



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA FÍSICA

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y
PLASMÓNICAS DE NANOCINTAS DE GRAFENO MEDIANTE UN
MODELO SEMI-ANALÍTICO”**

Trabajo de Integración Curricular:

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

Físico

AUTOR: MARCO ANTONIO SOTO MONTOYA

DIRECTOR: Dr. RICHARD WILLIANS PACHACAMA CHOCA

Riobamba- Ecuador

2023

©2023, Marco Antonio Soto Montoya

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de autor.

Yo Marco Antonio Soto Montoya declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de Integración Curricular. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 29 mayo de 2023.



Marco Antonio Soto Montoya
160058173-8

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA FÍSICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular; Tipo: Proyecto de Investigación, “**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y PLASMÓNICAS DE NANOCINTAS DE GRAFENO MEDIANTE UN MODELO SEMI-ANALÍTICO.**”, realizado por el señor: **SOTO MONTOYA MARCO ANTONIO**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el tribunal autoriza su presentación.

FIRMA

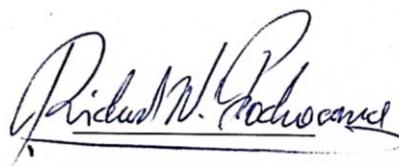
FECHA

Mgtr. Myrian Cecilia Borja Saavedra
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL



23-05-29

Dr. Richard Willians Pachacama Choca
DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR



23-05-29

Mat. Marcelo Cortez Bonilla
ASESOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR



23-05-29

DEDICATORIA

Dedico a mis padres por el inmensurable apoyo recibido en toda la carrera.

Marco

AGRADECIMIENTO

Agradezco en primer orden a Dios por jamás dejarme solo en este camino, duro pero a la vez maravilloso. A mis padres por cada día de estudio y paciencia que han tenido conmigo, su aliento, su amor, su fe en mí. A mis hermanos por ayudarme cuando es necesario, con sus palabras pude superar uno de los más grandes retos que he podido pasar. Agradezco a mis profesores de aula, especial agradecimiento al Dr. Richard Pachacama por aceptar ser un líder en el proceso del trabajo de investigación, al Matemático Marcelo Cortez por ser un amigo dentro de la carrera y hacerme ver la vida de un punto de vista diferente, agradecido también con el Biof. Cristian Vacacela PhD que con sus conocimientos, me ha llevado a culminar la investigación con ahínco. Quiero extender un agradecimiento a mis amigos de aula que estuvieron durante el proceso, tantas experiencias vividas, y por supuesto a Andrea C, quien durante la carrera fue fundamental para conseguir muchos objetivos de vida. Agradezco a mis profesores de fútbol de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, que priorizaron los estudios por encima del deporte, que se han convertido en amigos, y a todos y cada uno de los conocidos que tuve en esta hermosa institución, la cual adoro mucho, y llevo siempre orgulloso su sello rojo, verde, blanco en mi corazón. Finalmente, me agradezco a mí, porque creía que tenía el mundo encima cuando caí muy profundo, y todas mis fuerzas me ayudaron a enaltecer mi ser, creo firmemente en que todo pasa por algo bueno en la vida, y que de ahora en adelante, soy un nuevo ser, con nuevas metas y nuevas ideas.

Marco

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	ix
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	2
1.1. Planteamiento del Problema	2
1.2. Objetivos	2
1.2.1. <i>Objetivo General</i>	2
1.2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	2
1.3. Justificación	3

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Antecedentes de Investigación.....	4
2.2. Referencias Teóricas	6
2.2.1. <i>Grafeno</i>	6
2.2.2. <i>Propiedades del Grafeno</i>	7
2.2.3. <i>Estructura del Grafeno</i>	9
2.2.4. <i>Nanocintas de Grafeno</i>	10
2.2.5. <i>Quiralidad</i>	12
2.2.6. <i>Aplicaciones Electrónicas, Ópticas y Fotónicas</i>	13
2.2.7. <i>Plasmones</i>	15

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO	16
3.1. Descripción Cuántica del Sistema	16
3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	17
3.3. DFT	18
3.4. Teoremas de Hohenberg y Khon	18
3.5. Método de Khon-Sham	19
3.6. Aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación: LDA Y GGA.	20
3.7. Ejecución del Formalismo DFT	21
3.7.1 Expansión de Ondas Planas	21
3.8. Pseudopotenciales	23
3.9. Método Semi-analítico	24
3.9.1. Modelo Semianalítico	24
3.9.2. Localización del Estudio	29
3.9.3. Técnicas de Recolección de Datos	29
3.9.4. Análisis Estadístico Descriptivo	29

CAPÍTULO IV

4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	30
4.1. Procesamiento, Análisis e Interpretación de Resultados	30
4.1.1. Características Dirac del grafeno	30
4.1.2. Estimación de la banda prohibida en los GNR.	31
4.1.3. Banda prohibida de los GNR seleccionados	33
4.1.4. Efectos de la Velocidad de Fermi en la dispersión del plasmón	34
4.1.5. Dispersión de energía-momento plasmónico en matrices de GNR	36

CONCLUSIONES	41
---------------------------	----

RECOMENDACIONES	42
------------------------------	----

GLOSARIO

BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Propiedades del grafeno	8
---	---

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 2-1:	Estructura de la red atómica del grafeno.....	6
Ilustración 2-2:	Grafito y su estructura.....	7
Ilustración 2-3:	Formas alotrópicas del carbono	9
Ilustración 2-4:	Nanocintas de Grafeno, tiras de grafeno por debajo de los 50 nm..	11
Ilustración 2-5:	Nanocintas de Grafeno, en sillón y en zig-zag.....	12
Ilustración 2-6:	Vectores de traslación y quiral para un nanotubo.	13
Ilustración 3-1:	Comparación de la función de onda del Potencial de Coulumb	24
Ilustración 4-1:	Velocidad de Fermi.....	31
Ilustración 4-2:	Brecha de energía (Δ) en función del ancho de banda (w).	33
Ilustración 4-3:	Estructura de bandas de los GNRs:.....	34
Ilustración 4-4:	Dispersión de energía plasmónica ($w/2\pi$)	36
Ilustración 4-5:	Energía plasmónica ($w/2\pi$) frente al vector de onda (q)	37
Ilustración 4-6:	Energía plasmónica ($w/2\pi$) frente al vector de onda (q).	39
Ilustración 4-7:	Relación de dispersión de la energía plasmónica.....	40

ABREVIATURAS

PRG:	Physics Research Group
DFT:	Teoría Funcional de la Densidad
TDDFT:	Teoría del Funcional de Densidad Dependiente del tiempo
GNR:	Nanocintas de Grafeno
AGNR:	Nanocintas de Grafeno con quiralidad Armchair
LDA:	Aproximación de Densidad Local
W:	Ancho de Banda en nanómetros
Á:	Amstrong
Nm:	Nanómetros
\hat{H}:	Hamiltoniano
$\rho(\mathbf{r})$:	Función de densidad electrónica
NLPDE:	Ecuaciones Diferenciales parciales no lineales
Δ:	Banda prohibida
eVs:	Electro Volts
m^*:	Masa efectiva
QED:	Electrodinámica Cuántica
THz:	Tera Hertz

RESUMEN

Presentamos un análisis en el comportamiento electrónico y plasmónico de nanocintas de grafeno de diferentes anchos de banda como los siguientes 2,7 nm; 10 nm; 100 nm; 200 nm, para los que una investigación exhaustiva ab initio es prácticamente inviable. El enfoque se basa en un modelo semianalítico, método computacional físico cuyo parámetro libre y único es la velocidad del portador de carga que se estima mediante cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad en grafeno desarrollado en los laboratorios de Física Computacional de la ESPOCH. La metodología implementada demuestra de manera cuantitativa que las energías de campo dependen de la concentración de portadores de carga, la anchura de la cinta, la velocidad de relajación de los electrones y el ángulo de momento transferido en el plano. Con la metodología se logró determinar las propiedades electrónicas se establecen a partir del cálculo de energías de banda, la banda prohibida o bandgap la masa efectiva y la dispersión de la banda desocupada. Cuyas conclusiones fueron que las propiedades plasmónicas son consecuentes de los cálculos del DFT en plasmones, en concreto se demostró que independientemente del ancho de la nanobanda, la energía plasmónica depende del portador de carga de las nanobandas de grafeno.

Palabras clave: < MODELO SEMIANALÍTICO >, < GRAFENO >, < NANO BANDAS >, < DENSITY FUNCTIONAL THEORY >, < PLASMONES >.

1821-DBRA-UPT-2023



SUMMARY

Presenting an analysis on the electronic and plasmonic process of graphene nanoribbons of different bandwidths such as the following 2.7 nm; 10nm; 100nm; 200 nm, for which an exhaustive ab initio investigation is practically unfeasible. The approach is based on a semi-analytical model, a physical computational method whose free and only parameter is the speed of the charge carrier, which is estimated through calculations of the Density Functional Theory in graphene developed in the Computational Physics laboratories from ESPOCH. The implemented methodology quantitatively demonstrates that the field energies depend on the concentration of charge carriers, the width of the ribbon, the relaxation rate of the electrons and the angle of moment transferred in the plane. The methodology managed to determine that the electronic properties are established from the calculation of band energies, the bandgap, the effective mass, and the dispersion of the unoccupied band. The conclusions were that the plasmonic properties are consistent with the DFT calculations in plasmons, specifically it was demonstrated that regardless of the width of the nanoband, the plasmonic energy depends on the charge carrier of the graphene nanobands.

Keywords: < SEMI-ANALYTICAL MODEL >, < GRAPHENE >, < NANOBANDS >, < DENSITY FUNCTIONAL THEORY >, < PLASMONES >.



Lic. Luis Armando Quishpe Hipo, Mgs.
C.I. 0102801016
DOCENTE INGLES CARRERA DE FISICA

INTRODUCCIÓN

El grafeno es un material bidimensional formado por átomos de carbono dispuestos en una red simétrica hexagonal. Se caracteriza por ser un material más delgado y fuerte conocido por la ciencia y con un potencial capaz de revolucionar muchas industrias. Desde el descubrimiento del grafeno en 2004, debido a sus propiedades eficientes en estados no frecuentes presenta una amplia gama de aplicaciones, desde la electrónica hasta el almacenamiento de energía y dispositivos biomédicos, nanotecnología, y materiales con altas capacidades de semiconductor y conductor eléctrico.

La mecánica cuántica y el grafeno tienen una relación única debido a su estructura bidimensional, porque permite que los electrones se muevan libremente gracias a su alto grado de movilidad, característica que lo convierte en un material ideal para su uso en electrónica. Además, se ha demostrado que el grafeno exhibe un efecto Hall cuántico, un fenómeno que solo se observa en materiales bidimensionales. Este efecto está relacionado con el comportamiento mecánico cuántico de los electrones en el grafeno y tiene aplicaciones potenciales.

Se conceptualizará al plasmón como una oscilación colectiva y cuantizada de los diferentes electrones de valencia, un haz de luz impacta sobre un metal, debido a ello los plasmones tienen capacidades fundamentales ante los sistemas electrónicos y sus dinámicas. Ahora en el grafeno, ya comprobado, que los plasmones de superficie son admitidos, siendo las oscilaciones grupales de electrones por el medio que enlazan. El sentido físico con el cual actúan los plasmones es mediante el haz de luz que mueve a los electrones de manera dinámica y ordenada por leyes de electromagnetismo, cargas eléctricas se atraen o repelen según su carga, eso en tanto a los electrónico, ahora en los magnético, como bien se sabe cambia el campo de dirección de spín de los electrones en movimiento.

La técnica Ab Initio es un método de cálculos de mecánica cuántica útil para estudiar las propiedades de las nanocintas de grafeno. Esta técnica se fundamenta en la teoría funcional de la densidad, que es un enfoque mecánico cuántico con el que se desarrolla el cálculo de la estructura electrónica de un sistema. Con Ab Initio se puede tener un amplio estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de las nanocintas de grafeno, así como sus propiedades estructurales y mecánicas. Además, la técnica Ab Initio se puede utilizar para estudiar los efectos de los campos externos, como los campos eléctricos, en las propiedades de las nanocintas de grafeno. Esta técnica detalla la viabilidad y ejecución para esta investigación del Método Semianalítico.

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento del problema

Las nanocintas de grafeno tienen una serie de propiedades únicas, como una alta movilidad de electrones y el efecto Hall cuántico, que las hacen atractivas para su uso en electrónica. Además, las nanocintas de grafeno se pueden usar para crear sensores ópticos altamente sensibles y guías de ondas plasmónicas. El comportamiento electrónico y plasmónico en distribuciones planares periódicas se logra parametrizar mediante cálculos ejecutados en ab-initio u otros métodos mecano-cuánticos.

El presente trabajo toma el enfoque de modelo semi-analítico cuyo único parámetro libre es la velocidad del portador de carga, que se estima mediante cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) en el grafeno. El estudio realizado emitirá resultados de gran relevancia para aplicaciones optoelectrónicas y fotónicas; y además se podrá describir las propiedades electrónicas y plasmónicas. Se busca como punto primordial en el estudio resolver la pregunta; ¿Mediante el modelo semianalítico se puede obtener las propiedades electrónicas y plasmónicas de nanocintas de grafeno?

1.2. Objetivos

1.2.1. *Objetivo general*

Describir las propiedades electrónicas y plasmónicas de nanocintas de grafeno mediante un modelo semi-analítico.

1.2.2. *Objetivos específicos*

- Construir y optimizar de la estructura de grafeno
- Estimar la velocidad de Fermi del grafeno mediante cálculos cuanto-mecánicos.
- Calcular las propiedades electrónicas de nanocintas de grafeno con diferentes anchos
- Calcular las propiedades plasmónicas de nanocintas de grafeno con diferentes anchos

1.3. Justificación

Las simulaciones físicas por computadora son una herramienta importante para el estudio de las propiedades de los nanomateriales. La física computacional ha servido para el estudio investigativo de gran valor para la educación y su desarrollo, justificando la imposibilidad del estudio experimental no puede enfocar los puntos nanométricas para formular un estudio a profundidad.

Comprender las propiedades de los nanomateriales ayuda a contrastar con las propiedades a nivel macro, así por ejemplo las nanoestructuras presentan mayor área superficial, reactividad química mayor, más ligeras y sus propiedades electrónicas y ópticas dependen de su tamaño a escala nano. Las nanoestructuras pueden tener cero, una o dos dimensiones (0D, 1D, 2D respectivamente). Las de dimensión cero son conocidas como puntos cuánticos, a partir de ello las nanopartículas. En la dimensión 1D, son los nanoalambres y nanotubos, como dimensión dos tenemos los recubrimientos de capas delgadas, el grafeno (ALONSO, 2021 pág. 1).

En consecuencia, las Nanocintas de Grafeno con Quiralidad Armchair (AGNRs) tienen la capacidad de comportarse como semiconductores según el ancho de banda, y ayuda a preservar las características elementales del grafeno. Es de importancia la investigación con herramientas computacionales estudiar las propiedades electrónicas y plasmónicas que, a diferencia de las nanocapas de grafeno, sus aplicaciones y características son basados ya en la generación de nuevas tecnologías (TENE, y otros, 2022 pág. 1).

En la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, una de las pocas IES que marca su línea de investigación en nanotecnología basados en grafeno, específicamente el grupo de investigación: Physics Research Group-ESPOCH (PRG), fundado desde el 2017, dando como resultado varios artículos de gran impacto en la ciencia moderna, con sus investigadores de gran calidad en conocimiento del grafeno (BUSTILLOS, 2018 pág. 15).

Así con la ayuda de la física computacional, se podrá obtener las propiedades electrónicas y plasmónicas que permitirán obtener mayor conocimiento sobre el material u otros relacionados, que va en acuerdo con la línea de investigación en el desarrollo de la ciencia y tecnología de la facultad de Ciencias de la ESPOCH.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de Investigación.

A pesar del descubrimiento del grafeno en 2004 y ganar el premio Nobel en 2010, el grafeno tiene ya había sido investigado desde el siglo XVI con el descubrimiento de un yacimiento de grafito en Inglaterra. Posterior a ello en 1840 en un experimento observó el “grafito azul” mediante la reacción de dos sustancias químicas como el ácido sulfúrico y agentes oxidantes realizado por el Dr. C. Schafhautl mediante intercalación de grafito. (GARCÍA, 2018 pág. 5) Sin embargo, Benjamin Brodie en Royal Society, un químico británico, en investigaciones sobre el peso atómico en 1859, detalló que los procesos mecánicos no eran accesibles a obtener finas capas de grafito, por lo que lo trató con fuertes ácidos, como el ácido sulfúrico y el ácido nítrico. Tras muchos experimentos, las leyes de calor específico del carbono y sus distintas formas exceptuaron la ley de Dulong y Petit. Debido a esto creyó haber encontrado el “Graphon” con peso molecular de 33 g/mol (GARCÍA, 2018 pág. 6).

Goodrich Achenson en 1896 aseguró en su patente que podía producir grafito puro y asequible de los materiales puros y baratos carbonosos, tales como el carbón mineral, carbón vegetal, el coque, etc. Sin embargo, el autor de estas patentes no era de agrado la idea de generar grafito sometiendo a temperaturas altas en un horno eléctrico, existe una conversión indirecta, esta conversión se daría por la composición de otro material, fue el descubrimiento de Achenson (GARCÍA, 2018 pág. 14).

Gracias a este descubrimiento, Achenson utilizó materiales como el óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, entre los principales. Con esto diseñó un horno eléctrico para su experimento. De tal manera que se combinen químicamente los dos elementos, de esta forma, con constancia Achenson obtuvo una nueva patente diez años después, encontró lo que él llamó “Grafito defloculado” (HERNÁNDEZ, 2019 pág. 3).

En 1913 Max von Laue realizó los experimentos con difracción de rayos X, debido a su longitud de onda de 0.1 nanómetros, haciéndolos ideales para determinar estructuras atómicas sólidas, sus ideas era que por disposición de los átomos en un cristal podrían actuar como una rejilla de difracción tridimensional para los rayos X. De la siguiente manera se desarrolló el experimento, lanzaron un haz monodireccional, debido a un colimador, contra un material cristalino, al chocar

contra el material los haces refractados generan un patrón, llamado como el patrón de Laue, en una película fotográfica (HERNÁNDEZ, 2019 pág. 4).

En 1916, Peter Debye y Paul Scherrer, experimentaron con distintos componentes, entre ellos el grafito. La estructura del grafito descubierta por Bernal mediante difracción en su trabajo de investigación "The structure of Graphite". Landau y Peierls establecieron que no podía existir el material bidimensional por ser termodinámicamente inestable, por lo que las monocapas eran conocidas como parte integral de grandes estructuras 3D. Lo que le hace termodinámicamente estable son las ondulaciones en la superficie, en 1930 hasta 1941, se estudió el grafito y su estructura, revista Physical Review publica el trabajo teórico de Philip Russell Wallace sobre las estructuras de bandas de grafito, que se centra en la monocapa, es decir, en el grafeno (GARCÍA, 2018 pág. 17).

La teoría de bandas en física del estado sólido es, una teoría basada en la estructura electrónica de un material, que describe a los orbitales atómicos se combinan para dar con los orbitales moleculares, éstos tienen energías diferenciadas pero se encuentran muy próximas entre sí, debido a esto se les denomina bandas de valencia, aquellas que representa a los electrones en el último nivel energético de los átomos, y no intervienen en la conducción eléctrica. Mientras que a la banda que han formado electrones libres se les denomina banda de conducción, que interviene en la conducción eléctrica (GARCÍA, 2018 pág. 18).

En 1960, Hans Peter Boehm continuaron los trabajos en óxido de grafito, utilizando la deflagración del óxido de grafito y la reducción del óxido de grafito en una suspensión alcalina, donde identificaron como "monocapas" de óxido de grafito reducido. Otro trabajo renombrado fue el de van Bommel en su trabajo sobre el crecimiento epitaxial del carbono, desarrollando experimentos que ya habían hecho Achenson en los inicios de las investigaciones con el carburo de silicio calentándolo a 800 grados Celsius al sublimar desde las superficies del cristal. Desde 1975 las películas de grafito se denominaron monocapa de grafito, grafito bidimensional, o grafeno epitaxial (GARCÍA, 2018 pág. 19).

Ya en 2004, año del Grafeno, los investigadores de la Universidad de Manchester Andre Greim y Konstantin Novoselov consiguieron aislar una sola capa de grafeno y experimentar con ella (GARCÍA, 2018 pág. 20).

En la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo se ha llevado a cabo varios estudios sobre las nanocintas de grafeno y sus particularidades, además de varios seminarios en torno a las propiedades del material del futuro. Sin embargo, no se ha podido detallar de manera experimental, más bien de forma teórica, muchas de las bases de composición de grafeno y

propiedades. Todo esto gracias al grupo de investigación que desde el 2015 ha ido desarrollando temas de investigación, uno de ellos es el siguiente:

*Estudio de plasmones sintonizables en matrices planas regulares de nanocintas de grafeno con quiralidad Armchair.

2.2. Referencias Teóricas

2.2.1. Grafeno

El carbono, un elemento químico de la tabla periódica, con diversas formas y estructuras, tal como el cristalino y el diamante. La forma alotrópica más estable del carbono es el grafito. Se constituye por láminas planas de átomos de carbono para formar un sistema de anillos condensados. Sus láminas están ordenadas tanto hexagonal y paralelamente entre sí. El grafito conforma una hibridación sp^2 , esta hibridación tiene un ángulo de enlace de 120° . La distancia de enlace entre carbonos es aproximadamente de 1.42 \AA (QUIJAS, 2019 pág. 442).

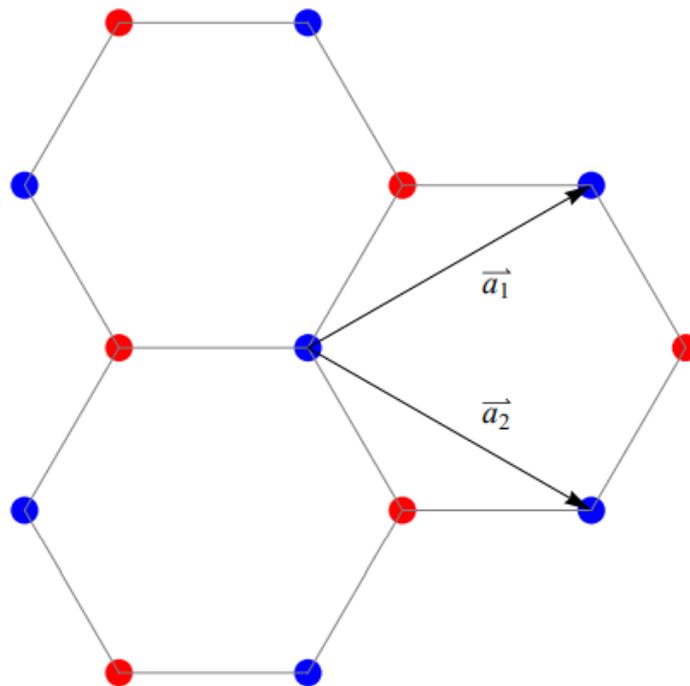


Ilustración 2-1: Estructura de la red atómica del grafeno
Fuente: GARCÍA, 2018.

Existen dos formas alotrópicas con diferentes secuencias de apilamiento: hexagonal y romboédrico. En cada lámina, cada átomo de carbono está unido a otros tres por medio de enlaces covalentes formando una serie continua de hexágonos. En el grafito hexagonal, la distancia entre

los planos es de 0.3354, más del doble de la distancia del enlace C-C en los planos basales (GIRALDO, 2018 pág. 4).

Debido a esto, el grafito posee un alto grado de anisotropía, de modo que sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas varían notablemente dependiendo de la dirección en la cual se haga la medida. Presenta un color gris parecido al del plomo y al igual que este dejaba marcas cuando se pasaba por una superficie. El grafito sintético es un material constituido por carbón grafítico. Fue preparado por primera vez a principios del siglo XX, lo que contribuyó notablemente a ampliar el campo de aplicaciones del grafito (VALLE, 2019 pág. 4).

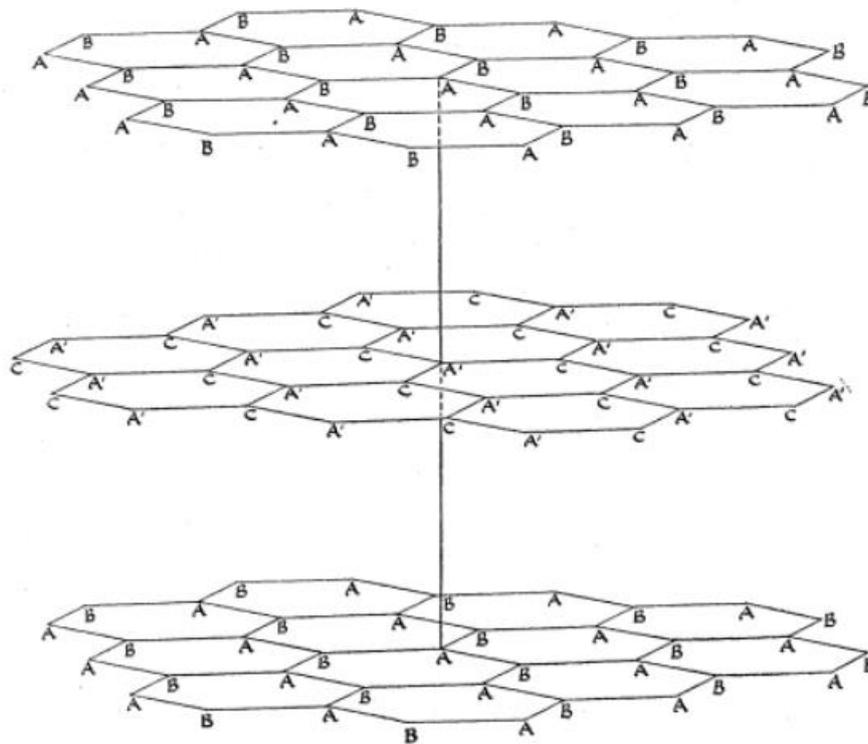


Ilustración 2-2: Grafito y su estructura
Fuente: GIRALDO, 2018.

2.2.2. *Propiedades del Grafeno.*

El carbono tiene seis electrones, distribuidos de dos formas, dos electrones están unidos por la fuerza fuerte en el núcleo y los otros cuatro electrones para formar enlaces. El grafeno, utiliza solamente tres electrones de los cuatro disponibles para enlaces, el electrón faltante disponible en la capa del orbital p, siendo perpendicular en torno al plano que forma el grafeno. Cierta comportamiento de los electrones con carga eléctrica pero con masa igual a cero es un comportamiento como cuasipartículas o cuasifermiones vitales en la Teoría Relativista. El hecho

que el carbono no es un material metálico, se comporta como conductor debido a su hibridación molecular (VALLE, 2019 pág. 6).

Tabla 2-1: Propiedades del grafeno

PROPIEDADES	CARACTERÍSTICAS	POSIBLES APLICACIONES
MECÁNICAS	Muy delgado, grosor de 0.34 nm aprox. Y 1 m ² , pesa solo 0.77 mg.	Biomedicina: Tejidos óseos artificiales (duros y flexibles)
	Módulo de Young de 1 Terapascal, 100 veces mas resistente que el acero y 6 veces más ligero	Recubrimientos ultra fuertes
	Autoreparación: Se repara con la captación de átomos de carbono del entorno.	Materiales inteligentes
	Efecto Joule reducido: se calienta menos al conducir electrones	Celdas de combustible
ELÉCTRICAS	Semimetal con conductividad eléctrica muy alta. Su densidad eléctrica es 1 millón de veces más que el cobre.	Supercondensadores
	Movilidad eléctrica 100 veces superior	Superconductores
QUÍMICAS	Se puede dopar para mejorar sus propiedades	Membranas, para potabilización de agua, destilación de alcohol.
	Se puede mejorar otros materiales mediante la introducción de grafeno	Catalizador
	Biodegradable, anticontaminante y antibacteriano	Detector de sustancias.

	En su forma oxidada absorbe residuos nucleares.	Limpiador de contaminantes radioactivos.
RADIACIÓN	Soporta radiación ionizante	Nanoantenas
	Es altamente transparente, absorbe el 2.3% de la luz.	Células solares de altísima eficiencia.
	Genera electricidad al ser alcanzado por luz	LEDs orgánicos.
TÉRMICAS	Conductividad térmica muy alta, de 5 000 W/m/k	Recubrimientos térmicos
	Autoenfriamiento	

Fuente: GIRALDO, 2018.

2.2.3. Estructura del grafeno.

Al caracterizar la estructura del Grafeno se refiere a los átomos fuertemente cohesionados en una superficie uniforme, nanométrica, bidimensional, ligeramente plana con ondulaciones, de un átomo de espesor, de apariencia similar a una capa de panal de abejas por su configuración atómica hexagonal (GONZALES, 2008 pág. 2).

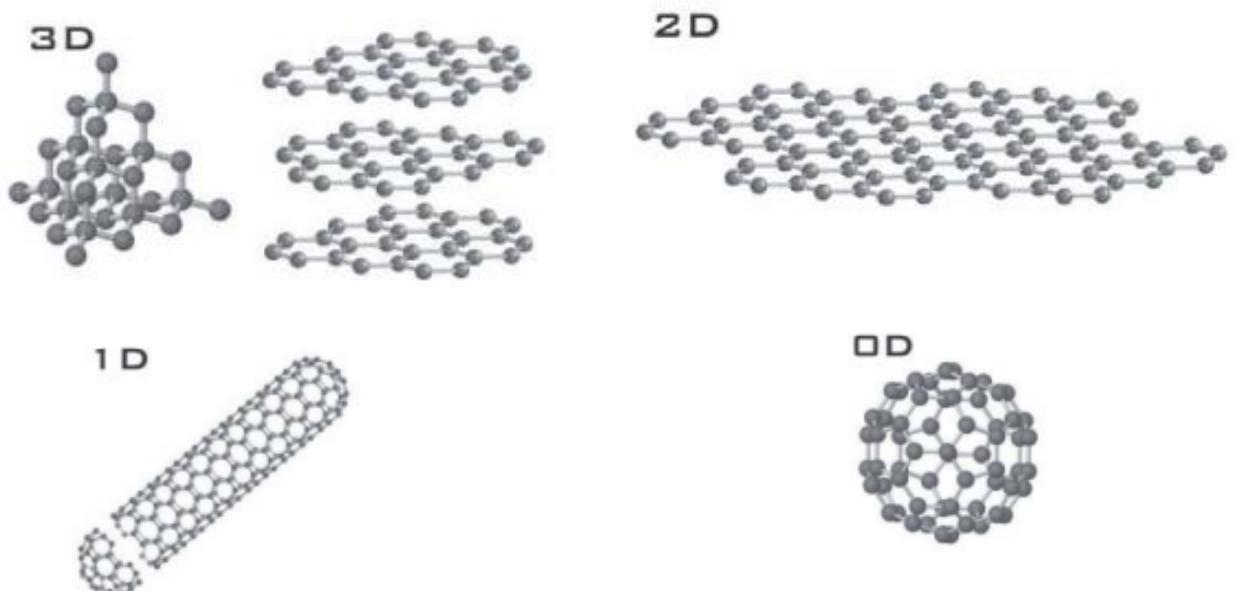


Ilustración 2-3: Formas alotrópicas del carbono. Diamante y grafito (3D), grafeno (2D).

Fuente: UANL, 2008.

2.2.3.1 *Velocidad de Fermi*

El nivel de Fermi es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto. Este concepto proviene de la estadística de Fermi-Dirac. Los electrones son fermiones y por el principio de exclusión de Pauli no pueden existir en estados de energía idénticas. En el cero absoluto, se encuentran los niveles más bajos de energía disponible en estados de energía de electrones, constituyendo el líquido de Fermi (OBAYA, 2018 pág. 26).

En los metales, el nivel de Fermi proporciona información sobre las velocidades de los electrones que participan en la conducción eléctrica ordinaria. La cantidad de energía que se puede dar a un electrón en tales procesos de conducción, son del orden de microelectrón-voltios, de tal forma solo pueden participar aquellos electrones muy próximos a la energía de Fermi (OBAYA, 2018 pág. 27). La velocidad de Fermi de estos electrones su puede calcular por la energía de Fermi mediante la ecuación (1):

$$V_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \quad (1)$$

La energía de Fermi también juega un papel importante en la comprensión del misterio de por qué los electrones no contribuyen significativamente al calor específico de sólidos a temperaturas ordinarias, mientras que son contribuyentes dominantes a la conductividad térmica y la conductividad eléctrica. Dado que sólo una pequeña fracción de los electrones en un metal se encuentran dentro de la energía térmica kT de la energía de Fermi, están "congelados" de capacidad calorífica por el principio de Pauli. (OBAYA, 2018 pág. 27)

2.2.4. *Nanocintas de Grafeno.*

Existen dos tipos de nanocintas de Grafeno, al considerar una red de Grafeno, dependiendo condiciones de contorno: zigzag y sillón. Las nanocintas de grafeno (GNR) es una monoparte de la red de grafeno, ya sea tipo sillón o zigzag.

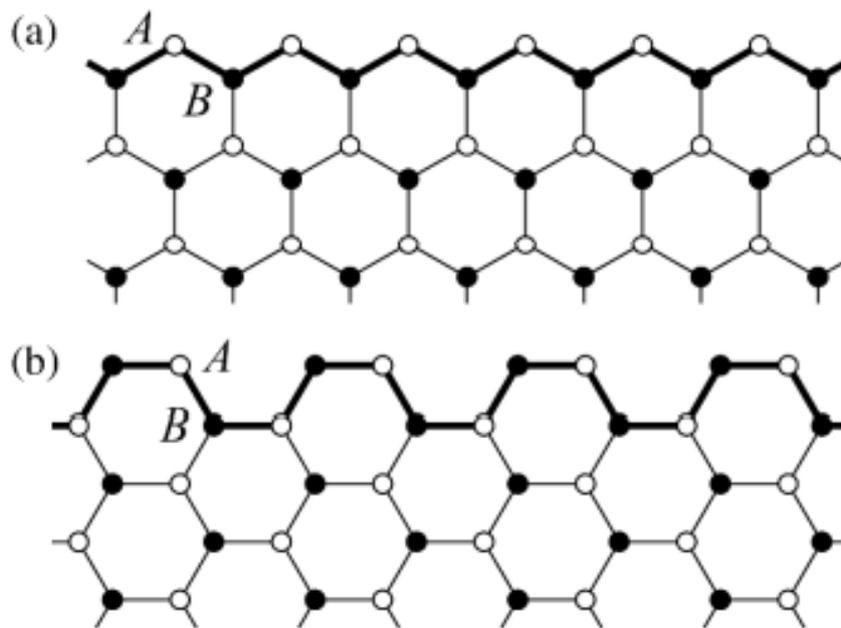


Ilustración 2-4: Nanocintas de Grafeno, tiras de grafeno por debajo de los 50 nm
Fuente: Biografía del Grafeno, 2018.

La forma de obtener las nanocintas de grafeno (GNR), es por medio de una abertura controlada de los nanotubos de carbono múltiple, la suspensión en ácido sulfúrico de nanotubos de carbono y posterior tratamiento oxidante (QUIROZ, 2018 pág. 42).

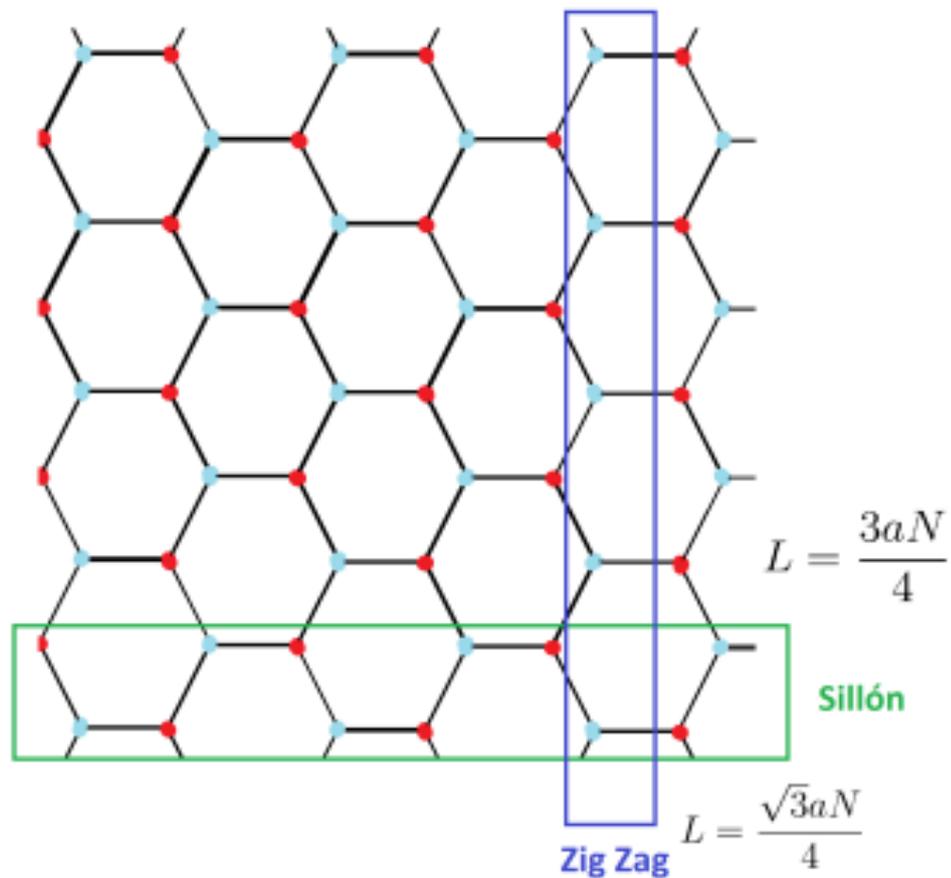


Ilustración 2-5: Nanocintas de Grafeno, en sillón y en zig-zag.
Fuente: Nanocintas de Grafeno, 2020.

Al ser una monocapa de grafeno tienen diferencias y similitudes en torno a propiedades entre el grafeno las nanocintas. En tanto a las diferencias, las nanocintas al tener un espacio entre cada enlace llamada band gap que es dependiente de sus anchos y la propiedad quiral ya que sus efectos electrónicos solo se dan en estructura monocapas (QUIROZ, 2018 pág. 44).

2.2.5. Quiralidad

La hoja de grafeno está detallado por estructuras hexagonales, al doblar la hoja se construyen los nanotubos en direcciones horizontales y verticales, dependiendo el eje se clasifica en diferentes tipos: zigzag, armchair o quiral. La quiralidad es la propiedad caracterizada a una figura geométrica que coloca su imagen en espejo y no puede ser superpuesta. Solo se ha creado nanotubos quirales en el laboratorio (VALLE, 2019 pág. 6).

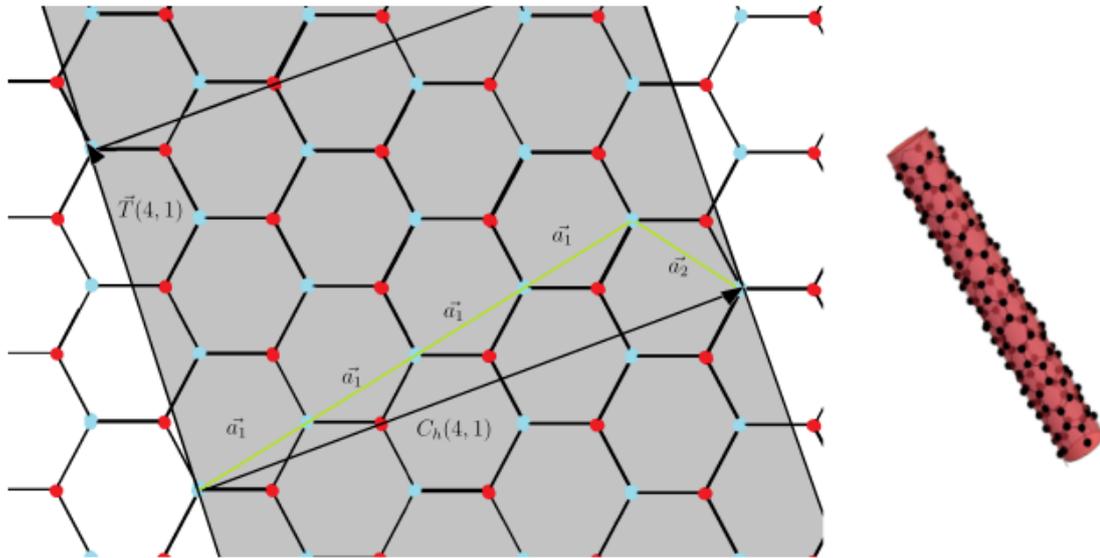


Ilustración 2-6: Vectores de traslación y quiral para un nanotubo (4,1)

Fuente: Nanocintas de Grafeno, 2020.

2.2.6. Aplicaciones Electrónicas, Ópticas y Fotónicas.

Los dispositivos optoelectrónicos convierten la luz en respuesta de cualquier tipo debida a separación de cargas y campos eléctricos. Los elementos clave en este tipo de dispositivos serían antenas que absorben los fotones de frecuencias correspondientes al rango visible. Se ha observado que los nanotubos de carbono al ser iluminados con luz visible generan corrientes eléctricas. Al incidir los fotones sobre el nanotubo se separan las cargas positivas y negativas generando así campos eléctricos inducidos.

Aparte de su utilidad en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, los elementos que actúan como antenas de luz visible podrían utilizarse para la construcción de generadores fotovoltaicos muy eficientes. El efecto inverso también se ha demostrado: si se inyectan cargas positivas y negativas en un nanotubo, al recombinarse se produce emisión de luz. Mientras la electrónica funciona con corrientes de electrones, la fotónica es la ciencia y la tecnología encargadas de generar y procesar corrientes de fotones, principalmente en el espectro visible y en el infrarrojo cercano (GONZALES, 2011 pág. 28)

La fotoluminiscencia es una técnica ampliamente utilizada para investigar la estructura electrónica de los nanotubos de carbono. La fotoluminiscencia no presenta fluctuaciones de intensidad ni de espectro a temperatura ambiente. La fotoluminiscencia de los nanotubos de carbono depende en gran medida de la quiralidad del nanotubo (GONZALES, 2011 pág. 31).

Por otro lado, los nanotubos de carbono son absorbentes saturables de luz. Esto significa que, cuando la intensidad de la luz incidente supera cierto umbral, su absorción óptica decrece a medida que aumenta la intensidad de la luz que los ilumina de forma que se vuelven transparentes cuando dicha intensidad es suficientemente grande. La eficiencia del efecto de absorción saturable depende de la longitud de onda de la luz incidente. El espectro para el cual los nanotubos de carbono se comportan como absorbentes saturables depende del diámetro del nanotubo. El uso de los nanotubos de carbono como absorbentes saturables presenta ciertas ventajas frente a otras tecnologías ya existentes que utilizan semiconductores. Entre ellas destacan las siguientes: gran resistencia al daño, potencial bajo costo, dimensiones nanométricas y forma compacta (GONZALES, 2011 pág. 32).

Actualmente se cree que el grafeno no se utilizará en circuitos de lógica integrada de alto rendimiento hasta la próxima década, por la ausencia de banda prohibida. Sin embargo, se están desarrollando otras aplicaciones a partir del grafeno disponible hoy en día.

- **Pantallas táctiles:** Necesitan un recubrimiento exterior de baja resistencia eléctrica y de transmitancia óptica elevada (normalmente superior al 90%). El grafeno cumple con estos requisitos, y además muestra una mejor resistencia mecánica que el ITO (tin-doped indium oxide), el conductor transparente usado en la mayoría de pantallas táctiles de la actualidad. De forma global las características del ITO son marginalmente mejores para este tipo de aplicaciones, pero gracias al progresivo incremento de sus costes de producción, así como a la rápida mejora de los procesos de producción de grafeno de alta calidad, se prevé que éste último obtenga una fracción importante de este mercado. Otras ventajas del grafeno son su durabilidad química y su flexibilidad mecánica (CREMADES, 2015 pág. 11).

- **Papel electrónico (e-paper):** Requiere un radio de flexión de entre 5 y 10 mm, fácilmente asumible por el grafeno. Por otra parte, también es beneficiosa su absorción uniforme para el espectro visible. Los problemas actuales para el desarrollo de esta aplicación a partir del grafeno residen en la resistencia de contacto con el circuito controlador, y en los costes de producción de material de alta calidad (GONZALES, 2011 pág. 25).

- **Diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) plegables:** Estos diodos utilizan una capa electroluminiscente compuesta de elementos orgánicos. Su rendimiento está condicionado por la resistencia eléctrica y la rugosidad de la superficie. El grafeno podría resultar una solución interesante ya que puede modificarse fácilmente su función de trabajo. También es un material

atómicamente plano, por lo que se evitarían pérdidas de eficiencia por rugosidad (CREMADES, 2015 pág. 16).

2.2.7. Plasmones

Las condiciones de excitación de plasmones superficiales dependen de las propiedades dieléctricas del medio en un rango de 200nm. Más específicamente, si se considera un sistema multicapa, el ángulo de incidencia para la excitación de plasmones superficiales depende del espesor óptico (índice de refracción y espesor) de las capas involucradas (STEFANI, 2001 pág. 18) dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta\theta_{sp} \propto \Delta n * \Delta d \quad (2)$$

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1. Descripción Cuántica del Sistema

Al estudiar sistemas compuestos por varias estructuras que contienen muchos electrones y núcleos, las interacciones que se obtiene a partir del movimiento de cada partícula están ligados en las llamadas interacciones coulombianas. Ante esto, el número de partículas llega al punto de ser demasiadas para un cálculo normal teórico, es decir, la mecano-cuántico. No obstante, los métodos capaces de caracterizar estos sistemas de partículas con cálculos eficaces, como los métodos ab initio o de primeros principios, que restan los parámetros experimentales en sus ecuaciones (RIVERA, 2012 pág. 18).

El Hamiltoniano de N_e electrones y N_i núcleos, estructurados por la energía cinética y las energías de interacción del total de partículas del sistema se describe en la ecuación:

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (3)$$

La masa del electrón es m , Z_I y M_I son el número atómico y la masa del núcleo I respectivamente, r_i y R_I son las coordenadas del electrón i y el núcleo I . En tanto a términos de la ecuación, el primer término es la energía cinética del núcleo y el segundo es de los electrones en su forma cinética. El tercer término trata la repulsión coulombiana entre núcleos y el cuarto término nos indica la repulsión de electrones coulombianos. Por equilibrio debe interactuar la atracción coulombiana entre las dos partículas, electrones y núcleos (RIVERA, 2013 pág. 19).

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo describe claramente el sistema de propiedades de estado basal de la ecuación por lo que:

$$\hat{H}\Psi = (\{r_i\}, \{R_I\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (4)$$

Nos damos cuenta que la ecuación entre el Hamiltoniano \hat{H} , la función de onda de electrones N_e y nucleares N_i por la energía del sistema, debido a su complejidad se convierte una vía no posible de resolver la ecuación 4, ya que se tiene en cuenta un número abrumado de partículas que

interaccionan entre sí mismas. Para esto, las correlaciones coulumbianas es la causa que la función de onda no es adaptable, la razón es los factores multiplicativos que se adaptan a las coordenadas. A consecuencia del grado de dificultad se utiliza la aproximación Born-Oppenheimer, a reducción de complicidad (RIVERA, 2012 pág. 22).

3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Para menorar la dificultad de la ecuación 4, los grados de libertad tanto electrónicos como nucleares se separan, a esto se le denomina la aproximación de Born-Oppenheimer, de tal manera que se reduce la ecuación (5). Esta aproximación toma diferentes masas de los electrones y núcleos, las contrasta y reduce debido a la diferenciación de velocidades entre electrones y núcleos, los electrones van a velocidades mayores a los núcleos, produciendo alineación de los electrones ante los núcleos. La interacción coulumbiana que se determina por un potencial externo descrito v_{ext} (ROMERO, 2011 pág. 2).

La siguiente ecuación describe en detalle la función de onda $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$ al desvincularse de la siguiente manera:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})\chi(\{R_I\}) \quad (5)$$

$\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$ es la función de onda electrónica respectiva de $\{r_i\}$ con las coordenadas $\{R_I\}$ como parámetros, además tenemos $\chi(\{R_I\})$ que es la función de onda nuclear. La función de onda electrónica es satisfactoria para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la configuración que cumple con lo acordado, los núcleos llegarán a ser estacionarios (RIVERA, 2012 pág. 24).

$$\widehat{H}_e \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\})\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (6)$$

Donde el Hamiltoniano electrónico viene descrito de la siguiente forma:

$$\widehat{H}_e = \sum_{I=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq 1}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (7)$$

El movimiento de los núcleos se ha descrito por el Hamiltoniano en el campo generado por los electrones $E_e(\{R_I\})$, se escribe de la siguiente manera:

$$\widehat{H} = \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j \neq 1}^{N_i} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - E_e(\{R_I\}) \quad (8)$$

$$= \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (9)$$

La superficie de Energía potencial es denotada por $U(\{\mathbf{R}_I\})$:

$$U(\{\mathbf{R}_I\}) = + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j \neq i}^{N_i} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (10)$$

Al denotar la superficie de energía potencial de la ecuación (9), la aproximación de Born-Oppenheimer los núcleos obtiene un movimiento independiente al de los electrones.

En tanto a la ecuación (10) que obtiene el problema de demasiados números de grados de libertad, el problema electrónico de la ecuación, dada por interacción de electrones individuales, es solucionable con el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT) (RIVERA, 2012 pág. 26).

3.3. DFT

El tratamiento de sistemas de diversos cuerpos se puede reducir la complejidad y se basa en usar la función de densidad electrónica $\rho(r)$ por las funciones de onda polieletrónicas. Esa es la Teoría del Funcional de la Densidad. La característica fundamental al hacer el cambio de funciones polieletrónicas por la función de densidad electrónica $\rho(r)$ es la dependencia de cada coordenada espacial tanto x, como y, además de z, ya que cada partícula electrónica N_e depende de las funciones polieletrónicas de $3N$, que están dentro del sistema (SARA, 2018 pág. 17).

En consideración la simple reducción de muchas variables a tres en la función de onda nos aporta la disminución de su complejidad de la función de onda que se maneja (SARA, 2018 pág. 18).

3.4. Teoremas de Hohenberg y Khon

Hohenberg y Khon demostraron los siguientes teoremas:

- Teorema 1: Existe correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base de un sistema de muchos electrones $\rho(r)$ y el potencial externo $v_{ext}(r)$ que se genera al suponer la aproximación de B-O (URIBE, 2018 pág. 5).

• Teorema 2: Debido a la densidad electrónica no negativa y normalizada, además del estado fundamental, energía cinética y la energía de interacción electrón electrón se determina lo siguiente (URIBE, 2018 pág. 5):

$$E_{ext}\rho(r) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (11)$$

$\langle \Psi | T + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ es aplicado en todos los sistemas multielectrónicos y es de identidad $\langle \Psi | T + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \hat{F}_{HK}\rho(r)$. La energía total del estado base del sistema otorga el valor mínimo del funcional $E_{ext}\rho(r)$ y $v_{ext}(r)$ es correspondido a la densidad del estado base y está relacionada con el valor mínimo de energía (RIVERA, 2012 pág. 27).

Como resultado, los teoremas de Hohenberg y Khon detallan el potencial externo particular en concordancia de la densidad electrónica $\rho(r)$, se puede conocer con exactitud las caracterizaciones del sólido en el estado que se encuentra. Estas ideas llevaron a uno de los creadores Khon con otro científico, Sham a investigar la manera del cálculo DFT del estado base de un sólido con la energía total con un método continuo al anterior (RIVERA, 2012 pág. 25).

3.5. Método de Khon-Sham.

El método de Khon-Sham se tiene en consideración solamente un eje principal: Debe existir un sistema electrónico análogo no interactuante con un sistema netamente interactuante para las que la densidad electrónica de uno en estado basal son iguales en todo el sistema (URIBE, 2018 pág. 7).

Como participación del sistema análogo que no interactúa se ha reemplazado por la energía cinética de los electrones del sistema interactuante (SARA, 2018 pág. 18).

Al extraer el funcional de Hohenberg y Khon $\hat{F}_{HK}\rho(r)$ por un funcional de energía total Khon y Sham de la siguiente manera:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_o[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] \quad (12)$$

$[\rho(r)]$ es la densidad electrónica que hace menor $E_{KS}[\rho(r)]$, $T_o[\rho(r)]$ es el funcional adecuado a la energía cinética del sistema electrónico que no interactúa, la repulsión agrupada entre electrones es el funcional de energía $E_H[\rho(r)]$, (URIBE, 2018 pág. 7) la interacción núcleo electrón o potencial externo está dado por el funcional de energía $E_{ext}[\rho(r)]$ es la suma del funcional de energía de correlación y el funcional de energía de intercambio, que es capaz de

agrupar todas las contribuciones de energía restantes o no incluidas en los términos anteriores (SARA, 2018 pág. 18).

La influencia del movimiento de los electrones restantes es caracterizada en uno de los electrones, por todas las cargas y repulsiones coulombianas generadas entre sí, se relaciona con el efecto de correlación. La energía de intercambio es de manera asociada al principio de exclusión de Pauli, para evitar llegar al mismo estado de energía, Spines paralelos a partir de una separación espacial entre dos electrones es existente para Pauli (RIVERA, 2012 pág. 27).

Las soluciones de las ecuaciones de Khon-Sham son correspondidas a la minimización del funcional de energía total por medio de los orbitales de Khon-Sham $\psi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (13)$$

Para obtener la densidad electrónica en un estado base, la ecuación (13) es de mucha utilidad, y se formula de la siguiente forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Todo esto lleva a minimizar un sistema polieletrónico que interactúan entre sí, a un problema donde no interactúan los electrones por medio de las ecuaciones de Khon-Sham bajo el dominio de un potencial efectivo generado por iones y otros electrones. En resumen, se resuelve N ecuaciones desacopladas de la forma ecuación (14), en lugar de resolver una sola ecuación acumulada para muchos electrones. Las resoluciones se determinan bajo un criterio de autoconsistencia, las autofunciones $\psi_i(r)$ a desarrollar son dependiente de la densidad electrónica $\rho(r)$ que viene dado por el potencial de intercambia Hartree. Es decir, se usa aproximaciones ya que la forma exacta del potencial de intercambio y correlación es no conocida (RIVERA, 2012 pág. 27).

3.6. Aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación: LDA Y GGA.

La estructura total se convierte en semiconstante debido a las suposiciones de la distribución espacial de la teoría del funcional de la densidad al aproximar el funcional de intercambio con el de correlación (URIBE, 2018 pág. 8), por lo que sus consideraciones idénticos a un gas de electrones homogéneos, estas aproximaciones se llaman Aproximación de Densidad Local (LDA), que se define a la siguiente expresión para el funcional de correlación e intercambio:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (15)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas electrónico homogéneo de densidad uniforme ($\rho(\mathbf{r})$) (RIVERA, 2013 págs. 12-23).

Un método para mejorar el intercambio y la descripción de asociaciones.

La aproximación LDA debe tener en cuenta que la densidad en \mathbf{x} también depende del cambio de densidad alrededor de dicho punto, no solo el cambio de densidad en ese punto, lo mismo ya se ha argumentado para la aproximación aproximada más conocida por su abreviatura en inglés de Generalized Gradient o GGA. En este caso, el intercambio y la asociación se pueden expresar de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} \quad (16)$$

La determinación en mejorar las geometrías resueltas las densidades de carga y las frecuencias son debido a los efectos de gradiente que a comparación de la aproximación LDA no lo tiene (RIVERA, 2012 pág. 28).

3.7. Ejecución del Formalismo DFT

3.7.1. Expansión de Ondas Planas

La mayoría de sistemas en estado sólido dependen generalmente de los potenciales de interacción y sus correspondientes condiciones de periodicidad de la red atómica, ya que se debe escoger una base formada por ondas planas después de definir una aproximación para el funciona, se expandirán exactamente los orbitales de Khon-Sham para resolver el sistema con las ecuaciones planteadas anteriormente (POSADA, 2011 pág. 3).

Con el Teorema de Bloch se puede expresar en términos de ondas planas moduladas la función de onda electrónica en un sistema cíclico por una función que contiene las condiciones de periodicidad, donde la función de onda electrónica aporta a la deducción para un sistema periódico se expresa de la siguiente manera (POSADA, 2011 pág. 4):

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{r}) \quad (17)$$

$e^{ik,r}$ perteneciente a una onda plana con k , vector de onda, en cambio, $u_i(\mathbf{r})$ es la función periódica que va de forma constante de una celda a otra, agrandándose de un conjunto discreto de ondas planas de la forma (POSADA, 2011 pág. 4):

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{c}_i \mathbf{G} e^{i\mathbf{G},r} \quad (18)$$

\mathbf{G} son los vectores de la red recíproca y V el volumen de la celda unitaria, de tal forma que se intercambia la expresión de la ecuación para la función de onda electrónica de Khon-Sham expandida en una base de ondas planas (POSADA, 2011 pág. 4).

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathbf{c}_{n,k}(\mathbf{G}^{i(K+\mathbf{G})}) \mathbf{r} \quad (19)$$

N es el índice de banda, donde k es un vector que es parte a la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco). La ecuación anterior nos permite escribir la solución de Kohn-Sham, como una matriz en el espacio recíproco dada de la siguiente manera (POSADA, 2011 pág. 4):

$$\sum_{\mathbf{G}} \left\{ -\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ef}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \right\} \mathbf{c}_{n,k}(\mathbf{G}') = \epsilon_{n,k} \mathbf{c}_{n,k}(\mathbf{G}) \quad (20)$$

Para delimitar el valor máximo de la energía cinética está denotado por la condición, por un corte de energía E_{cut} , la dimensión de la expansión de las ondas planas se restringe, y nos denota lo siguiente (POSADA, 2011 pág. 4):

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq E_{cut} \quad (21)$$

E_{cut} es base fundamental para la calidad, el control y número de ondas base y planas, incluso de la consideración a la elección de una base en la expansión de ondas electrónicas, la zona de Brillouin en la integración de los puntos k y su exactitud, y costo computacional en los cálculos (SOLARTE, 2018 pág. 5).

Por lo tanto, todos los puntos k se intercambian para formar una suma ponderada de puntos, es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} \mathbf{f}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_K \mathbf{w}_k \mathbf{f}(\mathbf{k}) \quad (22)$$

Donde w_k es el peso ponderado de cada punto k , y Ω_{ZB} es el volumen de la Zona de Brillouin, aquella ponderación ha sido una sugerencia de Monkhorst y Pack (MP), que incita una malla uniforme de puntos k en cada eje recíproco. La malla $k_{n1,n2,n3}$ está detallada por tres números enteros $N_i (i = 1,2,3)$, que nombran los números de divisiones de cada eje (SOLARTE, 2018 pág. 5):

$$k_{n1,n2,n3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i}{2N_i} b_i \quad (23)$$

Donde n_i es un intervalo entre 1 y N_i , y b_i figura a los vectores primitivos del espacio recíproco. El conjunto de puntos $N1 \times N2 \times N3$ es bastante proporcionado, y faculta darle un peso determinado a cada punto k en razón al número de imágenes simétricas que este reporta en la de Brillouin (SOLARTE, 2018 pág. 6).

3.8. Pseudopotenciales

Para definir un pseudopotencial que intente eliminar átomos que no hagan parte de manera directa en el proceso de estudio, tenemos la capacidad de disminuir tiempos de convergencia de los códigos de la teoría del funcional de la densidad, además de aminorar la complejidad de los métodos computacionales (VILLA, 2017 pág. 11).

El único potencial es reemplazado por la interacción de los electrones más cercanos al núcleo. Para ver las mejoras de la sustitución se detalla en disminuir el tamaño de conjunto de bases y los electrones en uso, para cálculos cíclicos, los orbitales nucleares con formas punteadas necesitan la reproducción de un alto rango de ondas planas (TENE, y otros, 2022 pág. 6).

Para que las auto-funciones se acoplen de forma exacta a las funciones de onda primarias de todos los electrones a distancias r , electrón-núcleo mayores que una distancia dada r_{cut} , se utiliza la forma de hallar un potencial, un pseudopotencial (VILLA, 2017 pág. 11).

Para consistencia la parte divergente del potencial cuando $r \rightarrow 0$, la elección de un pseudopotencial correcto para un cálculo DFT, no es posible definirlo para todas las situaciones que se presentan en un átomo por lo que estos son testeados experimentalmente cuando es posible (TENE, y otros, 2022 pág. 10).

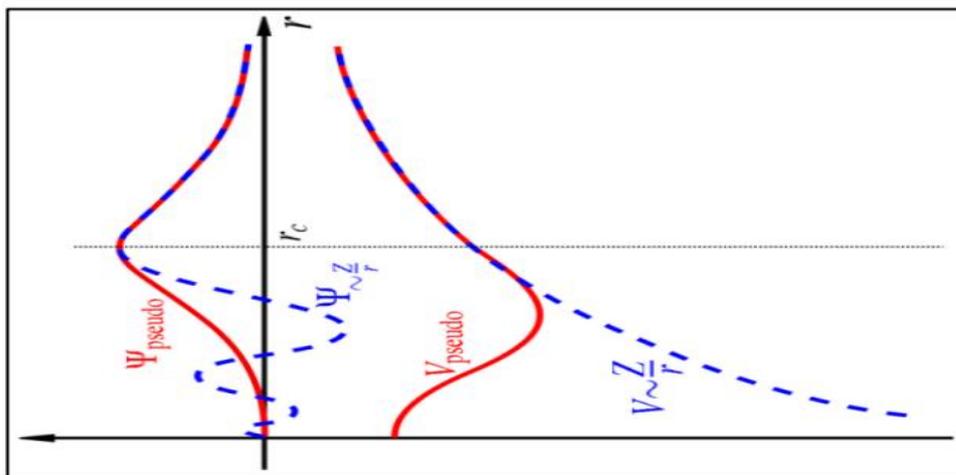


Ilustración 3-1: Comparación de la función de onda del Potencial de Coulumb en el núcleo.
Fuente: UANL, 2008.

En los pseudopotenciales es muy amplia, pero en este caso se mencionará solo dos clases:

Pseudopotenciales ultra flexibles: La dificultad para mantener los potenciales es tan inexplorable con la restricción de la condición de conservación de la norma. El uso de pseudopotenciales no es posible, debido que las cantidades de salida propuestas están directamente relacionadas con los electrones centrales y es de importancia los cálculos de todos los electrones (VILLA, 2017 pág. 12).

Pseudopotenciales de Norma conservada: La norma de las auto funciones originales deben ser igual a la condición que estos imponen en la norma, de todos los electrones a distancias mayores a r_{cut} (VILLA, 2017 pág. 12).

3.9. Método Semi-analítico

3.9.1. Modelo Semianalítico.

Se presenta una técnica de solución semianalítica para resolver ecuaciones diferenciales parciales lineales. La técnica se basa en resolver analíticamente las ecuaciones que resultan de discretizar las coordenadas espaciales de una ecuación diferencial parcial.

Las ecuaciones diferenciales parciales no lineales (NLPDE) han sido consideradas un ícono fundamental en muchas ideas de investigación. Se ha utilizado para formular muchos fenómenos naturales, de ingeniería, mecánicos y físicos; esto sucede porque contiene funciones multivariadas previamente desconocidas y sus derivadas. Durante la última década, muchos aspectos se han formulado en forma de NLPDE. El estudio e investigación de la onda solitaria

para estos modelos se considera como uno de los intereses básicos de muchos investigadores. Las soluciones obtenidas se utilizan para motivar a que los esquemas semianalíticos y numéricos sean más precisos. Además, la onda solitaria es un tipo de onda que se propaga sin ninguna evolución temporal en forma o tamaño. Se han derivado muchos esquemas analíticos, semianalíticos y numéricos a partir de la investigación de la dinámica física de estos modelos, como el método de descomposición de Adomian, el método de ecuación más simple.

En el grafeno, la dispersión de los portadores de carga, producida solo aproximado del nivel de Fermi y alrededor del punto K, es el punto de partida para el método semianalítico. En tanto a las velocidades de grupo de los electrones π , y agujeros π^* se pueden obtener mediante un ajuste lineal de las dispersiones de banda relacionadas versus al modelo de cristal 2D, en la aproximación de Cono de Dirac, la dispersión del electrón de banda es determinada por:

$$E = \pm V_F |\mathbf{p}| \quad (24)$$

Donde el signo \pm representa los π^* de banda alta y π de banda baja, y \mathbf{p} es el momentum del cristal denotado como $\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{\Gamma K})$ donde \hbar es la constante de Plank reducida (TENE, y otros, 2022 pág. 5).

Por el contrario, en los GNR, aparecen varias sub bandas (E_n) porque la carga cuasi-unidimensión lleva un confinamiento en una tira rectangular (delgada) cuya estructura de banda está descrito por:

$$E_n = \pm \frac{\Delta}{2} \sqrt{n^2 + \frac{2p_{\parallel}^2}{m^* \Delta}} \quad (25)$$

Donde Δ es la banda prohibida correspondiente, n es el índice de banda 1D ($n = 1, 2, 3, \dots$) p_{\parallel} es el vector de onda paralelo a lo largo de la dirección de la nanobanda GNR, y m^* es la masa de electrón efectiva.

Cabe señalar que la ecuación ..(ultima) ilustra una dispersión de banda parabólica en la escala de los eVs para GNR de ancho estrecho (por ejemplo, ≤ 10 nm), mientras que una lineal y (cuasi) se observa dispersión de banda sin espacios para GNR de ancho suficientemente amplio (p. ej., ≥ 100 nm). A medida que aumenta el ancho de la cinta ($w \rightarrow \infty$) la conformación estructural y la banda se recupera la estructura del grafeno. Por lo tanto, los GNR amplios formados como 2D periódicos. Se espera que los rayos muestren propiedades similares al grafeno.

La banda prohibida de cualquier GNR ancho se puede calcular en función del ancho de la cinta (w) usando la velocidad del portador de carga del grafeno ya que se esperan los efectos en el plano que deben predominar sobre los efectos de borde (quiralidad: sillón o bordes en zigzag), el resultado expresión se denota como:

$$\Delta = \frac{2\pi v_F \hbar}{w} \quad (26)$$

Con respecto a la masa efectiva del electrón, es una función de la brecha de banda estimada y la velocidad del portador de carga del grafeno de la siguiente manera:

$$m^* = \frac{\Delta}{2v_F^2} \quad (27)$$

De esta forma en arreglos 2D GNR, se detalla que la longitud de onda del plasmón sigue la misma longitud que es más larga que la distancia de separación entre cintas contiguas y anchos relacionados. Curiosamente, independientemente de la asimetría de un solo GNR, las matrices 2D GNR lo suficientemente anchas se pueden ver como planos 2D bien definidos, donde la velocidad del portador de carga del grafeno se puede adoptar para examinar las propiedades plasmónicas de este tipo de sistemas. Con esto en mente, el siguiente enfoque se puede aplicar a obtener la dispersión de frecuencia-momento del plasmón (TENE, y otros, 2022 pág. 5).

$$\omega = \text{Re} \left[\sqrt{\frac{2\pi e^2 N_{2D}}{\epsilon m^*} q \cos^2 \theta - \frac{v^2}{4} - i \frac{v}{2}} \right] \quad (28)$$

Donde e es la conocida carga del electrón, N_{2D} es la densidad electrónica 2D, ϵ es la constante dieléctrica, q representa el vector de onda recíproco, θ representa el ángulo de excitación plasmónica y v es la tasa de relajación de electrones. Nótese que la parte real de la ecuación .. se toma para obtener la dispersión de frecuencia-momento del plasmón. Además, si Los arreglos 2D GNR no son compatibles (estuche independiente) o son compatibles (estuche no independiente) sobre un sustrato, las propiedades plasmónicas se pueden describir volviendo a calcular la masa efectiva del electrón (m^*) con la correspondiente velocidad del portador de carga.

De lo contrario, los parámetros de la ecuación 28 es decir, θ , v y N_{2D} , pueden manipularse fácilmente cambiando sus valores o adaptándolos experimentalmente. Sin embargo, N_{2D} también puede ser extraído del concepto del nivel de Fermi E_F , de la siguiente manera:

$$E_F = \hbar V_F \sqrt{2\pi N_{2D}} \quad (29)$$

para un semiconductor intrínseco, E_F se encuentra en el medio de la brecha de banda, es decir, el número de electrones y huecos es el mismo, dando la siguiente expresión:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (30)$$

Donde N_c es el DOS efectivo en la banda de conducción, N_v es el DOS efectivo en la banda de valencia, E_c es el borde de la banda de conducción, E_v es el borde de la banda de valencia, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. En lo sucesivo, mediante la combinación de la Ecuación (7) y (8), la Ecuación (6) se puede expresar en términos del cambio de nivel de Fermi de interés, así como la temperatura deseada. En el presente caso, nos enfocamos solo en los valores de densidad de electrones 2D (N_{2D}) que se presentan experimentalmente factible. Las ecuaciones descritas hasta ahora muestran una clara dependencia sobre la velocidad del portador de carga del grafeno, cuyo valor no puede tomarse arbitrariamente (por ejemplo, $v_F \sim 10^6 \text{ m s}^{-1}$).

Pero debe estimarse correctamente (por ejemplo, mediante cálculos DFT como en el presente trabajo) o medido experimentalmente. Es necesario enfatizar que para valores grandes de amortiguamiento, el radicando en la ecuación (6) se convierte en negativa, es decir, los plasmones de superficie están ausentes o desplazados a grandes momentos. Por lo tanto, este efecto puede entenderse en términos de las funciones complejas dieléctricas (macroscópica) denotada como:

$$\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (31)$$

La ecuación (9) estructura que la existencia del plasmón está formada por varios ceros, lo real de la ecuación en un intervalo de frecuencia en que la parte imaginaria es pequeña o cero. Entonces, si este plasmón no cumple la condición, solo se pueden encontrar excitaciones de una sola partícula en lugar de excitaciones colectivas. Por último, el espectro de plasmones superficiales (el máximo del pico de plasmones) para los valores de q seleccionados se pueden obtener mediante el enfoque convencional del perfil lineal espectral utilizando una función Lorentziana (QUINTANILLA, 2016 pág. 7):

$$L = \frac{1}{1+x^2} \quad (32)$$

Donde L es la función de Lorentz estándar fijada a un valor máximo de 1, y x es un variable auxiliar (adimensional) denotada como:

$$x = \frac{2(\omega - \omega_0)}{W} \quad (33)$$

En la ecuación, ω_0 es la frecuencia máxima de transición (THz), ω es la frecuencia muestreada (energía) de interés, y la W mayúscula es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM). El parámetro W se fijó en el valor de 0,25 para todos los espectros (TENE, y otros, 2022 pág. 8).

En ese punto, el espectro de plasmones se puede trazar reordenando las Ecuaciones (10) y (11) como:

$$L = \frac{1}{1 + \frac{2(\omega - \omega_0)^2}{W^2}} \quad (34)$$

Cabe destacar cuatro hechos importantes:

(i) La función lineal de Lorentz describe la forma de una característica espectroscópica correspondiendo a un cambio de frecuencia (energía) en iones, moléculas, átomos, o ahora Arreglos 2D GNR.

(ii) Las unidades de ω , ω_0 y W suelen ser números de onda (para la especificación de absorción) o frecuencia (para el tiempo de vida espectral de excitaciones colectivas). En el presente estudio, se utiliza la última entrada, es decir, en términos de frecuencia, el cual llamamos espectro de plasmón o pico máximo del plasmón.

(iii) El máximo del pico de plasmón podría retrasarse como un efecto de excitaciones núcleo-electrón, que no se considera estrictamente en el modelo propuesto. Retrasos máximos se han observado en metales, lo que sugiere que este efecto podría ser relevante en matrices 2D GNR compatibles.

(iv) No se espera que la respuesta del plasmón sea un pico lorentziano simple; sin embargo, este enfoque es útil para mostrar claramente la capacidad de control de los plasmones de superficie en matrices 2D GNR.

3.9.2. Localización del Estudio.

El estudio se ha realizado en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, en el laboratorio de computación de la Facultad de Ciencias.

3.9.3. Técnicas de Recolección de Datos

La recolección de datos se va a realizar mediante las propiedades plasmónicas de libre paso de las nanocintas (GNRs)

- Ancho de la nanocinta
- Tasa de relajación electrónica
- Angulo de excitación
- Dopaje (concentración de electrones)

3.9.4. Análisis Estadístico Descriptivo.

El análisis estadístico descriptivo no aplica en la investigación.

CAPÍTULO IV

4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1. Procesamiento, análisis e interpretación de resultados.

4.1.1. Características Dirac del grafeno

En la estructura de banda completa para el grafeno, la banda de conducción y valencia se tocan en un solo punto de Dirac, exactamente en la energía de Fermi, además cuando t es cero, el espectro es simétrico alrededor de la energía de Fermi, por esta razón se considera el grafeno como un semiconductor con banda prohibida de energía de tamaño cero.

La clave del modelo semianalítico es la velocidad de Fermi, y de los portadores de carga en el cono de Dirac. El cono de Dirac está basado por las bandas π y π^* que se tocan en el punto K. El punto K es el momento relativo a los puntos de Dirac. La velocidad de Fermi es una constante que no depende de la energía o el momento. Sin embargo, alrededor del punto K, para un valor suficientemente grande del momento cristalino, la banda no es isotropa (cantidad diferentes de neutrones de un mismo elemento), Este hecho también revela en la densidad de estados (DOS) que presenta dos picos agudos, denominadas singularidades de Van Hove en $E - E_F \sim \pm 2$ eV, asociado a la dispersión plana de las bandas π y π^* .

Incluso cuando el momento cristalino más cerca al punto K y las bandas de valencia y conducción se aproximan a la energía de Fermi, la dispersión momento-energía de la banda π y banda π^* se desvía ligeramente de la línea. Estos resultados nos permiten fijar el límite de aplicabilidad del enfoque semianalítico en el escrutinio de las propiedades plasmónicas de matrices de GNR 2D. En fin, el modelado de nuestro trabajo se justifica en un rango de energía de $\pm 0,2$ eV (48,36 THz) como se observa en la ilustración 4.

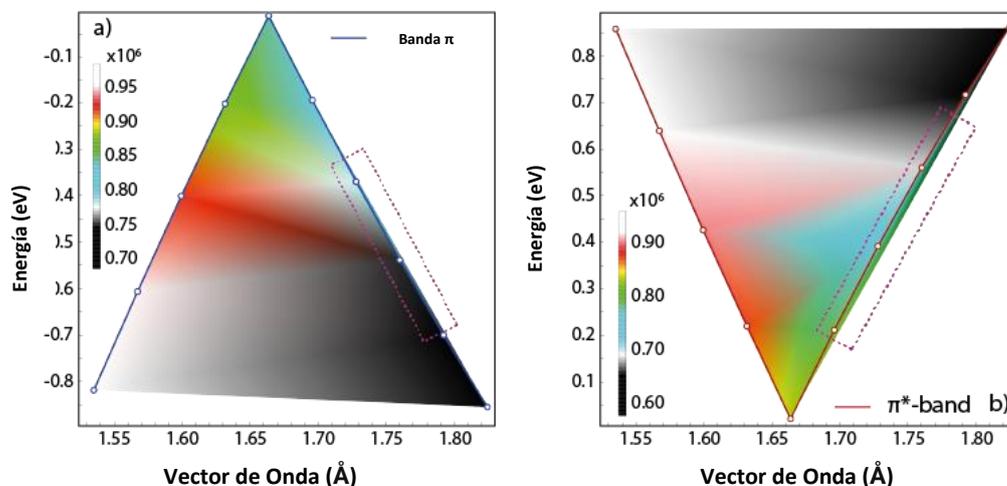


Ilustración 4-1: Velocidad de Fermi (Barra de color, 10^6 m/s) como una función de la banda.
Realizado por: Soto Marco, 2023.

Las propiedades electrónicas dependen de los electrones con energía cercana a la energía de Fermi. Si se considera una aproximación a primer orden a K, obtenemos una dispersión lineal en la energía, la cual es característica de la electrodinámica cuántica (QED) para fermiones de Dirac sin masa, excepto por el hecho de que en el grafeno los electrones ahora tienen una masa efectiva cero y se mueven a v_F , que es 300 veces menos que la velocidad de la luz en el vacío.

El efecto Hall cuántico anómalo, es uno de las propiedades que muestran a los electrones en el grafeno como fermiones de Dirac sin masa en comportamiento. Por consiguiente, los electrones tienen la probabilidad de ser transmitidos con probabilidad 1 a través de la región prohibida, más conocida como paradoja de Klein (QUINTANILLA, 2016 pág. 11).

4.1.2. Estimación de la banda prohibida en los GNR.

En la ilustración 5 a), calculamos la banda prohibida (Δ) por la ecuación (26) para GNRs con anchos de banda sobre los 100 nm. Para ello usamos los valores de velocidad de Fermi obtenidos de la banda π ($v_\pi = 0.827 \times 10^6$ m/s), la banda π^* ($v_{\pi^*} = 0.832 \times 10^6$ m/s) y la velocidad promedio ($= 0.829 \times 10^6$ m/s). Como se esperaba, la banda prohibida decrece a medida que aumenta el ancho de la cinta. Se puede observar la diferencia relativa máxima del 0.5 % entre las curvas. Para ello, podemos asegurar el valor de la velocidad media de grupo para la velocidad de Fermi (v_F).

La ilustración 5 b), muestra valores experimentales de la banda prohibida para GNRs con anchos de banda desde los 15 a los 90 nm. Los datos se comparan con la banda prohibida calculado anteriormente mediante la ecuación (26) (línea roja). La banda prohibida predicho es consistente con los experimentos de GNRs con anchos de banda de hasta ~ 20 nm. Indicamos que en anchos de banda de 20 a 30 nm, los valores experimentales de la brecha de GNR muestran una caída pronunciada de ~ 60 MeV, lo que no es captado por la predicción suave del modelo propuesto.

Por último, se observa una variación más lenta de la brecha de banda experimental para anchuras comprendidas entre 40 y 90 nm, por lo que existe una discrepancia entre el modelo y los experimentos. Cabe recalcar que un tratamiento ab initio de las propiedades electrónicas de nanocintas anchos es inviable, ya que los anchos están en el rango de decenas de nanómetros; es aquí donde el modelo semi-analítico tiene ventajas sobre los modelos ab initio.

Por otro lado, la predicción de la ecuación (26) es consistente con la predicción obtenida mediante técnicas ab initio avanzadas, como se detona en la ilustración 9 c). En esa ilustración, las brachas de bandas predichas se comparan con las obtenidas empleando el método GW para diferentes “familias” de GNRs, tal y como se calcularon en el trabajo de Yang, 2007. Es importante destacar que las diferentes formas de los bordes de los nanoribbons juegan un papel muy importante en la determinación de la banda prohibida para nanoribbons muy estrechos. Tales efectos no pueden ser capturados por el modelo simplificado que conduce a las ecuaciones (25) y (26). Sin embargo, estos efectos de borde se atenúan a medida que aumentan la anchura de la cinta. La ilustración 8 c) sugiere que la ecuación (26) tiende a dar valores razonables para anchos de banda superiores a ~ 1.5 nm. En consecuencia, la aplicación del modelo se justifica para anchos de banda en el intervalo de 2 a 20 nm y valores muy grandes del ancho de cinta > 80 nm.

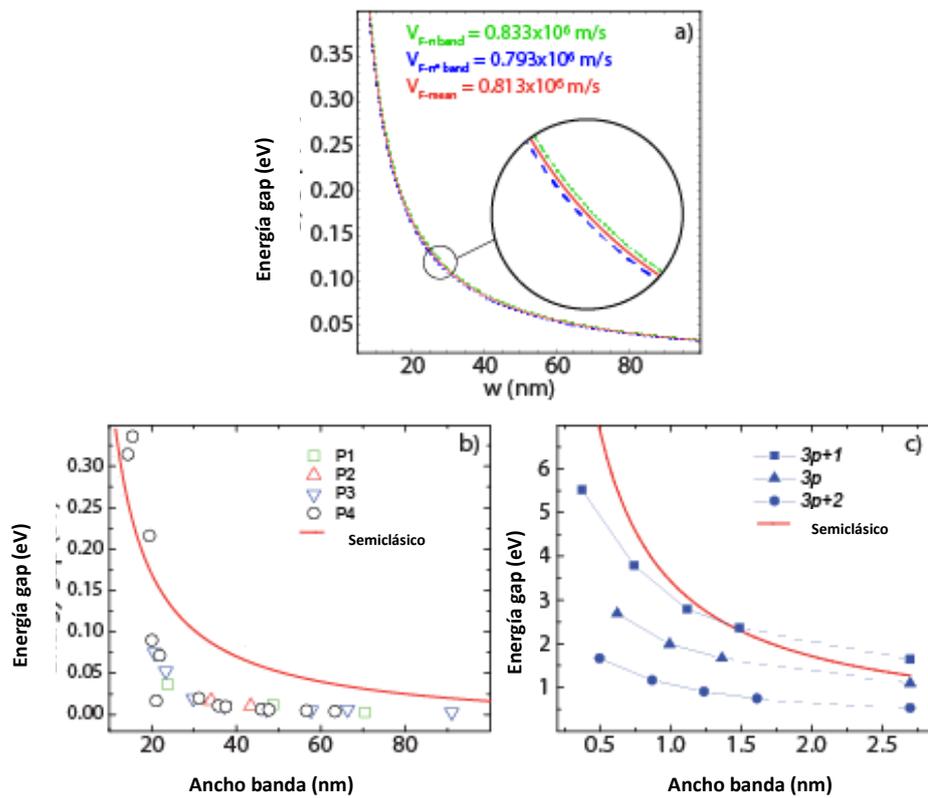


Ilustración 4-2: Brecha de energía (Δ) en función del ancho de banda (w).
 Realizado por: Soto Marco, 2023.

4.1.3. Banda prohibida de los GNR seleccionados

Para explorar el carácter plasmónico de las matrices de GNR, se probaron GNR con cuatro anchos diferentes como lo son w (wide=ancho) $w=(2.7, 10, 100, 200 \text{ nm})$. En la ilustración 6 se muestra la estructura de bandas calculada para la banda ocupadas más alta y desocupada más baja según el n de estos GNR. En las tablas S2-S4 también se presentan valores de las brechas de bandas estimadas (Δ) y las masas efectivas de los portadores de carga (m^*) considerando las diferentes velocidades de los portadores de carga. Las masas efectivas están en buen acuerdo con los valores previamente reportados en Yang, 2007.

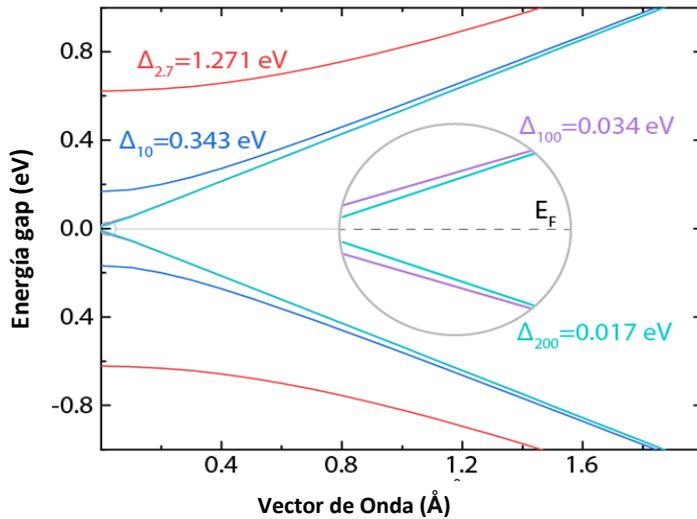


Ilustración 4-3: Estructura de bandas de los GNRs: Cuando $n=1$.
Fuente: Yang, 2007.

Cabe destacar que la industria actual de los semiconductores requiere brechas de banda del orden de 1 eV (el silicio tiene una brecha de banda de ~ 1.1 eV). Por lo tanto, los GNRs con anchos inferiores a 10 nm (2,7 nm $\Delta \approx 1,27$ eV) podrían ser excelentes opciones en el diseño de nuevos dispositivos nanoelectrónicos. Por otro lado, los GNRs con anchos superiores a 100 nm ($w=200$ nm, $\Delta \approx 0,017$ eV) debido a la reducción de las bandas prohibidas, podría ser lo mejor para soportar plasmones a frecuencias de THz, lo que ofrece la capacidad de fabricar modernos dispositivos nanofotónicos y nanoplasmodicos.

4.1.4. Efectos de la Velocidad de Fermi en la dispersión del plasmón.

Estudios previos sobre el grafeno, grafeno bicapa y grafeno de pocas capas se centran en el espectro de pérdida de energía, explorando la parte de la alta energía hasta los 30 eV, donde dos interbandas (los plasmones π y $\pi - \sigma$) y la parte baja de la energía, por debajo de 2 eV, donde también se observa un plasmón intrabanda (el plasmón 2D) y un plasmón acústico. Desde un punto de vista tecnológico, los plasmones de baja energía son muy interesantes porque su energía puede controlarse mediante dopaje y/o gating. Además, estos plasmones se encuentran cerca de la escala de los THz, donde se espera que se produzca la mayoría de las aplicaciones plasmónicas del grafeno. El plasmón 2D también se observa en las matrices de GNR 2D, junto con un nuevo plasmón de borde. En el espacio recíproco, la existencia de estos plasmones ha sido corroborada por TDDFT trabajando en GNRs ultraestrechos.

Tanto el plasmón 2D como el plasmón de borde aparecen como efecto de la geometría confinada de los GNR, que organizan como una matriz periódica, dando lugar a distintos patrones de modo

y a un fuerte aumento de campo. La dispersión energética del plasmón de borde está estrechamente relacionada con la transición de banda prohibida, que a su vez depende de los parámetros geométricos, especialmente del ancho de la cinta. Este hecho sugiere que podría utilizarse una ingeniería precisa de las matrices de GNR para adaptarse a demandas tecnológicas específicas. Por otra parte, para un valor fijo de la anchura de los GNR, la dispersión del plasmón 2D puede controlarse ajustando la densidad de los portadores de carga, mediante el dopaje o gating de los nanoribbons.

Teniendo en cuenta esto, analizamos la dispersión plasmónica, sometida a diferentes velocidades de los portadores de carga correspondientes a los valores calculados para la banda π ($v_\pi = \frac{0.827 \times 10^6 m}{s}$), la banda π^* ($v_{\pi^*} = \frac{0.832 \times 10^6 m}{s}$) y la velocidad promedio ($v = \frac{0.829 \times 10^6 m}{s}$). En la ilustración 7 a), b) estos resultados también se comparan con los obtenidos empleando las reportadas valores de velocidad de grupo en el grafeno $v_F \approx 10^6 m/s$. Para completar el análisis en la ilustración 7 c), d), reportamos la dispersión del plasmón para los mismos sistemas usando las medidas de la velocidad de fermi en grafeno sintetizado en diferentes sustratos ($v_{F(G/SiC)} = 1.149 \times 10^6 m/s$, $v_{F(G/BN)} = 1.487 \times 10^6 m/s$, $v_{F(G/Quartz)} = 2.482 \times 10^6 m/s$, $v_{F(SG)} = 2.973 \times 10^6 m/s$). Las brechas de bandas correspondientes y masas efectivas reportadas en las tablas S5 y S6. En la ilustración 10, fijamos la densidad de los electrones 2D al valor común ($N_{2D} = 1 \times 10^{12} cm^{-2}$), también la tasa de relajación del electrón ($\nu = 1 \times 10^{13} s^{-1}$) y ángulo $\theta = 0^\circ$.

A pesar que se observa la tendencia de las curvas no se ve afectada por las velocidades de los portadores de carga (7a, 7d), estas curvas se desvían de la curva calculada utilizando la constante del valor ($v_F = 10^6 m/s$, curva azul) (11a, 11b), lo que corrobora que las velocidades de Fermi en el grafeno no pueden tomarse arbitrariamente. Otro resultado importante, es el hecho que existe un intervalo de momentos para el que no se permite la existencia de plasmones. En particular, considerando las velocidades de portador de carga estimadas en el presente trabajo, en el caso del GNR analizado más estrecho, no se encuentra plasmón para $q < 2000 cm^{-1}$ (11a). Por el contrario, para el GNR de 200 nm de ancho, el plasmón ya está permitido para $q \sim 0$ (11b). Además, la ilustración 11, muestra que el aumento de la anchura de la cinta incrementa la energía del plasmón con valores de 1.4 THz (7a) a 14 THz (11b). La energía plasmónica también depende notablemente del portador de carga.

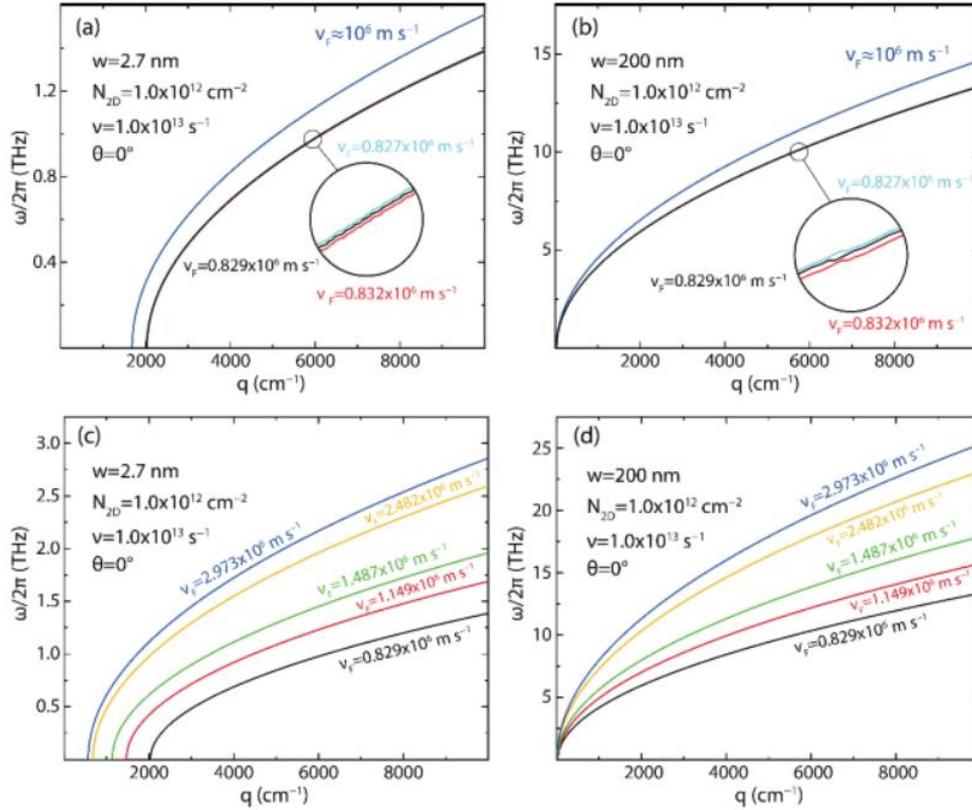


Ilustración 4-4: (a,b) Dispersión de energía plasmónica ($w/2\pi$) frente al vector de onda (q).
Fuente: Yang, 2007.

Curiosamente, la velocidad del portador de carga en el grafeno puede depender del sustrato del soporte. Observando la figura (11c, 11d) encontramos que tanto el ancho de la región prohibida como la energía plasmónica a un momento fijo dependen de la velocidad del portador de carga. Una consecuencia directa de este hecho es que una elección cuidadosa del sustrato del soporte puede utilizarse como parámetro adicional para ajustar la relación de dispersión plasmónica en matrices de GNR. Para el resto de este trabajo, utilizamos el valor medio $v_F = 0.829 \times 10^6 \text{ m/s}$ para estudiar la relación de dispersión del plasmón en matrices GNR, manteniendo en cuenta que se consigue una mayor versatilidad gracias al sustrato de soporte como se muestra en la ilustración (11c, 11d).

4.1.5. Dispersión de energía-momento plasmónico en matrices de GNR

La ilustración 12 muestra la dispersión de energía -momento plasmónica para matrices GNR 2D considerando diferentes anchos de banda ($w=2.7, 10, 100, 200 \text{ nm}$), y diferentes direcciones para el vector de onda de excitación (θ desde los 0° a 80°). En esta ilustración, para comparar,

fijamos la densidad de electrones 2D ($N_{2D} = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) y la velocidad de relajación de los electrones ($v = 1.32 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) en “valores típicos”.

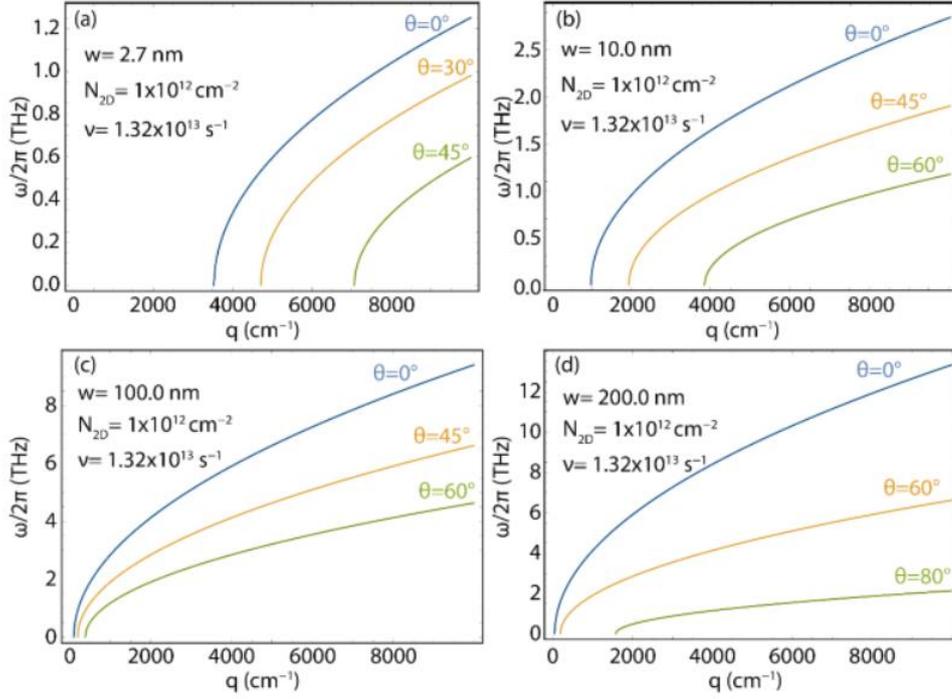


Ilustración 4-5: Energía plasmónica ($\omega/2\pi$) frente al vector de onda (q).

Fuente: Yang, 2007.

Una vez más, el resultado importante es el hecho de existir un intervalo en momentos para el que no se permite ningún plasmón. En particular, en el caso de GNR más estrecho y para $\theta = 0$, no se encuentra ningún plasmón para $q < 4000 \text{ cm}^{-1}$. A medida que aumenta el ancho de la cinta, la región del momentum para la que no existe el plasmón se reduce. Prácticamente, para $w \rightarrow \infty$, recuperamos los resultados del gas ideal 2D, con la dispersión energía-momento que comienza en $E=0$, $q=0$ (**12d**). Curiosamente, dado el ancho de la cinta, se observa una clara dependencia del ángulo, ya que la “región prohibida” se ensancha a medida que el aumenta el ángulo θ . También observamos que el aumento del ancho de la cinta incrementa la energía plasmónica. De hecho, para toda la dispersión de energía-momento para el caso $w=2,7 \text{ nm}$ (**12a**) está por debajo de 1,5 THz, mientras que, para la cinta más ancha ($w=200 \text{ nm}$) (**12d**) la energía del plasmón, en el rango de momento, es un orden de magnitud superior.

Una magnitud importante en los fenómenos relacionados con la conductividad es la movilidad de los portadores de carga. Una alta movilidad de los portadores de carga suele alcanzarse en muestras libres de defectos, mientras que una alta concentración de defectos da lugar a valores reducidos de movilidad de los portadores de carga. En el modelo propuesto, investigamos diferentes condiciones de movilidad de portadores de carga cambiando la tasa de relajación de

electrones ν . Un alto valor de ν se refleja en un valor bajo de la movilidad del portador, por tanto, una mayor densidad de defectos.

En la siguiente ilustración (9), investigamos la sensibilidad de la relación de dispersión plasmónica en matrices de GNR 2D al parámetro ν para tres valores típicos, a saber $0,5 \times 10^{13}$, 1×10^{13} , $2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, fijando la densidad de electrones 2D y eligiendo $\theta = 0$. En todos los casos, la disminución de ν “desplaza” la dispersión energía-momento del plasmón hacia momentos más bajos. Por lo tanto, una baja densidad de defectos se traduce en un región de momento “prohibido” más pequeña. Además, para un momento dado, la disminución de ν también induce un momento del valor de la energía plasmónica. Por último, señalamos que la modificación de la movilidad del portador tiene el efecto más dramático en la GNR más estrecha ilustración (12a).

Mientras que la velocidad de relajación de los electrones viene determinada por el número de defectos de las nanocintas y, por lo tanto, apenas se puede controlar una vez finalizada la etapa de síntesis, un parámetro mucho más práctico es la concentración de portadores de carga, que viene determinada por la densidad de portadores de carga 2D. Esta cantidad suele controlarse dopando las nanocintas o mediante un voltaje de activación. Esta última técnica es especialmente interesante, ya que puede variar fácilmente en un rango razonable.

En la ilustración (13), analizamos el efecto de la densidad de portadores de carga sobre la dispersión energía-momento del plasmón eligiendo tres valores de referencia $N_{2D} = 0,5 \times 10^{12}$, 1×10^{12} , $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, y fijando la velocidad de relajación de los electrones y el ángulo θ . Incrementando la densidad de portadores de carga reduce la región prohibida para el plasmón (es decir, la curva energía-momento se desplaza hacia q más abajo). Este efecto es muy dramático para la nanobanda más estrecha, pero está presente en todos los casos analizados. Más interesante aún es el hecho de que al aumentar el valor de la densidad de portadores de carga 2D se produce un aumento de la energía plasmónica, para un vector de onda dado, como también se ha encontrado mediante TD DFT, en disposiciones periódicas de nanocintas de grafeno muy estrechos. Este último resultado es muy relevante porque sugiere que el control directo preciso de la respuesta óptica y plasmónica en arreglos de nanocintas de grafeno también es posible en el caso de amplias nanocintas con elevados valores de ancho.

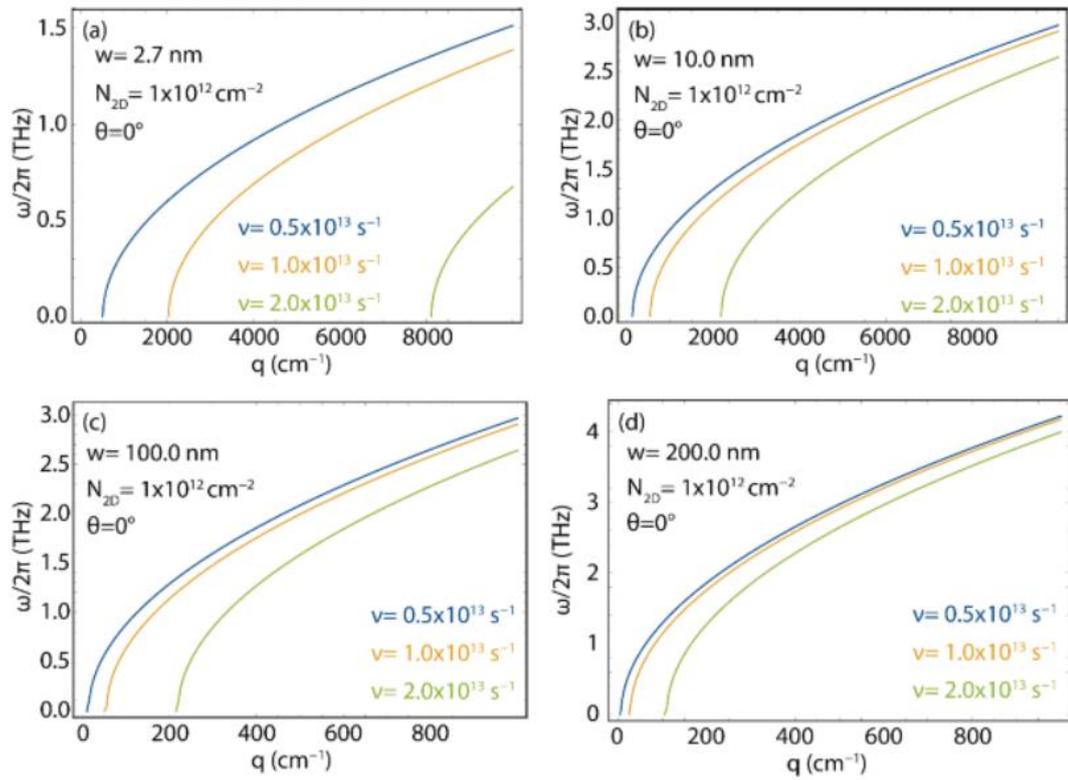


Ilustración 4-6: Energía plasmónica ($\omega/2\pi$) frente al vector de onda (q).
Fuente: Yang, 2007.

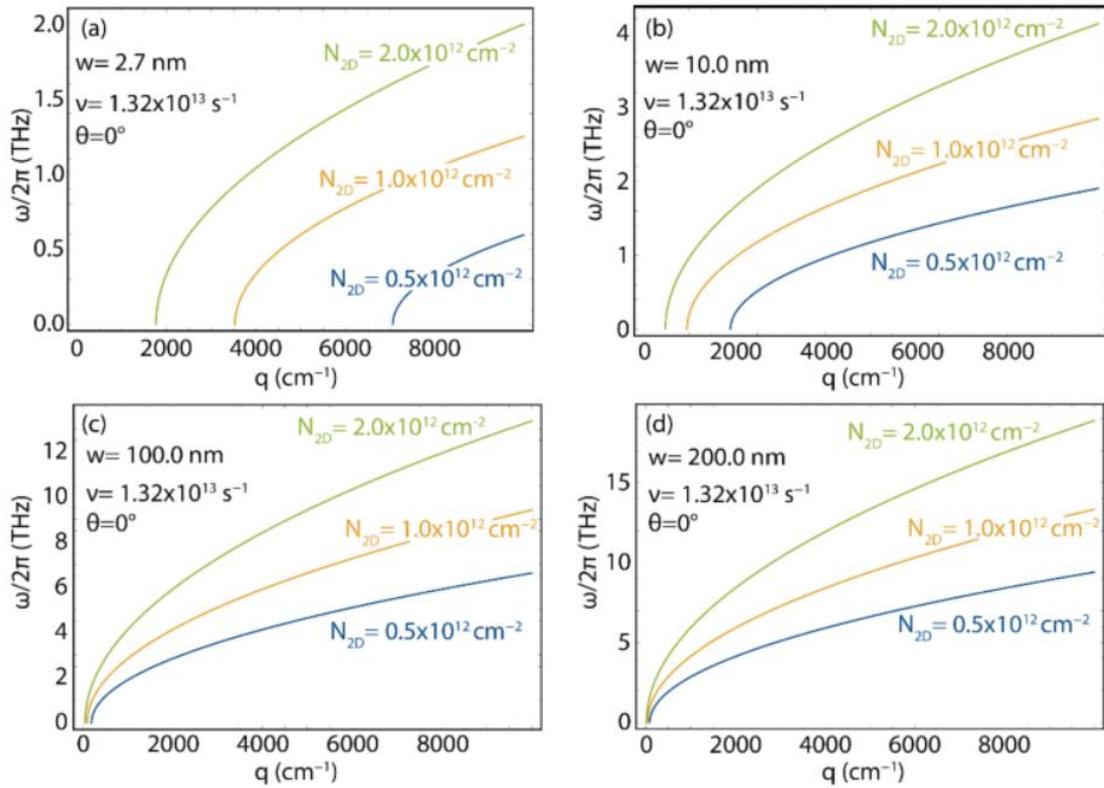


Ilustración 4-7: Relación de dispersión de la energía plasmónica.
Fuente: Yang, 2007.

CONCLUSIONES

El estudio de propiedades electrónicas y plasmónicas de matrices planas periódicas de nanocintas de grafeno se ha presentado utilizando el modelo semianalítico, modelo a base de ecuaciones subsecuentes de la Teoría Funcional de Densidad. La velocidad del portador de carga del grafeno es el parámetro fundamental de entrada en el modelo, que ha sido estimado mediante cálculos DFT como ya se lo había analizado en este tipo de casos inviable por ab initio. La aplicación del modelo semianalítico a las nanocintas de diferentes anchos de banda se utilizó para encontrar el bandgap o banda prohibida, la masa efectiva y la dispersión de la banda desocupada más baja y la ocupada más alta de la nanocinta, con ecuaciones del modelo.

Estas cantidades son de determinación en la relación de dispersión plasmónica de matrices de nanocintas de grafeno, de forma limitada, el enfoque permitió analizar tendencias críticas de las propiedades plasmónicas de estos sistemas, para las que el enfoque ab initio es inviable con la potencia computacional de los computadores actuales.

En particular se analizó como la dispersión energía-momento del plasmón 2D se ve afectada al cambiar la movilidad de los portadores de carga, la densidad de portadores de carga y la dirección de campo de forzamiento para matrices de nanocintas caracterizadas por una anchura media (decenas de nm) a grande (100 a 200 nm). Así el trabajo de investigación proporciona un conjunto de reglas cualitativas que pueden servir de guía para futuros experimentos. En concreto, descubrimos que, independientemente del ancho de la nanobanda, la energía plasmónica depende del portador de carga.

RECOMENDACIONES

Al hacer el trabajo de investigación se recomienda utilizar un computador de alta funcionabilidad para programas con muchos datos, es decir, tenga capacidad de almacenamiento y proceso de datos de calidad estándar en física computacional.

Se recomienda guardar los datos cada que sea analizados, ya que son muy pequeños detalles que pueden llegar a hacer un gran cambio, debido a la aplicación de medidas a la escala nano, además de las gráficas tenerlas separadas para de esta forma utilizar cuando sea conveniente su análisis. En la investigación se fueron dando ciertos parámetros de cálculo como la Teoría de Densidad Funcional, para propiedades electrónicas, y que esto es derivable en las propiedades plasmónicas en el modelo semianalítico, a causa de esto, la revisión bibliográfica de las ecuaciones es de suma importancia ya que todo es de forma consecuente, y una falla en la primera ecuación puede desencadenar una serie de errores en el modelo semianalítico.

GLOSARIO

Aislante:	La superación de bandas es amplia, no hay interacción.
Conductores:	La separación entre bandas es nula, para que salten los electrones.
Banda Conducción:	Orbitales vacíos de electrones libres.
Banda Prohibida:	Es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores
Banda de Valencia:	Banda ocupada por electrones del último nivel de energía para formar enlaces.
Plasma:	Conjunto cuasineutral de partículas con portadores libres de carga eléctrica, el cual desarrolla un comportamiento colectivo, con portadores de carga eléctrica libres.
Semiconductores:	Funcionalidad de la banda prohibida para pasar los electrones.
Superconductores:	Conducir electricidad sin obstáculos.
Teoría de Bandas:	Describe la estructura electrónica de un material en función de las bandas de energía.

BIBLIOGRAFÍA

ALONSO, G. *Nanoquímica: Ingeniería en Materiales*. Chihuahua-México : Unam, 2021. págs. 5-6.

TENE, Talia y et, al. *Modelado de arreglos 2D de nanocintas de grafeno*. Loja-Ecuador : UTPL, 2022. págs. 5-10.

BUSTILLOS, S. *Aplicación de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo para el estudio de las características plasmónicas de nanocintas de grafeno*. Riobamba-Ecuador : Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 2018. págs. 4-8.

GARCÍA, M. A. *Grafeno, Biografía de un material*. Madrid-España : Universidad Nacional de la Educación a Distancia, 2018. págs. 3-4.

HERNÁNDEZ, L. *Transmisión y conductancia en dispositivos electrónicos basados en grafeno*. Salamanca-España : Universidad de Salamanca, 2019. págs. 4-7.

QUIJAS, L. *Física Básica del Grafeno*. León-México : Universidad de Guanajuato, 2019. págs. 8-9.

GIRALDO, A. V. *El grafeno*. Medellín-Colombia : Universidad de Antioquia, 2018. págs. 8-9.

8. **VALLE, P.** *Física del Grafeno*. León-México : Universidad de Guanajuato, 2019. págs. 17-19.

GONZALES, C. *Propiedades y aplicaciones del grafeno*. México DF-México : UANL, 2008. págs. 43-45.

OBAYA, J. *Plasmones en grafeno: Fenómenos Cuánticos*. Oviedo-España : Universidad de Oviedo, 2018. pág. 26.

QUIROZ, C. *Grafeno: Estado del arte*. México DF-México : CIMAS, 2018. págs. 2-3.

GONZALES, R. *Funcionalización de nanomateriales de carbono: Propiedades optoelectrónicas de nanotubos de carbono y aplicaciones de nanopartículas de diamante en catálisis y biocatálisis.* Valencia-España : Universitat Politecnica de Valencia, 2011. págs. 78-80.

CREMADES, L. *Estudio de la viabilidad de una planta de producción de grafeno.* Barcelona-España : Universitat Politecnica de Catalunya, 2015. págs. 13-20.

STEFANI, FERNANDO D. *Técnicas basadas en la resonancia de plasmones superficiales.* Argentina : Universidad Nacional de General San Martín, 2001.

RIVERA, J. *Adsorción y difusión de átomos de metales de transición Zirconio (Zr) o Vanadio (V) sobre la superficie (0001) AIN.* Barranquilla-Colombia : Universidad del Norte, 2012. págs. 10-13.

ROMERO, R. *La aproximación de Born-Oppenheimer.* Murcia-España : Universidad de Murcia, 2011. págs. 6-8.

SARA, B. *Demanda de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo para el estudio de las características plasmónicas de nanocintas de grafeno.* Riobamba-Ecuador : Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 2018. págs. 15-19.

URIBE, A. *Métodos del cálculo computacional mecano-cuántico para el estudio de las estructuras electrónicas.* México DF-México : UNAM, 2018. págs. 4-8.

POSADA, Vink. *Estudio de modos defectivos en cristales Fotónicos Bidimensionales a través del Método de Expansión de Ondas Planas.* Belo Horizonte-Brasil : Revista Colombiana de Física, 2011. págs. 5-7.

SOLARTE, D. *Cálculo de estructuras de Bandas para Cristales Fotónicos Bidimensionales.* Santiago de Cali-Colombia : Revista Colombiana de Física, 2018. págs. 50-53.

VILLA, V. *Pseudopotenciales transferibles para elementos de transición en la teoría del funcional de la Densidad.* Valladolid-España : Universidad de Valladolid, 2017. págs. 2-5.

QUINTANILLA, M. *Modelo Semianalítico para cálculos de dosimetría en radioterapia.* Granada-España : Universidad de Granada, 2016. págs. 14-16.

HAN, O. *Energy bandgap Engineering of Grafene Nanoribbons.* Columbia-USA : Physics Review, 2007. págs. 6-8.

YANG, P. *Quasiparticle Energies and Band Gaps in Graphene Nanoribbons.* Columbia-USA : Physics Review, 2007. págs. 5-6.



esPOCH

**Dirección de Bibliotecas y
Recursos del Aprendizaje**

**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y
DOCUMENTAL**

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 06/ 03 / 2024

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Marco Antonio Soto Montoya
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Física
Título a optar: Físico
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Rafael Inty Salto Hidalgo