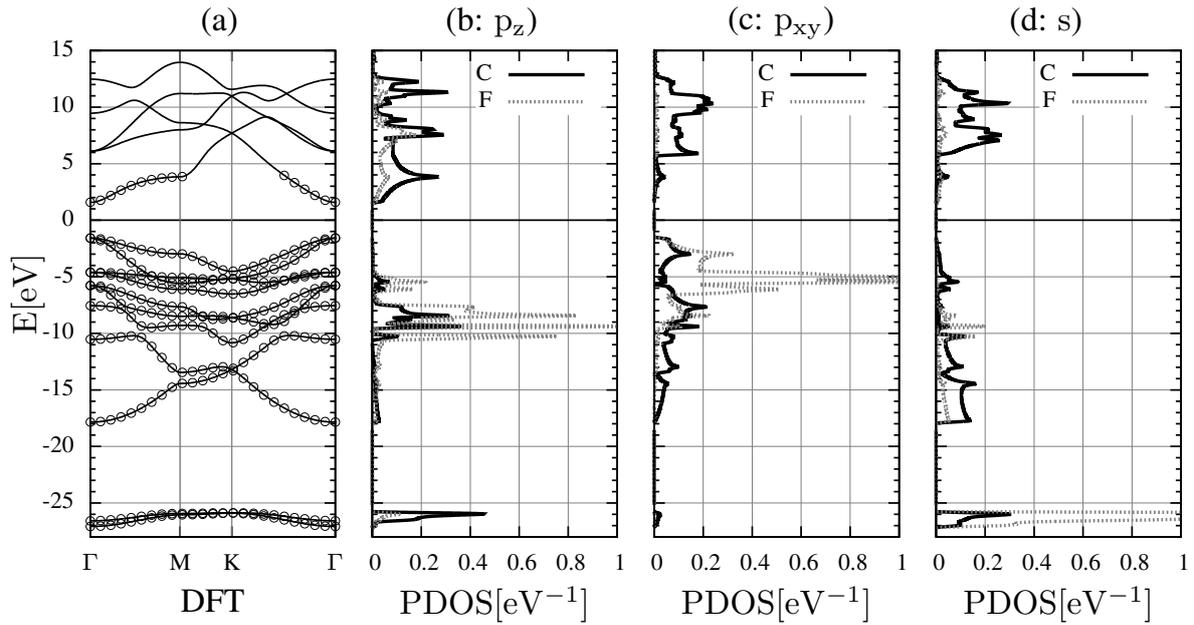
**Figura A.3:** (a) Celda unidad del F-grafeno, donde los puntos verdes (negros) representan a los átomos de flúor (carbono). En los cuadros siguientes mostramos al F-grafeno y tres vistas de la celda unidad en distintas direcciones. (b) Zona de Brillouin del F-grafeno.

## A.2. Descripción básica del F-grafeno.

El F-grafeno es grafeno fluorado al 100 %, dado que cada átomo del grafeno se encuentra vinculado de forma covalente con un átomo de flúor. En este apéndice presentamos la estructura electrónica del F-grafeno, la cual fue brevemente mencionada en los capítulos 4 y 5, dado que esta información permite la mayor comprensión de los canales de grafeno embebidos en F-grafeno.

La estructura cristalina y electrónica del F-grafeno la obtenemos con la DFT mediante el paquete “Quantum-Espresso” [178] y el código “Wannier90” [188]. Los cálculos DFT son realizados usando  $E_f=70\text{Ry}$ ,  $E_p=420\text{Ry}$ , con smearing “Methfessel-Paxton” [148] de  $\text{degauss} = 0.01\text{Ry}$ . El mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$  es de  $15 \times 15 \times 1$  para cálculos auto-consistentes, de  $120 \times 120 \times 1$  para cálculos no auto-consistentes, y de  $54 \times 54 \times 1$  para el ajuste de Wannier. Los cálculos han sido realizados con el potencial de intercambio y correlación PBE [125] con pseudopotenciales PAW [166].

En la Fig. A.3 mostramos la estructura cristalina del F-grafeno. Las relajaciones DFT muestran que el F-grafeno es de estructura hexagonal con “buckling”, debido a

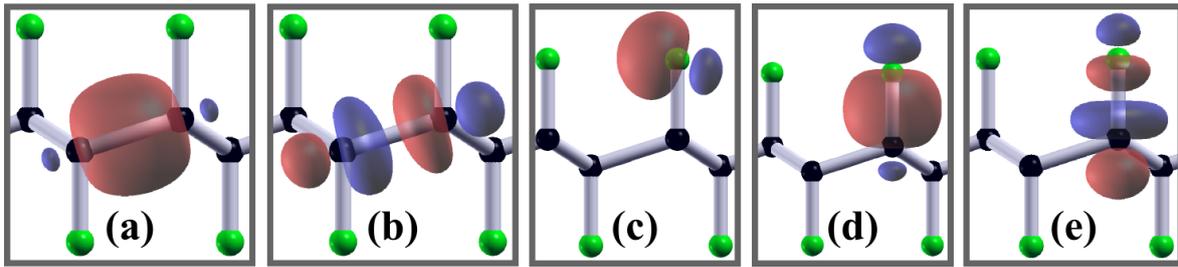


**Figura A.4:** (a) Diagrama de bandas del F-grafeno mostrado sobre el camino presentado en la Fig. A.3. Con círculos mostramos las bandas obtenidas con la DFT, y con líneas mostramos las bandas del ajuste de Wannier. (b,c,d) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales  $p_z$ ,  $p_{xy} = \frac{p_x + p_y}{2}$ , y  $s$ , que están ubicados en los átomos de carbono (C) y flúor (F).

que los átomos de carbono tienen una hibridación del tipo  $sp^3$ . La estructura cristalina puede ser dividida en dos subredes triangulares contenidas en planos paralelos, donde la separación de los últimos es de  $0.5\text{\AA}$ . El parámetro de red del F-grafeno es de  $2.60\text{\AA}$ , con separación carbono-carbono de  $1.58\text{\AA}$  y separación carbono-flúor de  $1.37\text{\AA}$ .

En la Fig. A.3 presentamos la estructura electrónica del F-grafeno. El panel A.4(a) muestra el diagrama de bandas del F-grafeno sobre el camino de la Fig. A.3(b), donde las bandas presentadas con círculos son obtenidas directamente con el DFT, y las bandas presentadas con líneas son obtenidas del ajuste de Wannier. El F-grafeno no presenta polarización de espín y es aislante con brecha de energía de  $3.0\text{eV}$ , estando sus primeras 11 bandas completamente ocupadas. En los paneles A.4(b,c,d) presentamos la proyección de la densidad de estados (PDOS) sobre orbitales ubicados en el carbono (C) y el flúor (F). Se aprecia que todos los estados presentan carácter  $p_z$ ,  $p_{xy}$ , y  $s$  del C, mientras que los estados cercanos a  $-24\text{eV}$ ,  $-9\text{eV}$ , y  $-5\text{eV}$ , presentan carácter dominante  $s$ ,  $p_z$ , y  $p_{xy}$  del F, respectivamente. Por último en la ventana  $[1.5\text{eV};13.5\text{eV}]$  habitan estados de carácter  $p_z$  del C y  $p_z$  del F, siendo éstos de magnitud similar.

En la Fig. A.5 mostramos los orbitales de Wannier obtenidos a partir de los estados de la DFT, que muestran parte de la estructura espacial de los estados del F-grafeno, dado que generalmente todos éstos presentan diferentes caracteres de orbitales del F y del C. Los paneles A.5(a,b) muestran los orbitales de Wannier asociados a los estados de carácter dominante  $p_{xy}$  del C, los cuales son similares a los orbitales de Wannier



**Figura A.5:** (a,b) Orbitales de Wannier asociados a los estados de mayor carácter orbital dominante  $p_{xy}$  del C. (c) Orbital de Wannier asociados a los estados de carácter orbital dominante  $p_{xy}$  del F, los cuales están mayormente alrededor de los  $-5\text{eV}$ . (d,e) Orbitales de Wannier asociados a los estados de carácter orbital  $p_z$  del C y del F.

asociados a los estados  $\sigma$  y  $\sigma^*$  del grafeno (véase la Fig. A.2), con la diferencia de que éstos presentan un finito carácter orbital  $p_z$ . Por otra parte, el panel A.5(c) muestra el orbital de Wannier asociado a los estados de carácter dominante  $s$  y  $p_{xy}$  del F. Este orbital tiene una estructura similar a un orbital del tipo  $sp^3$  invertido, lo que es resultado del ajuste de Wannier al buscar un orbital de carácter común  $s$  y  $p_{xy}$ , y además evidencia que los estados asociados a éste orbital tienen una finita componente  $p_z$ . Por último los paneles A.5(d,e) muestran los orbitales de Wannier asociados a los estados de carácter dominante  $p_z$ , y a diferencia de los orbitales de Wannier presentados anteriormente, éstos orbitales muestran el enlace entre el C y el F dado que éstos son aproximadamente la combinación de los orbitales  $p_z$  de ambos átomos. Los estados más asociados con el orbital del panel A.5(d) se encuentran en  $\sim -9\text{eV}$ , y éstos han sido llamados OKS  $\mathcal{B}$  en el capítulo 5. Por otra parte, los estados asociados al orbital del panel A.5(e) se encuentran en la ventana  $[1.5\text{eV};14.0\text{eV}]$ , y en el capítulo 5 éstos han sido llamados OKS  $\mathcal{A}$ .

Las investigaciones presentadas en los capítulos 4 y 5 sugerían que la estructura electrónica de los sistemas  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ , siendo éstos canales de grafeno en medio de F-grafeno, era similar a la combinación de la estructura electrónica del F-grafeno con la estructura electrónica de la cinta de grafeno, siempre que la estructura cristalina de la cinta de grafeno sea similar a la estructura cristalina del canal de grafeno. Y habiendo descrito los estados del F-grafeno, podemos afirmar esta sugerencia.



# Apéndice B

## Modelo de Hubbard

### B.1. Método de Hartree-Fock aplicado al modelo de Hubbard.

En los capítulos 2 y 5 realizamos cálculos de Hartree-Fock para obtener la estructura electrónica de las cintas y los canales de grafeno. Los cálculos mencionados aproximan la interacción electrónica de Coulomb con el modelo de Hubbard, el cual considera únicamente la interacción entre electrones que ocupan el mismo orbital. En función de los operadores de creación  $c_{i\sigma}^\dagger$  y destrucción  $c_{i\sigma}$  de orbitales localizados, la interacción de Hubbard se escribe:

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} = \sum_i U_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} = \sum_i U_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \quad (\text{B.1})$$

donde  $\hat{n}_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  es el operador de “ocupación” de espín  $\sigma$  del orbital  $i$ , en este caso  $i$  representa la posición y una determinada clase de orbital, mientras que  $U_i$  es el incremento de energía del orbital  $i$  cuando éste se encuentra doblemente ocupado por electrones de diferente espín, respetando el principio de exclusión de Pauli.

En esta sección detallamos la aplicación del método de Hartree-Fock para sistemas de “N” electrones caracterizados por un hamiltoniano de la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i\sigma, j\sigma'} t_{i\sigma, j\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \quad (\text{B.2})$$

y el método de Hartree-Fock postula como función de onda al determinante de Slater compuesto por N estados mono-electrónicos del sistema. Esto se escribe como:

$$|\Psi\rangle = \prod_{\alpha \leq N} c_\alpha^\dagger |\mathbf{0}\rangle \quad (\text{B.3})$$

donde los  $c_\alpha^\dagger$  los presentamos en función de  $c_{i\sigma}^\dagger$  dado que los últimos son una base completa del sistema:

$$c_\alpha^\dagger|\mathbf{0}\rangle = |\alpha\rangle = \mathbf{I}|\alpha\rangle = \left[ \sum_{i,\sigma} |i\sigma\rangle\langle i\sigma| \right] |\alpha\rangle = \sum_{i,\sigma} \langle i\sigma|\alpha\rangle |i\sigma\rangle = \sum_{i,\sigma} \langle i\sigma|\alpha\rangle c_{i\sigma}^\dagger|\mathbf{0}\rangle \quad (\text{B.4})$$

y como el grupo de estados  $c_\alpha^\dagger$  también es una base completa del sistema, la relación entre  $c_\alpha^\dagger$  y  $c_{i\sigma}^\dagger$  es:

$$\begin{aligned} c_\alpha^\dagger &= \sum_{i,\sigma} \langle i\sigma|\alpha\rangle c_{i\sigma}^\dagger, & c_\alpha &= \sum_{i,\sigma} \langle \alpha|i\sigma\rangle c_{i\sigma}, \\ c_{i\sigma}^\dagger &= \sum_\alpha \langle \alpha|i\sigma\rangle c_\alpha^\dagger, & c_{i\sigma} &= \sum_\alpha \langle i\sigma|\alpha\rangle c_\alpha, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

donde generalmente los estados mono-electrónicos “ $\alpha$ ” son estados de Blöch cuando el sistema es un sólido, mientras éstos son alguna hibridación entre orbitales atómicos para moléculas. Con estos estados -que etiquetamos con letras griegas, sin confundir el índice de espín  $\sigma$ - reescribimos  $\hat{\mathcal{H}}$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} c_\alpha^\dagger c_\beta + \sum_i U_i \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^i c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma \quad (\text{B.6})$$

donde:

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta} &= \sum_{i\sigma} \sum_{j\sigma'} \langle \alpha|i\sigma\rangle \langle j\sigma'|\beta\rangle t_{i\sigma,j\sigma'}, \\ \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^i &= \langle \alpha|i\uparrow\rangle \langle \beta|i\downarrow\rangle \langle i\downarrow|\delta\rangle \langle i\uparrow|\gamma\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

En el método de Hartree Fock buscamos los estados mono-electrónicos de la función  $|\Psi\rangle$  que minimicen la energía del sistema, por lo que cualquier variación infinitesimal  $|\delta\Psi\rangle$  -que etiquetamos como  $|\delta\Psi\rangle$ - debe cumplir la relación:

$$\langle \Psi|\hat{\mathcal{H}}|\delta\Psi\rangle = \langle \delta\Psi|\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = 0 \quad (\text{B.8})$$

donde debe respetarse la constricción de ortonormalidad entre los estados mono-electrónicos ( $\langle \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ). En este sentido, la variación de  $|\Psi\rangle$  proviene de alguna transformación unitaria entre los estados  $\alpha$ , y ésta de forma infinitesimal se escribe como:

$$c_\mu^\dagger \Rightarrow c_\mu^\dagger + i \sum_\nu \eta_{\nu\mu} c_\nu^\dagger \quad (\text{B.9})$$

donde los coeficientes  $\eta_{\nu\mu}$  producen una matriz hermítica. Por tanto una variación infinitesimal correspondería en anular uno de los estados mono-electrónicos de  $\Psi$  y

reemplazarlo por el estado (B.9). Desarrollando esto se obtiene:

$$|\Psi\rangle + |\delta\Psi\rangle = c_\mu^\dagger c_\mu |\Psi\rangle + i\eta_{\nu\mu} c_\nu^\dagger c_\mu |\Psi\rangle \Rightarrow |\delta\Psi\rangle = i\eta_{\nu\mu} c_\nu^\dagger c_\mu |\Psi\rangle \quad (\text{B.10})$$

y para que  $|\delta\Psi\rangle$  sea distinto de cero es necesario que  $\mu$  esté contenido en  $\Psi$  mientras que  $\nu$  no debe estar en  $\Psi$ . Debido a que  $\eta_{\nu\mu}$  es arbitrario entonces la condición de minimización exige que:

$$\langle\Psi|\hat{\mathcal{H}}c_\nu^\dagger c_\mu|\Psi\rangle = \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} \langle\Psi|c_\alpha^\dagger c_\beta c_\nu^\dagger c_\mu|\Psi\rangle + \sum_i U_i \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^i \langle\Psi|c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma c_\nu^\dagger c_\mu|\Psi\rangle = 0 \quad (\text{B.11})$$

y para desarrollar esta condición calculamos las contracciones usando la transformación partícula-agujero [100], que consiste en:

$$\begin{aligned} b_\alpha^\dagger &= c_\alpha \quad , \quad b_\alpha^\dagger = c_\alpha^\dagger \quad \text{cuando } \alpha \text{ está en } \Psi, \\ b_\alpha^\dagger &= c_\alpha^\dagger \quad , \quad b_\alpha = c_\alpha \quad \text{cuando } \alpha \text{ no está en } \Psi, \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

y calculamos las contracciones considerando  $|\Psi\rangle$  como  $|\mathbf{0}\rangle$ , y según estas reglas para el término no interactuante:

$$\langle\Psi|c_\alpha^\dagger c_\beta c_\nu^\dagger c_\mu|\Psi\rangle = \langle\Psi|b_\alpha b_\beta b_\nu^\dagger b_\mu^\dagger|\Psi\rangle = \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} - \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu} = \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} \quad (\text{B.13})$$

donde  $\alpha$  está contenido en  $\Psi$  mientras que  $\beta$  no lo está, y para otros casos esta contracción es nula. Por otra parte para el término interactuante:

$$\begin{aligned} \langle\Psi|c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma c_\nu^\dagger c_\mu|\Psi\rangle &= \langle\Psi|b_\alpha b_\beta b_\delta b_\gamma^\dagger b_\nu^\dagger b_\mu^\dagger|\Psi\rangle + \langle\Psi|b_\alpha b_\beta b_\delta^\dagger b_\gamma b_\nu^\dagger b_\mu^\dagger|\Psi\rangle \\ &= -\delta_{\delta\nu} (\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\mu}) + \delta_{\gamma\nu} (\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\mu}) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

donde  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  están contenidos en  $\Psi$  con  $\delta$  fuera de éste para el primer término de (B.14), mientras que  $\alpha, \beta$  y  $\delta$  están contenidos en  $\Psi$  con  $\gamma$  fuera de éste para el segundo término del mismo. La condición de minimización se reduce a:

$$T_{\mu\nu} + \sum_i U_i \sum_{\zeta \leq N} (\Lambda_{\zeta\mu\zeta\nu}^i - \Lambda_{\mu\zeta\zeta\nu}^i) + \sum_i U_i \sum_{\zeta \leq N} (\Lambda_{\mu\zeta\nu\zeta}^i - \Lambda_{\zeta\mu\nu\zeta}^i) = 0 \quad (\text{B.15})$$

donde las sumas en  $\zeta$  barren sobre los  $N$  estados contenidos en  $\Psi$ . Esta condición exige los estados contenidos en  $\Psi$  carezcan de vínculos con cualquier estado no contenido en  $\Psi$ . La Ec. (B.15) define un hamiltoniano no interactuante que es llamado hamiltoniano de Hartree-Fock:

$$\hat{\mathbf{H}}^{HF} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}^{HF} \quad (\text{B.16})$$

donde  $\hat{\mathbf{T}}$  es la parte no interactuante compuesta por los elementos de matriz presentados

en (B.7), mientras que  $\hat{V}^{HF}$  es la parte interactuante que fue reducida a un campo medio efectivo, siendo sus elementos de de matriz:

$$V_{\mu\nu}^{HF} = \sum_i U_i \sum_{\zeta \leq N} (\Lambda_{\zeta\mu\zeta\nu}^i - \Lambda_{\mu\zeta\zeta\nu}^i) + \sum_i U_i \sum_{\zeta \leq N} (\Lambda_{\mu\zeta\nu\zeta}^i - \Lambda_{\zeta\mu\nu\zeta}^i) = 0. \quad (\text{B.17})$$

Definido  $\hat{H}^{HF}$ , la condición de minimización consiste en que  $\hat{H}^{HF}$  carece de elementos de matriz entre estados mono-electrónicos contenidos en  $\Psi$  con estados mono-electrónicos no contenidos en  $\Psi$ , y esta condición se satisface con la diagonalización de  $\hat{H}^{HF}$ :

$$\hat{H}^{HF}|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\alpha\rangle \quad (\text{B.18})$$

y en este caso consideramos que los  $N$  autovectores de  $\hat{H}^{HF}$  de menor autovalor componen la función de onda  $\Psi$ . La Ec. (B.18) debe resolverse de forma auto-consistente debido a que  $\hat{V}^{HF}$  depende  $\Psi$ . Desarrollando el primer termino de  $V_{\mu\nu}^{HF}$  presentado en (B.17):

$$\begin{aligned} & \sum_i U_i \sum_{\zeta \leq N} \left( \underbrace{\langle \zeta|i \uparrow \rangle \langle \mu|i \downarrow \rangle \langle i \uparrow|\zeta \rangle \langle i \downarrow|\nu \rangle}_{\Lambda_{\zeta\mu\zeta\nu}^i} - \underbrace{\langle \mu|i \uparrow \rangle \langle \zeta|i \downarrow \rangle \langle i \uparrow|\zeta \rangle \langle i \downarrow|\nu \rangle}_{\Lambda_{\mu\zeta\zeta\nu}^i} \right) = \\ & \sum_i U_i \left[ \langle \mu|i \downarrow \rangle \left( \sum_{\zeta \leq N} \underbrace{\langle \zeta|i \uparrow \rangle \langle i \uparrow|\zeta \rangle}_{\frac{1}{2} \langle \zeta|\hat{n}_i + \hat{s}_{i,z}|\zeta \rangle} \right) \langle i \downarrow|\nu \rangle - \langle \mu|i \uparrow \rangle \left( \sum_{\zeta \leq N} \underbrace{\langle \zeta|i \downarrow \rangle \langle i \uparrow|\zeta \rangle}_{\frac{1}{2} \langle \zeta|\hat{s}_{i,x} - i\hat{s}_{i,y}|\zeta \rangle} \right) \langle i \downarrow|\nu \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

y para el segundo termino de  $V_{\mu\nu}^{HF}$ :

$$\begin{aligned} & \sum_i U_i \sum_{\zeta \leq N} \left( \underbrace{\langle \mu|i \uparrow \rangle \langle \zeta|i \downarrow \rangle \langle i \uparrow|\nu \rangle \langle i \downarrow|\zeta \rangle}_{\Lambda_{\mu\zeta\nu\zeta}^i} - \underbrace{\langle \zeta|i \uparrow \rangle \langle \mu|i \downarrow \rangle \langle i \uparrow|\nu \rangle \langle i \downarrow|\zeta \rangle}_{\Lambda_{\zeta\mu\nu\zeta}^i} \right) = \\ & \sum_i U_i \left[ \langle \mu|i \uparrow \rangle \left( \sum_{\zeta \leq N} \underbrace{\langle \zeta|i \downarrow \rangle \langle i \downarrow|\zeta \rangle}_{\frac{1}{2} \langle \zeta|\hat{n}_i - \hat{s}_{i,z}|\zeta \rangle} \right) \langle i \uparrow|\nu \rangle - \langle \mu|i \downarrow \rangle \left( \sum_{\zeta \leq N} \underbrace{\langle \zeta|i \uparrow \rangle \langle i \downarrow|\zeta \rangle}_{\frac{1}{2} \langle \zeta|\hat{s}_{i,x} + i\hat{s}_{i,y}|\zeta \rangle} \right) \langle i \uparrow|\nu \rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

donde las sumas de (B.19) y (B.20) las escribiremos en función de los operadores:

$$\begin{aligned} \hat{n}_i &= c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}, & \hat{s}_{i,x} &= c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \\ \hat{s}_{i,y} &= i c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} - i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}, & \hat{s}_{i,z} &= c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

donde  $\hat{n}_i$  es el operador ocupación mientras que  $\hat{s}_{i,w}$  es el operador de espín en la dirección  $w = x, y, z$ , correspondientes al orbital  $i$ . Con las matrices de Pauli  $\tau_{\sigma\sigma'}^w$ ,

reescribimos los  $\hat{s}_{i,w}$ :

$$\hat{\mathbf{s}}_i = (\hat{s}_{i,x}, \hat{s}_{i,y}, \hat{s}_{i,z}) = \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger (\tau_{\sigma\sigma'}^x, \tau_{\sigma\sigma'}^y, \tau_{\sigma\sigma'}^z) c_{i\sigma'} = \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}. \quad (\text{B.22})$$

Los valores de expectación de los operadores presentados en la Ec. (B.21) son:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_i \rangle &= \langle \Psi | \hat{n}_i | \Psi \rangle = \sum_{\zeta \leq N} \langle \zeta | \hat{n}_i | \zeta \rangle = \sum_{\zeta \leq N} \left( \sum_{\sigma} \langle \zeta | i\sigma \rangle \langle i\sigma | \zeta \rangle \right) \\ \langle \hat{s}_{i,w} \rangle &= \langle \Psi | \hat{s}_{i,w} | \Psi \rangle = \sum_{\zeta \leq N} \langle \zeta | \hat{s}_{i,w} | \zeta \rangle = \sum_{\zeta \leq N} \left( \sum_{\sigma, \sigma'} \tau_{\sigma\sigma'}^w \langle \zeta | i\sigma \rangle \langle i\sigma' | \zeta \rangle \right) \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

y con éstos reescribimos  $V_{\mu\nu}^{HF}$  mediante la suma de las Ecs. (B.19) y (B.20) y reordenando sus términos:

$$V_{\mu\nu}^{HF} = \sum_i \frac{U_i}{2} \langle \hat{n}_i \rangle \langle \mu | \hat{n}_i | \nu \rangle - \sum_i \frac{U_i}{2} \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \langle \mu | \hat{\mathbf{s}}_i | \nu \rangle, \quad (\text{B.24})$$

por todo esto  $\hat{H}^{HF}$  es:

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{HF} &= T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{HF} \\ &= \sum_{i\sigma, j\sigma'} \langle \mu | i\sigma \rangle \langle j\sigma' | \nu \rangle t_{i\sigma, j\sigma'} + \sum_i \frac{U_i}{2} (\langle \hat{n}_i \rangle \langle \mu | \hat{n}_i | \nu \rangle - \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \langle \mu | \hat{\mathbf{s}}_i | \nu \rangle). \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

En este caso  $\hat{H}^{HF}$  está escrito en alguna base de estados, y si reescribimos a éste en la base de orbitales presentada en (B.5) obtenemos:

$$\hat{H}^{HF} = \sum_{i\sigma, j\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} t_{i\sigma, j\sigma'} + \sum_i \frac{U_i}{2} (\langle \hat{n}_i \rangle \hat{n}_i - \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{s}}_i) \quad (\text{B.26})$$

que es el  $H^{HF}$  presentado en el capítulo 2. En cambio si el sistema presenta polarización de espín solamente en la dirección “z”, y se consideran sólo los elementos de matriz entre orbitales del mismo espín, reducimos (B.26) en:

$$\hat{H}^{HF} = \sum_{\sigma, i, j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} t_{i\sigma, j\sigma} + \sum_i \frac{U_i}{2} (\langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \hat{n}_{i,\uparrow} + \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \hat{n}_{i,\downarrow}) \quad (\text{B.27})$$

que es el  $\hat{H}^{HF}$  presentado en el capítulo 5. En ambos casos, los elementos de matriz  $t_{i\sigma, i\sigma} = \varepsilon_i + V_i$  son las energías locales de cada orbital más la energía de un potencial externo. Habiendo descrito hamiltonianos de campo medio usados en los capítulos mencionados, ponemos atención en la Ec. (B.25) que describe a  $\hat{H}^{HF}$  de forma general. Los estados  $\mu$  que diagonalizan  $\hat{H}^{HF}$  son hallados de forma auto-consistente, y este

cálculo finaliza hasta que el error en  $\langle \hat{n}_i \rangle$  y  $\langle \hat{s}_{i,w} \rangle$  sea menor de  $2 \times 10^{-4}$  sobre cada orbital. Alcanzada la convergencia se obtienen los autovalores:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\mu &= \sum_{i\sigma, j\sigma'} \langle \mu | i\sigma \rangle \langle j\sigma' | \mu \rangle t_{i\sigma, j\sigma'} + \sum_i \frac{U_i}{2} (\langle \hat{n}_i \rangle \langle \mu | \hat{n}_i | \mu \rangle - \langle \hat{s}_i \rangle \cdot \langle \mu | \hat{s}_i | \mu \rangle) \\ &= T_{\mu\mu} + \langle \mu | \left( \sum_i \frac{U_i}{2} (\langle \hat{n}_i \rangle \hat{n}_i - \langle \hat{s}_i \rangle \cdot \hat{s}_i) \right) | \mu \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

y con los  $N$  autovectores  $|\mu\rangle = c_\mu^\dagger |0\rangle$  de menor  $\varepsilon_\mu$  construimos  $|\Psi\rangle$ . Para hallar la energía del sistema escribimos  $\hat{\mathcal{H}}$  en función de los autovectores de  $\hat{H}^{HF}$ , y posteriormente calculamos su valor de expectación:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle &= \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} \langle \Psi | c_\alpha^\dagger c_\beta | \Psi \rangle + \sum_i U_i \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^i \langle \Psi | c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma | \Psi \rangle \\ &= \sum_{\alpha \leq N} T_{\alpha\alpha} + \sum_i U_i \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \leq N} \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^i (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \\ &= \sum_{\alpha \leq N} T_{\alpha\alpha} + \sum_i U_i \sum_{\alpha, \beta \leq N} (\Lambda_{\alpha\beta\alpha\beta}^i - \Lambda_{\alpha\beta\beta\alpha}^i) \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

y desarrollando los términos de interacción:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta \leq N} \Lambda_{\alpha\beta\alpha\beta}^i &= \sum_{\alpha, \beta \leq N} \langle \alpha | i \uparrow \rangle \langle \beta | i \downarrow \rangle \langle i \uparrow | \alpha \rangle \langle i \downarrow | \beta \rangle \\ &= \sum_{\alpha \leq N} \langle \alpha | i \uparrow \rangle \langle i \uparrow | \alpha \rangle \sum_{\beta \leq N} \langle \beta | i \downarrow \rangle \langle i \downarrow | \beta \rangle = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle \hat{n}_i + \hat{s}_{i,z} \rangle \langle \hat{n}_i - \hat{s}_{i,z} \rangle = \frac{1}{4} \langle \hat{n}_i \rangle^2 - \frac{1}{4} \langle \hat{s}_{i,z} \rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta \leq N} \Lambda_{\alpha\beta\beta\alpha}^i &= \sum_{\alpha, \beta \leq N} \langle \alpha | i \uparrow \rangle \langle \beta | i \downarrow \rangle \langle i \uparrow | \beta \rangle \langle i \downarrow | \alpha \rangle \\ &= \sum_{\alpha \leq N} \langle \alpha | i \uparrow \rangle \langle i \downarrow | \alpha \rangle \sum_{\beta \leq N} \langle \beta | i \downarrow \rangle \langle i \uparrow | \beta \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle \hat{s}_{i,x} + i \hat{s}_{i,y} \rangle \langle \hat{s}_{i,x} - i \hat{s}_{i,y} \rangle = \frac{1}{4} \langle \hat{s}_{i,x} \rangle^2 + \frac{1}{4} \langle \hat{s}_{i,y} \rangle^2 \end{aligned}$$

obtenemos la energía del sistema:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle &= \sum_\alpha T_{\alpha\alpha} + \frac{1}{4} \sum_i U_i (\langle \hat{n}_i \rangle^2 - \langle \hat{s}_{i,x} \rangle^2 - \langle \hat{s}_{i,y} \rangle^2 - \langle \hat{s}_{i,z} \rangle^2) \\ &= \sum_\alpha T_{\alpha\alpha} + \frac{1}{4} \sum_i U_i (\langle \hat{n}_i \rangle^2 - \langle \hat{s}_i \rangle \cdot \langle \hat{s}_i \rangle) \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

y debido a que la suma de los  $N$  autovalores de menor energía es:

$$\begin{aligned}
\sum_{\mu} \varepsilon_{\mu} &= \sum_{\mu \leq N} T_{\mu\mu} + \sum_{\mu \leq N} \langle \mu | \left( \sum_i \frac{U_i}{2} (\langle \hat{n}_i \rangle \hat{n}_i - \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{s}}_i) \right) | \mu \rangle \\
&= \sum_{\mu \leq N} T_{\mu\mu} + \sum_i \frac{U_i}{2} \langle \hat{n}_i \rangle \left( \sum_{\mu \leq N} \langle \mu | \hat{n}_i | \mu \rangle \right) - \sum_i \frac{U_i}{2} \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \left( \sum_{\mu \leq N} \langle \mu | \hat{\mathbf{s}}_i | \mu \rangle \right) \quad (\text{B.32}) \\
&= \sum_{\mu \leq N} T_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_i U_i (\langle \hat{n}_i \rangle^2 - \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle)
\end{aligned}$$

por tanto la energía del sistema es:

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} - \frac{1}{4} \sum_i U_i (\langle \hat{n}_i \rangle^2 - \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle). \quad (\text{B.33})$$

que depende explícitamente de la distribución de carga electrónica  $\langle \hat{n}_i \rangle$  y la polarización de espín  $\langle \hat{\mathbf{s}}_i \rangle$  del sistema.

No todos los sistemas pueden ser estudiados con  $\hat{H}^{HF}$  debido a que éste no considera las correlaciones de largo alcance y además reemplaza éstas por un campo medio, sin embargo las cintas de grafeno (véase el capítulo 2), los canales de grafeno (véase el capítulo 5), y otros sistemas que presenten un carácter orbital bien definido en sus estados, pueden ser ajustados por  $\hat{H}^{HF}$ . La ventaja de  $\hat{H}^{HF}$  con respecto otros cálculos de mayor precisión como la DFT, radica en que  $\hat{H}^{HF}$  usa menos recursos numéricos que la DFT, por lo que éste permite estimar la estructura electrónica de sistemas donde la DFT se encuentre limitada por recursos computacionales.



# Apéndice C

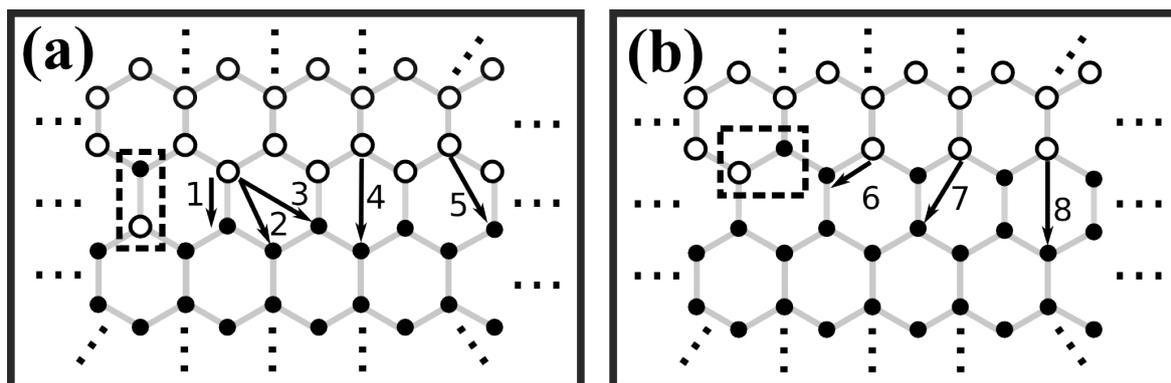
## Estabilidad de las interfases $\alpha$ y $\beta$

### C.1. Migración del flúor en las interfases $\alpha$ y $\beta$

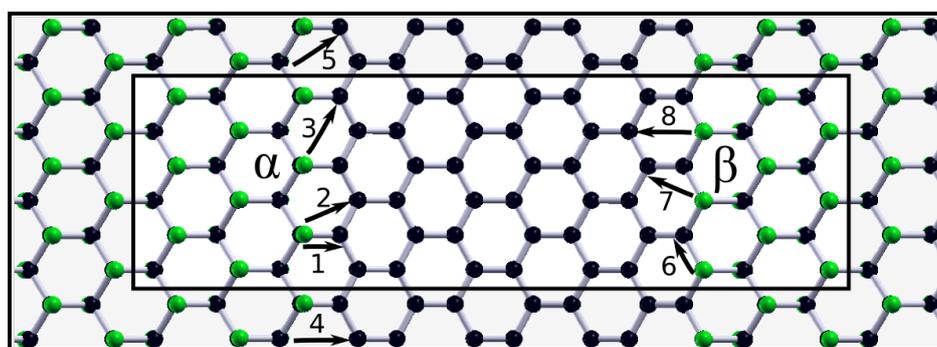
En los capítulos 4 y 5 se presentaron las estructuras electrónicas de los canales de grafeno en medio de grafeno fluorado al 100 %, el cual es llamado F-grafeno. Estos canales son los  $n-\alpha\alpha$  y  $n-\alpha\beta$ , donde los  $n-\alpha\alpha$  presentan dos interfases  $\alpha$  mientras que los  $n-\alpha\beta$  presentan una interfaz  $\alpha$  y otra  $\beta$ . La estructura electrónica de estos canales depende de forma dominante de sus interfases, y en ésta parte del apéndice presentamos resultados obtenidos por el Dr. Z. M. Ao (Universidad “New South Wales” Sydney-Australia) y por el Dr. F. M. Peeters (Universidad “Antwerp” Antwerpen-Bélgica) que muestran la estabilidad de éstas interfases. Estos resultados junto con a los resultados de la presente tesis componen un mismo trabajo que próximamente será publicado.

En la Fig. C.1 presentamos esquemas de las interfases  $\alpha$  y  $\beta$ . Los puntos blancos representan átomos de carbono que están enlazados con el flúor, mientras que los puntos negros representan los átomos de carbono libres de flúor. En el panel C.1(a) mostramos una sección de la interfase  $\alpha$ , y señalizamos cinco caminos del flúor al difundir éste desde la mencionada interfase. Por otra parte, en la Fig. C.1(b) mostramos una sección de la interfase  $\beta$ , y de igual forma señalizamos tres caminos del flúor al difundir desde esta interfase. En los cuadros que están dentro de los paneles C.1(a,b) presentamos la modificación de las interfases  $\alpha$  y  $\beta$  que corresponden al primer y sexto camino de difusión del flúor. Estos procesos de difusión se habilitan mediante efectos térmicos, siendo su habilitación más probable cuando mayor es la temperatura y cuando menor es la barrera de difusión del determinado proceso.

La estabilidad de las interfases  $\alpha$  y  $\beta$  con respecto la difusión del flúor fue estudiada con cálculos de primeros principios mediante el código DMol3 [265] usando el potencial de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzerhof revisado [127]. El sistema usado en esta investigación fue el  $6-\alpha\beta$  que por comodidad lo llamaremos  $6-\alpha\beta_0$ , y en la Fig. C.2 presentamos su respectiva celda unidad la cual es tres veces más grande que la



**Figura C.1:** Interfases  $\alpha$  y  $\beta$  entre la zona fluorada (puntos blancos) y el canal de grafeno (puntos negros), donde presentamos en total 8 caminos de migración del átomo de flúor sobre las interfases  $\alpha$  y  $\beta$ . (a) Caminos de migración de la interfase  $\alpha$ , y dentro de un cuadro mostramos el resultado del primer camino de migración. (b) Caminos de migración de la interfase  $\beta$ , y de igual forma mostramos el resultado del sexto camino de migración.



**Figura C.2:** Celda unidad del sistema  $6-\alpha\beta_0$ , que está compuesta por tres celdas unidad del  $6-\alpha\beta$ . A partir de ésta celda unidad se construyen los sistemas  $6-\alpha\beta_n$ , cuya única diferencia consiste en uno de sus átomos de flúor de encuentra en la posición final del  $n$ -ésimo camino de difusión. Cada una de éstas diferencias las señalizamos con flechas.

presentada en el capítulo 4, donde su parámetro de red longitudinal es  $a_x=7.56\text{\AA}$ . A partir del  $6-\alpha\beta_0$  se definen los sistemas  $6-\alpha\beta_n$  que contienen la misma cantidad de átomos del  $6-\alpha\beta_0$ , donde uno de los átomos de flúor -por celda unidad- deja de estar en la interfase para encontrarse en la posición final del  $n$ -ésimo proceso de difusión.

La estructura cristalina y la energía de los  $6-\alpha\beta_n$  se obtienen mediante cálculos auto-consistentes de relajación, éstos son realizados con una tolerancia en energía de  $10^{-5}\text{Ha}$  ( $\text{Ha}=27.21\text{eV}$ ), considerando desplazamientos y fuerzas residuales de  $0.005\text{\AA}$  y  $10^{-2}\text{Ha}$ , respectivamente. Posteriormente se calculan las barreras de difusión que parten desde la configuración  $6-\alpha\beta_0$  hacia la configuración  $6-\alpha\beta_n$ , lo que se realizó con el método NEB [180–182].

En la tabla C.1 se presentan los resultados de los cálculos de primeros principios. La diferencia de energía entre las configuraciones iniciales y finales del  $n$ -ésimo proceso de difusión lo etiquetamos como  $\delta E_n = E(n) - E(0)$ , mientras que a la barrera de difusión

Proceso N°: n	1	2	3	4	5	6	7	8
$\delta E_n = (E(n) - E(0))[\text{eV}]$	1.27	1.27	1.01	1.47	1.50	0.21	0.32	0.20
$\Delta_n^F[\text{eV}]$	1.81	2.10	2.40	2.70	2.68	0.95	0.95	0.91

**Tabla C.1:** Diferencia de energías  $\delta E_n$  entre la configuración inicial y final de cada uno de los “n” procesos de difusión. Barreras de difusión del flúor  $\Delta_n^F$  asociadas al n-ésimo procesos de difusión. Los resultados muestran que es más estable una interfase ordenada con respecto cualquier desorden producido por los procesos de difusión mencionados.

de éste proceso la etiquetamos como  $\Delta_n^F$ . Los resultados muestran que la energía se incrementa al modificar las interfases, este incremento aproximadamente es un orden de magnitud mayor en la interfase  $\alpha$  con respecto la interfase  $\beta$ . Por tanto la interfase  $\alpha$  es la más estable con respecto los procesos de difusión. Por otra parte las barreras de difusión reafirman la mayor estabilidad de la interfase  $\alpha$ ; dado que éstas asociadas al borde  $\alpha$  son aproximadamente el doble con respecto las mismas del borde  $\beta$ .

Los resultados presentados muestran que las interfases  $\alpha$  y  $\beta$  son más estables con respecto algún desorden de éstas generado por la migración de los átomos de flúor. Para que el flúor difunda es necesario que éste supere una barrera de energía del orden del eV, la cual es tres veces mayor que la barrera de difusión del flúor en medio de grafeno (véase el capítulo 6), por lo que es más favorable que el flúor difunda en medio de grafeno limpio que en medio de una interfase altamente fluorada.



# Apéndice D

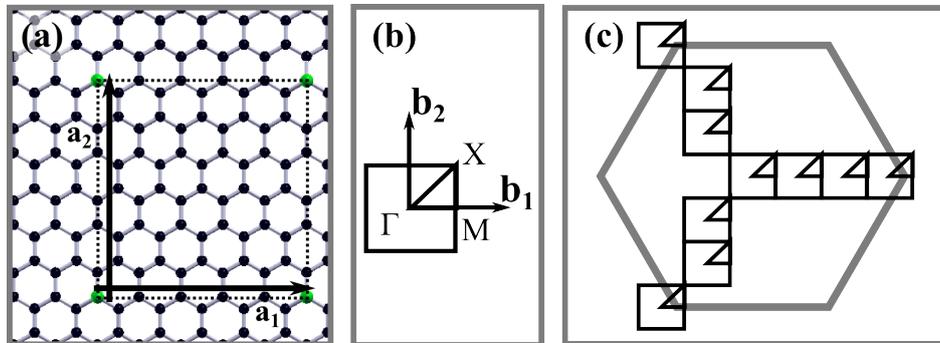
## Estructura electrónica del 60C1F

### D.1. Zona de Brillouin del 60C1F

El sistema 60C1F fue definido en el capítulo 6, el cual consiste en un arreglo rectangular de átomos de flúor adheridos al grafeno. Su estructura cristalina y parte de la densidad de estados -correspondientes a diferentes dopajes electrónicos- ha sido presentada en la sección 6.3, y en este apéndice el correspondiente diagrama de bandas para complementar lo presentado en el capítulo mencionado.

En la Fig. D.1 presentamos la celda unidad del 60C1F y su respectiva zona de Brillouin. En el panel D.1(a) mostramos sus respectivos parámetros de red que son  $\mathbf{a}_1=5a\hat{x}$ , y  $\mathbf{a}_2=3\sqrt{3}a\hat{y}$ , donde “a” es el parámetro de red del grafeno. El panel D.1(b) presentamos los vectores de la red recíproca  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  más la correspondiente zona de Brillouin, y dentro de está definimos el camino  $\Gamma$ -M-X- $\Gamma$  con el cual presentaremos las bandas del sistema.

En el panel D.1(c) presentamos el solapamiento entre la zona de Brillouin del 60C1F



**Figura D.1:** (a) Celda unidad y parámetros de red del sistema 60C1F. (b) Zona de Brillouin del 60C1F y vectores de red recíproca. El contorno triangular que une los puntos  $\Gamma$ , M, X de la zona de Brillouin es el camino que usaremos para exponer el diagrama de bandas. (c) Zona de Brillouin del grafeno (líneas grises) y del 60C1F (líneas negras), donde la última fue presentada en su configuración extendida.

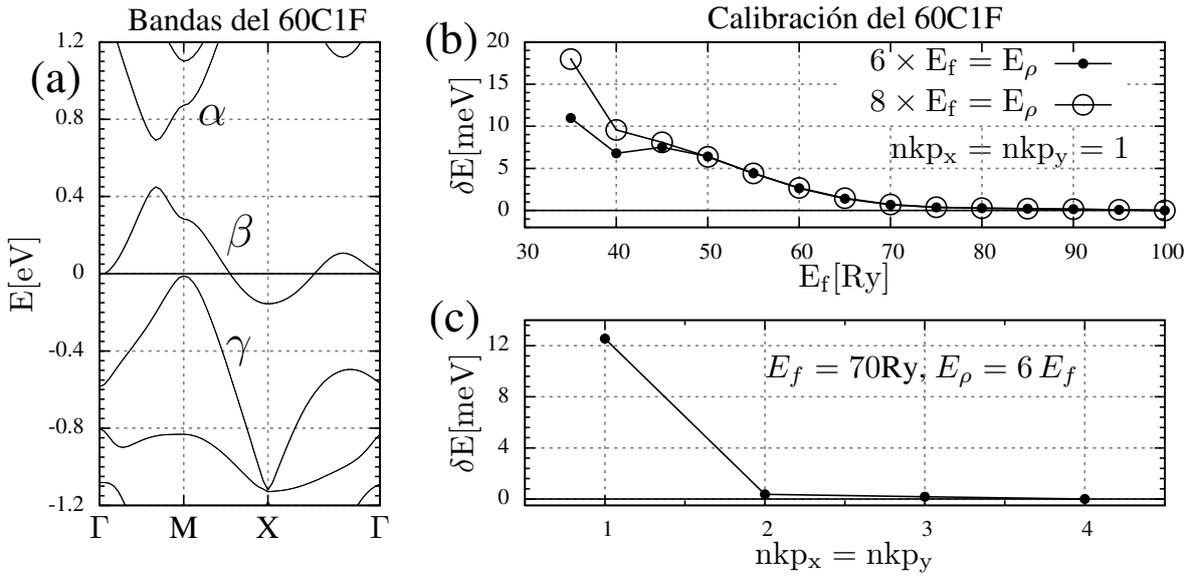
(líneas negras) y la zona de Brillouin del grafeno (líneas grises), donde el primero es presentado en su configuración extendida. Véase que el camino  $\Gamma$ -M del 60C1F cruza por el vértice de la zona de Brillouin del grafeno, donde se encontrarían los conos de Dirac, por tanto en el camino  $\Gamma$ -M se encuentran los estados más cercanos al nivel de Fermi.

## D.2. Calibración de la DFT para el 60C1F

En esta sección mostramos la calibración DFT correspondiente al 60C1F. El primer paso para la calibración es obtener el diagrama de bandas del sistema mediante parámetros de poca exigencia numérica. Por ejemplo usando el smearing “gauss” con un degauss de 0.02Ry, con  $E_f=40\text{Ry}$  y  $E_\rho=8\times E_f$ . En este caso el mallado depende del tamaño de la celda unidad del sistema, en caso de que la celda unidad sea la del grafeno, recomiendo un mallado de  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3=15\times 15\times 1$ , y en caso que la celda unidad fuese una súper-celda podemos reducir este mallado según la extensión de la súper-celda, tal como indicamos en el capítulo 3 al describir el espacio recíproco. Con estos parámetros DFT más el pseudopotencial construido con el intercambio y correlación PBE [125] en la descripción PAW [169], se realizan los cálculos de relajación de la estructura cristalina, considerando una tolerancia en energía de  $10^{-4}\text{Ry}$ .

Concluidos estos pasos, se calcula la estructura de bandas mediante un cálculo no auto-consistente, usando el camino del espacio recíproco que contenga los estados más cercanos al nivel de Fermi. En la Fig. D.2(a) presentamos el diagrama de bandas del 60C1F alrededor del nivel de Fermi, mostrando su carácter metálico y no polarizado en espín. El diagrama de bandas usa al nivel de Fermi como referencia, y el nivel de Fermi está en la banda  $\beta$ . La función de integración “smearing” es elegida según la curvatura de las bandas en el nivel de Fermi. Los estados de  $\beta$  tienen alta dispersión, y por esta elevada dispersión podemos usar cualquiera de los cuatro “smearing” de la DFT presentados en el capítulo 3. En este caso se seleccionó el “smearing” Methfessel-Paxton [148] debido a que éste permite obtener resultados de buena precisión con bajos mallados del espacio recíproco. Elegido el “smearing” pasamos a elegir al temperatura efectiva “degauss”. Los estados contenidos en  $[-0.15\text{eV}:0.0\text{eV}]$  son de las bandas  $\beta$  y  $\gamma$  mientras que los estados contenidos en  $[0.0\text{eV}:0.45\text{eV}]$  son de la banda  $\beta$ , por esto el degauss= $0.01\text{Ry}\approx 0.1\text{eV}$  debido a que esta suavidad de la función de integración contiene tanto a estados por arriba y debajo del nivel de Fermi.

Por completitud indicamos que si el diagrama de bandas fuese como el presentado en la sección 4.4 del capítulo 4 (del sistema  $6-\alpha\beta$ ), que es metálico con alta densidad de estados, entonces es necesario usar la función de integración “gauss” [146] debido a que ésta es mucho más estable que otras funciones de integración; sin embargo “gauss” exige un mallado denso del espacio recíproco. Por otra parte si el nivel de Fermi se



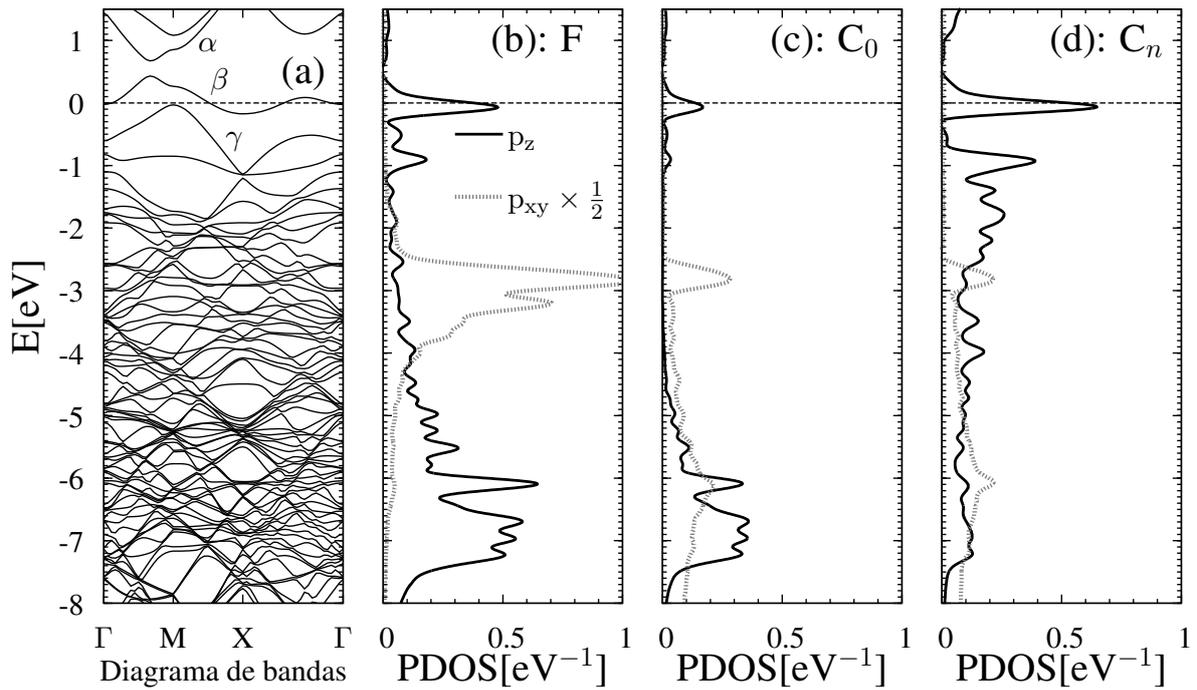
**Figura D.2:** Calibración del sistema 60C1F. (a) Diagrama de bandas con el cual seleccionamos el tipo de función de integración “smearing” y la temperatura efectiva “degauss”. (b) Calibración de la energía con respecto las energías de corte  $E_f$  y  $E_\rho$ , eligiendo un mallado de la zona de Brillouin de  $nkp_x \times nkp_y \times 1 = 1 \times 1 \times 1 = \Gamma$ . (c) Calibración de la energía en función de  $nkp_x$  y  $nkp_y$ .

encuentra en medio de una brecha de energía, entonces no es necesario usar una función de integración para los cálculos DFT, y la supresión de estas funciones se realiza con el parámetro `occupations='fixed'` del Quantum-Espresso [178].

Habiendo elegido el “smearing” y el “degauss”, realizamos la parte más común de la calibración, que está asociada a la selección de las energías de corte de la función de onda  $E_f$ , de la energía de corte de la densidad electrónica  $E_\rho$ , y del mallado de la zona de Brillouin  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$ . Esta calibración se realiza calculando la energía del sistema  $E$  y sus cambios  $\delta E$  conforme variamos éstos parámetros de calibración, considerando un error de  $1\text{meV} = 10^{-3}\text{eV}$  por átomo. Por comodidad escribimos el mallado  $nkp_1 \times nkp_2 \times nkp_3$  como  $nkp_x \times nkp_y \times nkp_z$  debido a que la celda unidad del 60C1F es rectangular.

En primer lugar hacemos cálculos de  $E$  para diferentes valores de  $E_f$  respetando la relación  $E_\rho = \Lambda E_f$ , y por comodidad elegimos el mallado  $\Gamma = 1 \times 1 \times 1$  debido a que el sistema 60C1F tiene un reducido acoplamiento espín-órbita. En caso de que el sistema tenga un elevado acoplamiento espín-órbita es necesario usar por lo menos un mallado de  $\Gamma = 2 \times 2 \times 2$  si el sistema es tridimensional o  $\Gamma = 2 \times 2 \times 1$  si el sistema es bidimensional. En el panel D.2(b) presentamos los cambios de la energía en función de  $E_f$ , cuando  $E_\rho = \Lambda E_f$  para  $\Lambda = 6, 8$ . Se aprecia que para  $E_f > 50\text{Ry}$  no existe diferencia entre las energías  $E$  calculadas con  $\Lambda = 6$  o  $\Lambda = 8$ . En adición a esto,  $\delta E = E(70\text{Ry}) - E(E_f)$  es menor que el error siempre que  $E_f > 70\text{Ry}$ .

Posteriormente, se realizan cálculos de  $E$  en función de  $nkp_x$  y  $nkp_y$ , con  $nkp_z = 1$



**Figura D.3:** Diagrama de bandas y densidad de estados del 60C1F. (a) Diagrama de bandas a lo largo del camino  $\Gamma$ -M-X- $\Gamma$  definido en la Fig. D.1. (b,c,d) Proyección de la densidad de estados sobre los orbitales  $p_z$ ,  $p_{xy} = \frac{1}{2}(p_x + p_y)$ , y  $s$ , que se ubican en el flúor (F), el átomo que lo contiene ( $C_0$ ), y los vecinos del último ( $C_n$ ).

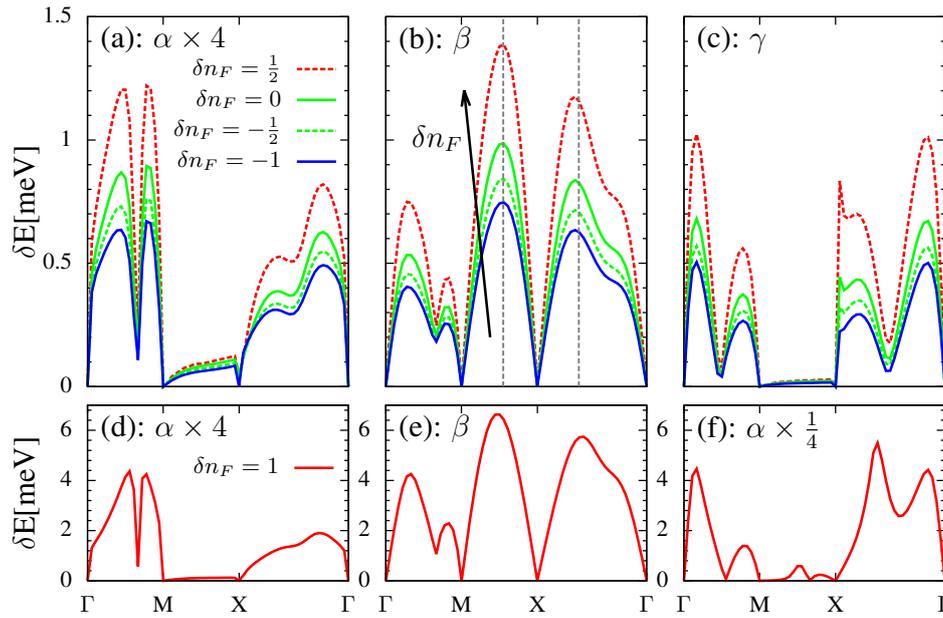
debido a que el sistema es bidimensional estando sus imágenes separadas más de  $8\text{\AA}$  en la dirección “z”. En la Fig. D.2(c) presentamos éstos resultados al variar  $nkp_x$  y  $nkp_y$ , al cambiar el mallado desde  $nkp_x = nkp_y = 1$  hacia  $nkp_x = nkp_y = 2$  se aprecia que  $\delta E$  cambia en un valor mucho mayor que el error elegido en la calibración, sin embargo al considerar un mallado más denso se aprecia que  $\delta E$  es menor que el error elegido en la calibración.

Por tanto la calibración del 60C1F considerando un error menor de  $10^{-3}\text{eV}$  por átomo, consiste en un “smearing” Methfessel-Paxton con un “degauss” de  $0.01\text{Ry}$ , usando un mallado de  $nkp_x \times nkp_y \times nkp_z = 2 \times 2 \times 1$  con energías de corte de  $E_f=70\text{Ry}$  y  $E_\rho=420\text{Ry}$ . Este método de calibración también fue usado en los demás sistemas que estudiamos con la DFT.

### D.3. Diagrama de bandas del 60C1F

En la Fig. D.3 presentamos la estructura electrónica del 60C1F. El panel D.3(a) presenta el diagrama de bandas que muestra el carácter metálico y paramagnético del sistema. A lo largo del camino  $\Gamma$ -M se aprecia una brecha de energía, que depende de la diferente concentración de adsorbatos de flúor en ambas subredes, y es el resultado de la separación de los conos de Dirac del grafeno.

Los paneles D.3(b,c,d) muestran la proyección de la densidad de estados sobre



**Figura D.4:** Desdoblamiento en espín de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , que han sido presentadas en las Figs. D.2 y D.3. El desdoblamiento de éstas bandas se incrementa con el dopaje electrónico del sistema  $\delta n_F$ , donde el sentido de la flecha indica el incremento del mismo. Por otra parte, las líneas verticales grises del panel (b) señalizan los puntos del camino donde está el nivel de Fermi.

orbitales ubicados en el flúor (F), el átomo que lo contiene ( $C_0$ ), y los vecinos del último ( $C_n$ ). Los resultados muestran que los estados cercanos al nivel de Fermi son de carácter dominante  $p_z$ , y éstos son de carácter dominante  $p_{x(y)}$  a  $\sim 3\text{eV}$  por debajo del nivel de Fermi, y el carácter orbital s es muy reducido alrededor del F. Estos resultados están en acuerdo con los resultados de los capítulos 6 y 7, que muestran la hibridación entre el flúor y el grafeno la cual se modifica con el dopaje electrónico.

## D.4. Desdoblamiento de bandas inducido por el acoplamiento espín órbita

Como se expuso en el capítulo 7, los estados con más peso en el flúor se acercan al nivel de Fermi conforme se incrementa el dopaje electrónico  $\delta n_F$ , siendo éste el dopaje electrónico por átomo de flúor sobre el grafeno. Por este efecto las propiedades del flúor se manifiestan más conforme  $\delta n_F$  es mayor. Una de estas propiedades es el acoplamiento espín-órbita del flúor, que es  $\sim 5$  veces mayor respecto al acoplamiento espín-órbita de los átomos del grafeno, y que se manifiesta con el desdoblamiento de las bandas. En la Fig. D.4 exponemos el desdoblamiento de las bandas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  para diferentes dopajes electrónicos. Nótese que conforme incrementamos el dopaje electrónico, mayor es el desdoblamiento de bandas, y que este desdoblamiento es finito en del nivel de Fermi, que se encuentra en medio del camino M-X y X- $\Gamma$ .

Los resultados presentados en la Fig. D.4 no están en contradicción con los resultados presentados en el capítulo 7 sección 7.6, en la cual se estudiaron los sistemas  $N \times N$ . Sin embargo la diferencia entre los sistemas 60C1F y  $N \times N$  es que el desdoblamiento de bandas en el nivel de Fermi es mayor para 60C1F respecto  $N \times N$ . Creemos sugerimos que esta diferencia en el desdoblamiento de bandas se origina por el diferente arreglo del flúor en ambos sistemas, porque los flúor del 60C1F están dispuestos en una red rectangular mientras que los flúor del  $N \times N$  están dispuestos en una red triangular.

# Bibliografía

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” vol. 81, no. 1, p. 109, 2009. and refs. therein.
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998.
- [3] G. Grosso and G. Parravicini, *Solid State Physics*. Elsevier Science, 2000.
- [4] N. D. Mermin, “Crystalline order in two dimensions,” *Phys. Rev.*, vol. 176, pp. 250–254, Dec 1968.
- [5] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima, “Direct evidence for atomic defects in graphene layers,” *Nature*, vol. 430, pp. 870–873, 2004.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [7] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [8] M. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*. Cambridge University Press, 2012.
- [9] L. Torres, S. Roche, and J. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*. Introduction to Graphene-based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport, Cambridge University Press, 2014.
- [10] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.

- [11] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008. PMID: 18284217.
- [12] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, “Measurement of the optical conductivity of graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 196405, Nov 2008.
- [13] 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*, vol. 438, pp. 197–200, 2005.
- [14] M. I. Katsnelson, “Graphene: carbon in two dimensions,” *Materials Today*, vol. 10, no. 1–2, pp. 20 – 27, 2007.
- [15] Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard, “Definitive band gaps for single-wall carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 19, pp. 2946–2950, 2010.
- [16] C. Tao, L. Jiao, O. V. Yazyev, Y.-C. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. B. Capaz, J. M. Tour, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai, and M. F. Crommie, “Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons,” *Nat Phys*, vol. 7, no. 8, pp. 616–620, 2010. Nature Publishing Group.
- [17] G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymasi, P. Vancso, Z. Osvath, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biro, and L. Tapaszto, “Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 514, pp. 608–611, Oct 2014. Letter.
- [18] M. Golor, T. C. Lang, and S. Wessel, “Quantum monte carlo studies of edge magnetism in chiral graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 155441, Apr 2013.
- [19] Y. Y. Li, M. X. Chen, M. Weinert, and L. Li, “Direct experimental determination of onset of electron–electron interactions in gap opening of zigzag graphene nanoribbons,” *Nature Communications*, vol. 5, no. 4311, pp. 1–8, 2014. Nature Publishing Group.
- [20] R. M. Jacobberger, B. Kiraly, M. Fortin-Deschenes, P. L. Levesque, K. M. McElhinny, G. J. Brady, R. Rojas Delgado, S. Singha Roy, A. Mannix, M. G. Lagally, P. G. Evans, P. Desjardins, R. Martel, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, and M. S. Arnold, “Direct oriented growth of armchair graphene nanoribbons on germanium,” *Nature Communications*, vol. 6, pp. 8006 EP –, Aug 2015. Article.

- [21] A. Kimouche, M. M. Ervasti, R. Drost, S. Halonen, A. Harju, P. M. Joensuu, J. Sainio, and P. Liljeroth, “Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons,” *Nature Communications*, vol. 6, pp. 10177 EP –, Dec 2015. Article.
- [22] J. Jung and A. H. MacDonald, “Carrier density and magnetism in graphene zigzag nanoribbons,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 235433, Jun 2009.
- [23] J. Jung and A. H. MacDonald, “Magnetoelectric coupling in zigzag graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 195408, May 2010.
- [24] M. Ziatdinov, S. Fujii, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, and T. Enoki, “Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 115427, Mar 2013.
- [25] J. L. Lado and J. Fernández-Rossier, “Magnetic edge anisotropy in graphenelike honeycomb crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 027203, Jul 2014.
- [26] X. Zhang, O. V. Yazyev, J. Feng, L. Xie, C. Tao, Y.-C. Chen, L. Jiao, Z. Pedramrazi, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai, and M. F. Crommie
- [27] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian, “Graphene spintronics,” *Nat Nano*, vol. 9, pp. 794–807, Oct 2014. Review.
- [28] S. Roche and S. O. Valenzuela, “Graphene spintronics: puzzling controversies and challenges for spin manipulation,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 9, p. 094011, 2014.
- [29] M. Drögeler, F. Volmer, M. Wolter, B. Terrés, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Güntherodt, C. Stampfer, and B. Beschoten, “Nanosecond spin lifetimes in single- and few-layer graphene–hbn heterostructures at room temperature,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 11, pp. 6050–6055, 2014. PMID: 25291305.
- [30] W.-K. Lee, M. Haydell, J. T. Robinson, A. R. Laracuente, E. Cimpoiasu, W. P. King, and P. E. Sheehan, “Nanoscale reduction of graphene fluoride via thermochemical nanolithography,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 6219–6224, 2013.
- [31] F. Withers, T. H. Bointon, M. Dubois, S. Russo, and M. F. Craciun, “Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 3912–3916, 2011. PMID: 21851114.
- [32] Q. Li, X.-Z. Liu, S.-P. Kim, V. B. Shenoy, P. E. Sheehan, J. T. Robinson, and R. W. Carpick, “Fluorination of graphene enhances friction due to increased corrugation,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 9, pp. 5212–5217, 2014. PMID: 25072968.

- [33] M. J. Schmidt and D. Loss, “Tunable edge magnetism at graphene/graphane interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 085422, Aug 2010.
- [34] M. J. Schmidt and D. Loss, “Edge states and enhanced spin-orbit interaction at graphene/graphane interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 165439, Apr 2010.
- [35] J. O. Sofo, A. M. Suarez, G. Usaj, P. S. Cornaglia, A. D. Hernández-Nieves, and C. A. Balseiro, “Electrical control of the chemical bonding of fluorine on graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 081411, Feb 2011.
- [36] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “Fluorographene: A two-dimensional counterpart of teflon,” *Small*, vol. 6, no. 24, pp. 2877–2884, 2010.
- [37] P. Nemes-Incze, L. Tapasztó, G. Z. Magda, Z. Osváth, G. Dobrik, X. Jin, C. Hwang, and L. Biró, “Graphene nanoribbons with zigzag and armchair edges prepared by scanning tunneling microscope lithography on gold substrates,” *Applied Surface Science*, vol. 291, pp. 48 – 52, 2014. E-MRS 2013 Spring Meeting , Symposium I: The route to post-Si {CMOS} devices: from high mobility channels to graphene-like 2D nanosheets.
- [38] S. Irmer, T. Frank, S. Putz, M. Gmitra, D. Kochan, and J. Fabian, “Spin-orbit coupling in fluorinated graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 115141, Mar 2015.
- [39] S. Omar, M. Gurram, I. J. Vera-Marun, X. Zhang, E. H. Huisman, A. Kaverzin, B. L. Feringa, and B. J. van Wees, “Spin relaxation in graphene with self-assembled cobalt porphyrin molecules,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 115442, Sep 2015.
- [40] K. M. McCreary, A. G. Swartz, W. Han, J. Fabian, and R. K. Kawakami, “Magnetic moment formation in graphene detected by scattering of pure spin currents,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 186604, Nov 2012.
- [41] W. Han, J.-R. Chen, D. Wang, K. M. McCreary, H. Wen, A. G. Swartz, J. Shi, and R. K. Kawakami
- [42] A. G. Swartz, J.-R. Chen, K. M. McCreary, P. M. Odenthal, W. Han, and R. K. Kawakami, “Effect of *in situ* deposition of mg adatoms on spin relaxation in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 075455, Feb 2013.
- [43] M. Gmitra, D. Kochan, and J. Fabian, “Spin-orbit coupling in hydrogenated graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 246602, Jun 2013.

- [44] A. H. Castro Neto and F. Guinea, “Impurity-induced spin-orbit coupling in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 026804, Jul 2009.
- [45] M. Gmitra, S. Konschuh, C. Ertler, C. Ambrosch-Draxl, and J. Fabian, “Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 235431, Dec 2009.
- [46] S. Roche, J. Åkerman, B. Beschoten, J.-C. Charlier, M. Chshiev, S. P. Dash, B. Dlubak, J. Fabian, A. Fert, M. Guimarães, F. Guinea, I. Grigorieva, C. Schönemberger, P. Seneor, C. Stampfer, S. O. Valenzuela, X. Waintal, and B. van Wees, “Graphene spintronics: the european flagship perspective,” *2D Materials*, vol. 2, no. 3, p. 030202, 2015.
- [47] A. Cresti, B. K. Nikolić, J. H. García, and S. Roche, “Charge, Spin and Valley Hall Effects in Disordered Graphene,” *ArXiv e-prints*, Oct. 2016.
- [48] R. M. Guzmán-Arellano, A. D. Hernández-Nieves, C. A. Balseiro, and G. Usaj, “Diffusion of fluorine adatoms on doped graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 12, pp.–, 2014.
- [49] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, and D. A. Muller, “Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts,” *Nature*, vol. 469, pp. 389–392, Jan 2011.
- [50] J. Jung and A. H. MacDonald, “Tight-binding model for graphene  $\pi$ -bands from maximally localized wannier functions,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 195450, May 2013.
- [51] T. Ando, “Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 74, no. 3, pp. 777–817, 2005.
- [52] T. Ando, “Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 75, no. 7, p. 074716, 2006.
- [53] P. Marconcini and M. Macucci, “The k.p method and its application to graphene, carbon nanotubes and graphene nanoribbons: the Dirac equation,” *ArXiv e-prints*, May 2011.
- [54] V. Meunier, A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus, “Physical properties of low-dimensional  $sp^2$ -based carbon nanostructures,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, p. 025005, May 2016.

- [55] L. Brey and H. A. Fertig, “Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 235411, Jun 2006.
- [56] M. Kohmoto and Y. Hasegawa, “Zero modes and edge states of the honeycomb lattice,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 205402, Nov 2007.
- [57] K. Sasaki, S. Murakami, and R. Saito, “Stabilization mechanism of edge states in graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 11, pp.–, 2006.
- [58] M. Golor, S. Wessel, and M. J. Schmidt, “Quantum nature of edge magnetism in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 046601, Jan 2014.
- [59] H. M. Pastawski and E. Medina, “Tight binding methods in quantum transport through molecules and small devices: From the coherent to the decoherent description,” *eprint arXiv:cond-mat/0103219*, Mar. 2001.
- [60] D. A. Ryndyk, R. Gutiérrez, B. Song, and G. Cuniberti, *Green Function Techniques in the Treatment of Quantum Transport at the Molecular Scale*, pp. 213–335. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [61] R. M. Guzmán Arellano, “Transporte de carga y espín en grafeno.” Master’s thesis, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro., Marzo 2010.
- [62] G. Lee and K. Cho, “Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 165440, Apr 2009.
- [63] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [64] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Half-metallic graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 444, pp. 347–349, Nov 2006.
- [65] K. Sawada, F. Ishii, M. Saito, S. Okada, and T. Kawai, “Phase control of graphene nanoribbon by carrier doping: Appearance of noncollinear magnetism,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 269–272, 2009. PMID: 19099501.
- [66] S. M.-M. Dubois, Z. Zanolli, X. Declerck, and J.-C. Charlier, “Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures,” *The European Physical Journal B*, vol. 72, no. 1, pp. 1–24, 2009.
- [67] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 186801, Nov 2007.

- [68] H. Feldner, Z. Y. Meng, A. Honecker, D. Cabra, S. Wessel, and F. F. Assaad, “Magnetism of finite graphene samples: Mean-field theory compared with exact diagonalization and quantum monte carlo simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 115416, Mar 2010.
- [69] D. A. Areshkin and B. K. Nikolić, “I-v curve signatures of nonequilibrium-driven band gap collapse in magnetically ordered zigzag graphene nanoribbon two-terminal devices,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 205430, May 2009.
- [70] G. Usaj, “Edge states interferometry and spin rotations in zigzag graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 081414, Aug 2009.
- [71] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, “Tight-binding description of graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 035412, Jul 2002.
- [72] N. M. R. Peres, M. A. N. Araújo, and D. Bozi, “Phase diagram and magnetic collective excitations of the hubbard model for graphene sheets and layers,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 195122, Nov 2004.
- [73] E. H. Lieb, “Two theorems on the hubbard model,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 1201–1204, Mar 1989.
- [74] O. V. Yazyev and L. Helm, “Defect-induced magnetism in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 125408, Mar. 2007.
- [75] O. V. Yazyev, “Magnetism in disordered graphene and irradiated graphite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 037203, Jul 2008.
- [76] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, and N. M. Harrison, “Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 064418, Feb 2007.
- [77] J. Fernández-Rossier, “Prediction of hidden multiferroic order in graphene zigzag ribbons,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 075430, Feb 2008.
- [78] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby, “Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor,” *Nature Physics*, vol. 4, pp. 144–148, Feb. 2008.
- [79] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M. F. Crommie, “Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene,” *Nat Phys*, vol. 5, pp. 722–726, Oct 2009.
- [80] D. S. Fisher and P. A. Lee, “Relation between conductivity and transmission matrix,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 6851–6854, Jun 1981.

- [81] Z. Li, H. Qian, J. Wu, B.-L. Gu, and W. Duan, “Role of symmetry in the transport properties of graphene nanoribbons under bias,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 206802, May 2008.
- [82] U. Fano, “Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts,” *Phys. Rev.*, vol. 124, pp. 1866–1878, Dec 1961.
- [83] B. Smirnov, *Physics of Atoms and Ions*. Graduate Texts in Contemporary Physics, Springer New York, 2006.
- [84] J. Connerade, *Highly Excited Atoms*. CAMBRIDGE MONOGRAPHS ON PHYSICS, Cambridge University Press, 1998.
- [85] U. Fano, “Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d’arco,” *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, vol. 12, no. 3, pp. 154–161, 1935.
- [86] A. E. Miroschnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, “Fano resonances in nanoscale structures,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 2257–2298, Aug 2010.
- [87] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejada, M. Sicot, Taleb-IbrahimiAmina, A.-P. Li, Z. Jiang, E. H. Conrad, C. Berger, C. Tegenkamp, and W. A. de Heer, “Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 506, pp. 349–354, Feb 2014. Letter.
- [88] J. Baringhaus, M. Settnes, J. Aprozanz, S. R. Power, A.-P. Jauho, and C. Tegenkamp, “Electron interference in ballistic graphene nanoconstrictions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 186602, May 2016.
- [89] R. Guzmán Arellano and G. Usaj, “Transmission through gate-induced magnetic islands on graphene nanoribbons,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 179, no. 1-2, pp. 69–74, 2015.
- [90] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [91] R. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [92] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [93] G. Mahan, *Many-Particle Physics*. Physics of Solids and Liquids, Springer, 2000.
- [94] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids: Lectures on Protons, Electrons, and Plasmons*. Advanced book classics, Advanced Book Program, Perseus Books, 1999.

- [95] P. Ehrenfest, “Bemerkung über die angenäherte gültigkeit der klassischen mechanik innerhalb der quantenmechanik,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 45, no. 7, pp. 455–457, 1927.
- [96] R. P. Feynman, “Forces in molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 56, pp. 340–343, Aug 1939.
- [97] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods,” *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, p. 89, 1928.
- [98] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion,” *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, p. 111, 1928.
- [99] V. Fock, “Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930.
- [100] L. Ballentine, *Quantum Mechanics: A Modern Development*. World Scientific, 1998.
- [101] R. Grimes, C. Catlow, and A. Shluger, *Quantum Mechanical Cluster Calculations in Solid State Studies*. Reviews of solid state science, World Scientific, 1992.
- [102] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [103] N. D. Mermin, “Thermal properties of the inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A1441–A1443, Mar 1965.
- [104] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [105] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542–548, 1 1927.
- [106] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioprieta dell atomo,” *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 06, pp. 602–607, 1927.
- [107] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the thomas atom,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, pp. 376–385, 7 1930.

- [108] E. Wigner, “Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals,” in *Part I: Physical Chemistry. Part II: Solid State Physics* (A. Wightman, ed.), vol. A / 4 of *The Collected Works of Eugene Paul Wigner*, pp. 431–438, Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [109] R. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, 1994.
- [110] E. Engel and R. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Theoretical and Mathematical Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [111] A. Görling, “Density-functional theory for excited states,” *Phys. Rev. A*, vol. 54, pp. 3912–3915, Nov 1996.
- [112] J. P. Perdew and K. Schmidt, “Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, no. 1, 2001.
- [113] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, p. 1629, 1972.
- [114] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, “Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 4274–4298, May 1976.
- [115] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [116] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [117] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [118] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992.
- [119] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *eprint arXiv:cond-mat/0211443*, Nov. 2002.

- [120] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 8800–8802, Jun 1986.
- [121] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 6671–6687, Sep 1992.
- [122] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [123] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan 1988.
- [124] A. D. Becke, "A new inhomogeneity parameter in density-functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 6, 1998.
- [125] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [126] E. H. Lieb and S. Oxford, "Improved lower bound on the indirect coulomb energy," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 427–439, 1981.
- [127] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 7413–7421, Mar 1999.
- [128] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut, "Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 2, 1994.
- [129] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, "Molecular and solid-state tests of density functional approximations: Lsd, ggas, and meta-ggas," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 75, no. 4-5, pp. 889–909, 1999.
- [130] C. Adamo, M. Ernzerhof, and G. E. Scuseria, "The meta-gga functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 6, 2000.
- [131] J. P. Perdew, S. Kurth, A. c. v. Zupan, and P. Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 2544–2547, Mar 1999.

- [132] J. Sun, R. C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, A. Ruzsinszky, H. Peng, Z. Yang, A. Paul, U. Waghmare, X. Wu, M. L. Klein, and J. P. Perdew, “Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional,” *Nat Chem*, vol. 8, pp. 831–836, Sep 2016. Article.
- [133] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Sun, and K. Burke, “Gedanken densities and exact constraints in density functional theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 18, p. 18A533, 2014.
- [134] A. Svane and O. Gunnarsson, “Transition-metal oxides in the self-interaction corrected density-functional formalism,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 1148–1151, Aug 1990.
- [135] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter, “Self-interaction corrected, local spin density description of the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transition in ce,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 1244–1247, Feb 1994.
- [136] J. B. Krieger, Y. Li, and G. J. Iafrate, “Construction and application of an accurate local spin-polarized kohn-sham potential with integer discontinuity: Exchange-only theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 45, pp. 101–126, Jan 1992.
- [137] J. P. Perdew and M. R. Norman, “Electron removal energies in kohn-sham density-functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 5445–5450, Nov 1982.
- [138] V. Sahni, J. Gruenebaum, and J. P. Perdew, “Study of the density-gradient expansion for the exchange energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 4371–4377, Oct 1982.
- [139] E. Engel and S. H. Vosko, “Accurate optimized-potential-model solutions for spherical spin-polarized atoms: Evidence for limitations of the exchange-only local spin-density and generalized-gradient approximations,” *Phys. Rev. A*, vol. 47, pp. 2800–2811, Apr 1993.
- [140] J. P. Perdew, V. N. Staroverov, J. Tao, and G. E. Scuseria, “Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction,” *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 052513, Nov 2008.
- [141] V. Anisimov, *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations*. Advances in Condensed Matter Science, Taylor & Francis, 2000.
- [142] L. A. Constantin, J. M. Pitarke, J. F. Dobson, A. Garcia-Lekue, and J. P. Perdew, “High-level correlated approach to the jellium surface energy, without uniform-gas input,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 036401, Jan 2008.

- [143] A. D. Becke, “Density functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [144] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, “Assessment of the perdue–burke–ernzerhof exchange–correlation functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 11, 1999.
- [145] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [146] C. L. Fu and K. M. Ho, “First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to nb and mo,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 5480–5486, Nov 1983.
- [147] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne, “Thermal contraction and disordering of the al(110) surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 3296–3299, Apr 1999.
- [148] M. Methfessel and A. T. Paxton, “High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 40, pp. 3616–3621, Aug 1989.
- [149] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins, and P. B. Allen, “Energy versus free-energy conservation in first-principles molecular dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 11372–11374, May 1992.
- [150] N. Marzari, *Ab-initio Molecular Dynamics for Metallic Systems*. PhD thesis, Pembroke College, University of Cambridge, Theory of Condensed Matter, Cavendish Laboratory., April 1996.
- [151] J. Bjorken and S. Drell, *Relativistic quantum mechanics*. International series in pure and applied physics, McGraw-Hill, 1964.
- [152] J. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*. No. v. 1 in International series in pure and applied physics, McGraw-Hill, 1960.
- [153] J. Slater, *Quantum theory of atomic structure*. No. v. 2 in International series in pure and applied physics, McGraw-Hill, 1960.
- [154] S. Cohen, “Relativistic self-consistent solutions for atoms of large atomic number,” *Phys. Rev.*, vol. 118, pp. 489–494, Apr 1960.
- [155] D. Liberman, J. T. Waber, and D. T. Cromer, “Self-consistent-field dirac-slater wave functions for atoms and ions. i. comparison with previous calculations,” *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A27–A34, Jan 1965.

- [156] S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and C. W. Clark, “Local-density-functional calculations of the energy of atoms,” *Phys. Rev. A*, vol. 55, pp. 191–199, Jan 1997.
- [157] E. Engel, T. Auth, and R. M. Dreizler, “Relativistic spin-density-functional theory: Robust solution of single-particle equations for open-subshell atoms,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 235126, Nov 2001.
- [158] W. C. Topp and J. J. Hopfield, “Chemically motivated pseudopotential for sodium,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, pp. 1295–1303, Feb 1973.
- [159] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.
- [160] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, “Pseudopotentials that work: From h to pu,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 4199–4228, Oct 1982.
- [161] G. B. Bachelet and M. Schlüter, “Relativistic norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 25, pp. 2103–2108, Feb 1982.
- [162] G. P. Kerker, “Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 9, p. L189, 1980.
- [163] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991.
- [164] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, “Optimized pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 1227–1230, Jan 1990.
- [165] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine, “Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 4174–4180, Feb 1993.
- [166] P. E. Blöchl, “Generalized separable potentials for electronic-structure calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 5414–5416, Mar 1990.
- [167] D. R. Hamann, “Generalized norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 40, pp. 2980–2987, Aug 1989.
- [168] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [169] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.

- [170] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [171] N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, and Y. Zeng, “Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 2005–2017, Jan 1997.
- [172] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Phys. Rev.*, vol. 51, pp. 846–851, May 1937.
- [173] J. C. Slater, “A simplification of the hartree-fock method,” *Phys. Rev.*, vol. 81, pp. 385–390, Feb 1951.
- [174] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060–3083, Oct 1975.
- [175] C. Herring and A. G. Hill, “The theoretical constitution of metallic beryllium,” *Phys. Rev.*, vol. 58, pp. 132–162, Jul 1940.
- [176] C. Herring, “A new method for calculating wave functions in crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 57, pp. 1169–1177, Jun 1940.
- [177] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 16223–16233, Jun 1994.
- [178] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [179] J. C. Polanyi and W. H. Wong, “Location of energy barriers. i. effect on the dynamics of reactions  $A+BC$ ,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no. 4, pp. 1439–1450, 1969.
- [180] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, “Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions,” *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, p. 385, 1998.

- [181] G. Henkelman and H. Jónsson, “Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, pp. 9978–9985, 2000.
- [182] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, “A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, pp. 9901–9904, 2000.
- [183] Theory and simulations of materials. École polytechnique fédérale de Lausanne, “Standard solid state pseudopotentials (sssp).” <http://materialscloud.org/sssp/>.
- [184] F. Spiga, “User’s guide for quantum espresso. 3 parallelism.” [http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/user\\_guide/node15.html](http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/user_guide/node15.html).
- [185] G. Arfken, *Mathematical methods for physicists*. Academic Press, 1985.
- [186] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, “Maximally localized wannier functions: Theory and applications,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, pp. 1419–1475, Oct 2012.
- [187] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, “wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions,” *Computer Physics Communications*, vol. 178, no. 9, pp. 685 – 699, 2008.
- [188] N. Marzari and D. Vanderbilt, “Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 12847–12865, Nov 1997.
- [189] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt, “Maximally localized wannier functions for entangled energy bands,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 035109, Dec 2001.
- [190] P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, “Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 073401, Aug 2009.
- [191] T. Enoki, S. Fujii, and K. Takai, “Zigzag and armchair edges in graphene,” *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3141 – 3145, 2012. Festschrift dedicated to Peter A. Throver, Editor-in-Chief, 1972 - 2012.
- [192] P. Sessi, J. R. Guest, M. Bode, and N. P. Guisinger, “Patterning graphene at the nanometer scale via hydrogen desorption,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4343–4347, 2009.

- [193] A. Savchenko, “Transforming graphene,” *Science*, vol. 323, no. 5914, pp. 589–590, 2009.
- [194] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, “Graphane: A two-dimensional hydrocarbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 153401, Apr 2007.
- [195] J. Zhou, Q. Liang, and J. Dong, “Enhanced spin-orbit coupling in hydrogenated and fluorinated graphene,” *Carbon*, vol. 48, no. 5, pp. 1405 – 1409, 2010.
- [196] J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, T. L. Reincke, F. K. Perkins, M. K. Zalalutdniov, J. W. Baldwin, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, and E. S. Snow, “Properties of fluorinated graphene films,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 3001–3005, 2010. PMID: 20698613.
- [197] L. A. Openov and A. I. Podlivaev, “Spontaneous regeneration of an atomically sharp graphene/graphane interface under thermal disordering,” *JETP Letters*, vol. 90, no. 6, p. 459, 2009.
- [198] P. B. Sorokin and L. A. Chernozatonskii, “Graphene-based semiconductor nanostructures,” *Phys. Usp.*, vol. 56, no. 2, pp. 105–122, 2013.
- [199] Z. M. Ao, A. D. Hernández-Nieves, F. M. Peeters, and S. Li, “Enhanced stability of hydrogen atoms at the graphene/graphane interface of nanoribbons,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 23, p. 233109, 2010.
- [200] S. Tang and S. Zhang, “Structural and electronic properties of hybrid fluorographene–graphene nanoribbons: Insight from first-principles calculations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 33, pp. 16644–16651, 2011.
- [201] Y. H. Lu and Y. P. Feng, “Band-gap engineering with hybrid graphane-graphene nanoribbons,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 49, pp. 20841–20844, 2009.
- [202] A. D. Hernández-Nieves, B. Partoens, and F. M. Peeters, “Electronic and magnetic properties of superlattices of graphene/graphane nanoribbons with different edge hydrogenation,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 165412, Oct 2010.
- [203] K. He, A. W. Robertson, S. Lee, E. Yoon, G.-D. Lee, and J. H. Warner, “Extended klein edges in graphene,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 12, pp. 12272–12279, 2014. PMID: 25533172.
- [204] V. M. Pereira and A. H. C. Neto, “Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 45401, December 2009.

- [205] R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, P. R. Briddon, and A. H. C. Neto, “Strained graphene: tight-binding and density functional calculations,” *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 11, p. 115002, 2009.
- [206] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim *Nature*.
- [207] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *nature materials*, vol. 6, pp. 652–655, 2007.
- [208] J. J. Palacios, J. Fernández-Rossier, and L. Brey, “Vacancy-induced magnetism in graphene and graphene ribbons,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 195428, May 2008.
- [209] B. R. K. Nanda, M. Sherafati, Z. S. Popović, and S. Satpathy, “Electronic structure of the substitutional vacancy in graphene: density-functional and green’s function studies,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 8, p. 083004, 2012.
- [210] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, and T. Butz, “Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 227201, Nov 2003.
- [211] J. Sofo, G. Usaj, P. S. Cornaglia, A. Suarez, A. D. Hernández-Nieves, and C. A. Balseiro, “Magnetic structure of hydrogen-induced defects on graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 115405, Mar. 2012.
- [212] H. González-Herrero, J. M. Gómez-Rodríguez, P. Mallet, M. Moaied, J. J. Palacios, C. Salgado, M. M. Ugeda, J.-Y. Veullen, F. Yndurain, and I. Brihuega, “Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms,” *Science*, vol. 352, no. 6284, pp. 437–441, 2016.
- [213] T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, “Impurities on graphene: Midgap states and migration barriers,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 085428, Aug 2009.
- [214] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, “Adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{NO}$  on graphene: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 125416, Mar 2008.
- [215] L. Fritz and M. Vojta, “The physics of kondo impurities in graphene,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 3, p. 032501, 2013.
- [216] L. S. Mattos, C. R. Moon, P. B. van Stockum, J. C. Randel, H. C. Manoharan, M. W. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, K. Sengupta, and A. V. Balatsky, “Kondo effect for massless dirac fermions in graphene,” *American Physical Society, 2009 APS March Meeting*, vol. T25.009, 2009.

- [217] V. W. Brar, R. Decker, H.-M. Solowan, Y. Wang, L. Maserati, K. T. Chan, H. Lee, Ç. O. Girit, A. Zettl, S. G. Louie, M. L. Cohen, and M. F. Crommie, “Gate-controlled ionization and screening of cobalt adatoms on a graphene surface,” *Nature Physics*, vol. 7, pp. 43–47, Jan. 2011.
- [218] H. C. Manoharan, “Topological Kondo Ground State in Graphene,” *APS March Meeting Abstracts*, Mar. 2011.
- [219] M. Vojta and L. Fritz, “Upper critical dimension in a quantum impurity model: critical theory of the asymmetric pseudogap kondo problem,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 094502, Sept. 2004.
- [220] T. O. Wehling, A. V. Balatsky, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, and A. Rosch, “Orbitally controlled kondo effect of co adatoms on graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 115427, Mar 2010.
- [221] P. S. Cornaglia, G. Usaj, and C. A. Balseiro, “Localized spins on graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 046801, Jan 2009.
- [222] S. Ihnatsenka and G. Kirczenow, “Dirac point resonances due to atoms and molecules adsorbed on graphene and transport gaps and conductance quantization in graphene nanoribbons with covalently bonded adsorbates,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 245442, Jun 2011.
- [223] A. M. Suarez, L. R. Radovic, E. Bar-Ziv, and J. O. Sofo, “Gate-voltage control of oxygen diffusion on graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 146802, Apr 2011.
- [224] A. N. Rudenko, F. J. Keil, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, “Adsorption of cobalt on graphene: Electron correlation effects from a quantum chemical perspective,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 075422, Aug 2012.
- [225] J. Neugebauer and M. Scheffler, “Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of na and k adlayers on al(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 16067–16080, Dec 1992.
- [226] L. Bengtsson, “Dipole correction for surface supercell calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 12301–12304, May 1999.
- [227] A. Natan, M. C. Hersam, and T. Seideman, “Insights into graphene functionalization by single atom doping,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 50, p. 505715, 2013.
- [228] G. H. Vineyard, “Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 3, no. 1, pp. 121 – 127, 1957.

- [229] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, “Spintronics: Fundamentals and applications,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, pp. 323–410, Apr 2004.
- [230] K. S. Novoselov, V. I. Fal[prime]ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, pp. 192–200, Oct 2012.
- [231] S. Fratini, D. Gosálbez-Martínez, P. Merodio Cámara, and J. Fernández-Rossier, “Anisotropic intrinsic spin relaxation in graphene due to flexural distortions,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 115426, Sep 2013.
- [232] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees *Nature*.
- [233] R. Winkler, *Spin-orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*. Springer Tracts in Modern Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [234] Y. Yao, F. Ye, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, and Z. Fang, “Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 041401, Jan 2007.
- [235] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, and G. W. Flynn, “High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, no. 22, pp. 9209–9212, 2007.
- [236] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets,” *Nature*, vol. 446, pp. 60–63, Mar 2007.
- [237] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas, “Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 155426, Oct 2006.
- [238] S. H. Jhang, M. Marganska, Y. Skourski, D. Preusche, B. Witkamp, M. Grifoni, H. van der Zant, J. Wosnitzka, and C. Strunk, “Spin-orbit interaction in chiral carbon nanotubes probed in pulsed magnetic fields,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 041404, Jul 2010.
- [239] F. Guinea, B. Horovitz, and P. Le Doussal, “Gauge field induced by ripples in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 205421, May 2008.
- [240] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and M. A. H. Vozmediano, “Midgap states and charge inhomogeneities in corrugated graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 075422, Feb 2008.

- [241] H. Ochoa, A. H. Castro Neto, and F. Guinea, “Elliot-yafet mechanism in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 206808, May 2012.
- [242] R. J. Elliott, “Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 96, pp. 266–279, Oct 1954.
- [243] Y. Yafet, “g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons\*,” vol. 14 of *Solid State Physics*, pp. 1 – 98, Academic Press, 1963.
- [244] M. I. D’Yakonov and V. I. Perel’, “Spin Orientation of Electrons Associated with the Interband Absorption of Light in Semiconductors,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 33, p. 1053, 1971.
- [245] C. Ertler, S. Konschuh, M. Gmitra, and J. Fabian, “Electron spin relaxation in graphene: The role of the substrate,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 041405, Jul 2009.
- [246] P. Zhang and M. W. Wu, “Electron spin relaxation in graphene with random rashba field: comparison of the d’yakonov–perel’ and elliott–yafet-like mechanisms,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 3, p. 033015, 2012.
- [247] C. Józsa, T. Maassen, M. Popinciuc, P. J. Zomer, A. Veligura, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, “Linear scaling between momentum and spin scattering in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 241403, Dec 2009.
- [248] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, N. Tombros, and B. J. van Wees, “Long-distance spin transport in high-mobility graphene on hexagonal boron nitride,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 161416, Oct 2012.
- [249] T. Maassen, F. K. Dejene, M. H. D. Guimarães, C. Józsa, and B. J. van Wees, “Comparison between charge and spin transport in few-layer graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 115410, Mar 2011.
- [250] D. Marchenko, A. Varykhalov, M. Scholz, G. Bihlmayer, E. Rashba, A. Rybkin, A. Shikin, and O. Rader *Nature*.
- [251] K. Zollner, T. Frank, S. Irmer, M. Gmitra, D. Kochan, and J. Fabian, “Spin-orbit coupling in methyl functionalized graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 045423, Jan 2016.
- [252] X. Hong, K. Zou, B. Wang, S.-H. Cheng, and J. Zhu, “Evidence for spin-flip scattering and local moments in dilute fluorinated graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 226602, Jun 2012.

- [253] R. R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, T. Thomson, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, “Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects,” *Nat Phys*, vol. 8, pp. 199–202, Mar 2012.
- [254] J. Balakrishnan, G. Kok Wai Koon, M. Jaiswal, A. H. Castro Neto, and B. Özyilmaz, “Colossal enhancement of spin-orbit coupling in weakly hydrogenated graphene,” *Nat Phys*, vol. 9, pp. 284–287, May 2013. Letter.
- [255] Željko Šljivančanin, R. Balog, and L. Hornekær, “Magnetism in graphene induced by hydrogen adsorbates,” *Chemical Physics Letters*, vol. 541, pp. 70 – 74, 2012.
- [256] T. Eelbo, M. Waśniowska, P. Thakur, M. Gyamfi, B. Sachs, T. O. Wehling, S. Forti, U. Starke, C. Tieg, A. I. Lichtenstein, and R. Wiesendanger, “Adatoms and clusters of 3d transition metals on graphene: Electronic and magnetic configurations,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 136804, Mar 2013.
- [257] P. Lambin, H. Amara, F. Ducastelle, and L. Henrard, “Long-range interactions between substitutional nitrogen dopants in graphene: Electronic properties calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 045448, Jul 2012.
- [258] H. E. Radford, V. W. Hughes, and V. Beltran-Lopez, “Microwave zeeman spectrum of atomic fluorine,” *Phys. Rev.*, vol. 123, pp. 153–160, Jul 1961.
- [259] J. Serrano, M. Cardona, and T. Ruf, “Spin–orbit splitting in diamond: excitons and acceptor related states,” *Solid State Communications*, vol. 113, no. 7, pp. 411 – 414, 2000.
- [260] L. Petersen and P. Hedegård, “A simple tight-binding model of spin–orbit splitting of sp-derived surface states,” *Surface Science*, vol. 459, no. 1–2, pp. 49 – 56, 2000.
- [261] C. R. Ast and I. Gierz, “sp-band tight-binding model for the bychkov-rashba effect in a two-dimensional electron system including nearest-neighbor contributions from an electric field,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 085105, Aug 2012.
- [262] N. Shen and J. O. Sofo, “Dispersion of edge states and quantum confinement of electrons in graphene channels drawn on graphene fluoride,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 245424, Jun 2011.
- [263] P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, “Self-passivating edge reconstructions of graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 115502, Sep 2008.
- [264] R. M. Guzmán-Arellano, A. D. Hernández-Nieves, C. A. Balseiro, and G. Usaj, “Gate-induced enhancement of spin-orbit coupling in dilute fluorinated graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 195408, May 2015.

- 
- [265] B. Delley, "An all electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, no. 1, pp. 508–517, 1990.



# Publicaciones asociadas

1. Diffusion of fluorine adatoms on doped graphene.  
R. M. Guzmán-Arellano, A. D. Hernández-Nieves, C. A. Balseiro, Gonzalo Usaj  
**Appl. Phys. Lett.** **105**, 121606, 2014
2. Transmission Through Gate-Induced Magnetic Islands on Graphene Nanoribbons.  
R.M. Guzmán-Arellano, Gonzalo Usaj.  
**J Low Temp Phys** **179**: 69., 2015
3. Gate-induced enhancement of spin-orbit coupling in dilute fluorinated graphene.  
R. M. Guzmán-Arellano, A. D. Hernández-Nieves, C. A. Balseiro, and Gonzalo Usaj.  
**Phys. Rev. B** **91**, 195408 (2015).
4. Electronic properties and thermal stability of superlattices of graphene/fluorographene nanoribbons.  
R. M. Guzmán-Arellano, A. D. Hernández-Nieves, Gonzalo Usaj, Z. M. Ao, F. M. Peeters.  
En preparación.



# Agradecimientos

Para todos aquellos que me brindaron ese acto o palabra que me devolvió el equilibrio, si bien es cierto que el camino de cada uno es único, ayuda mucho aquel impulso brindado por aquellos que comparten su vida contigo. Siento que dar nombres puede ser injusto, pero necesito manifestar mi gratitud con algunos particularmente. Con la Nación de la Argentina, quien mediante el CONICET y el Instituto Balseiro, depositaron su confianza para con mi persona, junto con el juzgado quien me permitió ser un hijo adoptado de este rico país, que aun apretando a la gente, manifiesta su generosidad para conmigo dado que ellos son la muestra de esta tierra. Más específicamente, deseo agradecer a mi director, el Dr. Gonzalo Usaj, quien mediante su paciencia y firmeza me guió hacia este logro académico, que es particularmente mio pero con ayuda académica, emocional y afectiva, dado que siempre me daba una oportunidad más para continuar. (Me detengo pensando) Hay muchas más personas, resalto a Juan de Dios Gonzalez, Margarita Funes, Maria Ester Masses, y a mucha más gente que ya me dio miedo poner nombres, dado que este legajo viene endeudado de tantos momentos que me permitieron un respiro para el equilibrio, y al retorno de no dejar nada incompleto. Veo los documentos de mi tesis y veo que soy un (aficionado que si algo le sale bien fue porque se saco la mugre ensayando) “Musico con título”, frase que me invitó una y otra vez a “terminar lo empezado para no dejar cosas mayores en mi futuro”. A todos aquellos que ahora pasan por mi mente, en recuerdos fugases, de tardes académicas, momentos de yerba mate, momentos de música, momentos de los que me esperaron, y momentos que le debo indudablemente a mi familia que siempre alerta me esperó... Entre ellos el abuelo que ya partió. Que hubiera sido de mi... Espero que todo el cariño que recibí (que fue muchísimo) preserven en mi un corazón agradecido, para no caer en la falta de humildad y sencillez, reconociendo más al ser que el tener. Que Dios me ayude... Muchas Gracias.

