



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DEL MAGNETISMO *sp* Y DE LA
INTERACCIÓN ENTRE IMPUREZAS
MAGNÉTICAS EN MATERIALES DE BAJA
DIMENSIONALIDAD"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:
JUAN HERNANDEZ TECORRALCO

ASESOR(ES):
**DRA. LILIA MEZA MONTES
DR. ROMEO DE COSS GÓMEZ**

No. de CVU: 484652

JULIO 2020

©2020 - Juan Hernández Tecorralco

Derechos Reservados

*A mis padres
por su apoyo, confianza y cariño.
Para ustedes y para mis hermanos
“cuanto más hacemos, más podemos hacer”.*

Agradecimientos

Para mis asesores, la Dra. Lilia y el Dr. Romeo, les doy gracias por la oportunidad de trabajar con ellos. Les agradezco su apoyo tanto personal como académico, así como la paciencia que siempre me han tenido. Los considero un ejemplo a seguir en el ámbito personal y académico, ya que han impactado de buena manera en mi carácter como personas que hacemos ciencia. A ambos por sus consejos que me han brindado, los tomo con mucha consideración.

A mi Comité Tutorial de Seguimiento durante el transcurso de desarrollo de mi tesis, Dr. Felipe Pérez Rodríguez, Dr. Omar de la Peña Seaman y Dr. Valentín García Vázquez por sus preguntas, observaciones y aportaciones.

A los profesores, directivos, coordinadores, administrativos y técnicos del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por su apoyo durante mi estancia en el doctorado. Así como a todos mis compañeros y amigos del Instituto con los que tuve oportunidad de compartir agradables momentos. A mis amigos y compañeros del grupo del Dr. Romeo, en el Departamento de Física Aplicada del CINVESTAV Unidad Mérida, a quienes tuve la fortuna de conocer durante mis estancias académicas, especialmente al Dr. Miguel Eduardo Cifuentes por su amistad y consejos.

A Conacyt por la beca otorgada 277141 para realizar mis estudios de posgrado. También para Conacyt a través del Proyecto No. 288344, a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) y al Instituto de Física, por el apoyo en movilidad que me permitieron asistir a varios congresos nacionales e internacionales, así como a estancias académicas.

Finalmente, pero no menos importante, para mis padres y mis hermanos por su cariño, amistad y apoyo incondicional durante todos mis años de estudio.

Estudio del magnetismo sp y de la interacción entre impurezas magnéticas en materiales de baja dimensionalidad

Resumen

Los sistemas magnéticos de baja dimensionalidad son atractivos para su investigación fundamental y por sus posibles aplicaciones tecnológicas. El magnetismo en grafeno y sus nanocintas se ha predicho teóricamente y observado experimentalmente en los últimos años. Las propiedades magnéticas exhibidas en estos sistemas basados en grafeno son el resultado de defectos y estados de borde. Impurezas adsorbidas y sustitucionales son comúnmente utilizadas para este propósito. De acuerdo con el tipo de impureza, hay dos escenarios diferentes, 1) magnetismo resultado de electrones d y f , que generalmente presentan un magnetismo localizado, y 2) magnetismo inducido por electrones s y p , que se ha sugerido tienen un carácter itinerante. El entendimiento del origen de la polarización espontánea en estos materiales, particularmente para sistemas magnéticos sp , y el análisis de las interacciones entre impurezas con momentos magnéticos localizados son de particular interés en la comunidad científica. En este trabajo, estudiamos por medio de cálculos de primeros principios el magnetismo inducido por impurezas en grafeno y sus nanocintas. A partir del análisis de la estructura electrónica y de la energía total en función de la magnetización, mostramos que un modelo tipo Stoner explica el origen del magnetismo en sistemas sp de grafeno. Además, mostramos que el magnetismo sp puede modularse a través de deformaciones y promover una transición de fase magnética en P-grafeno y N-siliceno. Por otro lado, la incorporación de impurezas con electrones d , en nuestro caso átomos de V, en grafeno y sus nanocintas da lugar a un estado ferromagnético independiente del tamaño y del tipo de borde. Para dos impurezas, mostramos que la interacción magnética entre átomos de V en nanocintas depende en gran medida del ancho y del tipo de borde. De acuerdo a nuestros resultados, la interacción magnética en nanocintas con borde zig-zag obedece una ley de potencia de tipo $1/r^\alpha$, con $\alpha < 1$, que no es observada en nanocintas con borde brazo de silla (*arm-chair*).

Study of sp magnetism and the interaction between magnetic impurities in low-dimensional materials

Abstract

Low-dimensional magnetic systems are attractive for fundamental research and their possible technological applications. Magnetism on graphene and their nanoribbons have been predicted theoretically and observed experimentally during the last years. The magnetic properties exhibited in this graphene-based systems are result of defects and edge states. Adsorbed and substitutional impurities are defects commonly used for this purpose. According to the kind of impurity, there are two different scenarios, 1) magnetism resulting of d and f electrons, which usually presents a localized magnetism, and 2) magnetism induced by s and p electrons, which have been suggested has itinerant character. The understanding of the origin of spontaneous polarization in these materials, specifically for sp -magnetic systems, and the analysis of the interactions between impurities with localized magnetic moments are of particular interest in the scientific community. In this work, we study from first principles calculations the impurity-induced magnetism in graphene and their nanoribbons. We have calculated the electronic and magnetic properties for different graphene doped systems. From the analysis of the electronic structure and the total energy as a function of the magnetization, we show that a Stoner-type model explains the origin of magnetism of doped sp graphene structures. Besides, we show that biaxial strain modulates the sp -magnetism and induces a magnetic quantum phase transition in P-graphene and N-silicene. On the other hand, the incorporation of impurities with d electrons, in our case V atoms, in graphene and their nanoribbons gives rise to a ferromagnetic state independent of size and edge structure. In the case of two impurities, we show that the magnetic interaction between V atoms in graphene nanoribbons is strongly dependent on the width and the edge of the nanoribbons. According to our results, the magnetic interaction in graphene nanoribbons with zig-zag termination follows a power law of the type $1/r^\alpha$, with $\alpha < 1$, which is not observed in nanoribbons with arm-chair edge.

Publicaciones

- J. Hernández-Tecorralco, L. Meza-Montes, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss, “Effects of biaxial strain on the impurity-induced magnetism in P-doped graphene and N-doped silicene: a first principles study”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **32**, 255801 (2020).

Participación en eventos

1. **LXII Congreso Nacional de Física**
Villahermosa, Tabasco, México, Octubre 6-11, 2019,
Poster “Estructura electrónica y magnetismo de cadenas de oxalatos de Hierro dihidratado: un estudio de primeros principios”,
L. F. García-Uc, J. Hernández-Tecorralco, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.
2. **XXVIII International Materials Research Congress**
Cancún, Quintana Roo, México, Agosto 18-23, 2019,
Plática “Magnetic properties of 1D chains of dihydrated transition metal-oxalates: A First principles study”,
J. Hernández-Tecorralco, L. Meza-Montes, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.
3. **X Workshop México-Chile: sobre Magnetismo, Nanociencias y sus Aplicaciones**
San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, Octubre 14-18, 2018,
Poster “First-Principles Calculations of the Electronic and Magnetic Properties of 1D Chains of Dihydrated Transition-Metal Oxalates”,
J. Hernández-Tecorralco, L. Meza-Montes, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.

4. **LXI Congreso Nacional de Física**
Puebla, Puebla, México, Octubre 7-12, 2018,
Plática “Interacción entre impurezas magnéticas de vanadio en grafeno: un estudio de primeros principios”,
J. Hernández-Tecorralco, L. Meza-Montes, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.

5. **Graphene Week 2018**
San Sebastian, España, Septiembre 10-14, 2018,
Poster “Effect of biaxial strain on the magnetic properties of P-doped graphene”
L. Meza-Montes, J. Hernández-Tecorralco, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.

6. **XXVII International Materials Research Congress**
Cancún, Quintana Roo, México, Agosto 19-24, 2018,
Plática “First principles calculations of the magnetic properties for Vanadium impurities in Graphene”,
J. Hernández-Tecorralco, L. Meza-Montes, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.

7. **March Meeting 2018, American Physical Society**
Los Angeles, California, Estados Unidos, Marzo 5-9, 2018,
Plática “Electronic and magnetic properties of Nitrogen-Doped Silicene under biaxial strain”,
J. Hernández-Tecorralco, L. Meza-Montes, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.

8. **March Meeting 2017, American Physical Society**
Nueva Orleans, Louisiana, Estados Unidos, Marzo 13-17, 2017,
Plática “Magnetism of substitutional *sp*-element impurities in graphene and silicene: energetics and concentration dependence”,
J. Hernández-Tecorralco, L. Meza-Montes, M. E. Cifuentes-Quintal y R. de Coss.

Contenido

Resumen	v
Abstract	vi
Introducción	1
1 Antecedentes	4
1.1 Materiales de baja dimensionalidad	4
1.1.1 Grafeno	6
1.1.2 Nanocintas de grafeno: bordes <i>AC</i> y <i>ZZ</i>	9
1.2 Propiedades magnéticas en sistemas de baja dimensionalidad	15
1.2.1 Magnetismo inducido por defectos en grafeno	15
1.2.2 Impurezas en nanocintas de grafeno	22
1.2.3 Interacción entre impurezas magnéticas en grafeno y sus nanocintas	26
2 Métodos de cálculo de la estructura electrónica	34
2.1 Teoría del Funcional de la Densidad	34
2.1.1 El problema de muchos cuerpos	35
2.1.2 Densidad electrónica como variable fundamental	37
2.1.3 Sistema auxiliar de Kohn-Sham	39
2.1.4 Funcionales de intercambio y correlación	42
2.2 Método de Ondas Planas y Pseudopotenciales	45
2.2.1 Pseudopotenciales	48
2.2.2 Paquete Quantum ESPRESSO	49
3 Magnetismo <i>sp</i> inducido por impurezas en grafeno	51
3.1 Magnetismo en sistemas basados en grafeno	51
3.2 Magnetismo inducido por impurezas adsorbidas	54
3.3 Magnetismo inducido por impurezas sustitucionales	62
3.3.1 Hibridación del enlace impureza-carbono	70
3.3.2 Los casos de Sb y Bi	73
3.4 Estimación de la temperatura de transición magnética	75

3.5	Conclusiones del capítulo	77
4	Transición magnética bajo tensión en sistemas con magnetismo <i>sp</i>	78
4.1	Magnetismo <i>sp</i> en grafeno y siliceno dopado	78
4.1.1	Propiedades magnéticas <i>vs</i> concentración de impurezas	82
4.2	Propiedades estructurales bajo tensión	89
4.3	Transición de fase magnética bajo tensión	91
4.4	Conclusiones del capítulo	97
5	Magnetismo inducido por impurezas magnéticas en nanocintas de grafeno	99
5.1	Nanocintas de grafeno con impurezas sustitucionales	100
5.2	Magnetismo inducido por impurezas de V en AC-GNRb	108
5.3	Magnetismo de borde <i>vs</i> momento magnético localizado en V-ZZ-GNRb	113
5.4	Conclusiones de capítulo	118
6	Interacción entre impurezas magnéticas en nanocintas de grafeno	119
6.1	Interacción RKKY en grafeno	119
6.2	Interacción entre impurezas magnéticas de V en grafeno	121
6.3	Interacción entre impurezas magnéticas en ZZ-GNRb	127
6.4	Interacción entre impurezas magnéticas en AC-GNRb	134
6.5	Conclusiones del capítulo	137
	Conclusiones	140
	A Modelo de ferromagnetismo en una banda de impureza angosta	143
	Bibliografía	148

Introducción

El estudio del magnetismo en materiales de baja dimensionalidad ha llamado la atención de la comunidad científica durante los últimos años debido, entre muchas razones, a las potenciales aplicaciones que pueden exhibir en áreas como la espintrónica [1, 2] y la computación cuántica [3, 4]. Grafeno y sus nanocintas con borde brazo de silla (AC) son sistemas de baja dimensionalidad que carecen de propiedades magnéticas intrínsecas [5, 6]. No obstante, a través del uso de defectos, como impurezas sustitucionales y adsorbidas, se ha demostrado que es posible inducir un momento magnético en grafeno [7–19]. Respecto a las impurezas, estas las podemos dividir en dos tipos, aquellas que tiene un momento localizado debido sus electrones de las capas d y f , y aquellas que inducen un momento magnético con electrones de las capas s y p . Estas últimos son de particular interés debido a que se considera que las impurezas inducen en grafeno un magnetismo de tipo itinerante, que en principio podría ser explicado a través del criterio de Stoner para el ferromagnetismo [7, 20]. Sin embargo, la estimación de los parámetros involucrados en la aplicación del criterio de Stoner en estos sistemas sp no ha sido realizada a la fecha, de modo que permita corroborar estas ideas. Dentro de los ejemplos representativos de sistemas basados en grafeno que presentan este tipo de magnetismo se encuentra el caso del dopaje con átomos de H, ya que se ha demostrado de forma teórica y experimental que este átomo adsorbido sobre una hoja de grafeno induce un momento magnético neto [7, 8]. Del mismo modo, impurezas sustitucionales de P inducen una polarización espontánea en grafeno [16–19]. De este último sistema pocos esfuerzos se han realizado para poder explicar en detalle el origen de sus propiedades magnéticas. A pesar de ser dos tipos de dopaje distintos con dos impurezas diferentes, estos sistemas presentan

una característica común, la presencia de una banda de impureza angosta al nivel de Fermi en el estado paramagnético.

En el otro extremo, cuando tenemos impurezas que involucran orbitales d y f , estos pueden magnetizar al grafeno con la peculiaridad de que presentarán un momento magnético localizado [10–15]. Se ha sugerido que los espines de estas impurezas en grafeno pueden interactuar entre si a través de un mecanismo de interacción indirecta, como por ejemplo el acoplamiento de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Haciendo uso de modelos de campo medio se ha estudiado este acoplamiento en grafeno, donde se ha observado que la interacción de intercambio tiene un comportamiento que decae como función de la separación (r) entre dos momentos magnéticos de espín como $1/r^3$ [21–32]. Por su parte, Szałowski estudió el acoplamiento entre impurezas magnéticas en nanocintas de grafeno con borde AC y llegó a la conclusión que dicho acoplamiento depende del ancho de la nanocinta [27]. Estos modelos en general son herramientas poderosas que permiten el análisis de esta y muchas otras propiedades, sin embargo dejan de lado las características específicas de las especies químicas involucradas en un caso más particular. Es decir, no será lo mismo estudiar la interacción entre momentos magnéticos de impurezas de Co o de Mn, por ejemplo. A la par de las vasta cantidad de trabajos que discuten el acoplamiento RKKY en grafeno y sus nanocintas, son pocos los trabajos que lo estudian desde cálculos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad [33–37].

El objetivo de esta tesis es contribuir al entendimiento de las propiedades magnéticas inducidas por impurezas en grafeno y sus nanocintas, por un lado sobre el origen del magnetismo en el caso de sistemas que involucran orbitales sp y por otro el de la interacción que puede ocurrir entre impurezas magnéticas con orbitales d , todo esto a través cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad. De acuerdo a los resultados presentados en esta tesis, se demostró que el magnetismo sp en grafeno dopado puede ser explicado a través de un modelo simple de ferromagnetismo tipo Stoner que toma en consideración la presencia de una banda de impureza angosta. Por otro lado, mostramos que es posible modular las propiedades magnéticas en estos sistemas a través de la tensión mecánica donde se predice una transición de fase magnética entre un estado ferromagnético a no-magnético, con valores de tensión

moderados. Además, se analizó el efecto del uso de impurezas magnéticas como V en grafeno y sus nanocintas. En todos los casos una impureza de V induce un momento magnético robusto de $1.0 \mu_B$ /celda en estos sistemas. Respecto a la interacción entre impurezas de V, encontramos que esta es fuertemente dependiente del ancho de la nanocinta y del tipo de borde. Particularmente, para las nanocintas con borde zigzag (ZZ), se observó que el acoplamiento magnético tiene un comportamiento de tipo RKKY que decae como $1/r^\alpha$, con $\alpha < 1$.

La presente tesis está organizada de la siguiente forma. En el capítulo 1 se presenta el concepto de material de baja dimensionalidad, donde además se describen las principales características de los sistemas bajo estudio en este trabajo, grafeno y nanocintas de grafeno con borde AC y ZZ, para concluir con una breve revisión del estado del arte considerando los trabajos más relevantes sobre el magnetismo e interacciones magnéticas en grafeno y sus nanocintas. En el capítulo 2 se realizará un recuento de los conceptos fundamentales de la teoría del funcional de la densidad, así como de la aproximación de pseudopotenciales y el método de ondas planas utilizada para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Los resultados son presentados en los capítulos del 3 al 6. En el capítulo 3 se discute, a través de un modelo simple de ferromagnetismo, el origen del magnetismo *sp* inducido por impurezas en grafeno que presentan un banda de impureza angosta, mientras que en el capítulo 4, se investigó el efecto de la concentración y de la tensión biaxial sobre el magnetismo *sp* inducido por impurezas de P en grafeno cuyos resultados son contrastados con un análogo basado en siliceno. En el capítulo 5 se analiza el efecto de la incorporación de impurezas con un momento magnético localizado en nanocintas de grafeno con diferentes anchos, mientras que en el capítulo 6 se estudia la interacción magnética entre impurezas en estas nanocintas en términos de un mecanismo de tipo RKKY. Al final de la tesis se presentan las conclusiones generales de este estudio. Adicionalmente, este trabajo cuenta con un apéndice donde se presenta el modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta utilizado en los capítulos 3 y 4 para explicar el origen del magnetismo en sistemas de grafeno dopados con impurezas *sp*.

Capítulo 1

Antecedentes

El magnetismo de los materiales es uno de los fenómenos más estudiados en física de la materia condensada, el cual es un fenómeno cuántico e intrínseco de los materiales que se observa a escala macroscópica. Su descripción ha llamado la atención y actualmente mucho del interés de su estudio recae en todas sus posibles aplicaciones tecnológicas, donde además se requiere que esta propiedad se presente en sistemas con escalas nanométricas para ir de la mano con los desarrollos tecnológicos actuales. En este sentido, sistemas magnéticos de baja dimensionalidad han llamado la atención de la comunidad científica, tanto desde un punto de vista de ciencia básica, para estudiar y entender sus propiedades, así como por las posibles aplicaciones tecnológicas. Para ello es necesario desarrollar métodos de control o manipulación que le permitan explotar dichas propiedades. En este capítulo se realizará una breve presentación de algunos de los diferentes materiales de baja bidimensionalidad, seguido de una descripción general de las propiedades magnéticas que presentan estos sistemas. En particular, se presentará una revisión detallada del magnetismo en grafeno y sus análogos que servirán como punto de partida para el estudio de la presente tesis.

1.1 Materiales de baja dimensionalidad

Para empezar con la discusión de que lo que es un material de baja dimensionalidad, tomaremos como ejemplo a los diferentes alótopos de carbono. Este átomo

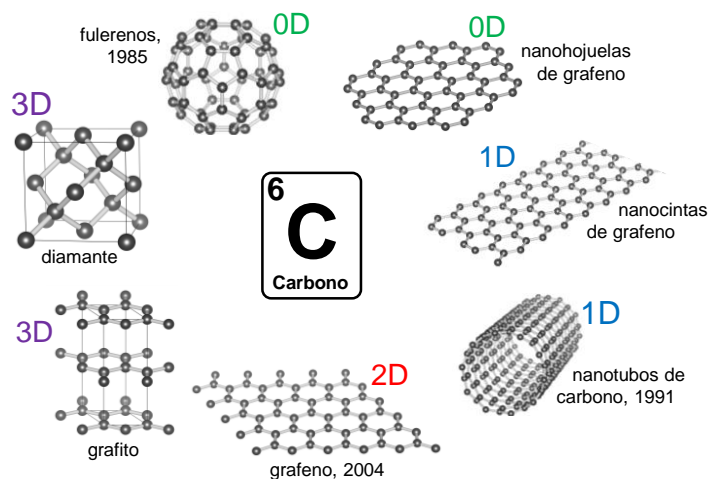


Figura 1.1: Diferentes formas alotrópicas del átomo de carbono. Cada alótropo puede ser clasificado de acuerdo a su dimensionalidad. El año indicado corresponde a su descubrimiento.

ha sido un pilar fundamental en el desarrollo tecnológico del mundo moderno y sigue proyectando un papel importante en el desarrollo tecnológico del futuro ¿pero qué le confiere tales características? El carbono es el sexto elemento de la tabla periódica en el bloque p y una de sus características principales es que puede formar distintos tipos de enlaces en variadas estructuras químicas. Esta particularidad le permite combinarse consigo mismo en diferentes configuraciones espaciales lo que se conoce como alotropía. En la Figura 1.1 podemos observar los principales alótropos basados en carbono que se conocen: el diamante, el grafito, los nanotubos de carbono, los fulerenos, grafeno, así como sus nanohojuelas y nanocintas. Estas formas alotrópicas pueden clasificarse de acuerdo a su dimensionalidad como sistemas cristalinos 3D, 2D, 1D y 0D. La clasificación considerada para los sistemas de baja dimensionalidad está relacionada con el hecho de que estos compuestos para su estudio y análisis se consideran reducidos en una (grafeno), dos (nanotubos y nanocintas) o tres de sus dimensiones (fulerenos y nanohojuelas de grafeno). Por lo tanto, los materiales de baja dimensionalidad serán aquellos que se encuentran reducidos en una o más de sus direcciones cristalinas.

El efecto del ordenamiento espacial y de la aperiodicidad de un material en una o varias de sus dimensiones, afecta directamente las propiedades que estos presentan. Por ejemplo, de los sistemas 3D, el diamante es un aislante con una brecha de energía prohibida de 5.5 eV, mientras que el grafito es una estructura formada de capas de átomos de carbono con ordenamiento hexagonal que presentan cierta conductividad eléctrica. Por otro lado, el grafeno, cuyo descubrimiento se dio en el año 2004 por Novoselov y colaboradores [38], es considerado como el primer cristal bidimensional y presenta propiedades electrónicas y de transporte únicas en su tipo. Por ejemplo, tiene un carácter de semimetal, cuya dispersión electrónica es lineal y simétrica alrededor del nivel de Fermi [39]. Además, presenta una alta movilidad de electrones y excelentes propiedades de conductividad térmica y eléctrica comparados con materiales convencionales [40], entre muchas otras características. A continuación se discutirán algunos detalles de grafeno y de sus nanocintas, los cuales son los sistemas de estudio de la presente tesis.

1.1.1 Grafeno

A lo largo de los años, numerosos trabajos habían argumentado que la existencia de materiales bidimensionales era imposible debido a fluctuaciones térmicas que destruirían el arreglo cristalino a cualquier temperatura [41–43]. Sin embargo, en el año 2004 por primera vez fueron caracterizadas las propiedades de transporte del grafeno como material 2D, cuya estructura cristalina consiste en una monocapa de átomos de carbono consiguiendo así un cristal de un átomo de espesor. El grafeno fue obtenido por medio de una técnica de exfoliación mecánica a partir de grafito [38]. La técnica es conocida como el método de la cinta adhesiva (*scotch-tape method*) y consiste en usar un cinta adhesiva para remover monocapas de una muestra de grafito que después se colocan sobre un sustrato.

La celda unitaria de grafeno es una celda bipartita hexagonal plana, tipo panal de abeja, la cual contendrá dos átomos de carbono no-equivalentes que pueden etiquetarse como A y B, como se muestra en la Figura 1.2(a). Las posiciones de los átomos A y B son no-equivalentes ya que se encuentran en subredes diferentes por lo que no

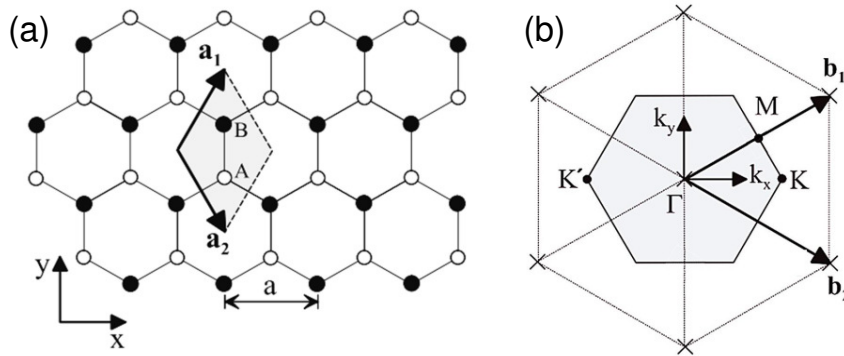


Figura 1.2: a) Celda unitaria en el espacio real y b) primera zona de Brillouin en el espacio recíproco para grafeno. En la celda unitaria se observan los átomos de carbono no-equivalentes A y B. Adaptado de la ref. [45].

es posible conectar ambos sitios haciendo uso de un vector de la red. Los vectores de la red \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 tienen una longitud $a = 2.46 \text{ \AA}$ [44]. En el espacio recíproco, la celda es una red hexagonal formada por los vectores \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 – Figura 1.2(b) – donde la primera zona de Brillouin (FBZ) corresponde a un hexágono. En la figura, Γ indica el centro de la FBZ, mientras que M y K son puntos de alta simetría en la frontera de la FBZ.

El estudio teórico de grafeno empezó como resultado de una simplificación al analizar las propiedades electrónicas en grafito por Wallace en 1947 [46]. A través de un modelo de enlace fuerte (*tight-binding*) obtuvo la expresión analítica de la estructura de bandas de grafeno considerando que los electrones de los orbitales p_z de cada carbono serán los responsables de sus propiedades electrónicas. El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia, que en grafeno o grafito se encuentran con hibridación de tipo sp^2 , con tres orbitales híbridos y un orbital puro p_z . Los orbitales híbridos forman enlaces de tipo σ directamente entre carbonos en el plano, mientras que los orbitales p_z forman enlaces de tipo π sobre la red gráfica, estos últimos son los que describen sus propiedades electrónicas alrededor del nivel de Fermi. Hoy en día es posible obtener su relación de dispersión electrónica completa así como la densidad de estados a través de cálculos de primeros principios. En la Figura 1.3 se muestra la estructura de bandas de grafeno en las direcciones de

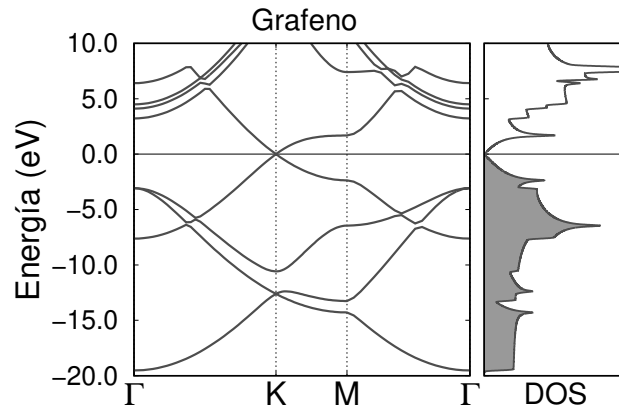


Figura 1.3: Estructura de bandas de grafeno en las direcciones de alta simetría Γ -K-M- Γ y su densidad de estados. El nivel de Fermi está colocado en el cero de la energía y alrededor del punto K se aprecia el cono de Dirac.

alta simetría Γ -K-M- Γ y su densidad de estados. Como se mencionó anteriormente, grafeno es un semimetal, donde la banda de conducción y valencia se tocan en un único punto, en K, al nivel de Fermi. Alrededor del punto K, la relación de dispersión electrónica es lineal y simétrica tal que en tres dimensiones toma forma cónica. Estos son conocidos como conos de Dirac, donde los electrones se comportan como fermiones de Dirac [39, 47]. Esta singularidad en su carácter electrónico permitió el estudio de nuevos fenómenos físicos, tal como el efecto Hall cuántico entero anómalo (IQHE) [47], el cual se presenta en grafeno al someterse a un campo magnético. Además, permitió el estudio de fenómenos de la electrodinámica cuántica (QED) en un sistema de la materia condensada [39, 48].

Como resultado del descubrimiento de grafeno, hoy en día la comunidad científica construye un nuevo campo de estudio enfocado en la búsqueda, de forma teórica y experimental, de nuevos sistemas de baja dimensionalidad. Hablar de todos ellos sería demasiado extenso por la vastedad de información que existe en nuestros días, donde cada uno presenta diversas propiedades. Por mencionar algunos sistemas 2D tenemos el nitruro de boro hexagonal, la familia de los dicalcogenuros de metales de transición y análogos hexagonales al grafeno compuestos de un mismo átomo como son el siliceno, germaneno, astateno, bismuteno, entre otros [49–54].

1.1.2 Nanocintas de grafeno: bordes *AC* y *ZZ*

Las nanocintas de grafeno (GNRb) son cintas basadas en grafeno, las cuales fueron estudiadas de forma teórica por primera vez por Fujita y colaboradores en los años noventa al estudiar el efecto de borde y del ancho de cintas nanométricas de grafito [6, 55, 56]. Estas nanocintas, para el estudio de sus propiedades, se consideran sistemas unidimensionales. Sus propiedades electrónicas son fuertemente dependientes del ancho de la nanocinta y del tipo de borde que presentan. En grafeno podemos observar dos direcciones cristalográficas de alta simetría: la forma de brazo de silla (*armchair* - AC) y zig-zag (ZZ), como se muestran en la Figura 1.4. Cortar cintas de grafeno a lo largo de estas direcciones cristalinicas da origen a los dos tipos de nanocintas con borde AC y ZZ (AC-GNRb y ZZ-GNRb). El ancho W de cada nanocinta puede expresarse como un número entero, que para AC-GNRb corresponde al número de dímeros en la dirección AC ($W = 7$ en la figura), mientras que para ZZ-GNRb corresponde al número de líneas zig-zag que tiene la cinta ($W = 4$ en la figura). Una característica importante es que ambos sistemas son celdas bipartitas como grafeno, por lo tanto, los átomos de carbono pueden identificarse de acuerdo al tipo de subred a la cual pertenecen A o B.

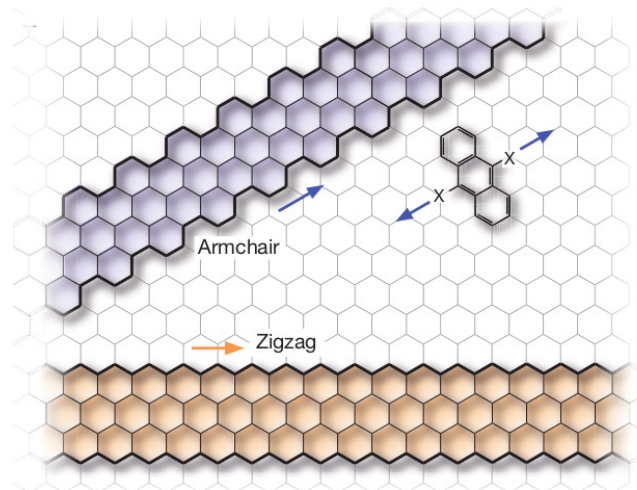


Figura 1.4: Nanocintas de grafeno con borde brazo de silla (*arm-chair* - AC) y zig-zag (ZZ). Adaptado de ref. [57].

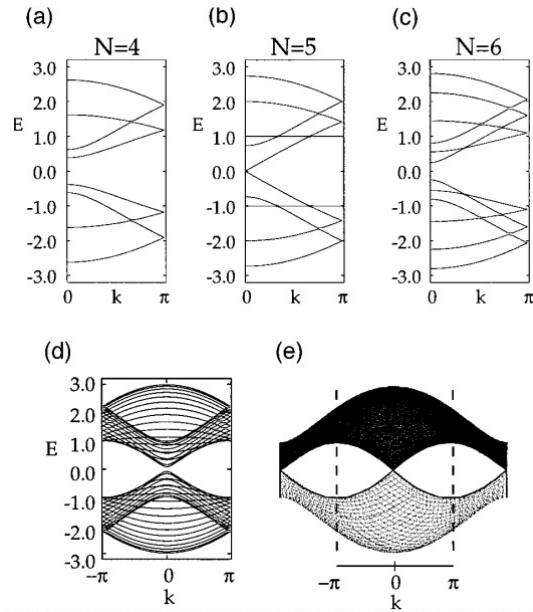


Figura 1.5: Estructura de bandas para AC-GNRb con anchos (a) $W = 4$, (b) $W = 5$, (c) $W = 6$ y (d) $W = 30$. (e) Por comparación se muestra la proyección de la estructura de bandas de grafeno en el eje brazo de silla. Adaptado de ref. [6].

Los resultados obtenidos por Fujita y colaboradores muestran que las propiedades electrónicas son dependientes del tipo de borde [6]. En el caso de nanocintas con borde AC, se espera un carácter metálico o semiconductor dependiendo del ancho de la nanocinta. La Figura 1.5 muestra la estructura de bandas para AC-GNRbs con anchos $W = 4, 5$ y 6 . Como se puede observar para el ancho $W = 4$ y 6 , se aprecia un *gap*, mientras que la nanocinta de ancho $W = 5$ es un sistema con carácter metálico de acuerdo a los autores. Una comparación entre resultados obtenidos por el método de enlace fuerte y por cálculos de primeros principios presentados en la Figura 1.6 mostró que para los primeros cuando el ancho W es igual a $3p$ o $3p + 1$, donde p es un entero, el *gap* disminuirá con el incremento en el ancho de las nanocintas, mientras que para W igual a $3p + 2$, el sistema es de carácter metálico, independiente del ancho W [58]. Por otra lado, los resultados obtenidos por cálculos de primeros principios muestran una relación inversa del *gap* como función del ancho de la nanocinta W , donde ya no aparecen sistemas metálicos. De acuerdo al ancho W se puede hacer una

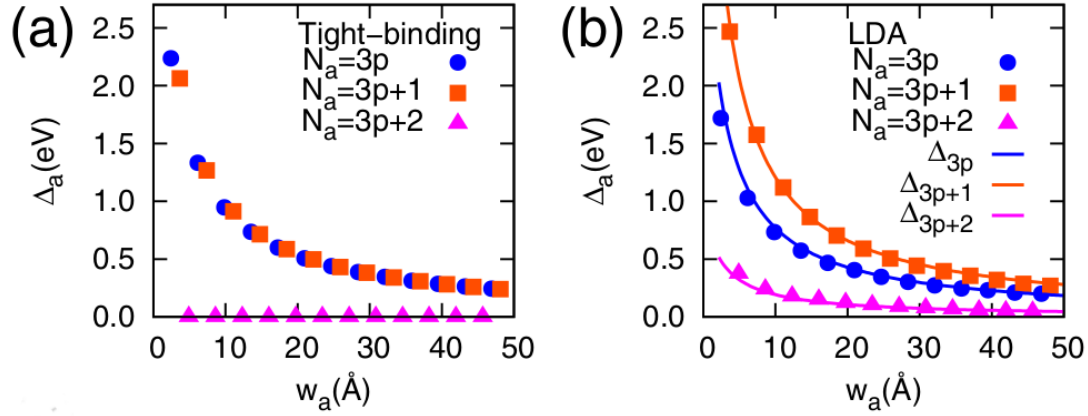


Figura 1.6: Cambio del *gap* como función del ancho w_a de las nanocintas con borde AC obtenidos por una (a) aproximación de *tight-binding* y (b) cálculos de primeros principios basados en DFT. Las líneas sólidas del inciso (b) son resultado de un modelo que describe las reglas de escalamiento del *gap* como función w_a . Adaptado de ref. [58].

clasificación de las nanocintas en tres grupos con diferentes reglas de escalamiento con respecto al *gap* $3p + 1 > 3p > 3p + 2$. Es importante señalar que las diferencias entre ambos resultados son en parte consecuencia del modelo usado, en el caso de los obtenidos por primeros principios las nanocintas fueron modeladas con bordes pasivados con átomos de hidrógeno. No obstante, esta relación inversa entre el *gap* y W ha sido corroborada experimentalmente [59, 60].

Por otro lado, Fujita y colaboradores habían demostrado, con la misma aproximación de enlace fuerte, que nanocintas de grafeno con borde ZZ son sistemas metálicos independientes del ancho de la nanocinta, los cuales presentan una banda plana al nivel de Fermi como se observa en los incisos (a), (b), (c) y (d) de la Figura 1.7. Esta banda es resultado de un estado de borde localizado que decae exponencialmente hacia el centro de la nanocinta [6, 55, 56]. En la densidad de estados esta banda plana dará origen a un estado altamente localizado al nivel de Fermi. Posteriormente se demostró que esto vuelve inestable al sistema paramagnético favoreciendo una separación por canales de espín dando como resultado un ordenamiento magnético [56, 61]. Cuando a la aproximación de enlace fuerte se le agrega un término de repulsión

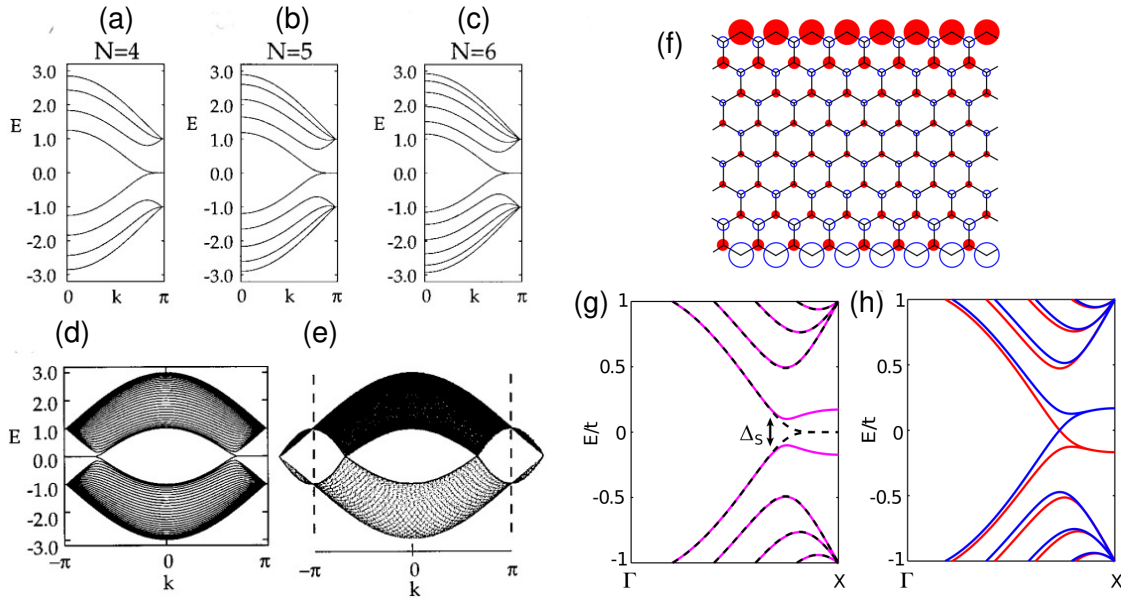


Figura 1.7: Estructura de bandas para ZZ-GNRb con anchos (a) $W = 4$, (b) $W = 5$, (c) $W = 6$ y (d) $W = 30$. (e) Por comparación se muestra la proyección de la estructura de bandas de grafeno en el eje zig-zag. (f) Momentos magnéticos locales y (g) su estructura de bandas obtenida por la aproximación de enlace fuerte (líneas punteadas) y un modelo de campo medio de Hubbard (línea sólida) en ZZ-GNRb. (h) Estructura de bandas de ZZ-GNRb con bordes en configuración ferromagnética. Tomadas de ref. [6] y [5]. Cálculos DFT predicen un estado AF para este tipo de nanocintas [62, 63].

de Coulomb dentro de un modelo de Hubbard, aparecen momentos magnéticos locales de signo opuesto en los bordes, con un momento magnético total de espín igual a cero (sistema antiferromagnético por bordes) y la apertura de un *gap* de energía en la estructura de bandas, como se aprecia en en los incisos (f) y (g) de la Figura 1.7. Estas mismas características han sido predichas por métodos de primeros principios [62, 63]. Por otro lado, el acoplamiento antiferromagnético ha sido descrito a través de un mecanismo de superintercambio (*superexchange*), que muestra una dependencia del tipo W^{-2} como función del ancho de la nanocinta [64]. El ordenamiento ferromagnético entre bordes en la nanocinta, por su parte tendrá carácter metálico

donde habrá dos bandas diferenciadas por canal de espín que cruzan el nivel de Fermi como se aprecia en el inciso (h) de la Figura 1.7.

Actualmente existen diferentes métodos de síntesis para las nanocintas, sin embargo son pocos los que permiten obtener nanocintas de alta calidad con anchos y bordes bien definidos [57,60,65–67]. Por mencionar algunos, Ruffieux y colaboradores sintetizaron con precisión atómica nanocintas de grafeno con borde ZZ con ancho $W=6$ (6-ZZ-GNRbs) [57], a través de un método químico de síntesis de *bottom-up*, el cual consiste en la obtención de nanocintas por medio de la polimerización de precursores orgánicos sobre una superficie de Au(111) (Figura 1.8). Usando un microscopio de efecto túnel demostraron la existencia de estados de borde localizados como la teoría lo predice. Además, observaron que este tipo de borde presenta una alta reactividad química con el sustrato, por lo que es necesario controlarla para el estudio y aplicación de estas nanocintas de borde ZZ. En su trabajo sugieren la pasivación de los bordes como solución que permitirá preservar sus propiedades electrónicas a costa de reducir la reactividad química del borde.

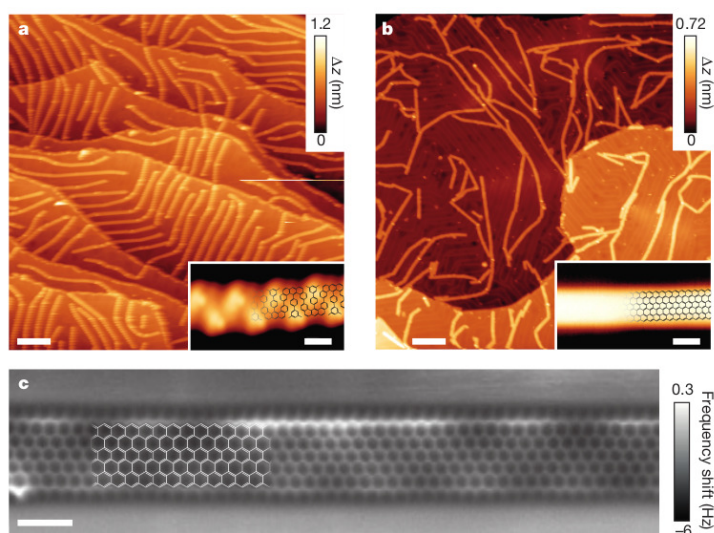


Figura 1.8: Parte superior: Imágenes obtenidas por un microscopio de efecto túnel de una superficie de Au(111) con el depósito de precursores (a) antes y (b) después de la síntesis de 6-ZZ-GNRb. Parte inferior: Imágenes obtenidas por un microscopio de fuerza atómica de 6-ZZ-GNRb. Adaptado de ref. [57]

Otra de las técnicas usadas para la obtención de nanocintas de alta calidad cristalina es la nanolitografía realizada con un microscopio de efecto túnel (STM) [60]. Partiendo de una muestra de grafeno y con la punta del STM se rompen localmente los enlaces carbono-carbono en las direcciones cristalinas adecuadas para obtener los dos diferentes tipos de nanocintas. Magda y colaboradores utilizaron esta técnica para estudiar el magnetismo de nanocintas de distintos tamaños con ambos bordes [60]. Para determinar las características magnéticas en las nanocintas que obtuvieron, tomaron como referencia las predicciones teóricas antes mencionadas donde, para una nanocinta con borde ZZ y ordenamiento antiferromagnético, se espera la aparición de un *gap* de energía. En sus resultados muestran, como se discutió antes, que las nanocintas con borde AC presentan un regla de escalamiento entre el *gap* y el ancho W (Figura 1.9(a)). En el caso de ZZ-GNRbs, para nanocintas con anchos $W < 7$ nm, midieron un *gap* energía entre 0.2-0.3 eV que, como se indicó antes, este comportamiento es una señal del ordenamiento antiferromagnético de los bordes tal como fue predicho por la teoría [56, 61–64]. Sin embargo, conforme aumenta el tama-

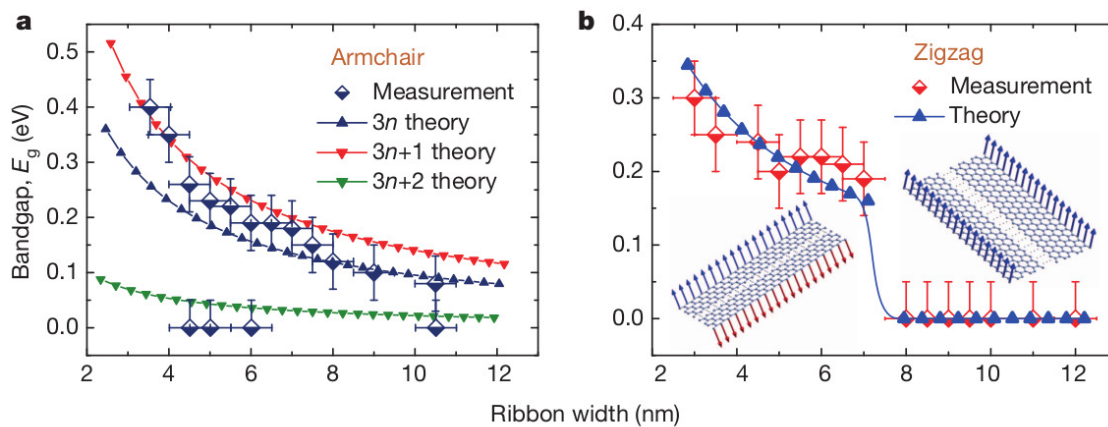


Figura 1.9: *Gap* experimental como función del ancho de las nanocintas para AC-GNRbs y ZZ-GNRbs. Como se ha indicado, en AC-GNRbs existe una relación inversa entre el *gap* y W que es consistente con predicciones teóricas. En ZZ-GNRbs aparece una transición entre semiconductor y metal como función del ancho W , donde ocurre un cambio de fase magnética. Tomada de ref. [60].

ño del ancho de la nanocinta encontraron un cambio abrupto de carácter, entre semiconductor y metal, que sugiere una transición entre configuraciones de borde, de antiferromagnético a ferromagnético (Figura 1.9(b)).

1.2 Propiedades magnéticas en sistemas de baja dimensionalidad

Como se mencionó en secciones pasadas existe un conjunto vasto de materiales de baja dimensionalidad y algunos de ellos presentan propiedades magnéticas intrínsecas [68]. Sin embargo, el magnetismo basado en compuestos de carbono, como el grafeno con defectos y sus nanocintas, sigue teniendo el foco de atención en nuestros días debido a sus potenciales aplicaciones en espintrónica [1,2,63] y sistemas de información cuántica basados en el espín [3,4]. Grafeno es un sistema no-magnético, pero las nanocintas que presentan borde ZZ exhibe propiedades relacionadas con el espín. No obstante, esto no es un impedimento para explorar formas ingeniosas de inducir propiedades magnéticas a voluntad en estos materiales. La forma usual de manipular las propiedades en estos sistemas es por medio de la introducción de defectos en la red cristalina.

1.2.1 Magnetismo inducido por defectos en grafeno

La primera idea para inducir magnetismo en sistemas no-magnéticos es el uso de defectos. En particular, se había observado experimentalmente ferromagnetismo en grafito irradiado con protones [69], donde la irradiación produce diferentes tipo de defectos puntuales en la red cristalina. Estos defectos en la red cristalina son vacancias generadas debido al choque entre los protones con un átomo de la red. Yazyev y Helm estudiaron defectos de una vacancia en grafeno a través de cálculos de primeros principios [7] y encontraron que dicho defecto genera un momento magnético neto en la red de $1.15 \mu_B$. En el mismo trabajo analizaron el efecto de la incorporación de un átomo de hidrógeno como impureza adsorbida (H-grafeno). Del mismo modo, este defecto induce magnetismo en grafeno. En su trabajo argumentaron que el magnetismo

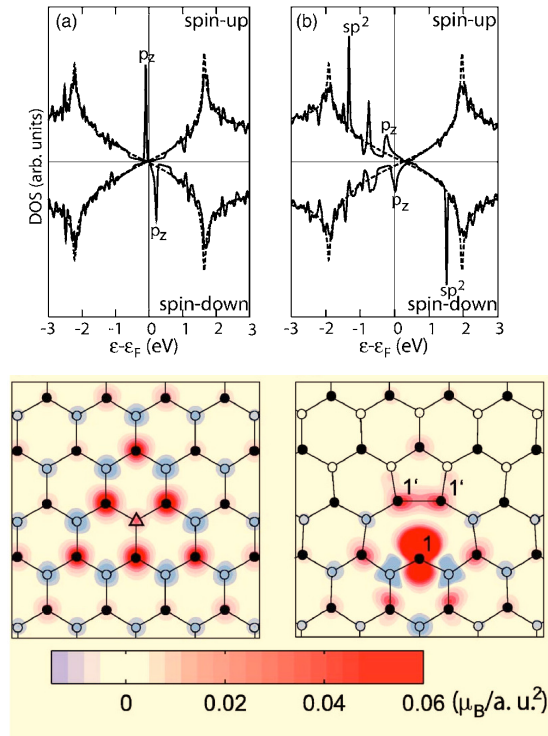


Figura 1.10: Densidad de estados e isosuperficies de densidad de espín para grafeno con hidrógeno adsorbido (a) y una vacancia (b). Adaptado de ref. [7].

observado en H-grafeno podría ser explicado a través del criterio de Stoner [70, 71]. Sin embargo, no fueron estimadas las magnitudes que permitan corroborar dicha afirmación. Ambos defectos buscan remover un orbital p_z de la red cristalina. En la Figura 1.10 se muestran las densidades de estados (DOS) e isosuperficies de densidad de espín para grafeno con ambos defectos. Como se aprecia de la DOS, hay un pico por cada canal de espín alrededor de la energía de Fermi. Estos picos pertenecen a un estado localizado, resultado de la creación del defecto en una de las subredes de grafeno. Por otro lado, las isosuperficies de densidad de espín ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) muestran que el magnetismo no está localizado si no que se encuentra distribuido sobre toda la red cristalina. En el caso de grafeno con una vacancia se aprecia una reconstrucción del defecto en dos anillos de 5 y 9 átomos cada uno. De esa densidad se observa que uno de los átomos presenta una contribución mayor a la densidad de espín.

El magnetismo observado en estos sistemas obedece el teorema de Lieb para celdas

bipartitas [72], donde el momento magnético del sistema está dado por $M = |N_A - N_B|$, aquí N_A y N_B serán los números de defectos que se crean en cada subred. Si se crea un defecto en la subred A, el momento magnético que exhibirá el sistema será de $1.0 \mu_B$, si se crean dos en la misma subred A será de $2.0 \mu_B$. Sin embargo, si se crean dos defectos en diferentes subredes el momento magnético total será de cero.

Las predicciones teóricas hechas por Yazyev y Helm sobre el magnetismo en H-grafeno fueron comprobadas experimentalmente en el año 2016 por el grupo de González-Herrero [8]. En su trabajo haciendo uso de una punta de STM manipularon átomos de H sobre grafeno depositado en un sustrato de SiC(000-1). El momento magnético obtenido por la adsorción de H está caracterizado por una separación de espín (*spin-splitting*) de aproximadamente 20 meV. El mapa de conductancia presentado en la Figura 1.11 muestra que el estado de espín polarizado se extiende varios nanómetros de la impureza. Además, corroboraron que si dos impurezas de H se encuentran en la misma subred se observará un momento magnético, mientras que si

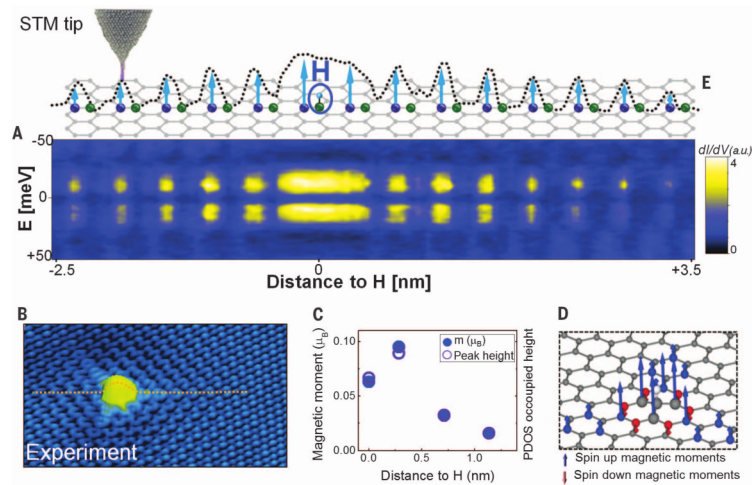


Figura 1.11: A) Mapa de conductancia a lo largo de la línea marcada en B). B) Topografía STM de un átomo de H en grafeno. C) Comparación entre momentos magnéticos calculados y la altura del pico de la DOS proyectada. D) Momentos magnéticos locales calculados en H-grafeno. E) Representación esquemática de B). Adaptado de ref. [8].

se encuentran en subredes distintas el momento magnético desaparece. Por su parte, el grupo de Nair ya había estudiado experimentalmente el magnetismo en vacancias y el uso de dopaje molecular en ellas [73]. Demostraron que el magnetismo en estos sistemas es de tipo dual, debido a un carácter de electrón itinerante y a enlaces libres localizados alrededor de la vacancia, el cual además puede ser controlado a través del dopaje para encender o apagar el estado magnético.

Una característica que no se ha mencionado hasta ahora es que el átomo adsorbido de H está directamente enlazado con un átomo de la red. Dicho átomo cambia su hibridación de sp^2 a sp^3 creando así un defecto sp^3 . Santos y colaboradores estudiaron diferentes tipos de defectos de tipo sp^3 originados con el uso de moléculas orgánicas [9]. En su trabajo mostraron que, si se forma un enlace C-C entre un adsorbato orgánico y un carbono de grafeno, un momento magnético de $1.0 \mu_B$ será inducido de forma ‘universal’. En su trabajo analizaron diferentes tipos de radicales orgánicos como CH_3^- , C_2H_5^- , C_6H_6^- , COOH^- , adenina, poliestireno, poliacetileno, etc. además de H, F, NH_2^- , OH^- . En todos los casos donde se daba un enlace C-C, el momento magnético siempre era de $1.0 \mu_B$. Los casos con NH_2^- , OH^- , también inducían una polarización de espín pero con momentos magnéticos de 0.89 y $0.56 \mu_B$, respectivamente. El caso de F- mostró un comportamiento no-magnético. La explicación al origen del magnetismo es atribuido a un estado localizado presente al nivel de Fermi que se origina al remover un orbital p_z en grafeno. En los casos de F-, NH_2^- , OH^- , las diferencias observadas en carácter magnético se explica en términos de la transferencia de carga entre la impureza y el carbono, debido a las diferencias de electronegatividad que tiene cada átomo ($\text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$).

En general, si se busca inducir propiedades magnéticas en un material no-magnético, la opción lógica es el uso de impurezas que sean magnéticas o que puedan exhibir un momento magnético localizado como algunos metales. Diversos estudios existen a la fecha sobre átomos metálicos adsorbidos sobre grafeno. En particular, Cao y colaboradores estudiaron la quimisorción de átomos y dímeros de Fe, Co, Ni y Cu sobre grafeno [10]. En el caso de un átomo, el metal puede ocupar diferentes posiciones sobre la red cristalina de grafeno. Sin embargo, se ha demostrado que el sitio favorable de la adsorción de Fe, Co y Ni es el centro de un hexágono de la red

crystalina, mientras que Cu se posiciona encima de un enlace C-C. Curiosamente Fe, Co y Ni inducen un momento magnético en grafeno de 2.13, 1.43 y 0.64 μ_B /celda, mientras que Ni no exhibe polarización de espín. Una revisión detallada de la adsorción de elementos atómicos fue realizada por Widjaja y colaboradores, donde analizan las tendencias en energía de enlaces, sitio más estable, barreras de migración y momentos magnéticos para todos los elementos de la tabla periódica a excepción de los gases nobles, lantánidos y actínidos [74]. Con respecto al momento magnético concluyen que no es claro que exista alguna tendencia al respecto como función del número atómico.

Otro tipo de dopaje utilizado es el del tipo sustitucional, en el que un átomo de carbono de la red es sustituido por un átomo diferente. Dentro los trabajos teóricos que hablan sobre magnetismo inducido por impurezas sustitucionales, se encuentran los del grupo de Krasheninnikov [11] y el de Santos [12]. Por separado mostraron a través de un estudio sistemático por DFT que el uso de metales de transición de la fila 3d de la tabla periódica pueden inducir un momento magnético neto en grafeno. La Figura 1.12 muestra los momentos de espín obtenidos para cada elemento de la fila. El primer elemento en inducir una polarización de espín en grafeno es el vanadio (V) [11, 12] y conforme aumenta el número atómico tiende a aumentar el momento magnético de los sistemas dopados. Un caso particular es el de Fe que como impureza sustitucional exhibe un estado base no-magnético, a pesar de que el Fe es un metal magnético. Para este caso es necesario incluir un potencial de Coulomb $+U$ a la teoría para encontrar como solución un estado magnético. Dicho potencial ayuda a mejorar la descripción de sistemas que presentan efectos de correlación electrónica. Las energías de enlace entre la impureza y la vacancia de grafeno en todos los casos dieron valores negativos que indican que es favorable la formación de enlaces.

Para explicar las propiedades magnéticas en estos sistemas Santos y colaboradores propusieron un modelo que toma en consideración la hibridación de los estados de las impurezas con una vacancia sin reconstruir [12]. De acuerdo a su modelo los electrones disponibles de la vacancia y el metal al combinarse van llenando orbitales moleculares de acuerdo a las simetrías que presentan sus orbitales atómicos, cuyo momento magnético será dado por el número de electrones desapareados que queden

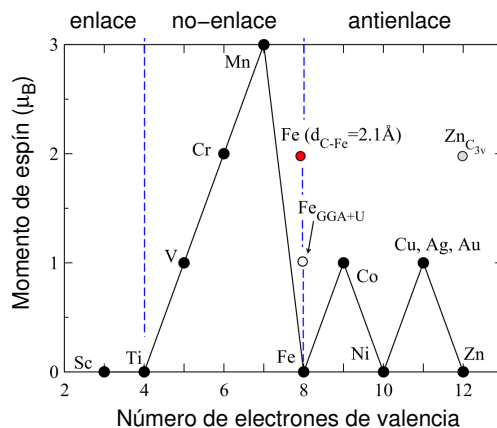


Figura 1.12: Momento magnético de espín para grafeno dopado con diferentes impurezas sustitucionales de metales de transición de la fila 3d. Adaptado de ref. [12].

de este llenado. El llenado de estos orbitales sigue las reglas de Hund [12].

Por su parte Sun y colaboradores estudiaron sistemáticamente a los elementos de la fila 4d y 5d como impurezas sustitucionales en grafeno por cálculos de primeros principios [13,14]. El resultado de las propiedades magnéticas es mostrado en la Figura 1.13. Por su parte, Alonso-Lanza y colaboradores obtiene resultados consistentes con los presentados por el grupo de Sun [15]. En general, sus resultados sobre el magnetismo inducido por impurezas metálicas arrojan una clara tendencia conforme aumenta el número atómico en una columna si los comparamos con los obtenidos por Krashennnikov y Santos [11,12]. En ambos trabajos encontraron energías de enlace favorables para introducción de una impureza en una vacancia de grafeno. Por otro lado, Pašti y colaboradores realizaron el estudio sistemático por DFT de los elementos de la fila 1 a la 6 de la tabla periódica (con excepción de los lantánidos) como impurezas sustitucionales en grafeno [75]. Sus resultados sugieren que los metales alcalinos, alcalino-térreos, elementos del centro del bloque *d* y metales de la columna 11 (Cu, Ag, Au) y 12 (Zn, Cd, Hg) inducen magnetismo en grafeno, mientras que los demás átomos de la tabla periódica no lo hacen. Sin embargo, contrario a sus resultados se ha predicho que del grupo *p* es posible encontrar impurezas que induzcan polarización de espín en grafeno, como es el caso de la impureza de P [16–19].

Denis, al calcular las propiedades electrónicas de Al, Si, P y S en grafeno como

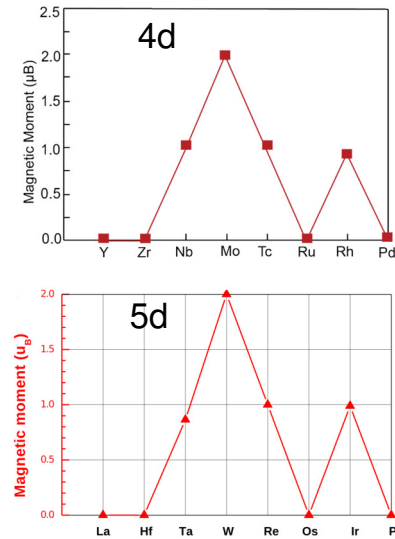


Figura 1.13: Momento magnético de espín para grafeno dopado con diferentes impurezas sustitucionales de metales de transición de la fila $4d$ y $5d$. Adaptado de refs. [13] y [14].

impurezas sustitucionales, observó la aparición de un momento magnético de $1.0 \mu_B$ /celda en el caso de P [16]. En sus resultados discute el efecto de tener dos átomos de P en la misma o diferente subred, donde se favorece el estado ferromagnético cuando las impurezas se encuentran en la misma subred y desaparece si se encuentran en subredes distintas. Además, nota la apertura de un *gap* y la aparición de un estado localizado al nivel de Fermi. Por su parte, Dai y Yuan observan el mismo estado magnético en P-grafeno, al estudiar de forma teórica diferentes impurezas en grafeno para aplicaciones en sensores de gas [17,18]. En estos trabajos se mostró que la impureza de P se encuentra fuera del plano de la red gráfrica y que un estado metaestable ocurre cuando el P se encuentra en el plano de la red con momento magnético de espín igual a cero. Es importante señalar que en estos trabajos no se hace una discusión del origen del magnetismo como se ha intentado en trabajos previos de impurezas adsorbidas. Wang y colaboradores atribuyen el origen de este momento magnético a la ruptura del sistema de electrones π de grafeno, sin dar más detalles al respecto [19].

Materiales magnéticos que no incluyen orbitales d o f se conocen como sistemas

con magnetismo sp , por ejemplo los casos de H-grafeno y P-grafeno presentados en esta sección. En algunos de estos casos se ha intentado explicar el origen de su magnetismo, atribuyéndolo a un estado formado por la creación de un defecto y el rompimiento del sistema de electrones π en grafeno. Edwards y Katsnelson al estudiar sistemas magnéticos basados en carbono y boro [20], analizaron las características que deben exhibir sistemas magnéticos sp , en primer lugar deben ser sistemas con una magnetización no-homogénea que se espera presenten altas temperaturas de Curie, en segundo lugar el carácter de sus electrones debe de ser de tipo itinerante y que ocupen una banda de impureza angosta en el material, finalmente sus propiedades magnéticas deberían poder ser explicadas a través del criterio de Stoner [20]. Las ideas presentadas en el trabajo de Edwards y Katsnelson se tomarán como referencia para la discusión del magnetismo sp en sistemas dopados de grafeno en los siguientes capítulos.

Desde el punto de vista experimental, hoy en día existen varios trabajos sobre el dopaje de grafeno con impurezas [76–78]. Sin embargo, como el lector observará el estudio del magnetismo en estos sistemas es realizado principalmente desde el lado de la teoría. El estudio experimental de este tipo de sistemas se ha visto limitado principalmente por cuestiones técnicas de síntesis donde se requiere cierto grado de calidad cristalina o de métodos para la medición de sus propiedades. Sin embargo, esto no es un impedimento para continuar investigando las propiedades que puedan exhibir estos materiales magnéticos dopados ya que, como se demostró con H-grafeno, estas propiedades magnéticas podrían ser medidas experimentalmente en un futuro cercano.

1.2.2 Impurezas en nanocintas de grafeno

El uso de impurezas en nanocintas de grafeno también puede ser una herramienta útil para modificar o ajustar sus propiedades electrónicas o magnéticas. A pesar de que ZZ-GNRb es un sistema antiferromagnético, se ha demostrado teóricamente que el uso de impurezas B y N puede modificar la configuración magnética de su estado base. Si la impureza B (o N) en ZZ-GNRb se encuentra cerca del borde se

favorecerá un estado ferromagnético [79]. En la Figura 1.14 se muestran las diferencias en energía entre el estado antiferro- y ferromagnético $\Delta E = (E_{AF} - E_{FM})$. Valores negativos corresponden a un estado ferromagnético con $M \neq 0$, mientras que valores positivos son para valores $M = 0$. Se puede observar una transición entre fases magnéticas como función de la posición de la impureza respecto al borde. De sus resultados mostraron que la energía de formación de impureza de B (N) en ZZ-GNRb aumenta como función de la distancia respecto al borde, es decir es más favorable la introducción de la impureza hacia el centro de la nanocinta. Por otro lado, en el caso de AC-GNRbs con impurezas de B y N, se ha observado que se induce un momento magnético cuando se encuentran dos defectos en bordes opuestos y la nanocinta tiene un ancho W de número impar [80].

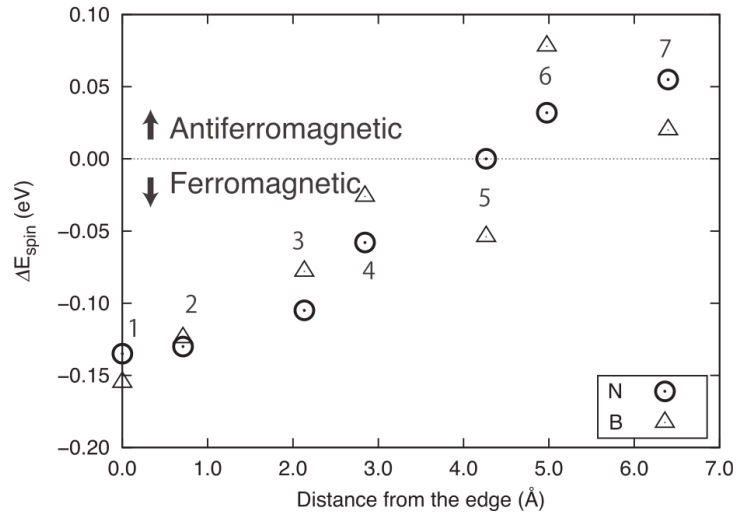


Figura 1.14: Diferencia en energía entre el estado ferromagnético y antiferromagnético entre bordes. Círculos (triángulos) corresponden a impurezas de N (B). Adaptado de ref. [79].

Por otro lado, también ha sido explorado el uso de impurezas metálicas, tanto sustitucionales como adsorbidas, en nanocintas de grafeno con borde ZZ. Longo y colaboradores estudiaron las propiedades magnéticas de impurezas sustitucionales de Fe en una nanocinta de grafeno con borde ZZ (Fe-ZZ-GNRb) [81]. En su trabajo demostraron que es posible modular el momento magnético local de la impureza var-

iendo el ancho de las nanocintas. Del análisis de la densidad de estados muestran que, al nivel de Fermi, la contribución principal proviene de los orbitales d del metal, junto con una contribución de los orbitales p_z de los átomos de carbono que da como resultado un estado completamente ferromagnético. Sin embargo, no realizaron un análisis más detallado del efecto de magnetismo de borde sobre el momento magnético local del Fe. El caso de Ni como impureza en el mismo tipo de nanocinta fue estudiado por el grupo de Rigo [82] al determinar las propiedades electrónicas y de transporte del Ni como impureza adsorbida. Dentro de sus hallazgos encontraron que es energéticamente más favorable la presencia de Ni en el borde de la nanocinta, además de que se aprecia una reducción del momento magnético de la nanocinta por la formación de enlaces C-Ni. Dentro de las características electrónicas observaron la aparición de estados de impureza dentro del *gap* que presenta la nanocinta. Jaiswal and Srivastava investigaron el efecto de incorporación de átomos de Cu sobre las propiedades electrónicas en ZZ-GNRb usando una y dos impurezas tanto en bordes como en el centro de la nanocinta [83]. Dependiendo de la posición que ocupe la impureza será el carácter electrónico de la nanocinta, transitando entre sistemas de tipo semiconductor, metal o mitad-metal.

Por su parte, Power y colaboradores realizaron un estudio comparativo entre un modelo de enlace fuerte y cálculos de primeros principios de una impureza magnética adsorbida en nanocintas con borde AC y ZZ [84]. El objetivo del trabajo era obtener un perfil del momento magnético de la impureza para ver como variaba su momento de espín dependiendo de la posición en la que se encontrara dentro de la nanocinta. Para poder comparar sus resultados definieron una magnitud de cambio del momento magnético del dopante con respecto al valor que presenta en el centro de la misma (m_c) de la forma $\Delta m/m_c = (m - m_c)/m_c$. En la figura 1.15 se presenta la comparación entre ambos modelos. Para el cálculo por primeros principios hicieron uso de una impureza de Mn en nanocintas de ancho $W=6$ para ZZ-GNRb y $W=11$ para AC-GNRbs, respectivamente. De la figura se observa que existe un buen acuerdo entre los resultados obtenidos por el modelo y los obtenidos por DFT en el caso de ZZ-GNRb (parte superior de la figura), mientras que para AC-GNRbs (parte inferior de la figura) se presentan diferencias significativas, que de acuerdo a los autores son

debido a un efecto de distorsión en la red observado cuando la impureza se encuentra cerca del borde. Del perfil se aprecia que conforme la impureza se acerca al borde, el momento magnético tiende a incrementarse.

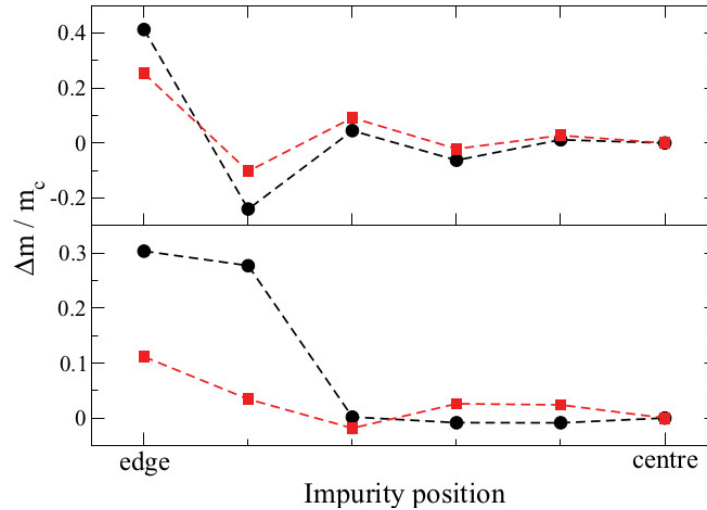


Figura 1.15: Perfil del momento magnético calculado por un modelo de enlace fuerte (línea roja) y por cálculos DFT (línea negra). La parte superior corresponde a una nanocinta con borde ZZ, mientras que la parte inferior a un nanocinta con borde AC. Imagen tomada de ref. [84].

Elementos como Ti, Ni, Sn, y Hg también han sido investigados como impurezas en divacancias en nanocintas con borde AC [85]. Cada impureza fue colocada en diferentes posiciones entre el centro y el borde dentro de una divacancia. Los resultados muestran que estas impurezas no inducen un momento magnético en las nanocintas. Los autores de este trabajo consideran que la no-observación del magnetismo es debido a un fenómeno de transferencia de carga entre el metal y el material anfitrión. Por otro lado, Gorjizadeh y colaboradores estudiaron al conjunto de impurezas de H, Mg, B, N, O, Ti, Cr, Mn, Fe y Co en una nanocinta de grafeno con borde AC [86]. Las impurezas son colocadas en diferentes posiciones, pero en general se encuentran en los bordes. En su trabajo muestran que B y Mg metalizan a la nanocinta, mientras que N, O y S incrementan el *gap* de energía comparado con la nanocinta prístina. En el caso de las impurezas con electrones *d*, estas son colocadas

en bordes opuestos, Ti y Cr muestran un acoplamiento AF, mientras que Mn, Fe y Co es FM.

Como el lector podrá notar de los antecedentes presentados en esta subsección existe diferentes trabajos teóricos encaminados a analizar las propiedades magnéticas de grafeno y nanocintas de grafeno con impurezas. Sin embargo, esto es solo un preludeo de un mundo de posibilidades por todas la diferentes configuracioness que pueden estudiarse entre distintos tipos de impurezas, anchos de nanocintas y tipos de defectos. Esto los vuelve atractivos para poder estudiar no solo el origen del magnetismo, si no diferentes fenómenos físicos que puedan ocurrir en sistemas con magnetismo inducido o modulado por impurezas.

Para finalizar esta subsección se presentan dos reportes experimentales de nanocintas dopadas con impurezas de B y S para mostrar que es posible sintetizar estructuras de alta calidad con anchos y bordes bien definidos [87, 88]. Estas nanocintas fueron obtenidas por métodos de *bottom-up*, que como se ha indicado anteriormente, es un método químico que consiste en la polimerización de precursores orgánicos. En la Figura 1.16 se presentan imágenes STM de nanocintas con impurezas B y S obtenidas por este método [87, 88]. En la figura se aprecia que para el caso de impurezas de B, estos átomos vienen en pares y se encuentran en distintas posiciones dentro de la estructura. Además de que por este método pueden obtenerse nanocintas de distinto tamaño cambiando el precursor. En el caso de S, este forma estructuras regulares y periódicas de anillos de 5 átomos en los bordes.

1.2.3 Interacción entre impurezas magnéticas en grafeno y sus nanocintas

Hasta ahora hemos discutido el efecto de una impureza en grafeno o sus nanocintas. No obstante, desde un punto de vista práctico y acercándonos a la realidad de un laboratorio, es posible que se tengan sistemas dopados con más de una impureza. Por lo tanto, en sistemas con defectos magnéticos es esperado que pueda existir alguna interacción magnética entre ellas a través del medio en el que se encuentra. Un mecanismo de interacción entre impurezas magnéticas es el intercambio indirecto

de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [89–91]. Esta es una interacción de intercambio mediada por los electrones de conducción del material anfitrión, donde los momentos magnéticos de las impurezas pueden tener un acoplamiento ferro- o antiferromagnético. Además, es una interacción de largo alcance, la cual tiene una dependencia oscilatoria con la distancia r . Usualmente en sistemas en bulto la dependencia del acoplamiento entre impurezas con la distancia sigue un ley de $\sim 1/r^3$, mientras que para sistemas metálicos bidimensionales, se espera que el acoplamiento decaiga como $\sim 1/r^2$ [92–94].

Dentro de los primeros trabajos donde se discute la interacción RKKY en grafeno se encuentra el de Vozmediano y colaboradores, haciendo uso de un modelo de enlace fuerte, establecieron que la interacción RKKY en grafeno decae, como en sistemas en bulto, como $1/r^3$ [21]. De acuerdo a su modelo, grafeno no presenta el carácter oscilatorio de la interacción, si no que los defectos magnéticos se acoplan únicamente de forma ferromagnética. Por su parte, Dugaev y colaboradores llegaron a las mismas conclusiones que Vozmediano [22]. Saremi, por otro lado, demostró que para cualquier celda bipartita como grafeno, la interacción RKKY sí presentará un acoplamiento antiferromagnético entre impurezas que se encuentra en subredes distintas contrario

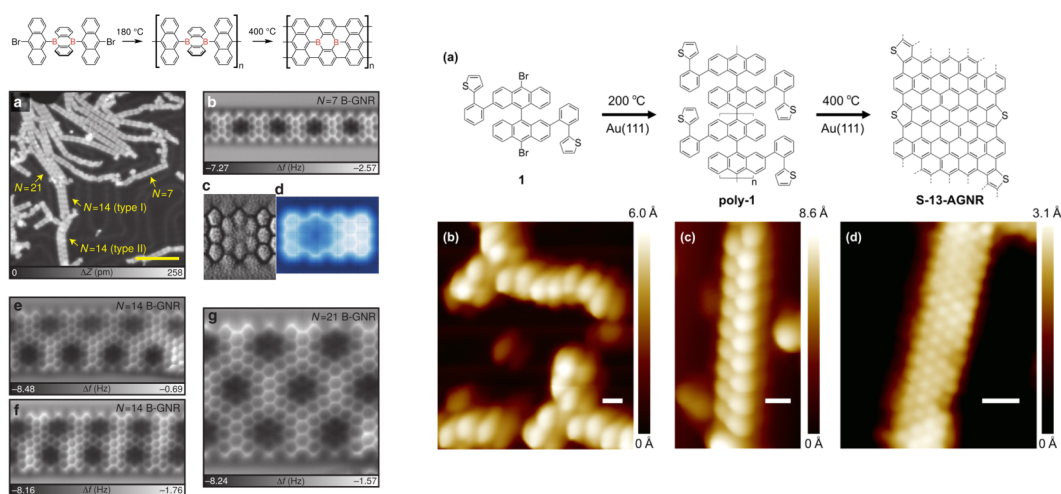


Figura 1.16: Imágenes STM de nanocintas de grafeno con impurezas de B y S en grafeno. Imágenes tomadas de ref. [87] y [88].

a lo que se había reportado anteriormente y ferromagnético cuando se encuentran en la misma subred en cualquier escala de longitud [23]. Asimismo, en el trabajo de Brey y colaboradores al estudiar momentos locales en grafeno con dopaje electrónico en la aproximación de enlace fuerte demostraron que, cuando los momentos de espín se encuentran en sitios específicos de cada subred, el acoplamiento sigue una regla de escalamiento de $\sim 1/r^2$, mientras que cuando se encuentra en sitios intersticiales cae como $\sim 1/r^3$ [24].

Por su parte, Black-Schaffer consideró la interacción electrón-electrón sobre el acoplamiento magnético entre momentos localizados en grafeno haciendo uso de un modelo de Hubbard [25]. La Figura 1.17 muestra la magnitud de diferentes acoplamientos como función de la distancia r para grafeno en las direcciones (a) ZZ y (b) AC, para diferentes valores de U/t , donde U es un potencial de repulsión electrónico y t el término cinético que permite el salto de partículas entre sitios de acuerdo al modelo de Hubbard. Las líneas en negro corresponden al acoplamiento entre subredes iguales (FM), mientras que en rojo a subredes diferentes (AF). De sus resultados se puede observar que no hay un comportamiento oscilatorio con la distancia, además que la ley de potencia que sigue el decaimiento del acoplamiento se ve afectado por el incremento de U . En particular para valores grandes de U el exponente tiende a reducirse.

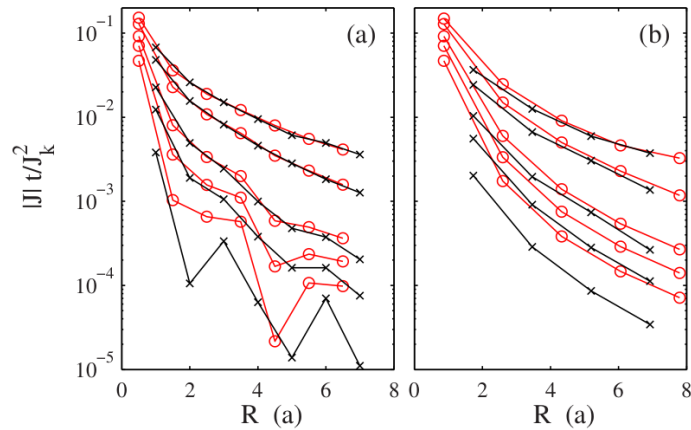


Figura 1.17: Acoplamiento RKKY ($|J|t/J_k^2$) para grafeno en la dirección a) ZZ y b) AC para diferentes cocientes U/t . Imagen tomada de ref. [25].

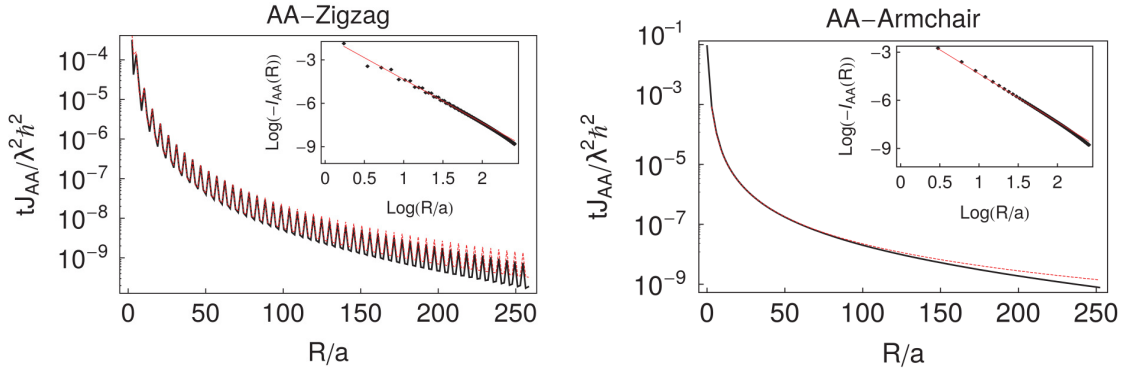


Figura 1.18: Interacción de intercambio entre dos impurezas magnéticas en grafeno en la dirección a) ZZ y b) AC. Las líneas negras corresponden a resultados obtenidos por un método de enlace fuerte y las líneas rojas los resultados obtenidos por Sherafati y Satpathy. Imagen tomada de ref. [26].

Contrario a los resultados obtenidos por Black-Schaffer, Sherafati y Satpathy haciendo uso de funciones de Green, argumentan que el acoplamiento RKKY debe seguir el comportamiento con la distancia de $\sim 1/r^3$, reportado previamente [26]. En la Figura 1.18 se muestran los resultados obtenidos para el acoplamiento RKKY de dos impurezas en la misma subred en las direcciones ZZ y AC. El recuadro de cada figura se muestra en escala logarítmica y evidencia que la relación entre el acoplamiento y r tiene un forma lineal.

En nanocintas con borde AC, Szałowski estudió el acoplamiento RKKY en nanocintas finitas de diferente tamaño ($W=7, 9$ y 11) con un Hamiltoniano de enlace fuerte [27]. Sus resultados están en buen acuerdo con las características semiconductoras o metálicas que se han discutido en secciones anteriores para AC-GNRb. En la Figura 1.19 se muestra el acoplamiento J como función de la distancia en escala semilogarítmica para los tres anchos de nanocintas. Los resultados son presentados considerando que las impurezas se encuentran acopladas en configuración antiferromagnética (ferromagnética) en diferentes (mismas) subredes. La línea punteada en negro corresponde a los resultados obtenidos por Sherafati y Satpathy [26] para grafeno, mientras que cada línea sólida corresponde a la interacción que experimentan dos impurezas en diferentes posiciones entre el centro y el borde de la nanocinta a lo largo de

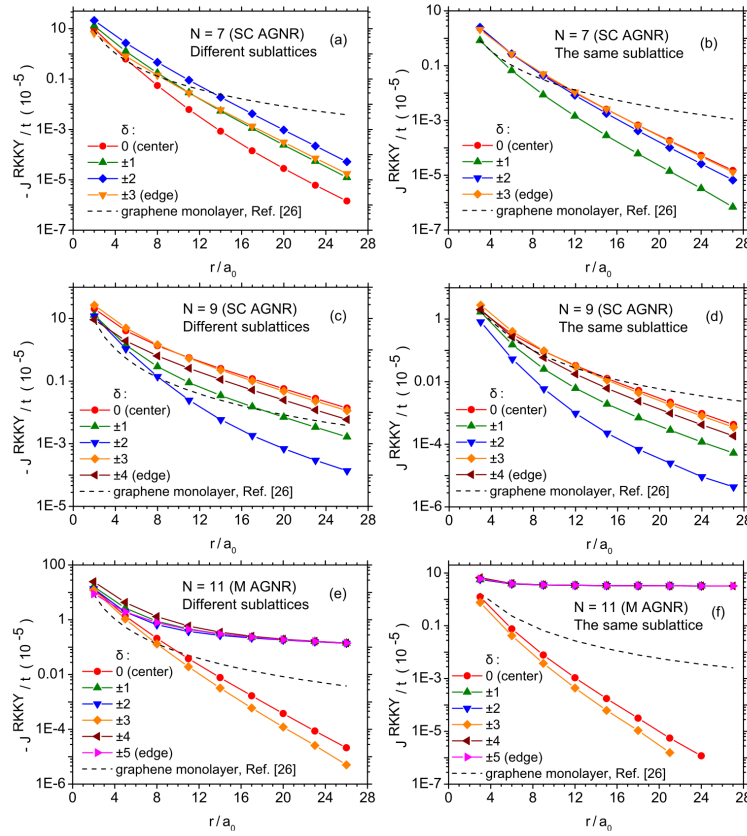


Figura 1.19: Dependencia con la distancia de la magnitud del acoplamiento RKKY para AC-GNRb con anchos $W = 7, 9$ y 11 en diferentes posiciones. Imagen tomada de ref. [27].

ella. Como se puede observar el acoplamiento es diferente entre los distintos anchos y se desvía del observado en grafeno. Para anchos pequeños se observa una regla de escalamiento que varía como $\sim \exp(-r)$, mientras que para el ancho $W = 11$ la posición en donde se encuentren las impurezas afecta dramáticamente la regla de escalamiento de la interacción que puede variar incluso como $\sim 1/r$. De tal forma que puede observarse que el confinamiento afecta los mecanismos de interacción entre los momentos locales de las impurezas.

A la par de estos resultados existen muchos otros trabajos teóricos que abordan el estudio del acoplamiento entre impurezas magnéticas en grafeno y sus nanocintas [28–32]. En general, estos estudios sobre las interacciones entre momentos magnéticos

en grafeno están basados en modelos efectivos o de campo medio, que no toman en cuenta la estructura electrónica completa de las especies químicas. No obstante, todos estos modelos arrojan resultados consistentes entre sí.

Por otro lado, acudir a otros niveles de aproximación de cálculo también es recomendable ya que puede permitir tomar en cuenta características que no pueden incluirse en estos modelos, por ejemplo la teoría del funcional de la densidad puede ser una herramienta útil para este propósito ya que puede describir el ambiente químico de las impurezas con el material anfitrión. Crook y sus colaboradores, estudiaron por medio de cálculos DFT la interacción magnética entre dos impurezas sustitucionales, usando átomos de V, Cr y Mn [33]. A través del cálculo de energía total de los estados ferro- y antiferromagnético en diferentes configuraciones espaciales estiman la energía de intercambio de cada sistema como la diferencia $\Delta E = E_{AF} - E_{FM}$. En su trabajo argumentan que la interacción entre impurezas puede clasificarse como un interacción de tipo RKKY (lado derecho de la Figura 1.20). Una característica importante a notar es que esta interacción de intercambio resulta ser diferente para cada especie química. Para el caso de grafeno con impurezas de Cr (línea azul) se aprecia que la variación de acoplamiento magnético entre los momentos magnéticos de las impurezas es oscilatorio entre el estado ferro y antiferromagnético como función de la distancia. Mientras que para el caso de vanadio, aunque ΔE presenta una variación con la distancia, la configuración ferromagnética es la mas favorable para todas las separaciones estudiadas.

Otro trabajo representativo por DFT es el de Santos y colaboradores, quienes estudiaron las propiedades electrónicas y magnéticas de Co en grafeno en diferentes configuraciones magnéticas con diferentes tamaños de supercelda. De sus resultados estimaron, a través de un modelo de Heisenberg, una regla de escalamiento de la energía de intercambio que varía como $\sim 1/r^{2.43}$ [34]. Esta dependencia de la energía de intercambio con la distancia se obtuvo para los casos en que las impurezas se encuentra en la misma subred, ya que el ajuste falla para las impurezas en subredes diferentes, debido a que obtiene estados paramagnéticos en estos casos. Por su parte Kang y colaboradores, al estudiar impurezas de Mo en grafeno observa un acoplamiento de tipo RKKY si las impurezas se encuentran a distancias $> 5 \text{ \AA}$,

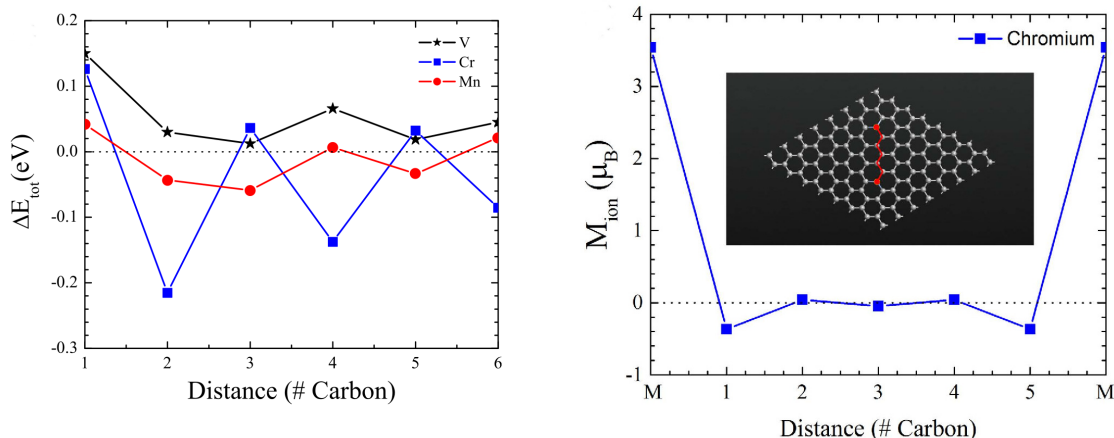


Figura 1.20: Energía de intercambio $\Delta E = E_{AF} - E_{FM}$ como función del número de átomos de carbono que hay entre dos impurezas. Lado derecho: Momentos magnéticos locales para 2Cr-grafeno a una distancia fija. Adaptado de ref. [33]

mientras que para distancias menores la interacción no puede ser descrita a través de este mecanismo de acoplamiento [35]. No estiman cómo decae la interacción de intercambio como función de la distancia.

Recientemente el acoplamiento RKKY entre impurezas adsorbidas de Fe en grafeno fue estudiado por primeros principios por Putnam y colaboradores [36] y también por Zhu y colaboradores [37] con dos enfoques diferentes. El primero estudió una supercelda de grafeno variando la distancia entre impurezas adsorbidas sobre una divacancia en las direcciones AC y ZZ de grafeno, mientras que el segundo optó por construir superceldas de distinto tamaño y colocar átomos de Fe en los sitios intersticiales de grafeno. Putnam encontró que la interacción entre Fe en grafeno en la dirección AC (inciso a y c de la Figura 1.21) muestra un carácter oscilatorio con la distancia que es característico del acoplamiento RKKY. Mientras que en la dirección ZZ (inciso b y d de la Figura 1.21) el acoplamiento entre impurezas es antiferromagnético para todas las distancias estudiadas. Finalmente, Zhu observó del mismo modo un comportamiento oscilatorio con la distancia y estimó que el acoplamiento J cae como $1/r^2$.

A partir de la revisión presentada y reconociendo los problemas abiertos en el

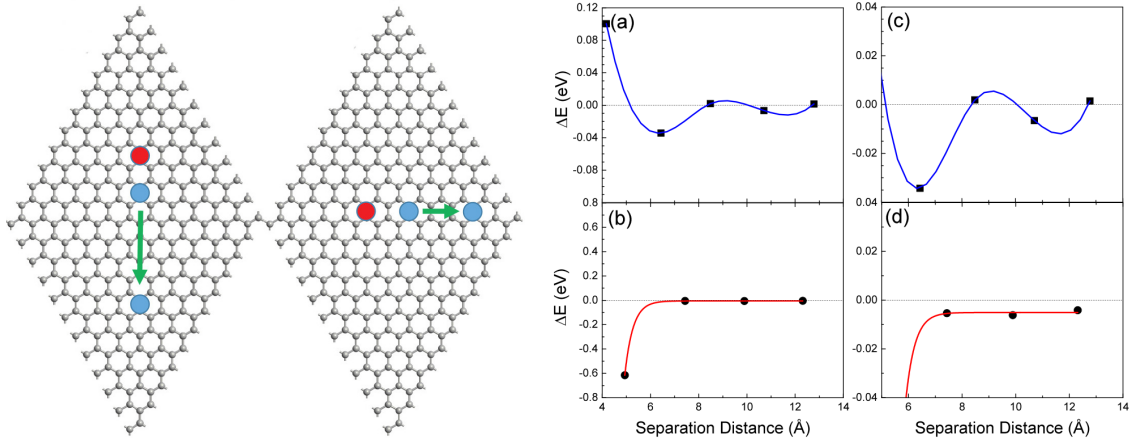


Figura 1.21: Lado izquierdo: Posición de las impurezas a lo largo de las direcciones AC y ZZ. Lado derecho: Diferencia en energía entre el estado FM y AF para las direcciones AC (a) y ZZ (b) como función de la separación entre impurezas. Los incisos (c) y (d) son un acercamiento de (a) y (b), respectivamente. Conforme la separación entre impurezas se incrementa la energía de intercambio se reduce. Adaptado de ref. [36]

estudio del magnetismo de impurezas en grafeno, el objetivo de esta tesis es contribuir al entendimiento de algunas de las propiedades que pueden exhibir grafeno y sus nanocintas con impurezas, particularmente sobre el origen de sus propiedades magnéticas en el caso de sistemas *sp* y de las interacciones entre impurezas que presentan momentos magnéticos localizados, todo esto a través de cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad. Para tal motivo, en el siguiente capítulo se hará una revisión de los conceptos más relevantes de dicha teoría que serán tomados en cuenta en este trabajo.

Capítulo 2

Métodos de cálculo de la estructura electrónica

Usando las herramientas de la mecánica cuántica es posible determinar propiedades observables de moléculas y sólidos mediante la solución de la ecuación de Schrödinger con un Hamiltoniano que describa el comportamiento de electrones y núcleos, y que incluya interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y núcleo-electrón. En términos prácticos dar solución a dicho Hamiltoniano convierte nuestro problema en un problema de muchos cuerpos que, para sistemas grandes de muchos electrones se vuelve complicado resolver, por lo que esquemas alternativos deben de tomarse en cuenta. Dentro de dichos esquemas se encuentra la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) la cual es una formulación matemática exacta del problema de muchos cuerpos para el estado base. En este capítulo se abordarán los aspectos básicos de DFT y otros conceptos que se usarán en la presente tesis.

2.1 Teoría del Funcional de la Densidad

DFT es una teoría para el estado base y ha sido ampliamente utilizada para cálculos de estructura electrónica en materia condensada. Este es un método de primeros principios cuya formulación es exacta por construcción. La idea principal consiste en reemplazar la ecuación de Schrödinger de partículas interactuantes por

un conjunto de ecuaciones de partículas no interactuantes. Para comenzar con su discusión abordaremos el problema de muchos cuerpos partiendo de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no relativista, para después describir de manera abreviada la formulación matemática de la teoría del funcional de la densidad haciendo hincapié en los aspectos relevantes de dicha teoría.

2.1.1 El problema de muchos cuerpos

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de M núcleos y N electrones está dada por

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

con coordenadas $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M\}$ para núcleos y $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ para electrones, donde además el operador Hamiltoniano en unidades atómicas es

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.2)$$

De la ecuación (2.1) podemos observar que la función de onda Ψ es una función de muchas variables que depende de la posición de N electrones y M núcleos. En la ecuación (2.2) el primer y cuarto término asociado al Hamiltoniano corresponde a la energía cinética de electrones y de núcleos, respectivamente, mientras que la interacciones entre núcleo-electrón, electrón-electrón, y núcleo-núcleo corresponden al segundo, tercer y quinto término, en ese orden. Por la forma del Hamiltoniano (2.2) podemos ver claramente que nuestro problema de muchos cuerpos es uno de partículas interactuantes.

Dentro de las primeras aproximaciones para simplificar el problema se encuentra la aproximación de Born-Oppenheimer (BO o aproximación adiabática) [95], la cual consiste en desacoplar el Hamiltoniano y la función de onda en dos contribuciones, una para electrones y otra para núcleos. Esta aproximación se basa en la gran diferencia en masa de electrones (m_e) y núcleos (M_I) ($m_e/M_I \leq 1/1836$). Al ser más grande la

masa de los núcleos, los electrones responderán de forma instantánea a un cambio en las posiciones nucleares mientras que los núcleos responderán ligeramente a un cambio en las posiciones electrónicas. Como resultado de la aproximación BO la función de onda puede escribirse como el siguiente producto

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

donde $\Phi(\mathbf{R})$ es un función de onda nuclear, mientras que $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ será la función de onda electrónica. De tal forma es posible reescribir la ecuación de Schrödinger de la parte electrónica como

$$H_{elec}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.4)$$

donde la energía cinética de los núcleos en el operador H se considera prácticamente constante y puede ser despreciada. Es importante mencionar que a pesar de que no se tome en cuenta dicho término de energía cinética, la función de onda y la energía electrónica dependerán paramétricamente de las posiciones nucleares \mathbf{R} . Con la aproximación BO obtenemos un Hamiltoniano simplificado para electrones, donde desaparece el término de energía cinética de los núcleos y la interacción núcleo-núcleo se transforma en un potencial de repulsión nuclear efectivo V_{nuc} , que se convierte en un término constante aditivo a la energía total. Podemos escribir entonces un Hamiltoniano electrónico, que considera la energía cinética de los electrones T_e , un potencial de repulsión entre electrones V_{ee} y un término efectivo de atracción núcleo-electrón $V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, el cual depende paramétricamente de las coordenadas nucleares \mathbf{R} , de la forma

$$H_{elec} = T_e + V_{ee} + V_{ext}. \quad (2.5)$$

Los *eigen*valores de la ecuación (2.4) corresponden a la energía electrónica del sistema, la cual es una función de las coordenadas nucleares. Si graficamos esta energía E como función de \mathbf{R} obtenemos la llamada superficie de energía potencial (PES), donde el estado base es aquel para el cual las coordenadas \mathbf{R} minimicen la energía.

Hasta este punto nuestra función de onda aún depende de $3N$ coordenadas ya que $\{\mathbf{r}_i = (r_{xi}, r_{yi}, r_{zi})\}$ para electrones. En el caso de considerar la polarización del espín del electrón, el número de coordenadas de las que depende la función de onda corresponde a $3N \times 2 = 6N$ coordenadas. Así, aun con estas simplificaciones resolver un problema de varios electrones es muy complicado. Una idea ingeniosa para resolver este problema es utilizar, en lugar de una función de onda multi-electrónica que depende de hasta $6N$ coordenadas, a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ como variable fundamental, la cual solo dependerá de 3 coordenadas espaciales y el espín. Esta es la idea principal detrás de DFT, la cual está soportada por los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) [96] que se detallarán a continuación.

2.1.2 Densidad electrónica como variable fundamental

DFT está basada en dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn [96] en 1964, los cuales establecen la relación entre un funcional de la energía $E[n]$ de un gas de electrones interactuantes y la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ que puede escribirse como

$$n(\mathbf{r}) = N \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.6)$$

El primer teorema prueba que existe una relación unívoca entre un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica $n_0(\mathbf{r})$ del estado fundamental,

$$V_{ext}(\mathbf{r}) \leftrightarrow \psi_0 \leftrightarrow n_0(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

A partir de esto se sigue que dos potenciales diferentes no pueden dar como resultado la misma densidad de estado base. De tal manera que, la densidad electrónica determina el potencial externo dentro de la ecuación de Schrödinger de la cual a su vez será solución. Como la densidad electrónica será un funcional del potencial externo y a su vez de la energía, en principio es posible obtener todas las propiedades del estado fundamental del sistema si se conoce dicha densidad del estado base.

El segundo teorema establece que existe un funcional universal para $E[n]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$, tal que la energía exacta del estado base del sistema

será aquella que resulte de minimizar (principio variacional) dicho funcional $E[n]$ con respecto a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.8)$$

con

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

donde $F_{HK}[n] = T[n] + V_{ee}[n]$ es un funcional universal válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo, dicho funcional considera la contribución de la energía cinética y potencial debido a la interacción entre electrones. Es importante mencionar que la densidad que minimice el funcional $E[n]$ será entonces la densidad del estado fundamental.

Los teoremas de HK pueden ser generalizados considerando al espín de los electrones de tal forma que se tiene que considerar una densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

y una densidad de magnetización

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

donde $n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n^\downarrow(\mathbf{r})$ son las densidades para dos diferentes tipos de espín, por lo que el funcional de la energía es generalizado a $E[n, m]$ [97].

Aunque los teoremas de HK establecen el uso de la densidad como variable fundamental sigue siendo imposible determinar las propiedades del sistema de forma exacta debido a que el funcional universal $F_{HK}[n]$ es desconocido. En 1965 esta dificultad fue resuelta por Kohn y Sham (KS) [98] introduciendo un sistema de referencia no interactuante sujeto a un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ el cual se abordará en la siguiente sección.

2.1.3 Sistema auxiliar de Kohn-Sham

Del Hamiltoniano para electrones dado en (2.5), los teoremas de HK nos dicen que con conocer la densidad del estado base es suficiente para determinar todas las propiedades del estado fundamental. Sin, embargo el problema recae en que dichos teoremas no dan la forma explícita de $F_{HK}[n]$. La solución a este problema fue propuesto por KS [98] y consiste en hacer un mapeo de un sistema de partículas interactuantes a un sistema efectivo de partículas no interactuantes. En su artículo original la energía de estado base de un gas de electrones interactuantes dado por (2.9) puede escribirse como

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.12)$$

donde el primer término T_s es la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes para una densidad $n(\mathbf{r})$, el tercer término es la energía electrostática clásica $E_H[n]$, y el último término se conoce como energía de intercambio y correlación que contiene la complejidad del problema de muchos cuerpos la cual considera el efecto de la correlación e intercambio electrónico, así como la diferencia entre la energía cinética del sistema interactuante T y la del no interactuante T_s .

Tomando la ecuación (2.12) y minimizando la energía con respecto a un orbital del sistema auxiliar de KS con la restricción de $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ y $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ tenemos

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \phi_i} = \frac{\delta T_s}{\delta \phi_i} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n} + \frac{\delta E_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \frac{\delta n}{\delta \phi_i} = 0, \quad (2.13)$$

donde $E_{ext} = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. En la ecuación (2.13) el primer término corresponde a la energía cinética de partículas no interactuantes, mientras que el factor entre paréntesis cuadrados corresponde a un potencial efectivo V_{KS} que actuará en el sistema auxiliar de KS. Finalmente, aplicando el método de multiplicadores de Lagrange, se puede demostrar que las ecuaciones de KS están dadas por

$$H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (2.14)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (2.15)$$

cuyo potencial de KS es

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

donde la densidad electrónica del sistema de partículas no interactuantes estará dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi(\mathbf{r})|^2. \quad (2.17)$$

Es importante mencionar que los *eigen*valores de la ecuación (2.14) no tienen sentido físico puesto que no corresponden a los *eigen*valores del sistema interactuante real. Eso implica que la energía total del sistema interactuante no es la suma de todos los *eigen*valores de los estados ocupados del sistema auxiliar de KS ($E_{tot} \neq \sum_i^{occ} \epsilon_i$).

Por otro lado, el potencial de KS es un funcional de la densidad electrónica por lo que la forma general para determinar las propiedades del estado base de un sistema se basa en un método auto-consistente iterativo, como se muestra en la figura 2.1. El proceso consiste en proponer una densidad electrónica de prueba con la cual se calcula el $V_{KS}(\mathbf{r})$, para después resolver las ecuaciones de KS, del resultado se calcula una nueva densidad electrónica con la que se resuelven nuevamente las ecuaciones y el proceso continúa hasta que se satisface un criterio de convergencia. Si este no se cumple la densidad electrónica calculada del paso i -ésimo n_i se combina con una parte de la densidad del paso anterior n_{i-1} para generar una nueva densidad de prueba $n_{i+1} = \alpha n_i + (1 - \alpha)n_{i-1}$, por lo que el proceso continúa. En el caso de sistemas con polarización de espín se proponen dos densidades electrónicas diferentes para cada canal de espín $n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n^\downarrow(\mathbf{r})$ y se resuelven dos conjuntos de ecuaciones de KS, las cuales a su vez están acopladas a través de la condición definida por las ecuaciones (2.10) y (2.11).

El éxito de la propuesta de KS proviene del hecho que el término E_{xc} contiene toda la complejidad de un sistema de partículas interactuantes que al final resulta

ser solamente un término aditivo a la energía total. Sin embargo, hasta este punto no hemos descrito la forma de este funcional, al cual llamaremos funcional de intercambio y correlación. DFT es una teoría exacta, sin embargo en la práctica no lo es porque no conocemos la forma explícita de este funcional, por lo que deben hacerse aproximaciones a E_{xc} . En nuestros días, por fortuna, dichas aproximaciones dan buenos resultados al describir moléculas y sólidos. En la siguiente sección discutiremos detalles del funcional de intercambio y correlación así como las aproximaciones más comunes dentro de la teoría.

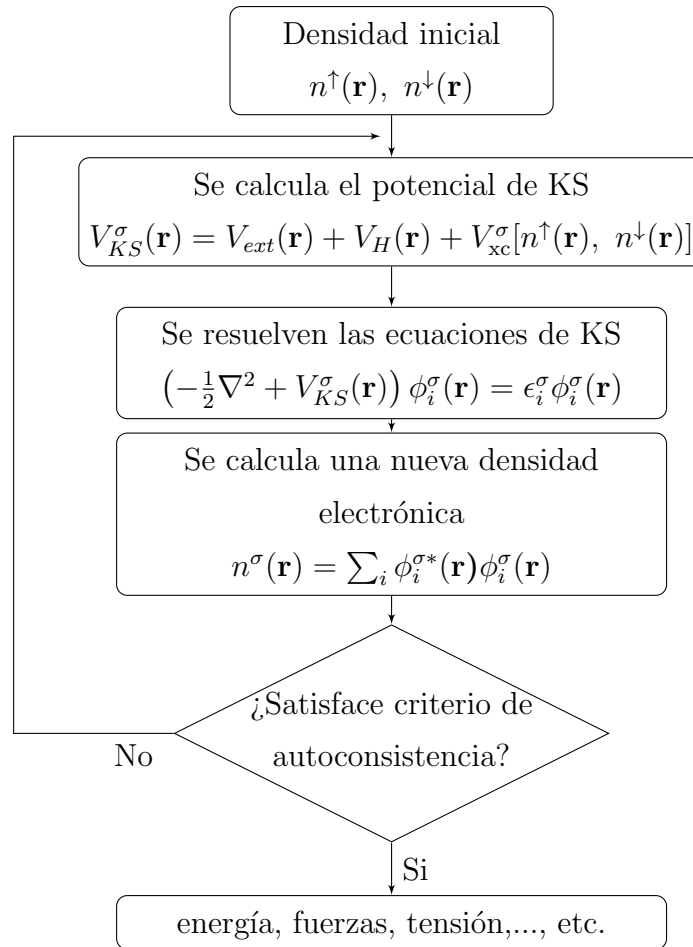


Figura 2.1: Diagrama de flujo de un proceso de autoconsistencia para determinar las propiedades del estado base haciendo uso de DFT. El proceso inicia con una densidad electrónica de prueba y termina hasta que se satisface un criterio de convergencia.

2.1.4 Funcionales de intercambio y correlación

Si conociéramos la forma exacta del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, la propuesta de KS nos daría como resultado la energía exacta del estado base del sistema. Sin embargo, al no conocerla necesitamos buscar un funcional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ adecuado con el fin de obtener una descripción satisfactoria de un sistema real. Una definición de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] - E_H[n(\mathbf{r})], \quad (2.18)$$

donde T y E_{ee} son la energía cinética y la energía de interacción electrón-electrón exacta de un sistema interactuante a los cuales se les sustrae la energía cinética T_s y la energía de interacción de Hartree E_H del sistema auxiliar. El problema que tenemos es cómo aproximar dicho funcional para cuestiones prácticas. La forma más sencilla fue propuesta en el artículo de KS [98] conocida como aproximación de densidad local.

Aproximación de Densidad Local (LDA)

La propuesta más simple para describir a $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es considerar que la densidad se comporta como un gas homogéneo de electrones (HGE). Esta aproximación se conoce como aproximación de densidad local o *local density approximation* (LDA) donde se asume que la energía de intercambio y correlación por electrón en cada punto del espacio es igual a la energía de intercambio y correlación por electrón de un HGE

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (2.19)$$

donde $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía de intercambio y correlación de un HGE a densidad constante $n = n(\mathbf{r})$. De la ecuación (2.19) se puede ver que el potencial de intercambio y correlación V_{xc} toma la forma

$$V_{xc}^{LDA} = \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r})\frac{\partial\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})}, \quad (2.20)$$

la cual es la derivada de E_{xc}^{LDA} con respecto a $n(\mathbf{r})$. En la práctica ϵ_{xc} puede descomponerse en dos partes como $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$, donde la energía de intercambio ϵ_x se puede

conocer analíticamente mientras que el término de correlación ϵ_c se obtiene por medio del ajuste a datos obtenidos en cálculos de Monte Carlo, por ejemplo de los reportados por Ceperley y Alder [99]. Por otro lado, es posible introducir la dependencia del espín como $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \zeta]$ para casos magnéticos, a través de

$$\zeta = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})}. \quad (2.21)$$

Actualmente existe una variedad de funcionales LDA y dentro de los más comunes tenemos el Perdew-Zunger (PZ81) [100], Perdew-Wang (PW92) [101], Cole-Perdew [102] y Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [103]. Cabe mencionar que LDA en principio solo es válida para sistemas cuyas densidades varían suavemente ya que la no uniformidad de la densidad electrónica no es tomada en cuenta. Sin embargo, esta aproximación funciona adecuadamente para muchos sistemas físicos reales, lo que la hace una opción adecuada al momento de implementarla en cálculos específicos. Sin embargo, hay sistemas en los que esta aproximación falla por lo que un siguiente nivel de aproximación debe de tomarse en cuenta.

Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

El siguiente nivel de aproximación consiste en considerar los efectos no-locales introduciendo el gradiente de la densidad $\nabla n(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]F_{xc}(n, \nabla n)d\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

o bien, para el caso de polarización de espín

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|)d\mathbf{r}, \quad (2.23)$$

donde ϵ_{xc} es la energía de intercambio y correlación del HGE y F_{xc} es un factor adimensional extra que incluye los efectos de la inhomogeneidad de la densidad electrónica a través de su gradiente. Este funcional se conoce como *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Los GGA más utilizados son los funcionales de Becke (B88) [104], Perdew-Wang (PW91) [105] y Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [106].

Típicamente GGA es más preciso respecto a LDA, aunque esta no es una regla general, hay casos en los que el uso de LDA da mejores resultados que GGA y viceversa. Dentro de sus ventajas la aproximación de gradiente generalizado es eficiente en costo computacional con respecto a funcionales de tipo meta-GGA o híbridos además de ser numéricamente precisa y fiable, por lo que en este trabajo de tesis la aproximación de gradiente generalizado en el esquema de Perdew-Burke-Enzerhof [106] es utilizado en todos nuestros cálculos. La energía de intercambio y correlación ϵ_{xc} de la parametrización PBE se descompone en dos partes como en LDA, en un término de intercambio ϵ_x y otro de correlación ϵ_c . La forma de la energía de intercambio en el esquema PBE [106] esta dada por la siguiente ecuación

$$E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_x[n(\mathbf{r})]F_x(s)d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

donde $\epsilon_x[n(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía de intercambio para un HGE no polarizado. El término F_x es un factor de mejora que depende del tipo de parametrización. Para el caso de PBE está dado por

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa), \quad (2.25)$$

donde $\kappa = 0.804$ y $\mu = 0.21951$. La expresión $s = |\nabla n|/(2k_F n)$ es una densidad de gradiente adimensional que mide qué tan rápido y cuánto varía la densidad en la escala de una longitud de onda de Fermi. Este valor de s nos permite escoger el valor de F_x , por ejemplo, para $s = 0$ tenemos que $F_x(0) = 1$ lo cual recupera el caso LDA y cuando s tiende a valores grandes entonces $F_x \rightarrow \text{constante}$.

La energía de correlación está expresada como una correlación local más un término aditivo

$$E_c^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r})[\epsilon_c(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

donde r_s es el radio de Wigner-Seitz del HGE, ζ es el valor definido en la ecuación (2.21) y t es también un gradiente de densidad adimensional el cual está dado por $t = |\nabla n|/(2\phi k_{TF} n)$. El valor de $\phi = ((1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3})/2$ es un factor de escalamiento de espín y $k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ con $a_0 = \hbar^2/me^2$ es el vector de onda apantallado de

Thomas-Fermi. La contribución del gradiente dada por H en la ecuación (2.26) tiene la forma

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right), \quad (2.27)$$

donde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\epsilon_c}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.28)$$

con $\beta \simeq 0.066725$ y $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \simeq 0.031091$.

Hoy en día existen muchas variantes de funcionales de intercambio y correlación, los cuales nos permiten calcular diferentes propiedades de forma más precisa con la desventaja de aumentar el costo computacional. Por tal razón el uso de las aproximaciones LDA y GGA sigue siendo eficaz y primera opción para describir las propiedades de moléculas y sólidos.

Ahora que ya tenemos la teoría descrita, falta implementarla. Para eso es necesario escoger una base adecuada a nuestro problema que nos permita describir las funciones de onda de los orbitales de KS con las cuales se construirán las densidades electrónicas. A continuación se hará una descripción del método usado en esta tesis para el cálculo de propiedades de estado base, electrónicas y magnéticas de los sistemas de estudio.

2.2 Método de Ondas Planas y Pseudopotenciales

Con el fin de aplicar la teoría del funcional de la densidad es necesario hacer uso de una base adecuada para representar a los orbitales de KS. En sólidos cristalinos es conveniente que los estados obedezcan condiciones de contorno periódicas, de modo que el teorema de Bloch pueda ser cumplido. De acuerdo a este teorema, una *eigenfunción* puede escribirse como

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

con

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.30)$$

donde $\{\mathbf{G}\}$ son vectores de la red recíproca y $u_{\mathbf{k}}$ es una función que satisface las condiciones de periodicidad. Por lo tanto podemos escribir las *eigenfunciones* KS como un conjunto completo de ondas planas (normalizadas)

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2.31)$$

donde $c_{i,\mathbf{k}}$ son los coeficientes de la expansión de las funciones de onda en una base ortonormal de ondas planas (PW) $|\mathbf{k}\rangle$, las cuales son periódicas y están sujetas a la condición

$$\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \quad (2.32)$$

Sustituyendo la expresión dada en (2.31) en la ecuaciones de KS (2.15), obtenemos

$$H_{KS} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \epsilon_i \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2.33)$$

y ahora multiplicando por $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' |$, tenemos

$$\sum_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | H_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle c_{i,\mathbf{G}} = \epsilon_i \sum_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle c_{i,\mathbf{G}} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{G}'}. \quad (2.34)$$

Los elementos de matriz del operador de energía cinética pueden expresarse como

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (2.35)$$

y el potencial V_{KS} , el cual es periódico, puede escribirse como una suma de componentes de Fourier

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.36)$$

Así los elementos de matriz del potencial de KS están dados por

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | V_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (2.37)$$

los cuales son diferentes de cero solo si $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$ es un vector no nulo. Finalmente, podemos escribir la ecuación secular a resolver para cualquier vector \mathbf{k}

$$\sum_{\mathbf{G}} H_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{k}) c_{i, \mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{i, \mathbf{G}'}(\mathbf{k}), \quad (2.38)$$

donde los elementos de matriz del Hamiltoniano de KS están dados por

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | H_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \\ &= \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (2.39)$$

Por cuestiones prácticas el tamaño de la base debe truncarse en algún punto con el fin de tener un número finito de ondas planas. Esto se puede realizar definiendo una energía de corte de la energía cinética definida como

$$\frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq E_{corte}. \quad (2.40)$$

La condición expresada por la ecuación (2.40) corresponde a una esfera en el espacio recíproco dentro de la cual los puntos $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ representan vectores de ondas planas, los cuales satisfacen condiciones de periodicidad. Estos se mantendrán dentro de la expansión de la base, mientras que las ondas planas con energía cinética alta que caen fuera de la esfera son descartadas.

La ventaja del uso de ondas planas es su practicidad para representar las funciones onda de KS en sólidos cristalinos, así como su fácil implementación cuya precisión en un cálculo será determinado en principio por un único parámetro que es la energía de corte E_{corte} . Sin embargo, aún tenemos el problema de cómo tratar el potencial de todos los electrones. El uso de ondas planas no es práctico debido a que el potencial de los núcleos atómicos con la forma $-Z/r$, el cual diverge cuando $r \rightarrow 0$, requiere una expansión en componentes de Fourier con un número grande de ellos, por lo que se necesitaría hacer uso de una energía de corte extremadamente grande. Este problema

se aborda haciendo otra aproximación que involucra hacer uso de un Hamiltoniano que contenga un potencial efectivo (pseudopotencial).

2.2.1 Pseudopotenciales

La principal dificultad del uso de ondas planas es causada por dos factores. Por un lado es el tratamiento de electrones cercanos al núcleo que se encuentran altamente localizados. Para poder describirlos con precisión se necesitaría usar una base de ondas planas y energía cinética extremadamente grandes. El segundo problema aparece en sistemas con número cuántico principal alto, pues cerca del núcleo las funciones de onda presentan en estos casos numerosos nodos. Para reproducir este comportamiento también se requiere un número grande de ondas planas. A pesar de que la implementación de una base de ondas planas en la teoría permite resolver las ecuaciones de KS de manera sencilla, el usar tamaños de base grandes vuelve inviable un cálculo debido al alto coste computacional, además de innecesario puesto que los electrones cercanos al núcleo no participan de manera importante en las propiedades de los materiales.

La solución es sustituir dentro de una región cercana al núcleo las funciones de onda Ψ_{ae} y el potencial atómico V_{ae} que considera todos los electrones, por pseudofunciones Ψ_{ps} y un pseudopotencial V_{ps} que considera únicamente a los electrones de valencia, mientras que mantiene congelado a los electrones cercanos al núcleo. En la figura 2.2 tenemos representada de forma esquemática la idea de los pseudopotenciales, donde el parámetro importante que separa entre electrones cercanos al núcleo y los electrones de valencia es el radio de corte r_c .

Para valores de $r \geq r_c$ se debe cumplir que $\Psi_{ps} = \Psi_{ae}$ y $V_{ps} = V_{ae}$, mientras que en $r < r_c$ se pide que las funciones Ψ_{ps} y V_{ps} sean lo suficientemente suaves para que la expansión en ondas planas no contenga muchos términos. Existen diferentes métodos para generar pseudopotenciales, cuya característica más importante debe ser la *transferibilidad*, es decir, que puedan ser usados para una amplia gama de ambientes químicos. Dentro de los pseudopotenciales más comunes usados en cálculos de primeros principios están aquellos que conservan la norma, introducidos

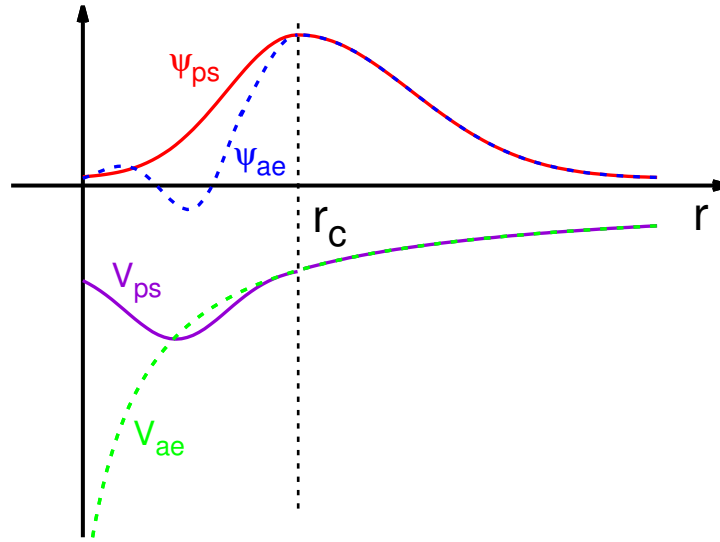


Figura 2.2: Representación esquemática del uso de pseudopotenciales y pseudofunciones de onda para representar a los electrones de valencia.

por Hamann y colaboradores [107], en los cuales se exige que $4\pi \int_0^{r_c} |\Psi_{ps}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} |\Psi_{ae}(r)|^2 r^2 dr$, es decir, la condición de conservación de norma. Por otro lado tenemos los ultrasuaves propuestos por Vanderbilt [108], que no cumplen con la condición anteriormente mencionada, sin embargo tiene un comportamiento más suave. Para este trabajo de tesis, se hizo uso de pseudopotenciales de tipo ultrasuaves ya que por construcción, al ser más suaves se reduce la energía de corte en ondas planas.

2.2.2 Paquete Quantum ESPRESSO

La comunidad científica ha creado diferentes códigos que permiten resolver las ecuaciones de KS. Entre ellos el paquete computacional Quantum ESPRESSO [109, 110], el cual tiene implementado el método de ondas planas y pseudopotenciales descrito anteriormente. Quantum ESPRESSO es un conjunto integrado de códigos abiertos para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales.

Dentro de sus capacidades está el cálculo de propiedades del estado fundamental como energías, fuerzas, tensión, *eigenvalores* y orbitales de KS. Permite el uso

de pseudopotenciales que conservan la norma y ultrasuaves, así como potenciales obtenidos por el método del proyector de ondas aumentadas (PAW). En su código tiene implementados diferentes tipos de funcionales de intercambio y correlación como LDA, GGA, así como tipo meta-GGA [111], intercambio exacto (Hartree-Fock) [112] y funcionales híbridos [113,114]. Permite además calcular propiedades magnéticas de sistemas con polarización de espín, en el esquema de espines colineales y no-colineales.

Actualmente, la comunidad científica requiere que los cálculos obtenidos por medio de DFT sean reproducibles de la misma forma que un experimento en un laboratorio. Esto significa que, sin importar que código se utilice, el tipo de base, de pseudopotencial y su implementación, se arrojen los mismos resultados. Por tal razón, en este trabajo de tesis decidimos utilizar este código abierto que ha demostrado una buena reproducibilidad comparado con códigos más precisos que consideran la contribución de los electrones cercanos al núcleo y de valencia (códigos *all-electron*). Las diferencias entre ambos códigos son de alrededor de 1 meV por átomo [115] para diferentes tipos de pseudopotenciales. En este trabajo de tesis optamos por pseudopotenciales ultrasuaves pertenecientes a la biblioteca `PSlibrary` 1.0.0 [116] de Andrea Dal Corso y la biblioteca GBRV [117], esta última ha sido optimizada para cálculos DFT de alto rendimiento. Todos los pseudopotenciales usados fueron debidamente probados para asegurar su transferibilidad.

Para visualización y análisis de las estructuras atómicas, densidad de espín, así como la generación de las figuras presentadas en esta tesis fueron utilizados los códigos libres VESTA [118] y XcrysDen [119].

Capítulo 3

Magnetismo sp inducido por impurezas en grafeno

Las propiedades magnéticas de los materiales usualmente son atribuidas a la presencia de electrones de las capas d y f de los metales. No obstante, la existencia de sistemas magnéticos con la presencia solo de orbitales s y p es posible. Sistemas de baja dimensionalidad con orbitales s y p como el grafeno prístino son sistemas paramagnéticos. Sin embargo, la introducción de defectos en la red cristalina puede dar origen al magnetismo [7, 12]. En este capítulo presentamos y discutimos los resultados del estudio del efecto de la incorporación de defectos sustitucionales y adsorbidos que inducen un momento magnético neto en grafeno. Se realizará un análisis detallado del origen del magnetismo en estos sistemas 2D a través de un modelo de tipo Stoner.

3.1 Magnetismo en sistemas basados en grafeno

Con el surgimiento del grafeno [38, 120], la búsqueda de nuevas propiedades que pueda exhibir este material han sido objeto de estudio tanto de forma teórica como experimental durante los últimos años. Respecto a sus características magnéticas se sabe que grafeno prístino es un material paramagnético. Sin embargo, una forma de inducir magnetismo es por medio de la incorporación de defectos. Se ha reportado

anteriormente que el uso de vacancias [7], impurezas adsorbidas [7, 8, 73] o impurezas sustitucionales [12, 18], pueden inducir un momento magnético neto en la red gráfica de este material. En principio es fácil entender que el uso de impurezas con electrones d o f favorecerán el magnetismo en estos sistemas 2D debido a que el espín de los electrones en estos orbitales tiende a alinearse maximizando el espín total de acuerdo a las reglas de Hund [12], lo que da como resultado un momento magnético neto permanente y robusto. No obstante, sistemas magnéticos de grafeno con impurezas únicamente de electrones de tipo s y p han llamado la atención durante los últimos años, debido a que este magnetismo sp , se espera sea de tipo itinerante con altas temperaturas de Curie [20].

Respecto al magnetismo sp en grafeno con impurezas, en el año 2007, Yazyev y Helm habían predicho teóricamente que un átomo de hidrógeno (H-) adsorbido sobre grafeno induce un momento magnético neto en la red cristalina [7]. En su artículo habían sugerido que el criterio de Stoner podría usarse para explicar la aparición del magnetismo en este sistema con orbitales sp , sin embargo esto no fue demostrado en sus resultados. No obstante, las predicciones sobre el magnetismo en H-grafeno fueron corroborados experimentalmente casi 10 años después por el grupo de González-Herrero [8]. En su trabajo, haciendo uso de la punta de un microscopio de efecto túnel, lograron manipular átomos de hidrógeno para inducir magnetismo en una muestra de grafeno. Por otro lado, radicales orgánicos como CH_3^- , $\text{C}_6\text{H}_{11}^-$, COOH^- , etc., pueden actuar como impurezas adsorbidas e inducir magnetismo en grafeno [9]. La característica interesante es que estos radicales orgánicos inducen un momento magnético neto de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, pero únicamente cuando existe un enlace directo C-C. Respecto a impurezas sustitucionales, diferentes predicciones teóricas han reportado que una impureza de fósforo en grafeno (P-grafeno) inducirá del mismo modo un momento magnético neto, que varía alrededor de $1.0 \mu_B/\text{celda}$ y es independiente de la concentración [16–19].

Como en el caso de H-grafeno, en la literatura se ha sugerido el uso del criterio de Stoner para explicar la aparición del magnetismo en sistemas con orbitales s y p [7, 20], principalmente en compuestos de carbono. Sin embargo, la discusión se ha realizado principalmente de forma cualitativa. La teoría de Stoner predice que, en sistemas

donde existe una alta densidad de estados al nivel de Fermi, el estado paramagnético se volverá inestable con respecto al caso ferromagnético [121]. El criterio de Stoner para la existencia de ferromagnetismo está dado por

$$IN(E_F) > 1 \quad (3.1)$$

donde I es el parámetro de Stoner y $N(E_F)$ es la densidad de estados del caso paramagnético al nivel de Fermi.

Un estudio sistemático del origen del magnetismo *sp* para sistemas dopados de grafeno es necesario con el fin de poder comprender porqué solo algunas impurezas inducen magnetismo en grafeno. Con el objetivo de responder a esta interrogante se realizaron cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad. Para nuestro estudio investigamos impurezas adsorbidas de H-, F-, CH₃-, así como diferentes impurezas sustitucionales del bloque *p* de la tabla periódica, como son B, N, Al, Si, P, Ga, Ge y As, para entender el rol del dopante sobre los casos magnéticos y no-magnéticos en grafeno. En la Figura 3.1, se presentan los dos tipos de dopajes en grafeno. Para nuestros cálculos hicimos uso del esquema de supercelda (supercelda 8×8), donde la concentración de impurezas se encuentra en cantidades menores al 1%. Para impurezas sustitucionales, la introducción de la impureza rompe la simetría del grupo puntual C_{6v} a C_{3v} en grafeno. En la mayoría de los casos, a excepción de B y N, las impurezas se encuentran fuera del plano de la red bidimensional de grafeno, entre otras cosas, debido a su mayor radio atómico en comparación con el de los átomos de carbono.

Las propiedades electrónicas y magnéticas fueron calculadas en el esquema de ondas planas y pseudopotenciales implementado en el código Quantum ESPRESSO [109, 110]. Los electrones cercanos al núcleo fueron reemplazados por pseudopotenciales ultrasuaves pertenecientes a la biblioteca GBRV [117], la cual ha sido optimizada con energías cinéticas de corte de 40 Ry para las funciones de onda en cálculos DFT de alto rendimiento. En nuestros cálculos un valor de 320 Ry en energía de corte de la densidad de carga fue requerido para la descripción adecuada de las propiedades electrónicas y magnéticas. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-

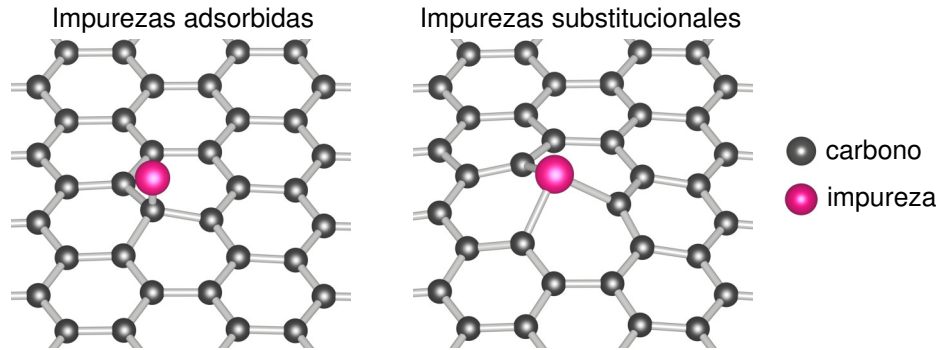


Figura 3.1: Grafeno dopado con impurezas adsorbidas y sustitucionales. En el caso de adsorción (izq.) la impureza forma un enlace directamente sobre unos de los átomos de carbono del grafeno. En el caso sustitucional (der.) la impureza sustituye un átomo de carbono en la red cristalina.

Enzerhof [106] fue usado en todos los cálculos. El parámetro de red de los sistemas dopados fue fijado al valor optimizado del estado base del grafeno prístino. Sin embargo, las posiciones atómicas internas en la supercelda fueron relajadas hasta que las fuerzas fueran menores a $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$. Para simular una monocapa, 15 Å de espacio vacío fue dejado entre imágenes periódicas. Para la optimización estructural, un malla de puntos k de Monkhorst-Pack [122] de 3×3 con una función de ocupación de Methfessel-Paxton [123] con temperatura electrónica de 0.015 Ry fue usado en todos los cálculos. Por otro lado, un malla denso de puntos k de 9×9 con temperatura electrónica de 0.002 Ry fue requerido para el cálculo de las propiedades magnéticas con el fin de asegurar una convergencia de $0.01 \mu_B$. Con el fin de explicar el origen del magnetismo en estos sistemas hacemos uso de un modelo de tipo Stoner que se presenta en el Apéndice A.

3.2 Magnetismo inducido por impurezas adsorbidas

Como se mencionó anteriormente, el criterio de Stoner podría ser útil para explicar la aparición del magnetismo en sistemas con orbitales s y p [7, 20]. Sin embargo aplicar directamente el criterio de Stoner presenta dos retos: 1) encontrar una forma

de estimar el valor del parámetro I de Stoner, y 2) obtener el valor de la densidad de estados al nivel de Fermi. En principio estas no son tareas imposibles, que bien pueden realizarse por medio de cálculos de primeros principios. Sin embargo, en esta tesis proponemos un esquema alternativo al criterio de Stoner. La idea detrás de esta propuesta, parte de una característica interesante que presentan estos sistemas cuando analizamos los resultados de un cálculo paramagnético: la aparición de una banda al nivel de Fermi debido a la introducción de las impurezas en el grafeno. Esta banda le llamaremos en adelante “banda de impureza”. A esta banda de impureza, dependiendo de su forma, puede dar como resultado un pico con una alta densidad de estados (DOS) alrededor del nivel de Fermi y el valor de $N(E_F)$ dependerá de la ocupación de la banda.

En la Figura 3.2 se presentan las estructuras de bandas, en las direcciones de alta simetría Γ -K-M- Γ , de H- y F- como impurezas atómicas y de un radical orgánico CH_3 - como impureza molecular en grafeno. El lector podrá notar de la estructura de bandas que los sistemas son metálicos y presentan una banda de impureza (banda en color rojo en la Figura 3.2), ya que el nivel de Fermi cae dentro de dicha banda. En cada caso la dispersión de la banda de impureza la identificaremos como W_{imp} , que representa el ancho de la banda de impureza. Una característica interesante es que la banda de impureza de los casos de H-grafeno y CH_3 -grafeno presenta una dispersión muy pequeña.

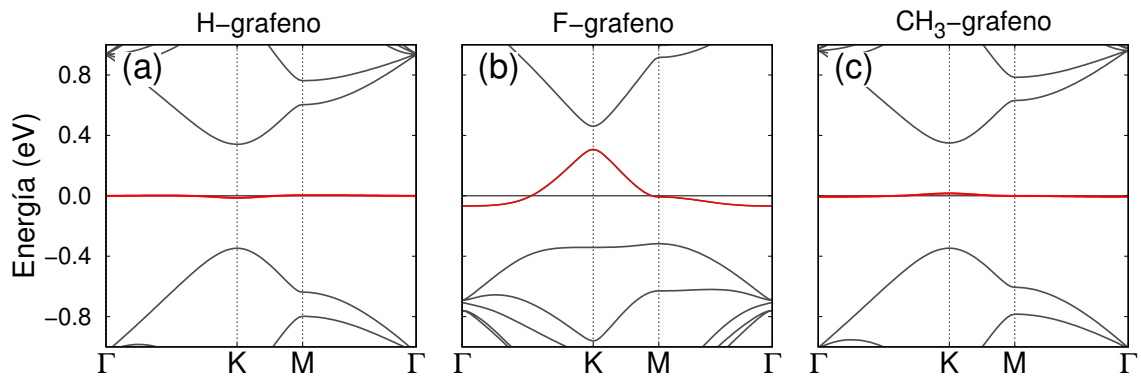


Figura 3.2: Estructura de bandas paramagnéticas de grafeno con impurezas adsorbidas, (a) H-grafeno, (b) F-grafeno y (c) CH_3 -grafeno.

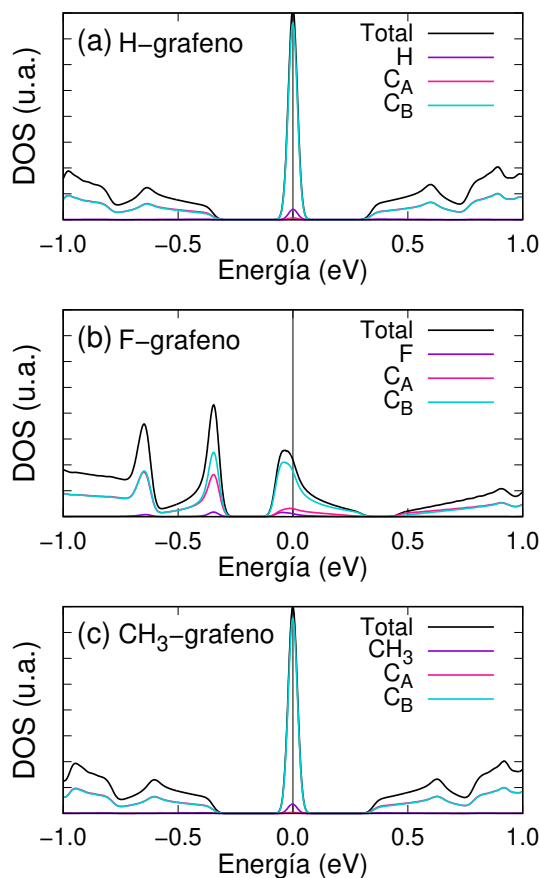


Figura 3.3: Densidad de estados paramagnética de grafeno con impurezas adsorbidas, (a) H-grafeno, (b) F-grafeno y (c) CH_3 -grafeno. La DOS proyectada muestra la contribución de los orbitales s y p de la impureza además de la contribución de los estados p_z de los carbonos por subred A y B.

El origen de la banda de impureza en estos sistemas es resultado de remover un orbital p_z , es decir saturando un enlace p_z de un átomo de carbono de la red al enlazarse químicamente con otro átomo. Esto da como resultado la introducción a la red gráfitica de un electrón extra. Además, la quimisorción de una impureza sobre un átomo de la red de grafeno induce un cambio en la hibridación de ese átomo de tipo sp^2 a tipo sp^3 . Esta banda de impureza se traduce a un pico localizado en la densidad de estados (Figura 3.3). A pesar de que llamamos a esta banda, una banda de impureza, los estados electrónicos pertenecientes a esta no provienen únicamente

del átomo de impureza si no que también de los átomos de carbono del material anfitrión. Se observa que la contribución principal al pico proviene de los orbitales p_z de los átomos de carbono que pertenecen a la subred adyacente (subred B) al sitio donde se encuentra la impureza, con una pequeña contribución de esta. La integral de la DOS de la banda de impureza hasta el nivel de Fermi de los sistemas dopados muestra que la ocupación de la banda es de un 1 electrón (banda semillena con $N_0 = 1$), lo que corrobora que ha sido introducido un electrón extra a la red. Como el electrón extra se encuentra en la banda de impureza, de la DOS se aprecia que este se encuentra deslocalizado entre la impureza y sobre los átomos de carbono de la subred adyacente.

De las bandas paramagnéticas podemos observar que la banda plana al nivel de Fermi da como resultado el pico de la DOS altamente localizado en energía (Figura 3.3). Para explicar el origen del magnetismo de este sistema partimos de la idea de que la $N(E_F)$ puede aproximarse como una banda rectangular de Friedel [124] de la forma $N(E) = N_0/W_{imp}$, donde $N(E)$ es la DOS, N_0 corresponde a la ocupación de la banda (en nuestro caso $N_0 = 1$) y W_{imp} es el ancho de la banda de impureza. Con esta aproximación y partiendo de un modelo de campo medio tipo Hubbard basado en la propuesta de Edwards y Katsnelson [20], así como en el trabajo de Gruber y colaboradores [125], se puede encontrar un criterio de tipo Stoner de ferromagnetismo de banda de impureza angosta, cuyo desarrollo completo está descrito en el Apéndice A. De este modelo podemos obtener una expresión de la energía total como función del momento magnético dada por

$$E(M) = E_0 + \frac{M^2}{4} (W_{imp} - U), \quad (3.2)$$

donde E_0 corresponde a una energía de referencia (caso paramagnético), U es una interacción en el sitio de repulsión electrónica y W_{imp} es el ancho de la banda de impureza. De esta relación podemos ver que, para que exista una magnetización espontánea, se debe cumplir [121, 124, 125] que

$$U/W_{imp} > 1. \quad (3.3)$$

Como en el criterio de Stoner convencional [70, 71], el magnetismo es resultado de una inestabilidad electrónica debido a una localización de la densidad de estados al nivel de Fermi. El término U está relacionado con la llamada integral de intercambio y describe la reducción de la energía del caso ferromagnético con respecto al caso paramagnético debido a efectos de correlación electrónica. Por lo tanto, si en grafeno con una impureza se cumple el criterio de la ecuación (3.3), este presentará una polarización espontánea. De este criterio podemos observar la dependencia inversa con W_{imp} , es decir, para valores pequeños de W_{imp} se puede favorecer el estado ferromagnético. Los valores de W_{imp} puede obtenerse de las bandas paramagnéticas o de las densidades de estados. Sin embargo, aún queda por determinar cual es el valor de la U . Afortunadamente podemos estimar su magnitud para todos los casos por medio de un ajuste de la ecuación (3.2) a valores de energía total como función del momento magnético, los cuales pueden ser determinados por medio del método de momento de espín fijo (FSM *method*) [126].

En la Figura 3.4 se muestran los valores calculados de la energía total (símbolos), como función del momento magnético, $E(M)$. La energía del caso paramagnético es colocada en cero. El ajuste a (3.2) está representado con una línea sólida. Claramente, de un cálculo de momento de espín fijo podemos ver cuál es el estado magnético base de cada sistema. Los sistemas con impurezas de H- y CH₃- en grafeno son magnéticos, ya que en ambos casos el estado con momento magnético de espín $M = 1.0 \mu_B/\text{celda}$ tiene menor energía que el paramagnético. Por otro lado, el caso de F es paramagnético ($M = 0$), al tener menor energía que los casos con $M \neq 0$.

Una característica importante de los casos de H- y CH₃-grafeno es que la forma parabólica que presentan las curvas de FSM es particular de sistemas con carácter de ferromagnetismo fuerte (SF - *strong ferromagnetism*), donde el espín de los electrones en la banda de impureza está completamente polarizado. Dicho de otra forma, se espera que en los casos de SF, exista una banda de un canal de espín completamente ocupada [121]. Del ajuste a la ecuación (3.2) se puede estimar el valor U , el cual se muestra en la Tabla 3.1, junto con los valores de ancho de banda (W_{imp}) obtenidos de las bandas paramagnéticas, el cociente U/W_{imp} y el momento magnético de espín (M) por celda de grafeno. El valor estimado de U para H- y CH₃-grafeno varía entre

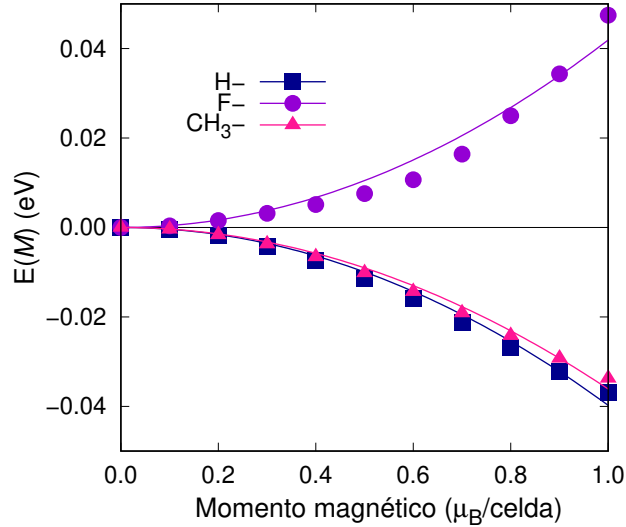


Figura 3.4: Energía como función del momento magnético para los diferentes sistemas de estudio de impurezas adsorbidas, determinada a través de un cálculo de momento de espín fijo. La línea sólida corresponde a un ajuste de la ecuación (3.2) a los valores calculados (símbolos).

0.17-0.18 eV en tanto que F-grafeno, el comportamiento de $E(M)$ se desvía de una dependencia cuadrática en M , por lo que se tiene un ajuste pobre a la ecuación lo que llevará a un error grande en el valor de U , sin embargo se tomará en consideración solo por comparación.

Tabla 3.1: Valores de ancho de banda (W_{imp}), energía de tipo Hubbard (U), cociente U/W_{imp} y el momento magnético de espín (M) de grafeno con impurezas adsorbidas (ads.).

Impureza	Tipo	W_{imp} (eV)	U (eV)	U/W_{imp}	$M(\mu_B/celda)$
H-	ads.	0.017	0.176	10.353	1.00
F-	ads.	0.374	0.206	0.551	0.00
CH ₃ -	ads.	0.023	0.167	7.261	1.00

Al evaluar U/W_{imp} para todos los casos, H-grafeno y CH₃-grafeno satisfacen los requerimientos del criterio de tipo Stoner $U/W_{imp} > 1$, con 10.35 eV y 7.26 eV, res-

pectivamente. Por lo tanto, el carácter magnético que presenta grafeno con impurezas adsorbidas puede ser explicado de acuerdo al modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta. En el caso de F, el sistema no exhibe una polarización espontánea y esto puede ser explicado en términos de la polaridad del enlace C-F. El átomo de flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, lo que da como resultado un carácter iónico entre el enlace C-F que promueve que el electrón extra se encuentre en la nube electrónica del átomo de F y evite la deslocalización.

En la Figura 3.5 se presenta la estructura de bandas ferromagnéticas y la DOS por canal de espín para H- y CH₃-grafeno que corrobora el régimen de ferromagnetismo fuerte en estos sistemas magnéticos. En la figura se aprecia que la banda de espín mayoritario se encuentra por abajo del nivel de Fermi, mientras que la de espín minoritario por arriba de este. Esto indica que la banda de espín mayoritario está completamente ocupada, mientras que la banda de espín minoritario se encuentra vacía. Se observa que la dispersión de la banda es diferente en cada canal de espín, indicando que la polarización no es un desdoblamiento de banda rígida.

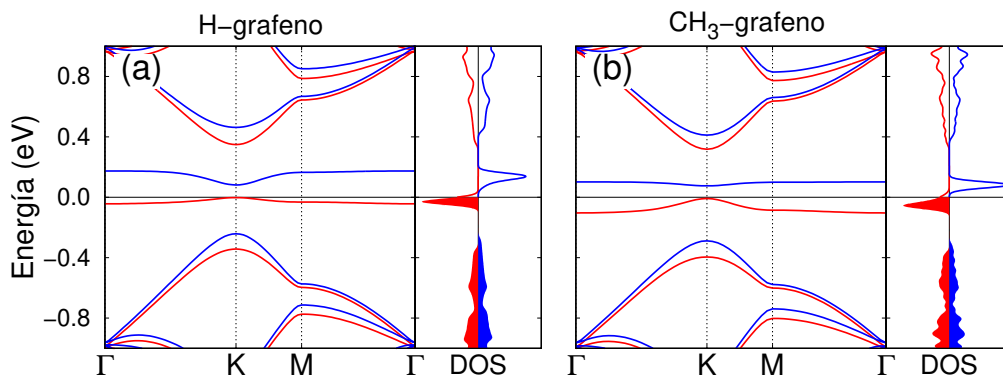


Figura 3.5: Estructura de bandas magnéticas de grafeno con impurezas de H- y CH₃-. La banda de espín mayoritario está en color rojo, mientras que la banda de espín minoritario en azul.

Finalmente, del análisis de las cargas Löwdin la contribución principal a los momentos magnéticos locales proviene de los electrones en los orbitales p_z . En la Figura 3.6 se muestra la proyección de la densidad de espín sobre un plano que corta al sitio de la impureza y su primer vecino. Podemos ver que el momento magnético de la

impureza es solo una fracción del momento magnético total de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, para el caso de H en grafeno es de $0.07 \mu_B$, mientras que para el radical CH_3 en grafeno es de $0.06 \mu_B$. En el caso del carbono que se encuentra unido a la impureza, este presentará un densidad de espín opuesta a ella. Una característica interesante a resaltar es que para H-grafeno, el átomo de H se encuentra con un momento magnético local diferente de cero, mientras que en CH_3 -grafeno, los hidrógenos unidos al radical no presentan una contribución al momento magnético significativa. Del análisis de la densidad de carga de espín en estos sistemas se observó que la distribución de la densidad de espín es no-homogénea y cada subred presenta un único tipo densidad de espín a excepción del sitio donde se encuentra la impureza como anteriormente se ha reportado [7].

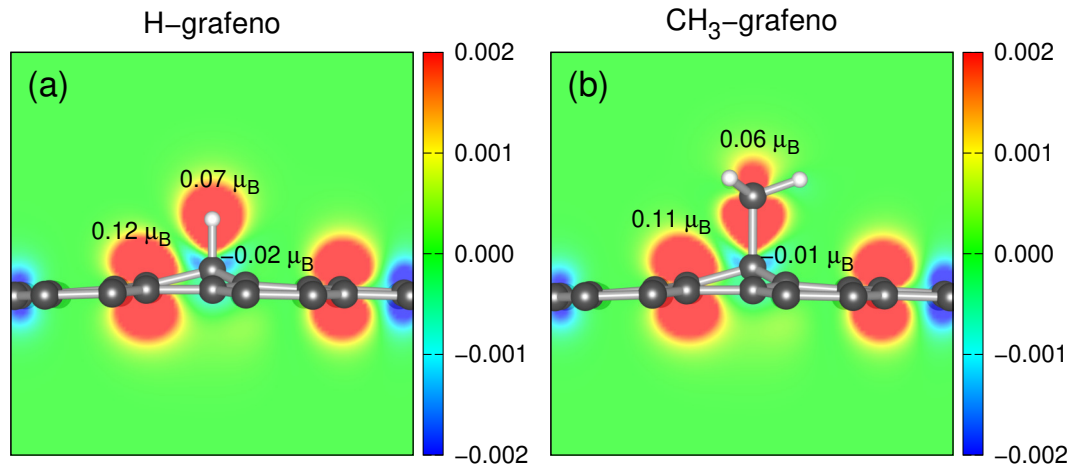


Figura 3.6: Densidad de espín proyectada sobre un plano que corta la impureza para (a) H-grafeno y (b) CH_3 -grafeno. Se indican los momentos magnéticos locales de la impureza y de su primer, y segundo vecino.

De acuerdo a nuestros resultados podemos explicar cuantitativamente a través de un criterio de tipo Stoner por que estos sistemas con impurezas adsorbidas son magnéticos. En la siguiente sección se abordará el caso del magnetismo *sp* en grafeno con impurezas sustitucionales, que como se verá puede explicarse con el mismo modelo.

3.3 Magnetismo inducido por impurezas sustitucionales

En esta sección nuestro objetivo es discutir el origen del magnetismo *sp* en grafeno con impurezas sustitucionales y responder a la pregunta de por qué unos sistemas son magnéticos y otros no cuando se usan elementos del bloque *p*, en términos del modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta. En la Figura 3.7 se presentan las estructuras de bandas paramagnéticas, en las direcciones de alta simetría Γ -K-M- Γ , calculadas para grafeno con impurezas sustitucionales de B, N, Si, P, Ga, Ge y As obtenidas una vez relajadas las estructuras. Como referencia se muestran las bandas de grafeno prístino de una supercelda, donde se observa el característico cono de Dirac en la vecindad del nivel de Fermi y en el punto K de la primera zona de Brillouin (BZ). Las bandas alrededor del cono de Dirac se identifican como banda π y π^* , las cuales provienen de los orbitales p_z del grafeno. Las impurezas sustitucionales, como se indicó anteriormente, sustituyen un átomo de carbono de la red cristalina de grafeno. De acuerdo a la impureza, estas pueden clasificarse en tres grupos: i) elementos que introducen huecos (B, Al, Ga), ii) elementos isoelectrónicos (Si, Ge) y iii) elementos que introducen electrones (N, P, As). Los primeros extraerán un electrón de la red gráfitica generando un estado desocupado, lo que desplazará el nivel de Fermi hacia la banda π del grafeno. Por otro lado, el dopaje isoelectrónico con Si y Ge, no modifica la ocupación de las bandas, solo la forma del cono y crea un *gap*. Finalmente, el dopaje con los elementos N, P y As, introducen un electrón extra en la red cristalina, desplazando así el nivel de Fermi hacia la banda π^* .

El lector podrá notar que los sistemas dopados con B, Al, Ga, N, P y As son sistemas metálicos que presentan la banda de impureza (banda en color rojo en la Figura 3.7). En cada caso la dispersión de la banda de impureza es diferente para cada tipo de impureza. Una característica interesante es que la banda de impureza de los casos de P-grafeno y As-grafeno presenta poca dispersión, como en los casos de H-grafeno y CH₃-grafeno.

En la Figura 3.8 se muestran las densidades de estados (DOS) de los casos para-

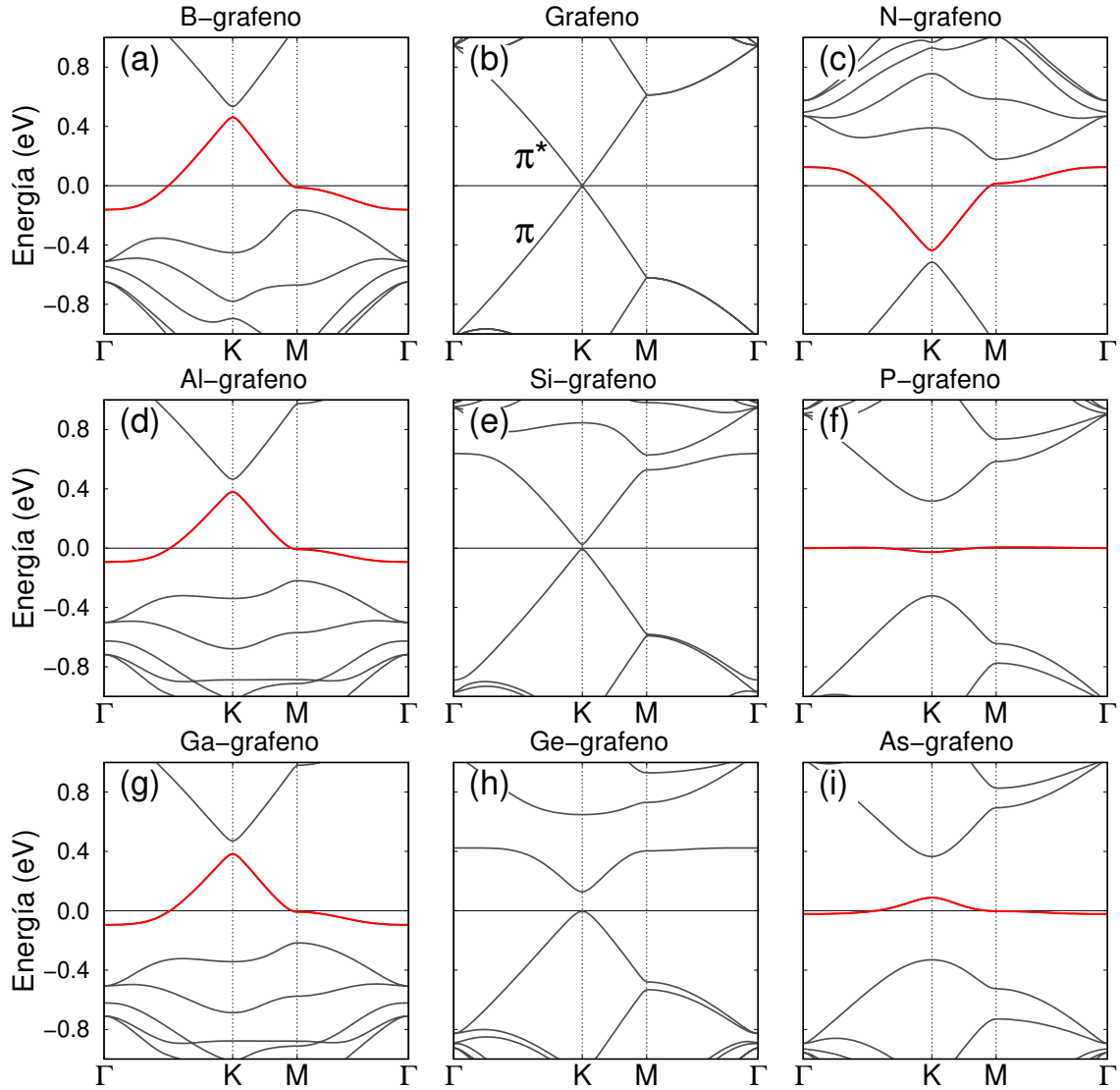


Figura 3.7: Estructura de bandas paramagnéticas de grafeno con impurezas sustitucionales del bloque p . Como referencia se presenta la estructura de bandas de grafeno prístino. La banda de impureza está en color rojo.

magnéticos de grafeno con impurezas sustitucionales de B, Al, Ga, N, P y As. La integral de la DOS de la banda de impureza hasta el nivel de Fermi de los sistemas dopados revela que la ocupación de la banda es de un 1 electrón, por lo que tenemos una banda semillena con $N_0 = 1$. Como anteriormente se observó para las impurezas adsorbidas, el análisis de la DOS arroja tres conclusiones: i) el electrón que pertenece

a la banda de impureza se encuentra espacialmente deslocalizado entre los átomos de la red cristalina, ii) la contribución principal a este estado proviene de los orbitales p_z de los átomos de carbono, junto con pequeña contribución de los estados s y p de las impurezas y iii) la contribución de los estados p_z de los átomos de carbono a la banda de impureza esta diferenciada de acuerdo al tipo de subred a la cual pertenecen. En este caso la impureza es introducida en la subred A, y la contribución al estado localizado proviene principalmente de los carbonos adyacentes de la subred B, como se aprecia en la Figura 3.8. Adicionalmente, puede observarse de la DOS, que para B-grafeno y N-grafeno, la banda de impureza se encuentra fuertemente hibridizada, en contraste a los demás casos.

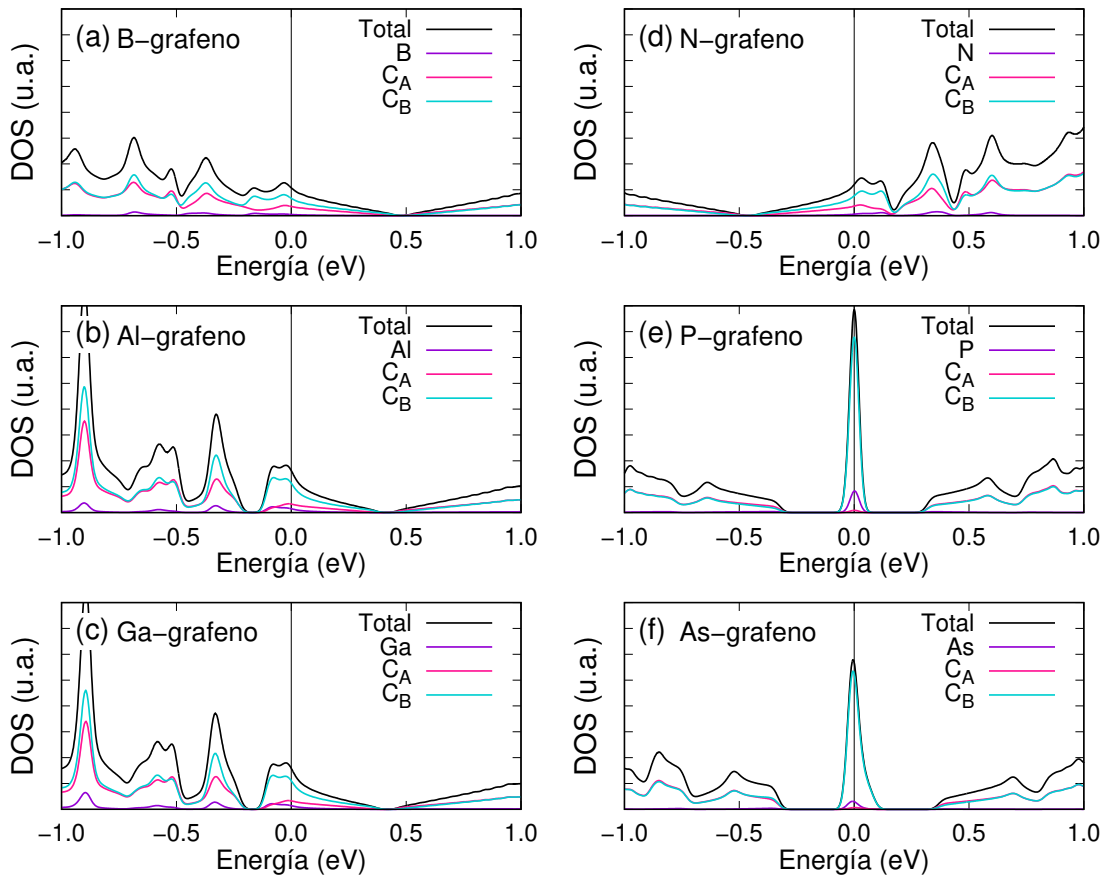


Figura 3.8: Densidad de estados paramagnética de grafeno con impurezas sustitucionales del bloque p . La DOS proyectada muestra la contribución de los orbitales s y p de la impureza, así como la contribución de los carbonos por subred A y B.

Como se mencionó anteriormente, se ha predicho que el estado base de P-grafeno es un sistema que presentará un momento magnético neto [16–19]. De las bandas paramagnéticas podemos observar que la banda plana al nivel de Fermi da como resultado el pico de la DOS altamente localizado en energía (Figura 3.8). Como en la sección anterior, de las bandas podemos obtener los valores de W_{imp} , mientras que para estimar U se puede realizar a través del ajuste de la ecuación (3.2) a valores calculados de la energía total como función del momento magnético, $E(M)$. En la Figura 3.9 se muestra el ajuste a (3.2) (línea sólida) a los valores calculados de $E(M)$ (símbolos). Claramente, de un cálculo de momento de espín fijo podemos ver cuál es el estado magnético base de cada sistema. Los sistemas con impurezas de P y As en grafeno son magnéticos, ya que en ambos casos el estado con momento magnético de espín $M = 1.0 \mu_B/\text{celda}$ tiene menor energía que el paramagnético y que además se aprecia que exhiben un carácter de SF. Por otro lado, los casos de B, N, Al y Ga son paramagnéticos al tener menor energía en $M = 0$.

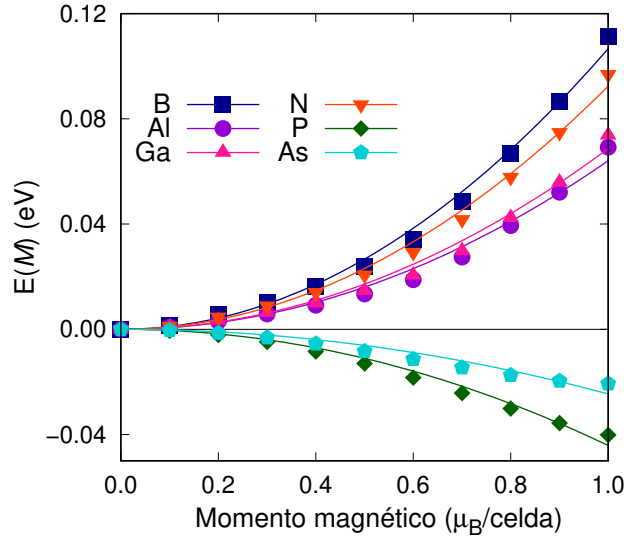


Figura 3.9: Energía total como función del momento magnético para los diferentes sistemas de impurezas sustitucionales estudiados, determinado a través de un cálculo de momento de espín fijo. El cero de la energía corresponde al estado paramagnético. La línea sólida corresponde a un ajuste de la ecuación (3.2) a los valores calculados (símbolos).

Cabe mencionar que de la literatura es bien sabido que P-grafeno es un sistema magnético [16, 17, 19], sin embargo hay poca información al respecto al magnetismo en grafeno inducido por As [75, 127]. En la Tabla 3.2 se presentan los valores de ancho de banda (W_{imp}), de la energía de tipo Hubbard (U), y el cociente U/W_{imp} , así como el momento magnético de espín (M) por celda de grafeno con impurezas sustitucionales. Respecto al ancho W_{imp} , no parece haber una tendencia con respecto al número atómico de las impurezas. Por otro lado, el valor de U oscila en todos los casos entre 0.19-0.22 eV. Como referencia los valores de U e I de Stoner en Fe son 0.92 eV y 0.46 eV, respectivamente [128, 129]. Como se espera, al evaluar U/W_{imp} para todos los casos, P-grafeno y As-grafeno satisfacen el criterio $U/W_{imp} > 1$, con 6.53 eV y 1.85 eV, respectivamente. A partir de este análisis cuantitativo, podemos notar que los valores de U en estos sistemas son pequeños y que la polarización espontánea en estos sistemas es resultado de los valores pequeños de W_{imp} , ya que un ancho de banda angosto favorecerá un estado localizado en la DOS al nivel de Fermi. En los demás casos no se satisface el criterio (3.3), por lo cual no exhiben propiedades magnéticas.

Tabla 3.2: Valores de ancho de banda (W_{imp}), energía de tipo Hubbard (U), cociente U/W_{imp} y el momento magnético de espín (M) de grafeno con impurezas sustitucionales (sub.).

Impureza	Tipo	W_{imp} (eV)	U (eV)	U/W_{imp}	$M(\mu_B/\text{celda})$
B	sub.	0.626	0.199	0.318	0.00
N	sub.	0.563	0.194	0.345	0.00
Al	sub.	0.474	0.218	0.460	0.00
P	sub.	0.032	0.209	6.531	1.00
Ga	sub.	0.480	0.205	0.427	0.00
As	sub.	0.111	0.209	1.883	1.00

En la Figura 3.10 se presenta la estructura de bandas ferromagnéticas y la DOS por canal de espín para P- y As-grafeno que corrobora el régimen de ferromagnetismo fuerte presente en estos sistemas. Como se discutió anteriormente, la banda de espín mayoritario se encuentra completamente ocupada, mientras que la de espín minori-

tario se encontrara vacía. La separación de la banda por canal de espín y su diferente dispersión indica que la polarización no es un desdoblamiento de banda rígida.

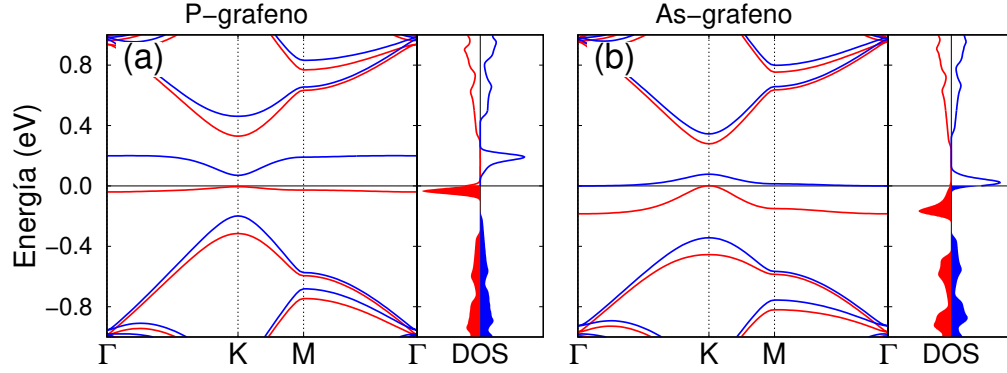


Figura 3.10: Estructura de bandas magnéticas y densidad de estados de grafeno con impurezas de P y As. La banda de espín mayoritario está en color rojo, mientras que la banda de espín minoritario en azul. El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi (E_F).

Las Figuras 3.11(a) y 3.11(b) muestran las isosuperficies de la densidad espín ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) de los casos magnéticos para P-grafeno y As-grafeno. La contribución a la densidad del espín mayoritario está coloreada en rojo, mientras que la del espín minoritario se encuentra en azul. Se aprecia una distribución de la densidad de espín no-homogénea en toda la red cristalina, donde la impureza presenta la misma densidad de espín que sus tres primeros vecinos, así como de los carbonos de la subred adyacente a esta. A excepción de la impureza, cada subred presenta un único tipo de densidad de espín.

A través de un análisis de las cargas de Löwdin se caracterizaron los momentos magnéticos locales de cada sistema mostrados en la Figura 3.11(c) y 3.11(d). Los momentos magnéticos locales están presentados como función de una distancia radial r con respecto a la impureza y para cada distancia r , se realizó una suma del momento magnético de acuerdo al número de átomos a dicha distancia. La circunferencia en línea punteada en la Figura 3.11 muestra un ejemplo de la ventana de valores de r presentados en (c) y (d). Los colores en la gráfica de momentos magnéticos locales representan la contribución al momento magnético de los orbitales σ ($s+p_x+p_y$) en

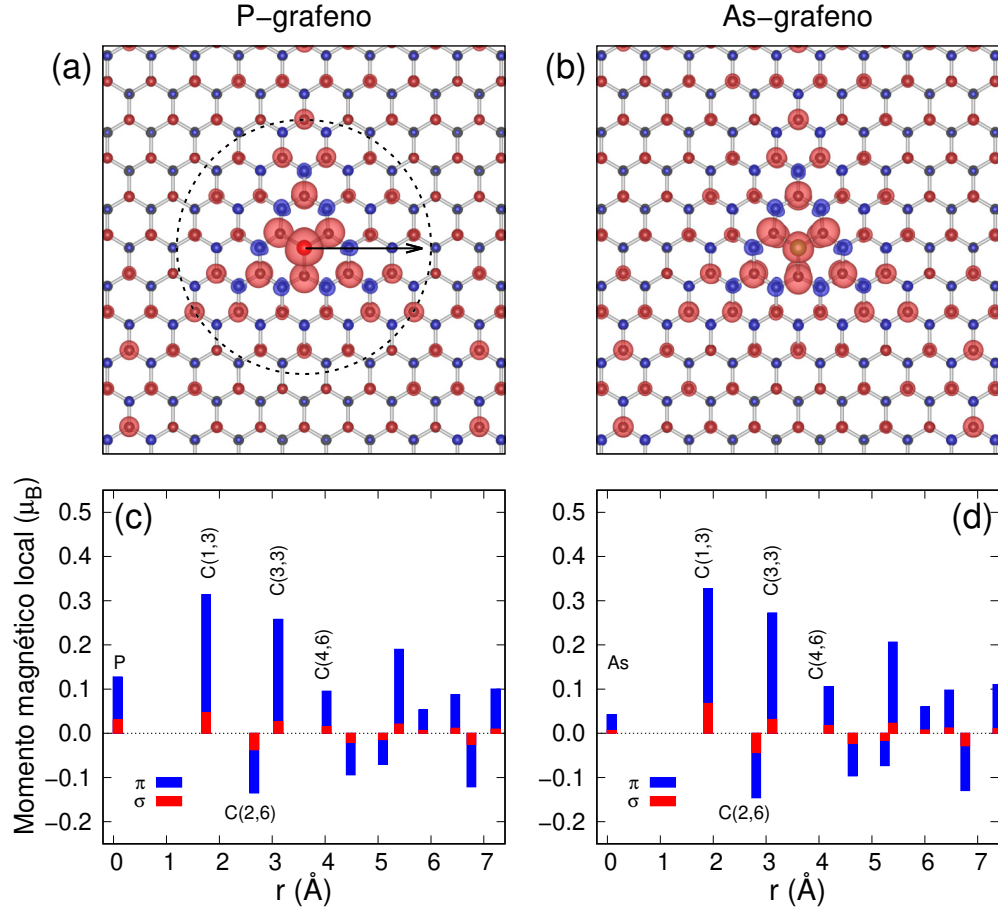


Figura 3.11: Isosuperficies de densidad de espín (parte superior) y contribuciones π y σ al momento magnético local (parte inferior) como función de una distancia radial con respecto a la impureza para P- y As-grafeno. Los índices entre paréntesis representan el orden y el número de vecinos con respecto a la impureza.

rojo y π (p_z) en azul, respectivamente. El primer índice dentro de los paréntesis indica si es el primero, segundo, tercer, etc., vecino a la impureza, mientras que el segundo índice indica cuántos átomos se encuentran a esa distancia radial. Nuevamente, se aprecia que la distribución de momentos magnéticos locales no es homogénea, y que la contribución por orbitales a dichos momentos magnéticos proviene principalmente de los orbitales de tipo π . También podemos ver que el momento magnético de la impureza es solo una fracción del momento magnético total de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, para el caso de P-grafeno es de $0.13 \mu_B$, mientras que para As-grafeno es incluso menor del

orden de $0.04 \mu_B$. Del análisis de la densidad de carga de espín y de la distribución de los momentos magnéticos locales, podemos aseverar que los electrones responsables del momento magnético total no están localizados en un único átomo si no que se encuentran espacialmente deslocalizados (electrón itinerante) en toda la red cristalina. Esto muestra consistencia con el uso del modelo itinerante de Stoner.

Entonces de las impurezas estudiadas tenemos que dos elementos de la columna VA de la tabla periódica presentan polarización espontánea en grafeno al introducirse como impurezas sustitucionales en la red gráfrica. El magnetismo en estos sistemas pueden explicarse cuantitativamente a través de un criterio de tipo Stoner como lo vimos anteriormente. Sin embargo, queda por responder a la interrogante de por qué solo P y As son sistemas magnéticos, mientras que B, N, Al, Si, Ga y Ge no presentan esta propiedad. Respecto a las impurezas de Si y Ge, al ser impurezas isoelectrónicas al átomo de carbono no modifican la ocupación de las bandas por lo que no generan una banda de impureza, lo cual es una condición necesaria para exista una DOS al nivel de Fermi que pueda generar una inestabilidad electrónica que de como resultado un estado magnético. Para discutir la razón del por qué los casos de B, Al y Ga no son magnéticos en términos del modelo de banda impureza, es claro que el ancho de la banda de impureza juega un papel importante. En estos casos el ancho de la banda de impureza es más grande que U , $W_{imp} > U$, por lo que el criterio de la ecuación (3.3) no será cumplido al tener un cociente U/W_{imp} menor que uno. De acuerdo a nuestras observaciones, para que exista magnetismo en grafeno con impurezas sustitucionales: *i*) la impureza debe tener una configuración atómica que le permita introducir un electrón extra al material anfitrión, como es el caso de impurezas de la columna VA, y *ii*) la interacción de la impureza con la red del grafeno debe inducir la formación de una banda de impureza angosta justo al nivel de Fermi. Este último punto será discutido en la siguiente subsección tomando como referencia el caso particular de N-grafeno, un sistema que en el estado base es no-magnético pero que podría exhibir magnetismo bajo ciertas condiciones, donde se mostrará la estrecha relación entre la parte electrónica y magnética con la parte estructural e hibridación de la impureza al enlazarse con los átomos de carbono de la red de grafeno.

3.3.1 Hibridación del enlace impureza-carbono

Como se mostró anteriormente, de los sistemas estudiados con impurezas sustitucionales solo los sistemas dopados con P y As exhiben una polarización de espín espontánea en grafeno. De la tabla periódica de los elementos sabemos que elementos de una misma columna deben de presentar propiedades semejantes, por lo que podría esperarse que todos los elementos de dicha columna pudieran magnetizar al grafeno. La diferencia significativa entre N-grafeno, aparte de la magnética, con sus análogos de la misma columna se resume en una característica estructural. El N comparado con C, al ser vecinos en la tabla periódica, poseen un radio atómico semejante. La similitud en radios atómicos da como resultado que la impureza de N se incorpore a la red gráfica prácticamente sin modificar la estructura plana del grafeno. Mientras que para los casos de P y As, al tener un radio atómico mayor que C, forman una estructura geométrica de tipo piramidal trigonal causando que se pierda la estructura plana del grafeno en la vecindad de la impureza. Este tipo de geometría usualmente esta asociada a tres enlaces y un par electrónico libre con ángulos de enlace menores a 109.5° . El ángulo de enlace de 109.5° es característico de un sistema tetraédrico con hibridación sp^3 . Estas diferencias estructurales pueden traducirse como diferentes tipo de hibridación de la impureza con los átomos de carbono de la red bidimensional de grafeno, donde el N presentará una hibridación de tipo sp^2 , mientras que P y As de tipo sp^3 .

Esta característica nos permite preguntarnos ¿si modificando el tipo de hibridación del N en grafeno, lo cual implica modificar la interacción de la impureza con el material anfitrión, se inducirá una polarización espontánea? Continuando con el modelo de tipo Stoner, para que un sistema que presenta una banda de impureza sea magnético, necesitamos que se reduzca el valor de W_{imp} de tal forma que se cumpla con el criterio de la ecuación (3.3). Para simular el cambio de hibridación en N-grafeno variamos artificialmente la distancia entre el N y la red plana del grafeno, manteniendo la simetría del sistema C_{3v} . Diferentes alturas h de la impureza representarán una transición entre una hibridación de tipo sp^2 ($h = 0$) a sp^3 ($h \neq 0$). En la Figura 3.12 se muestra el cambio del W_{imp} y del momento magnético M , de un cálculo con

polarización de espín para diferentes alturas h . Como podemos observar del lado izquierdo de la figura el cambio de la altura h , entre 0.0 y 1.0 Å, reduce el valor W_{imp} alcanzando un mínimo en 0.7 Å. La evolución del momento magnético obtenida de un cálculo autoconsistente con polarización de espín es mostrada del lado derecho de la figura, donde el momento magnético se satura en $1.0 \mu_B/\text{celda}$ entre 0.7 y 0.8 Å. La zona gris de la figura muestra el régimen donde el sistema presenta magnetismo y corresponde a valores de ángulos de enlace menores a 109.5° característico de un sistema con geometría piramidal trigonal.

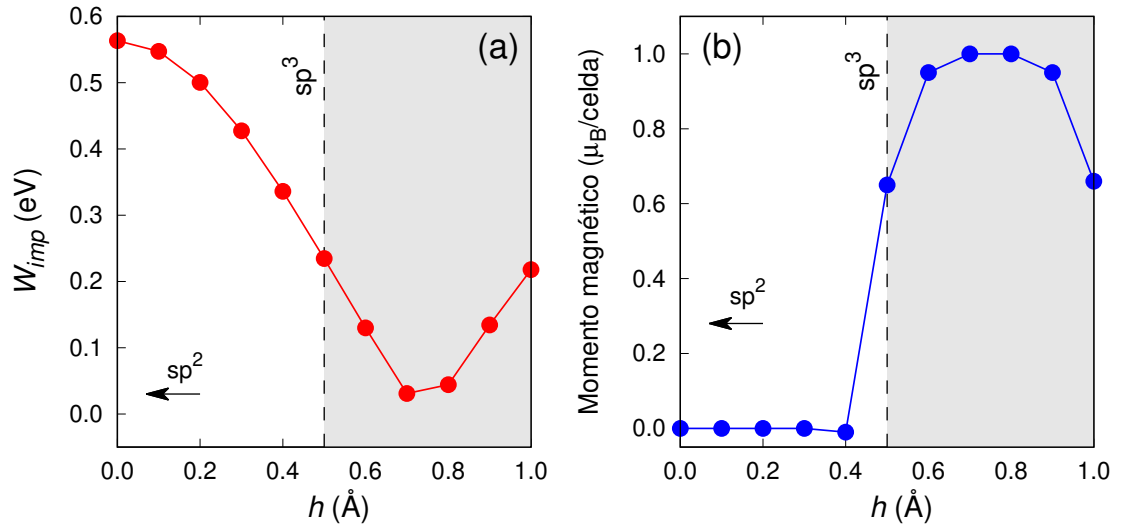


Figura 3.12: (a) Ancho de la banda de impureza W_{imp} y (b) momento magnético M como función de la altura h de N con respecto a la red plana de grafeno.

La Figura 3.13(a) muestra la relación entre el ángulo θ formado entre la impureza con dos carbonos vecinos y la altura h de la impureza con respecto a la red plana de grafeno. De la figura se aprecia que conforme la altura aumenta el ángulo tiende a disminuir. En $h = 0$, el ángulo $\theta = 120^\circ$ le corresponde a una hibridación sp^2 , mientras que para $h = 0.5$, $\theta = 109.5^\circ$ para una hibridación sp^3 . La Figura 3.13(b) muestra el cociente U/W_{imp} como función del ángulo formado entre C-N-C, asumiendo un valor constante $U = 0.194$ para N-grafeno tomado de la Tabla 3.2. Como observamos, cuando la impureza se encuentra en un régimen de hibridación de tipo sp^3 (ángulo $<$

109.5°), se cumple la condición (3.3). En la figura los símbolos en negro representan los valores de P-grafeno y As-grafeno para comparación gráfica con los de N-grafeno a dos alturas diferentes ($h = 0.7$ y 0.9 \AA).

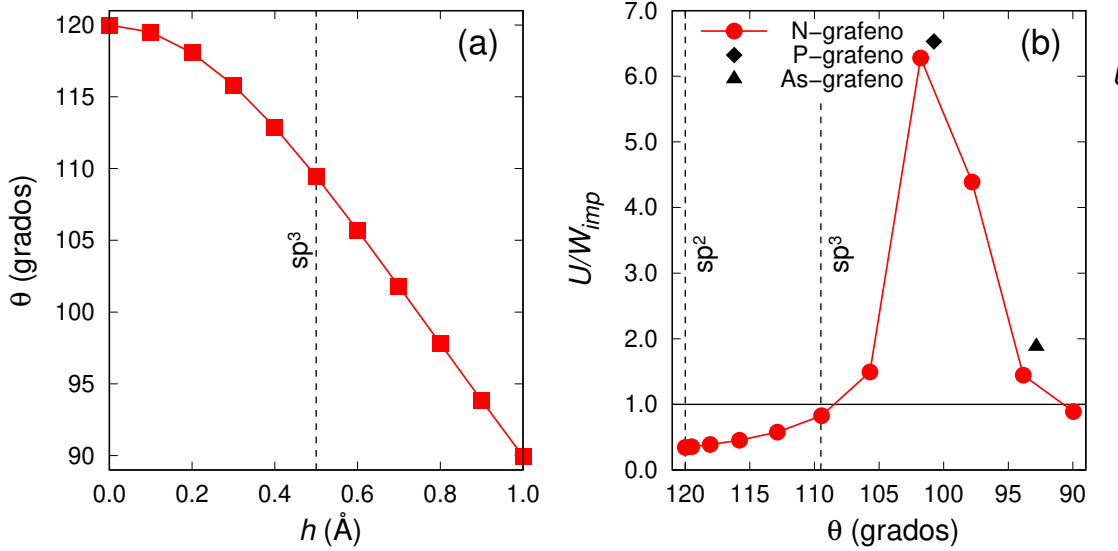


Figura 3.13: (a) Ángulos de enlace θ como función de la altura h en N-grafeno. (b) Cociente U/W_{imp} con función de ángulo θ (línea sólida). Los símbolos en negro son los resultados obtenidos de P- y As-grafeno presentados en la Tabla 3.2.

De la Figura 3.13(b) logramos observar que los valores U/W_{imp} son consistentes entre los casos de P- y As-grafeno con los de N-grafeno, además nos da una idea de la importancia del grado de hibridación en estos sistemas sobre el ancho W_{imp} de la banda de impureza. La figura nos permite analizar la tendencia de las propiedades magnéticas como función del grado de hibridación para todos los sistemas que son magnéticos. De acuerdo a la literatura P-grafeno como una estructura plana se ha demostrado teóricamente ser un sistema paramagnético [18], lo cual esta en acuerdo con dicha tendencia. De acuerdo a los resultados se puede inferir que el enlace impureza-carbono, con hibridación de tipo sp^3 con ángulos $\theta < 109.5^\circ$ favorecerá que exista poca dispersión en la banda de impureza permitiendo satisfacer la ecuación (3.3). Por otro lado, cuando el ángulo de enlace cae justo en 109.5° , se aprecia que no se cumple el criterio de tipo Stoner, en otras cosas debido a que el carácter magnético en

este punto no corresponde a SF y como se verá en la siguiente subsección el modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta deja de ser válido. Además, se puede observar que si continuamos disminuyendo el ángulo de enlace, dicho en otras palabras aumentando la altura h de la impureza con respecto a la red gráfica, se perderá el carácter magnético en algún punto.

Otro enfoque para analizar por qué los sistemas de N, P y As-grafeno son magnéticos cuando se encuentran con un ángulo de hibridación θ en el rango de $109.5^\circ > \theta > 90^\circ$ tiene que ver con el traslape entre los orbitales atómicos de la impureza con el grafeno. Como se mencionó anteriormente el ancho de banda de impureza juega un papel importante. La existencia de bandas planas en sólidos son resultado de un débil traslape de los orbitales atómicos entre átomos adyacentes, por lo que el ancho de banda angosto observado en estos sistemas es resultado de ese débil traslape al encontrarse con geometrías características de una hibridación tipo sp^3 .

Finalmente, como resultado del análisis previo, aunque el estado base de N-grafeno es no-magnético, es posible inducir un momento magnético neto a través de modificar la altura de la impureza con respecto a la red gráfica. Esto bien podría lograrse por medio de la aplicación de una tensión fuera del plano en el sitio donde se encuentre la impureza, forzando la formación de un enlace sp^3 entre la impureza con sus vecinos.

3.3.2 Los casos de Sb y Bi

Con lo visto hasta ahora, surge la pregunta de si los sistemas de grafeno con impurezas sustitucionales de mayor número atómico dentro de la misma columna VA presentarán propiedades magnéticas como en los casos anteriores. Los elementos faltantes que podemos analizar son el antimonio (Sb) y el bismuto (Bi). En particular Bi, al ser un elemento pesado de la tabla periódica, exhibe un fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC), por lo que éste debe ser considerado al determinar sus propiedades electrónicas. La Figura 3.14 muestra las bandas paramagnéticas de Sb-grafeno y Bi-grafeno. Estas impurezas sustitucionales inducen la formación de una banda de impureza angosta al nivel de Fermi, como anteriormente se ha visto, por lo cual pueden exhibir magnetismo. Encontramos que en la estructura de bandas de Bi-

grafeno, la forma de la banda de impureza no se ve afectada por la inclusión del SOC.

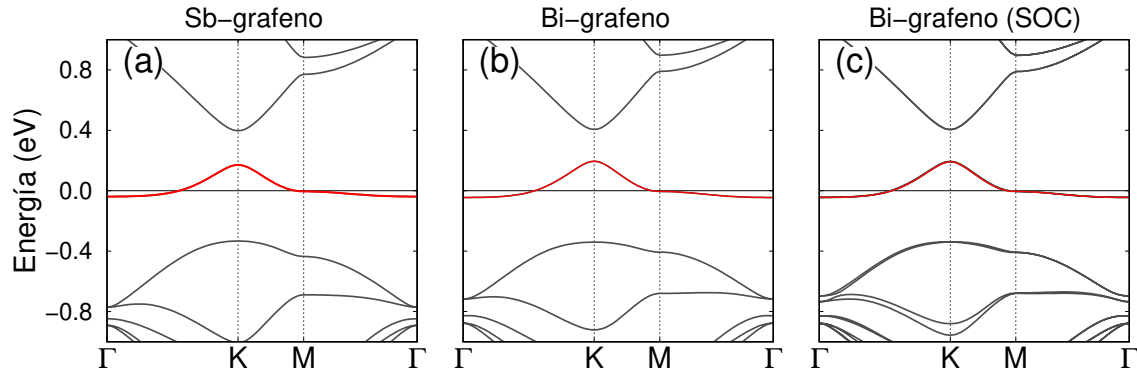


Figura 3.14: Estructura de bandas paramagnéticas de Sb- y Bi-grafeno. En color rojo se resalta la banda de impureza.

De un cálculo de FSM, Figura 3.15, queda claro que el estado base de estos sistemas es aquel con momento magnético diferente de cero, $M \neq 0$. De acuerdo a la figura, el estado base de cada sistema es aquel con momento magnético de $0.7 \mu_B/\text{celda}$ para Sb-grafeno, mientras que para Bi-grafeno de $0.6 \mu_B/\text{celda}$. La forma de las curvas de FSM es característica de sistemas con ferromagnetismo débil. El ferromagnetismo débil (*WF-weak ferromagnetism*) ocurre cuando las bandas por canal de espín se encuentran parcialmente ocupadas [121]. Es importante señalar que el modelo de ferromagnetismo de banda de impureza presentado en el Apéndice A no es aplicable en los casos de sistemas con WF ya que la ecuación (3.3) depende únicamente del cuadrado del momento magnético M , mientras que en el WF la $E(M)$ depende de M con potencias de orden superior adicionales. Una extensión al modelo es requerida para poder analizar el régimen WF, sin embargo esta limitación resulta ser una motivación para futuras investigaciones en este tema.

Finalmente, en la Figura 3.16 se presenta la estructura de bandas ferromagnéticas y la DOS por canal de espín para Sb- y Bi-grafeno que corrobora el régimen de ferromagnetismo débil en estos sistemas. En la figura se aprecia que la banda de espín mayoritario y minoritario se encuentran parcialmente ocupadas ya que el nivel de Fermi, cruza ambas bandas.

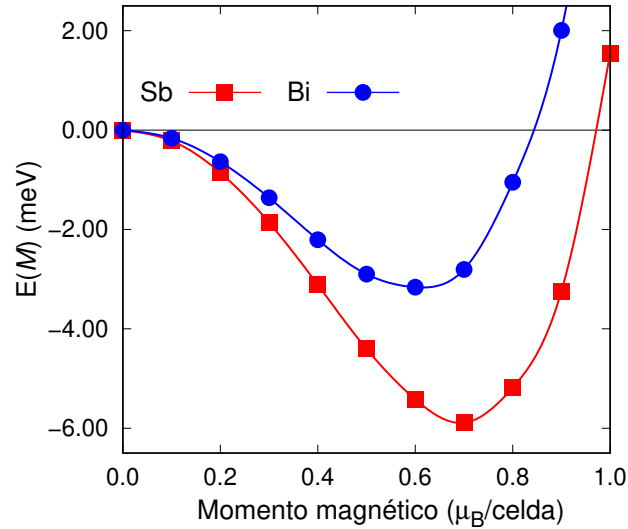


Figura 3.15: Energía como función del momento magnético para Sb- y Bi-grafeno determinado a través de un cálculo de momento de espín fijo.

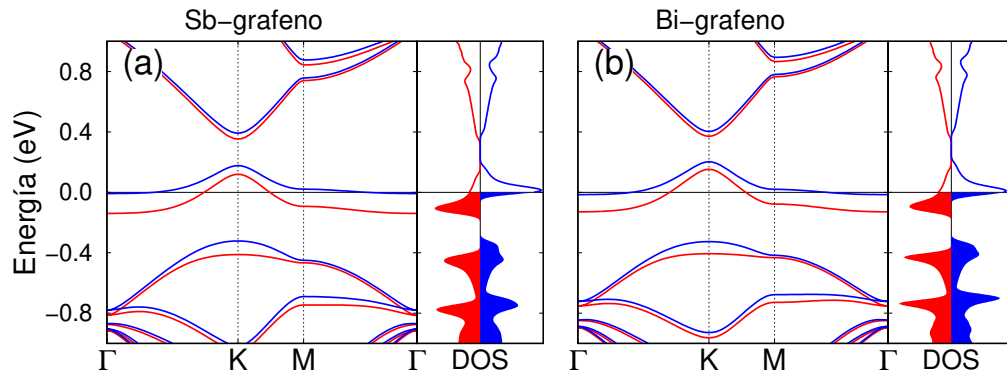


Figura 3.16: Estructura de bandas magnéticas de grafeno con impurezas de Sb y Bi. La banda de espín mayoritario está en color rojo, mientras que la banda de espín minoritario en azul.

3.4 Estimación de la temperatura de transición magnética

Para concluir con este capítulo, y tomando en consideración la predicciones teóricas de que estos sistemas debe exhibir altas temperaturas de Curie [20], en una estimación

cruda se determinó la temperatura de transición del estado magnético al no-magnético T_C con una aproximación de campo medio (MFA) de la forma

$$\frac{3}{2}k_B T_C = \frac{\Delta E}{N_{imp}}, \quad (3.4)$$

donde ΔE es la diferencia en energía del estado paramagnético con respecto al magnético, N_{imp} es el número de impurezas en la supercelda, k_B es la constante de Boltzmann y T_C correspondería a la temperatura de Curie [13, 130]. En general, esta aproximación tiende a sobrestimar las verdaderas temperaturas de transición por lo que hay que ser cuidadosos de su uso, sin embargo puede ser útil para analizar tendencias de cómo cambia la T_C para estos sistemas *sp*, particularmente, dentro de la columna VA.

Tabla 3.3: Para cada impureza adsorbidas y sustitucional que exhibe magnetismo se indica el carácter magnético (c. mag.), ΔE , y T_C calculada con la ecuación (3.4).

Impureza	c. mag.	ΔE (meV)	T_C (K)
H-	SF	36.9	285.9
CH ₃ -	SF	33.7	261.1
P	SF	40.1	310.6
As	SF	20.6	159.7
Sb	WF	5.9	45.6
Bi	WF	3.1	24.5

En la Tabla 3.3, se resumen los resultados de la T_C para cada impureza junto con el carácter magnético que presentan (c. mag.), así como la diferencia en energía ΔE . La búsqueda de sistemas magnéticos con altas T_C es debido a la necesidad de contar con materiales que mantengan sus propiedades magnéticas a temperatura ambiente al ser implementados en dispositivos electrónicos o espintrónicos. En el caso de las impurezas adsorbidas de H- y CH₃-, se tiene una T_C cercana a la temperatura ambiente. Mientras que, para el caso de las impurezas de la columna VA podemos notar que conforme aumenta el número atómico, disminuiría la T_C . Aunque las predicciones teóricas

de estos sistemas ferromagnéticos con electrones *sp* estiman altas T_C [20], bajo esta aproximación y recordando que tiende a sobrestimar los valores reales, únicamente P-grafeno tendría una T_C a temperatura ambiente, mientras que los demás sistemas serán magnéticos únicamente a bajas temperaturas. Otra característica importante a recalcar es que esta T_C es dependiente de la concentración de la impureza en el material anfitrión. Estudios adicionales en P-grafeno, estiman valores de T_C mayores conforme la concentración de la impureza aumenta.

3.5 Conclusiones del capítulo

El origen del magnetismo en sistemas de grafeno con impurezas sustitucionales y adsorbidos, es resultado de una banda de impureza angosta que se encuentra semi-llena. Esta banda de impureza causa una inestabilidad que favorece el estado ferromagnético de acuerdo al modelo de Stoner. Una característica necesaria es que las impurezas tengan una configuración electrónica que introduzca un electrón extra en grafeno en el caso de impureza sustitucional, mientras que en el caso adsorbido se debe remover un orbital p_z de la red gráfitica. El modelo de impureza de banda angosta es adecuado para describir la inestabilidad únicamente cuando los sistemas se encuentran en un estado ferromagnético fuerte (SF) como en los casos de P- y As-grafeno, así como H- y CH₃-. Sin embargo, es necesario extender el modelo para describir un estado ferromagnético débil para los casos de Sb- y Bi-grafeno, debido a que estos sistemas presentan una polarización parcial de la banda de impureza.

Capítulo 4

Transición magnética bajo tensión en sistemas con magnetismo sp

En la actualidad, la comunidad científica busca formas de ajustar a conveniencia las propiedades físicas que presentan los sistemas de baja dimensionalidad para diversas aplicaciones tecnológicas. Por lo tanto, es deseable contar con métodos que permitan modular sus propiedades magnéticas para la aplicación en campos como la espintrónica [1, 2] y computación cuántica [3, 4]. La ingeniería de tensión puede ser una herramienta adecuada para este propósito, ya que se se ha demostrado su utilidad de forma experimental en grafeno [131–134]. En este capítulo se estudiará el efecto de la tensión biaxial como medio para modular las propiedades magnéticas de sistemas de grafeno con impurezas sustitucionales. Incluiremos para nuestro análisis y comparación otro sistema magnético poco estudiado y análogo al grafeno dopado con fósforo (P-grafeno), siliceno con impurezas sustitucionales de nitrógeno (N-siliceno).

4.1 Magnetismo sp en grafeno y siliceno dopado

Como se mencionó anteriormente, en grafeno es posible inducir un momento magnético neto por medio de defectos en forma de impurezas. En el capítulo anterior se exploró el caso de impurezas que solo incluyan orbitales s y p . En el llamado magnetismo sp en grafeno, la impureza, en la mayoría de los casos, induce un momento

magnético de $1.0 \mu_B$ /celda, como ha sido reportado anteriormente [7–9, 16–19, 73]. Por otro lado, en el año 2013 Sivek y colaboradores al estudiar diferentes impurezas sustitucionales en siliceno, un análogo bidimensional de grafeno a base de silicio, reportaron que con una impureza sustitucional de nitrógeno en una concentración de 3.1 % este presentará propiedades magnéticas [135]. En el mismo trabajo se demostró por cálculos de primeros principios que N-siliceno es vibracionalmente estable.

Por otro lado, es deseable contar con técnicas de control que permitan modificar las propiedades magnéticas de los materiales. Se ha demostrado que la ingeniería de tensión es una técnica factible de desarrollarse experimentalmente [131–134], además de ser un método efectivo para modular propiedades electrónicas y magnéticas en materiales bidimensionales en un gran rango de aplicaciones [136–138]. En la literatura, el efecto de la tensión mecánica sobre el magnetismo inducido por impurezas *sp* es limitado [139], de tal forma que un estudio sistemático es necesario para entender el rol de la tensión sobre este tipo de magnetismo.

Para estudiar el rol de la tensión sobre sistemas magnéticos *sp*, nos enfocaremos en sistemas dopados sustitucionalmente por lo que tomaremos el caso de P-grafeno visto en la sección anterior, cuyos resultados en principio son fácilmente extrapolables a otros sistemas magnéticos *sp* de grafeno. Adicionalmente, como comparación, se estudiará el sistema de N-siliceno, del cual se ha reportado ser una estructura magnética [135]. En esta sección se estudiará el efecto de la concentración, así como el efecto de la tensión biaxial (deformación isotrópica positiva) sobre las propiedades magnéticas. Para tal fin, cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad fueron realizados. En el esquema de supercelda (Figura 4.1), se sustituyó un átomo de carbono (silicio) por una impureza de P (N) en una monocapa de grafeno (siliceno). Tres diferentes concentraciones fueron modeladas, las cuales corresponden a valores de $c = 1.4, 2.0$ y 3.1 % en un rango moderado de deformación ε de 0 a 10 %.

Nuestros cálculos fueron realizados con polarización de espín en el esquema de pseudopotenciales y ondas planas implementado en el código Quantum-ESPRESSO [109,110]. Los electrones cercanos al núcleo fueron substituidos por pseudopotenciales ultrasuaves pertenecientes a la biblioteca `PSlibrary 1.0.0 database` [116] de Andrea

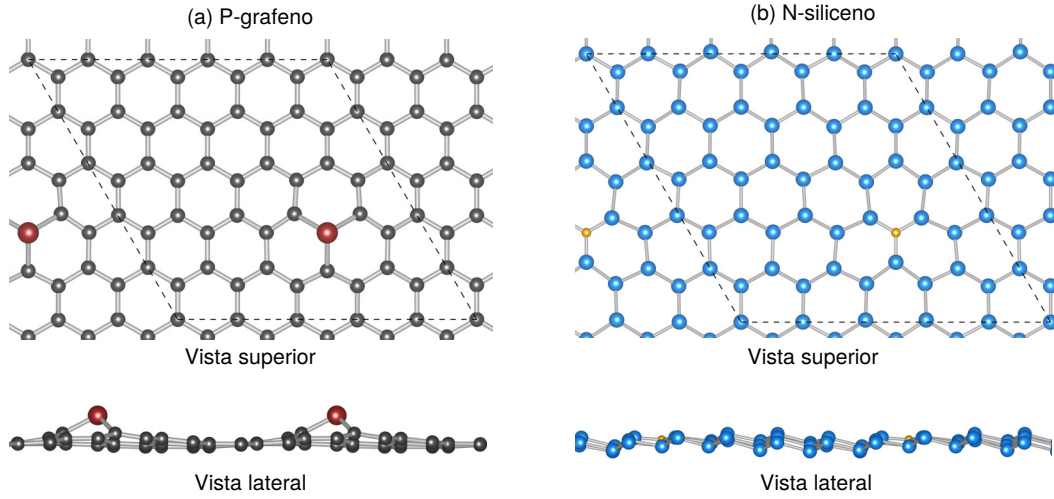


Figura 4.1: Vista superior y lateral de los sistemas dopados de (a) P-grafeno y (b) N-siliceno. La línea punteada corresponde a una supercelda de concentración 2.0 %. En negro (azul) los átomos de carbono (silicio) y en rojo (amarillo) la impureza de fósforo (nitrógeno).

dal Corso. Las funciones de onda (y de densidad de carga) fueron expandidas en ondas planas con una energía de corte de 55 (340) Ry para P-grafeno y 50 (320) Ry para N-siliceno. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Enzerhof [106] en la aproximación de gradiente generalizado fue usado en todos los cálculos. Un espacio vacío de al menos 15 Å fue utilizado para evitar la interacción de estados electrónicos en la dirección perpendicular de las monocapas. Las posiciones atómicas de todos los sistemas de estudio fueron relajadas hasta que las fuerzas internas fueran menores a 0.01 eV/Å. Para la parte estructural un mallado de puntos k de 9×9 fue usado con una temperatura electrónica de 0.015 Ry en el esquema de Methfessel-Paxton [123], mientras que para el cálculo de las propiedades electrónicas y magnéticas se usó un mallado más denso de puntos k de 18×18 con una temperatura electrónica de 0.005 Ry para grafeno y 0.002 Ry para siliceno. Esto último para mantener una convergencia del momento magnético de al menos $0.01 \mu_B$. Para la tensión biaxial ε , la constante de red es incrementada como $a = (1 + \varepsilon)a_0$, donde a_0 y a son las constantes de red del caso en equilibrio y el caso tensionado, respectivamente.

En esta sección analizaremos si es favorable la formación de estos materiales, a través del cálculo de la energía de enlace de una impureza en una vacancia de grafeno o siliceno. En el estado base la energía de enlace E_B a cero deformación es calculada como

$$E_B = E_{dopado} - (E_{vacancia} + E_{átomo}) , \quad (4.1)$$

donde E_{dopado} es la energía total del sistema dopado completamente relajado en equilibrio, mientras que $E_{vacancia}$ es la energía total del sistema con una vacancia y $E_{átomo}$ es la energía total de la impureza aislada, en nuestro caso P o N. Para P-grafeno se encontró que los valores de E_B son -8.30 eV, -8.34 eV y -8.42 eV, para las concentraciones de 1.4, 2.0, y 3.1 %, respectivamente. Por otro lado, en el caso de N-siliceno E_B es -7.24 eV, -7.25 eV y -7.22 eV, para las concentraciones de 1.4, 2.0, y 3.1%, respectivamente. Estos valores calculados muestran que el dopaje sustitucional es energéticamente favorable para un átomo de impureza de P(N) en una vacancia de grafeno(siliceno).

Como se espera, la introducción de la impureza romperá la simetría del grupo puntual C_{6v} en grafeno y siliceno a C_{3v} . Después de relajar las estructuras encontramos que la distancia de enlace entre impureza y su primer átomo vecino, así como el ángulo de enlace formado por la impureza con dos átomos vecinos no presentan diferencias significativas para las diferentes concentraciones, como se puede ver en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Distancias de enlace entre la impureza y el material anfitrión así como el ángulo de enlace θ para P-grafeno y N-siliceno en el estado base.

Concentración (%)	P-grafeno		N-siliceno	
	d_{P-C} (Å)	θ_{CPC} (°)	d_{N-Si} (Å)	θ_{SiNSi} (°)
1.4	1.77	100.7	1.83	119.5
2.0	1.76	100.6	1.83	119.4
3.1	1.76	100.6	1.83	119.2

Aunque ambos sistemas presentan características magnéticas similares en el estado fundamental, como se discutirá más adelante, estructuralmente presentan diferencias significativas. Grafeno prístino es un cristal con estructura plana, mientras que el siliceno prístino presenta corrugación (*buckling*), es decir, una distorsión estructural en la dirección z . Por lo tanto, cada sistema dopado será diferente si los comparamos entre ellos, entre otras cosas debido a los diferentes radios atómicos de cada impureza (P y N) con respecto a los átomos de cada material anfitrión (grafeno y siliceno) como se puede apreciar en la Figura 4.1.

En P-grafeno, la impureza de P substitucional provoca distorsiones significativas debido al hecho de que su radio atómico es mayor que el del carbono. La impureza causa una distorsión con geometría tipo piramidal trigonal característica de una hibridación tipo sp^3 , con ángulos de enlace de aproximadamente $\theta_{\text{CPC}} = 100^\circ$ y longitudes de enlace ($d_{\text{P-C}}$) de 1.76 Å mayores que las del enlace C-C de 1.42 Å del grafeno prístino. En el caso del siliceno, al ser una estructura que tiene una distorsión respecto al eje z y que el radio atómico del nitrógeno es menor que el del silicio, su red cristalina sufre mayores efectos con la incorporación de la impureza. La $d_{\text{Si-Si}}$ es de 2.27 Å, mientras que la $d_{\text{N-Si}}$ es más pequeña del orden de 1.83 Å. La diferencia en longitudes de enlace causa que se forme un $\theta_{\text{SiNSi}} = 119.4^\circ$. Este ángulo de enlace es cercano al valor del $\theta_{\text{SiNSi}} = 120^\circ$, característico de estructuras con hibridación sp^2 . En el caso de siliceno prístino la corrugación tiene un ángulo característico $\theta_{\text{SiSiSi}} = 116.2^\circ$ atribuido usualmente entre sp^2 y sp^3 [50]. Por lo tanto, las principales diferencias son que en P-grafeno la impureza se encuentra fuera de la red gráfitica plana como se ha visto anteriormente, mientras que en N-siliceno la impureza se alinea con sus tres primeros vecinos casi de forma plana, donde el efecto de la introducción de la impureza es local en la estructura.

4.1.1 Propiedades magnéticas *vs* concentración de impurezas

Para empezar con la discusión de las propiedades magnéticas, primero presentaremos la estructura de bandas del caso paramagnético de P-grafeno y N-siliceno variando la concentración en condiciones sin tensión. La dispersión electrónica es presentada

en la Figura 4.2 en las direcciones de alta simetría Γ -K-M- Γ . Como es sabido la estructura de bandas de grafeno y siliceno prístino presentan el llamado cono de Dirac, el cual se pierde con el dopaje ya que en la figura se puede notar la aparición de la banda de impureza (en color rojo en la figura) al nivel de Fermi.

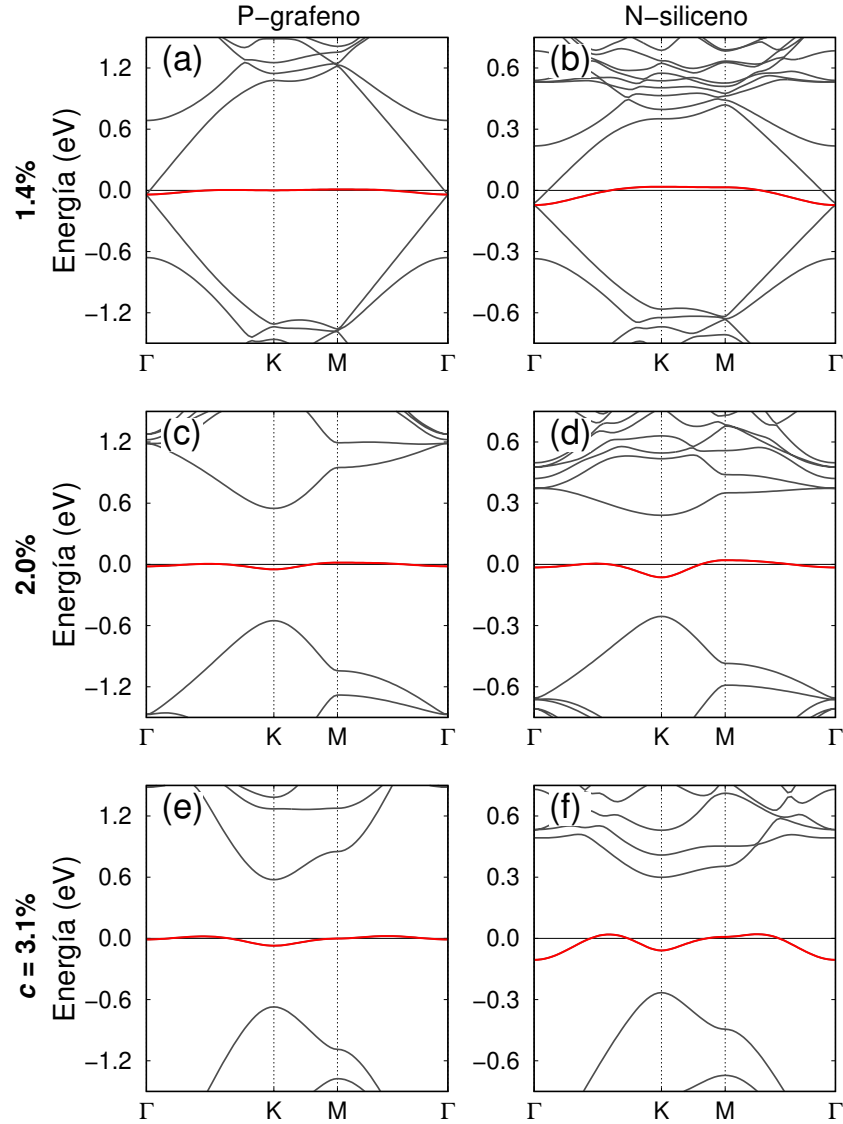


Figura 4.2: Estructura de bandas paramagnéticas de P-grafeno y N-siliceno para diferentes concentraciones. En rojo está identificada la banda de impureza que se encuentra alrededor del nivel de Fermi. El nivel de Fermi corresponde al cero de la energía.

En las Figuras 4.2(a) y 4.2(b), correspondientes al caso de menor concentración (1.4 %), se observan diferencias respecto a la forma de las bandas para las diferentes concentraciones, sin embargo la banda de impureza al nivel de Fermi se encuentra presente. Usualmente las diferencias en las estructuras de bandas para esta concentración son atribuidas a un efecto de plegamiento de bandas (*band folding*) debido al uso de superceldas [140]. Independientemente de la concentración, en grafeno y siliceno con impureza sustitucional se presenta la banda de impureza que, como se ha discutido anteriormente, dará origen a un momento magnético neto. Una característica importante a resaltar es la diferencia en el ancho de la banda de impureza, W_{imp} , la cual es distinta entre los sistemas P-grafeno y N-siliceno y que a su vez siguen una tendencia a incrementar como función de la concentración para el mismo sistema (Tabla 4.2). El análisis de la DOS en P-grafeno y N-siliceno muestra que la banda de impureza presenta una ocupación de $N_0 = 1.0$ como en los casos presentados en el capítulo anterior, debido a que las impurezas introducen un electrón extra a la red. Del mismo modo que en el capítulo anterior, se hará uso del criterio de tipo Stoner del modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta presentado en el Apéndice A, para explicar el origen del magnetismo en P-grafeno y N-siliceno. En la Figura 4.3 se presenta el cálculo de energía total como función del momento magnético $E(M)$ para P-grafeno y N-siliceno a las diferentes concentraciones, haciendo uso del método de momento de espín fijo (*FSM method*) [126]. En ambos casos el estado ferromagnético tiene menor energía que el paramagnético, lo que implica que el estado base sin tensión de cada sistema será aquel con momento de espín $M \neq 0$. Del ajuste a la ecuación (3.2) (líneas sólidas en la Figura 4.3), considerando que nos encontramos en el caso de banda semillena ($N_0 = 1$), obtenemos los valores de U . La Tabla 4.2 presenta los valores del ancho de banda (W_{imp}), de la energía de tipo Hubbard (U) obtenidos del ajuste, y el cociente U/W_{imp} , así como el momento magnético de espín (M) por celda para P-grafeno y N-siliceno en las diferentes concentraciones. Evaluando U/W_{imp} para P-grafeno y N-siliceno, en todos los casos se cumple con el requerimiento del criterio $U/W_{imp} > 1$. A partir de este análisis cuantitativo, podemos notar que los valores de U en estos sistemas son pequeños y dependientes de la concentración de la misma forma que los valores de W_{imp} .

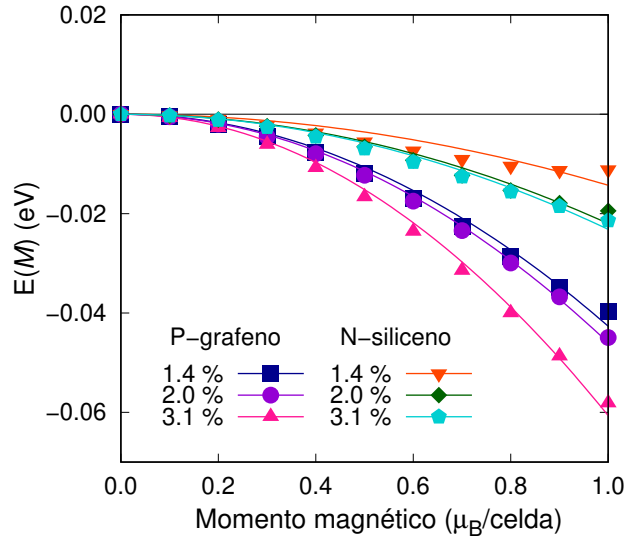


Figura 4.3: Energía total como función del momento magnético para P-grafeno y N-siliceno a diferentes concentraciones, determinada a través de un cálculo de momento de espín fijo. La línea sólida corresponde al ajuste de los valores calculados (símbolos) a la ecuación (3.2). Los valores de la energía están referidos a la energía del estado paramagnético

Tabla 4.2: Valores de ancho de banda (W_{imp}), energía de tipo Hubbard (U), cociente U/W_{imp} y el momento magnético de espín (M) para P-grafeno y N-siliceno, para las diferentes concentraciones estudiadas.

c (%)	W_{imp} (eV)	U (eV)	U/W_{imp}	$M(\mu_B/celda)$
P-grafeno				
1.4	0.050	0.221	4.42	1.00
2.0	0.065	0.249	3.83	1.00
3.1	0.096	0.339	3.53	1.00
N-siliceno				
1.4	0.090	0.147	1.63	0.94
2.0	0.084	0.172	2.05	1.00
3.1	0.125	0.218	1.74	1.00

El momento magnético determinado por FSM muestra que en todos los casos se tiene un momento magnético de espín $M = 1.0 \mu_B/\text{celda}$, que es independiente de la concentración, a excepción del caso con menor concentración ($c = 1.4 \%$) en N-siliceno donde un ajuste polinomial revela un momento magnético de $M = 0.94 \mu_B/\text{celda}$. Para esta concentración en N-siliceno el carácter magnético se desvía del SF, donde el modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta es aplicable. Sin embargo, el ajuste realizado, aunque pobre, nos permite determinar el cociente U/W_{imp} , el cual satisface el criterio de tipo Stoner. No obstante no se debe perder de vista que el resultado para este caso conlleva un error mayor. Al igual que P-grafeno, en N-siliceno puede aplicarse el modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta para explicar el origen de sus propiedades magnéticas. Sin embargo, la formación de la banda plana al nivel de Fermi que causa la inestabilidad proviene de un mecanismo estructural distinto a P-grafeno. En P-grafeno la impureza debe adquirir una hibridación tipo sp^3 y encontrarse fuera del plano de la red gráfica. En el caso de N-siliceno, son los átomos de silicio que presentan una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 debido a su corrugación [50], mientras que la impureza N tiene un carácter sp^2 . Por lo tanto la complejidad en su geometría estructural se ve reflejado en sus propiedades magnéticas.

La estructura de bandas y la densidad de estados del caso con polarización de espín son presentados en la Figura 4.4. Los estados de espín mayoritario están representados de color rojo, mientras que los estados de espín minoritario en azul. Para apreciar mejor el *spin-splitting*, en color gris hemos incluido las bandas y densidades de estados paramagnéticas como referencia. Como podemos ver las bandas del material anfitrión sufren un corrimiento significativo, pero la banda de impureza exhibe una separación por canal de espín mayor. Por otro lado, la dispersión o el ancho de la banda de impureza es diferente para cada canal de espín, en principio, indicando que la polarización no es una separación de banda rígida. Del análisis de la DOS, el pico que es responsable de la inestabilidad que induce el magnetismo, revela que en P-grafeno los orbitales involucrados a este estado localizado proviene de los orbitales s y p_z del P y p_z del carbono en P-grafeno. En el caso de N-siliceno, la principal contribución al pico es de los orbitales s y p_z del N, y s , p_x , p_y y p_z del silicio. Como

anteriormente se ha discutido, en ambos casos los orbitales que participan en dicho pico provienen de los átomos que pertenecen a la subred adyacente a la impureza.

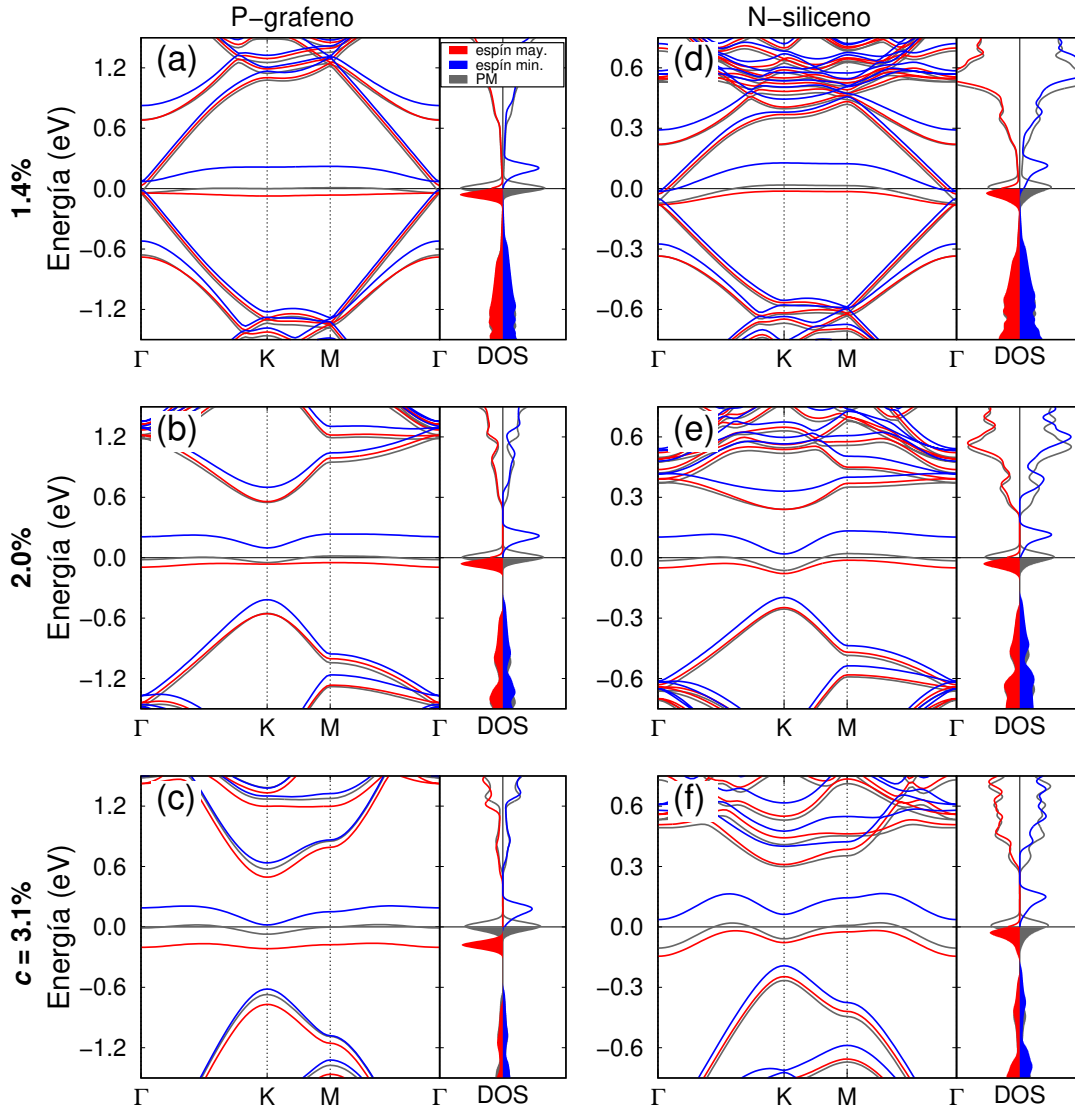


Figura 4.4: Estructura de bandas y densidad de estados de P-grafeno y N-siliceno del caso ferromagnético (estado de menor energía) para las diferentes concentraciones. En gris se presentan las bandas y densidad de estados del caso paramagnético como referencia.

El análisis de la distribución de momentos magnéticos locales es realizado a través de las cargas de Löwdin para cada átomo. En la parte superior de la Figura 4.5,

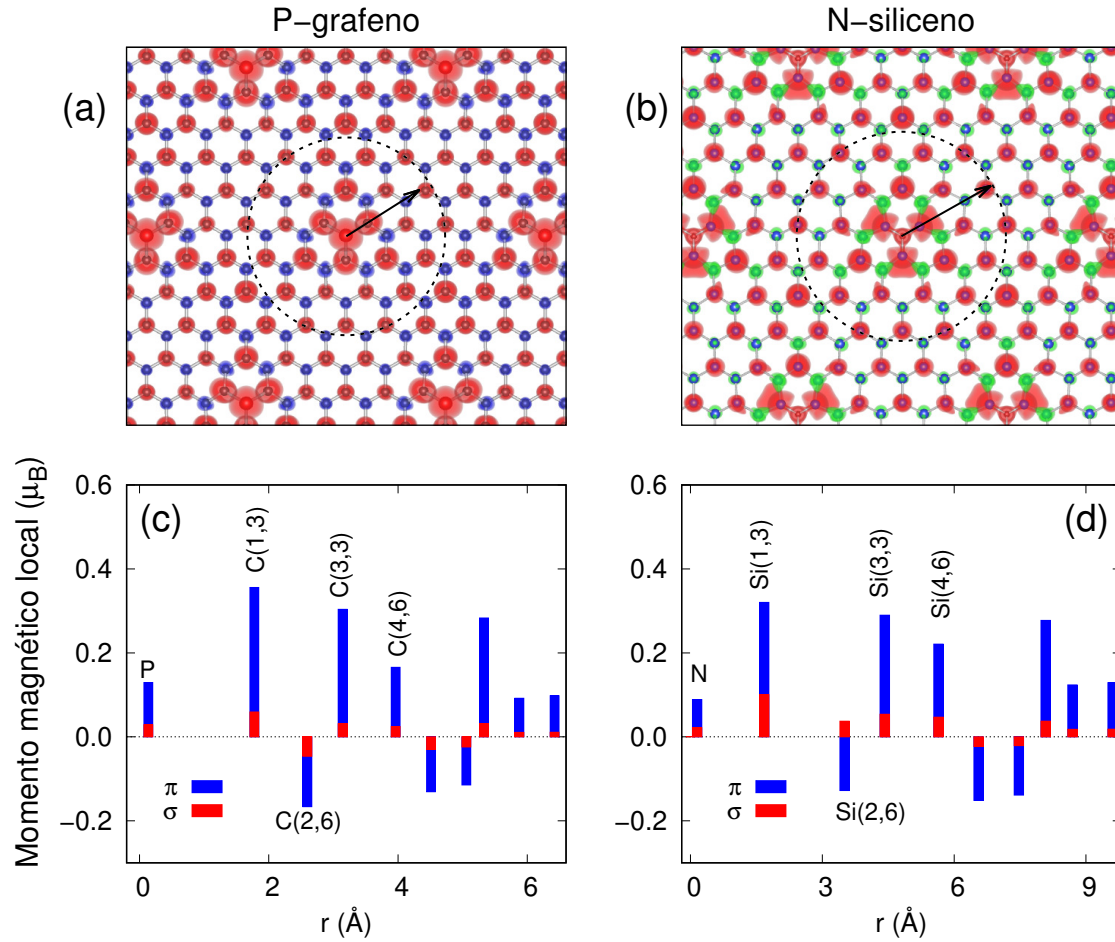


Figura 4.5: Densidad de espín (parte superior) y contribuciones tipo π y σ al momento magnético local (parte inferior), como función de la distancia radial con respecto a la impureza para P-grafeno y N-siliceno. Los dos índices entre paréntesis representan el orden de los vecinos y el número de ellos con respecto a la impureza.

se muestran las isosuperficies de la densidad de espín ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$), mientras que la distribución de momentos magnéticos locales son graficados en la parte inferior para el caso de la concentración de 2%. El análisis de las concentraciones de 1.4 % y 3.1 % arroja los mismos resultados. La densidad de espín está presentada en un esquema de supercelda extendida con sus seis primeros vecinos. La contribución a la densidad del espín mayoritario está indicada en color rojo, mientras que la del de espín minoritario

se encuentra en color azul (verde) para P-grafeno (N-siliceno). Como se mencionó anteriormente, la distribución de la densidad de espín no está localizada únicamente sobre la impureza si no se encuentra sobre toda la celda. Para caracterizar los momentos magnéticos locales, en las figuras 4.5(a) y 4.5(b) se dibujaron circunferencias en líneas punteadas en negro, dentro de cada circunferencia, se tomaron los valores de momentos magnéticos locales como función de una distancia radial tomando como referencia la impureza. Para cada distancia se realizó una suma del momento magnético de acuerdo al número de átomos a dicha distancia. Además, en la parte inferior de la Figura 4.5, los colores rojo y azul representan la contribución al momento magnético de los orbitales σ ($s+p_x+p_y$) y π (p_z), respectivamente. El primer índice dentro de los paréntesis indica si es el primero, segundo, tercer, etc., vecino a la impureza, mientras que el segundo índice indica cuántos átomos se encuentran a esa distancia radial. De acuerdo a la información presentada, podemos ver que la distribución de momentos magnéticos locales no es homogénea y que la contribución por orbitales a dichos momentos magnéticos es principalmente de los orbitales de tipo π . Nuevamente podemos ver que el momento magnético de la impureza es solo una fracción del momento magnético total de $M = 1.0 \mu_B/\text{celda}$, como se había mencionado anteriormente.

4.2 Propiedades estructurales bajo tensión

A pesar de que P-grafeno y N-siliceno son sistemas bidimensionales isoelectrónicos, bajo tensión biaxial la evolución de las longitudes de enlace de la impureza con sus primeros vecinos así como los ángulos de enlace son completamente diferentes. Esto debido a que, como se detalló anteriormente, grafeno es una estructura plana mientras que siliceno es una estructura que presenta corrugación en los casos prístinos. Cuando se dopan sufren cambios estructurales como se vio en la sección anterior. De la Figura 4.6 podemos observar que la evolución de la longitud de enlace y el ángulo de enlace son independientes de la concentración. En el caso de P-grafeno, Figura 4.6(a), se pueden apreciar dos regímenes, entre 0-5 %, donde la d_{P-C} es casi constante y la impureza se encuentra fuera del plano con respecto a los carbonos de la red hexagonal del grafeno. De 5-10% aparece primero una reducción abrupta

seguido de un incremento lineal de d_{P-C} . Por otro lado, el θ_{CPC} se ve incrementado con la deformación en el rango de 0-5% y para valores mayores a 5% el ángulo se vuelve constante $\theta = 120^\circ$, Figura 4.6(c), indicando que la estructura se ha vuelto nuevamente plana.

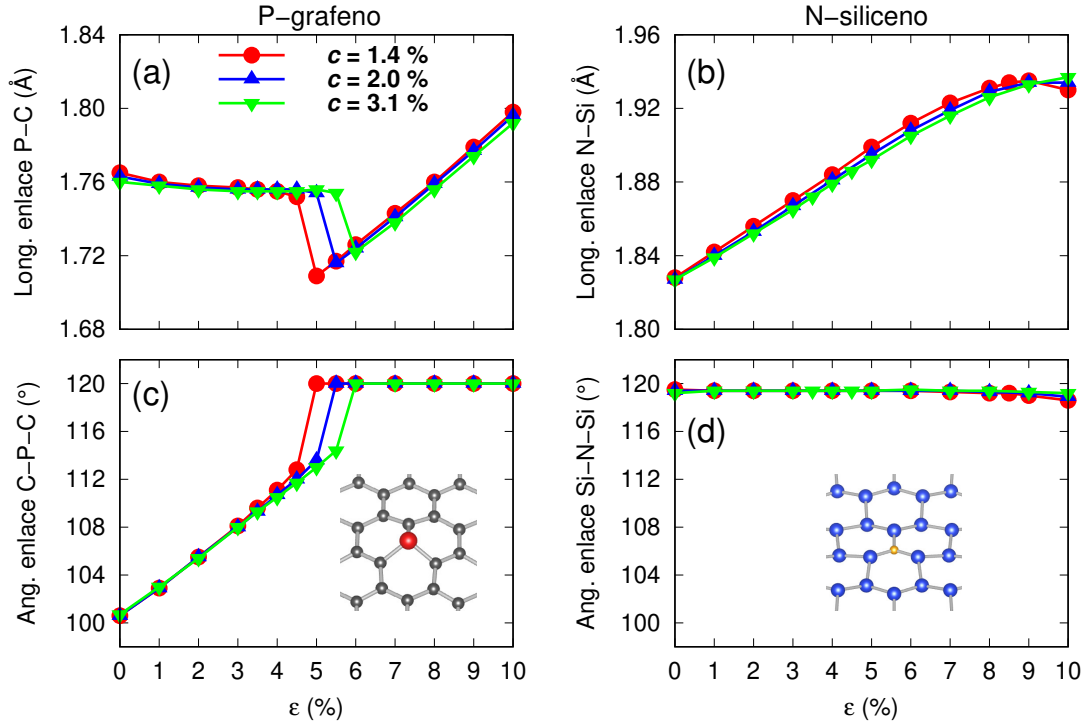


Figura 4.6: Longitud de enlace y ángulo de enlace para P-grafeno (a, c) y N-siliceno (b, d), bajo tensión biaxial como función de la deformación ϵ .

Para N-siliceno, en la Figura 4.6(b) podemos observar que la longitud de enlace tiene un crecimiento monótono con la tensión hasta alrededor del 9%, donde parece alcanzar un máximo. Además, la tensión biaxial prácticamente no modifica el ángulo θ_{SiNSi} , ya que este permanece casi constante en el rango de 0-10% de deformación. Esto significa que es más favorable que el N se encuentre en el plano formado por sus tres primeros vecinos. Este es un efecto debido a la fuerte hibridación tipo sp^2 entre los orbitales de N con los átomos de Si, evitando así una estructura distorsionada alrededor de N.

Como podemos ver el efecto estructural local alrededor de la impureza es distinto

en ambos sistemas, lo cual puede reflejar diferencias en sus propiedades magnéticas como discutimos en la sección anterior. La pregunta a continuación será si existe algún efecto sobre las propiedades electrónicas y magnéticas que pueda ser resultado de estas diferencias estructurales bajo deformación, o si el magnetismo es resultado únicamente de las características electrónicas que se han estado discutiendo durante el presente capítulo.

4.3 Transición de fase magnética bajo tensión

En esta sección presentamos las estructuras de bandas paramagnéticas de P-grafeno y N-siliceno con concentración de 2% (Figura 4.7) a diferentes valores de deformación ($\varepsilon = 1, 2, 3, 4$ y 5 %). De la figura podemos observar que la banda de impureza en las direcciones de alta simetría Γ -K-M- Γ se encuentra presente para todas las deformaciones en ambos sistemas. La banda de impureza para cada deformación está resaltada en color rojo. En P-grafeno, se observa que la dispersión de la banda de impureza W_{imp} cambia como función de ε y en el punto K se presenta un comportamiento parabólico, cuando la deformación tiende a incrementarse. En el caso de N-siliceno se observa nuevamente la banda de impureza, sin embargo, bajo deformación biaxial la banda casi plana que se observaba anteriormente con una pequeña dispersión parabólica en K, desarrolla una dispersión tipo parabólica en el punto Γ . Podemos observar que independiente del sistema, la dispersión de la banda W_{imp} se modifica como función de la deformación.

Como discutimos anteriormente, de la ecuación (3.3) presentada en el capítulo anterior, uno de los requisitos que se necesita para que exista una polarización espontánea en P-grafeno y N-siliceno es tener valores pequeños de W_{imp} . En la Figura 4.8, se graficaron los valores de W_{imp} tomados de las bandas paramagnéticas para las tres diferentes concentraciones estudiadas. Para P-grafeno, W_{imp} sigue comportamiento lineal casi independiente de la concentración en un rango de deformación de 0-5% y alrededor de 5% sufre un cambio abrupto. Para N-siliceno, el comportamiento de W_{imp} es fuertemente dependiente de la concentración. En el caso de concentración de $c = 3.1\%$, el ancho de banda de la impureza se incrementa monótonamente con la

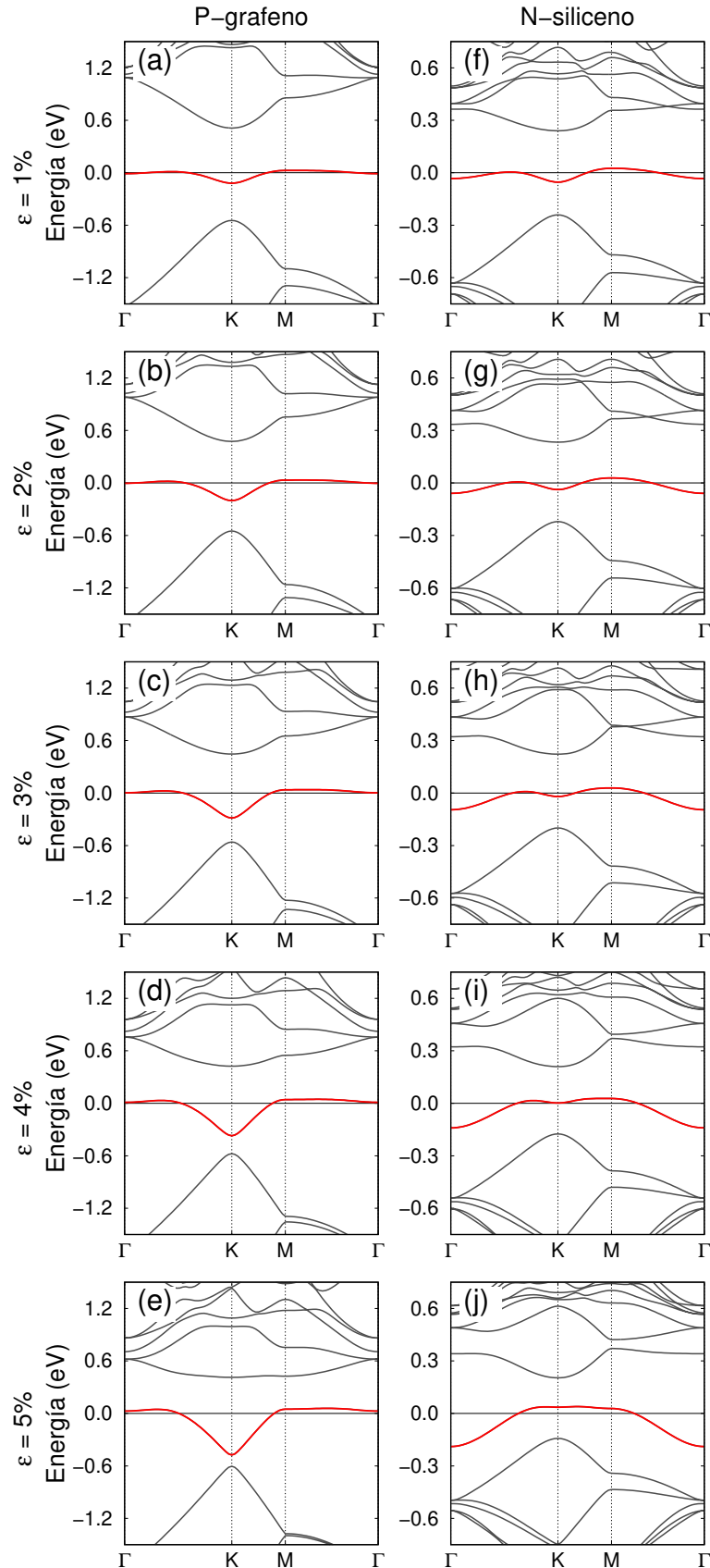


Figura 4.7: Evolución de las estructuras de bandas paramagnéticas de P-grafeno y N-siliceno para deformaciones de $\varepsilon = 1, 2, 3, 4$ y 5% . En color rojo se indica la banda de impureza

deformación, mientras para una concentración de 1.4%, el valor de W_{imp} presenta un mínimo alrededor de $\varepsilon = 4\%$. De acuerdo con el modelo de impureza de banda anosta discutido previamente, si asumimos que el valor de U se mantiene constante en todo el rango de deformación, estos resultados anticipan una pérdida del magnetismo debido a que el valor de W_{imp} tiende a incrementarse con la tensión.

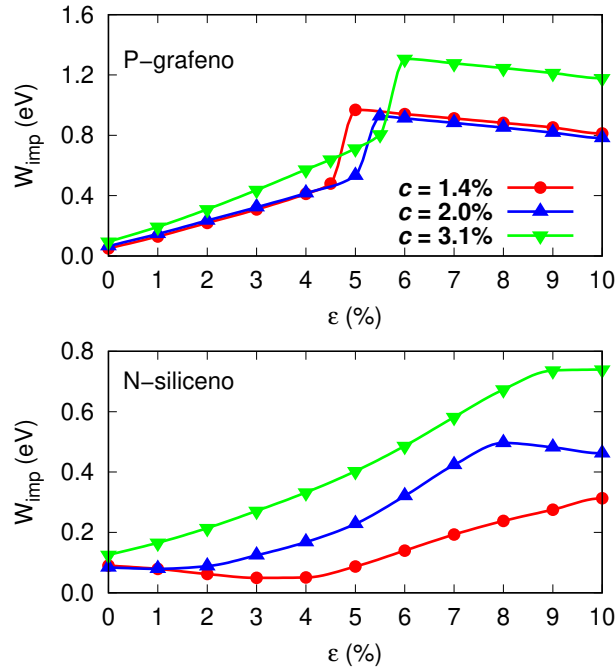


Figura 4.8: El ancho de banda de impureza W_{imp} de P-grafeno y N-siliceno obtenidas de la bandas paramagnéticas para el rango de deformación biaxial 0-10%.

Para empezar a discutir las características magnéticas bajo tensión, presentamos en la Figura 4.9 la estructura de bandas y la DOS para una concentración de $c = 2\%$ de P-grafeno y N-siliceno con valores de deformación de $\varepsilon = 0, 2, 4$ y 6% . Los resultados en dicha figura fueron calculados considerando polarización de espín. Podemos observar que el desdoblamiento de la banda de impureza por canal de espín ocurrió para las deformaciones de 0, 2, y 4 %, una característica interesante es que la separación de las bandas de espín mayoritario y minoritario tiende a reducirse con la deformación, anticipando una tendencia a reducir el carácter magnético. En ambos casos el carácter magnético desaparece para valores de deformación de al menos 6%. Además, pode-

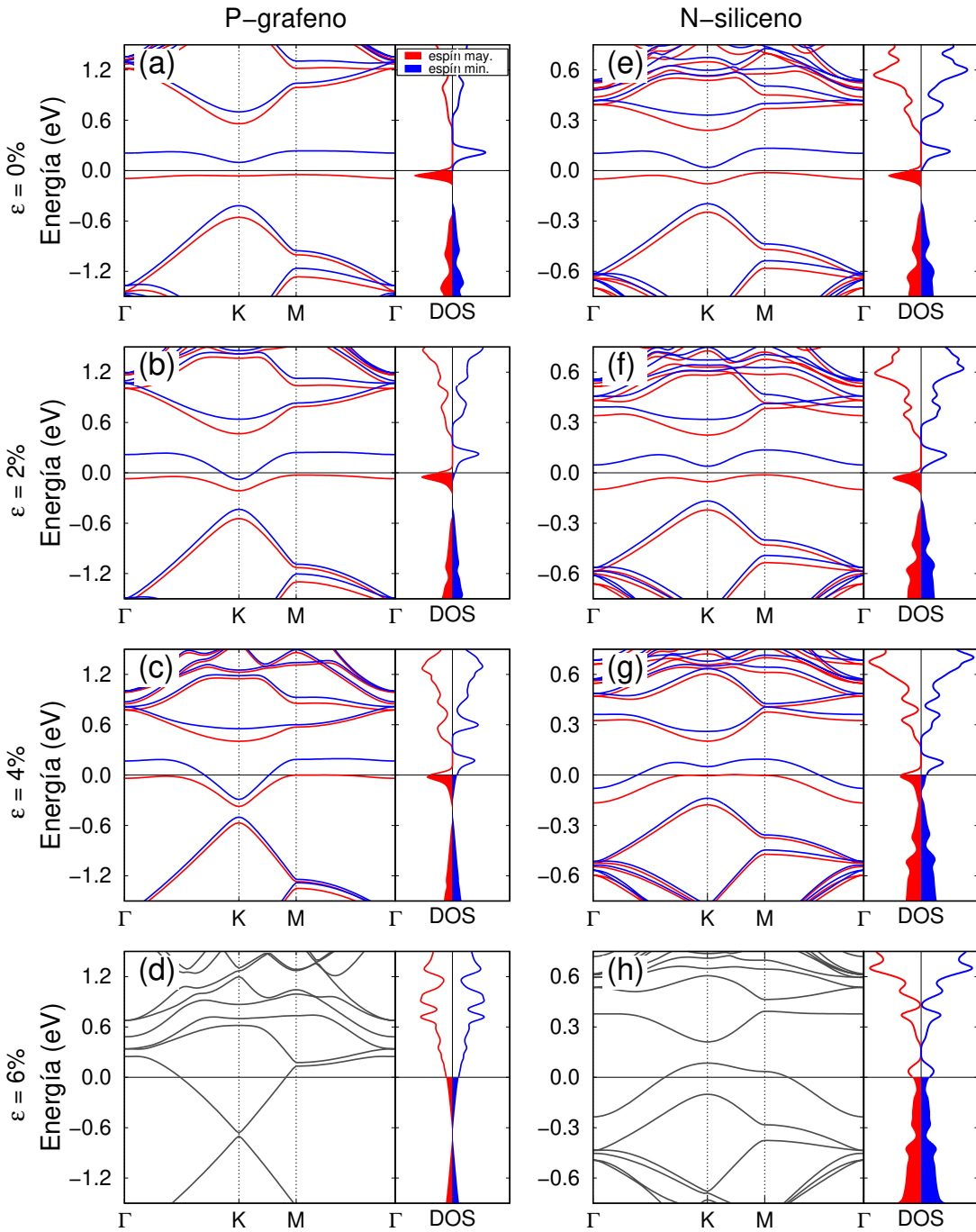


Figura 4.9: Evolución de la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos para P-grafeno y N-siliceno para $\varepsilon = 0, 2, 4$ y 6% .

mos ver que para P-grafeno a $\varepsilon = 6\%$, se recupera la dispersión lineal alrededor del punto K, como en el caso de grafeno prístino (Figura 4.9(d)). Sin embargo, el cono de Dirac se encuentra debajo del nivel de Fermi lo cual correspondería al caso de una monocapa de grafeno con un dopaje electrónico. Es importante mencionar que justo en este valor de deformación el sistema se vuelve plano lo que muestra la estrecha relación entre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas en P-grafeno. N-siliceno bajo tensión muestra una evolución diferente respecto a P-grafeno. En este caso a $\varepsilon = 0\%$, se alcanza a apreciar una dispersión parabólica alrededor del punto K con un carácter casi plano en las direcciones de alta simetría. Sin embargo, con la deformación la evolución de las bandas de impureza por canal de espín muestran una naturaleza parabólica tanto en el punto K como en Γ . En este caso para $\varepsilon = 6\%$ no recobramos los conos de Dirac como en P-grafeno.

La evolución del momento magnético como función de la tensión para cada concentración es mostrada en la Figura 4.10. Para el caso sin deformación, como lo presentamos anteriormente, ambos sistemas en todas las concentraciones tienen un momento magnético neto de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, excepto para N-siliceno con concentración 1.4% que tiene un momento magnético de $0.94 \mu_B/\text{celda}$. Bajo tensión, podemos observar que el momento magnético decrece entre 1.0 a $0 \mu_B/\text{celda}$, indicando que existe una transición de fase magnética, entre un estado ferromagnético a uno paramagnético. Para el caso de P-grafeno, el comportamiento de la transición es similar para las diferentes concentraciones, mientras que N-siliceno tiene una fuerte dependencia con la concentración de dopaje. No obstante, una característica común es que ambos sistemas presentan un rango de deformaciones que empieza en $\varepsilon = 0\%$ donde el momento magnético M permanece constante ($M = 1.0$), una segunda zona donde empieza a disminuir con la tensión ($0 < M < 1.0$) y finalmente un rango para el cual ambos sistemas se vuelven no-magnéticos ($M = 0$), después de alcanzar una deformación crítica donde $M \rightarrow 0$.

Retomando el modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta presentado en el Apéndice A, asumimos que el valor de U no cambia con la tensión y como discutimos previamente ambos casos se encuentran en el caso de una banda semillena con una ocupación de $N_0 = 1$. Podemos ver que para que un estado se encuentre

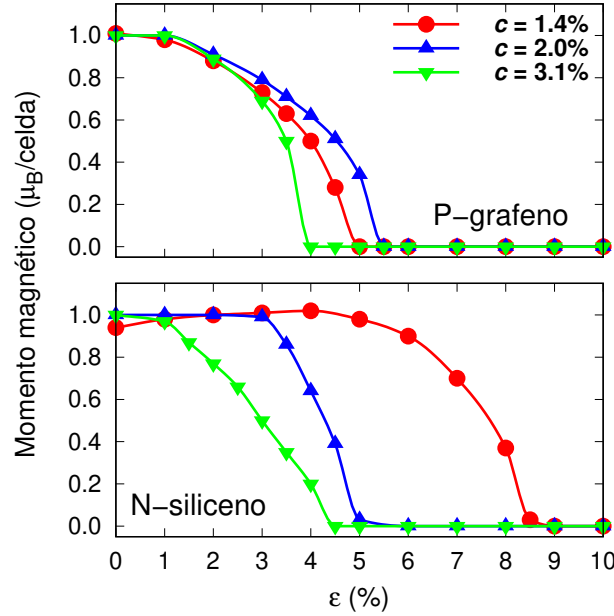


Figura 4.10: Momento magnético como función de la deformación biaxial (ε) para P-grafeno y N-siliceno.

con polarización de espín se necesita que $W_{imp} < U$. Esta condición se cumple en el rango donde el momento magnético es constante y con un valor de $1.0 \mu_B/\text{celda}$. En este estado los sistemas tienen carácter de ferromagnetismo fuerte (SF) [121] donde las bandas de un canal de espín se encuentran ocupadas y la otra vacía. Por otro lado, encontramos una zona de transición que correspondería al estado de ferromagnetismo débil (WF) donde el momento magnético es $M < 1.0 \mu_B/\text{celda}$ y existe una ocupación parcial de las bandas por canal de espín. Para el caso de N-siliceno, podemos ver que la transición magnética es altamente dependiente de la concentración como habíamos visto en la Figura 4.8. Finalmente, a pesar de las diferencias en el comportamiento del momento magnético con la tensión biaxial en P-grafeno y N-siliceno, presentamos la Figura 4.11 para el caso de P-grafeno a $c = 2\%$ de concentración, donde pueden verse más claramente los tres diferentes regímenes. A valores de tensión pequeños, existe un estado de ferromagnetismo fuerte, seguido de la zona de transición en un estado de ferromagnetismo débil, para finalmente llegar a un estado paramagnético.

Estas diferentes zonas fueron confirmadas con cálculos de energía total haciendo

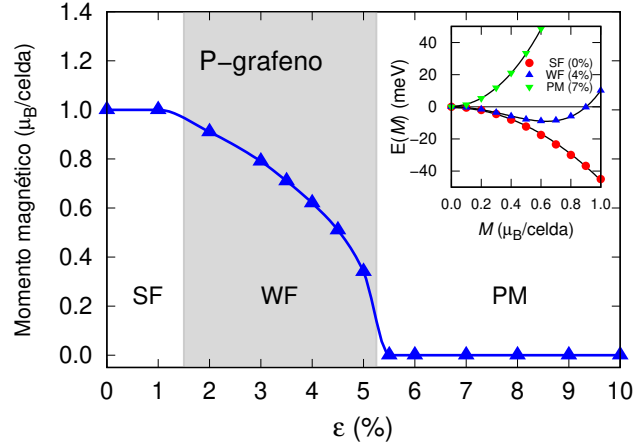


Figura 4.11: Evolución del momento magnético como función de la tensión biaxial para P-grafeno a 2% de concentración. Se muestran tres regiones, de ferromagnetismo fuerte (SF), ferromagnetismo débil (WF) y paramagnético (PM). Recuadro: Valores de energía $E(M)$ en función del momento magnético para deformaciones de 0.0, 4.0, and 7.0%, que corresponde a los estados SF, WF, y PM, respectivamente.

uso del método de momento de espín fijo para tres diferentes deformaciones $\epsilon = 0, 4.0$ y 7.0% que corresponderían a los estados de SF, WF y PM, respectivamente. Son mostrados en el recuadro de la Figura 4.11. Podemos observar que las curvas de $E(M)$ son diferentes entre si, por lo que confirmamos que nos encontramos en diferentes regímenes magnéticos.

4.4 Conclusiones del capítulo

En P-grafeno y N-siliceno, independiente de la concentración, el origen del magnetismo es resultado de una banda de impureza angosta que se encuentra semillena. La banda de impureza causa una inestabilidad que favorece el estado magnético que en el caso de deformación cero y para cada concentración, tiene un momento magnético de $1.0\mu_B/\text{celda}$. Encontramos que el modelo de impureza de banda angosta describe la inestabilidad para las diferentes concentraciones tanto en P-grafeno y N-siliceno. Sin embargo, la forma y evolución de la banda de impureza tienen comportamien-

tos diferentes como resultado de las dos distintas características estructurales. La evolución del momento magnético como función de la deformación biaxial es gobernada por el ancho de banda de la banda de impureza. Una transición de un estado ferromagnético fuerte a un estado ferromagnético débil y finalmente a un estado paramagnético es encontrado. Además, hemos demostrado que con tensión es posible modular el momento magnético de espín e inducir una transición de fase magnética. Finalmente, el control y manipulación de las propiedades magnéticas en sistemas bidimensionales como los presentados en este capítulo, son tecnológicamente atractivos por las posibles aplicaciones en electrónica y sistemas de computación cuántica basadas en el espín, usando la ingeniería de tensión como un forma efectiva de modular sus propiedades.

Capítulo 5

Magnetismo inducido por impurezas magnéticas en nanocintas de grafeno

Se ha demostrado que el introducir átomos metálicos en sistemas no-magnéticos es una forma eficiente de inducir magnetismo en los materiales. El uso de impurezas sustitucionales con electrones d y f puede inducir un momento magnético neto en grafeno, de modo que la impureza presentará un momento localizado y robusto que magnetizará a los átomos de carbono de la red gráfica [11–15]. En este capítulo se analizarán las propiedades electrónicas y magnéticas de la introducción de una impureza magnética en sistemas unidimensionales basados en grafeno como son las nanocintas de grafeno (*graphene nanoribbons* - GNRbs). En nuestra discusión se analizará el efecto del confinamiento espacial sobre el momento magnético localizado en nanocintas de diferente anchos (W) y tipo de borde - brazo de silla o *armchair* (AC) y zig-zag (ZZ)- tomando como referencia el sistema 2D de grafeno. Como impureza magnética se hará uso de un átomo de vanadio, el cual es el primer elemento de los metales de transición en inducir magnetismo en grafeno [11, 12].

5.1 Nanocintas de grafeno con impurezas sustitucionales

En los trabajos independientes de Krasheninnikov así como de Santos y sus respectivos colaboradores se demostró, a través de cálculos DFT, que el átomo de vanadio (V) sería la primera impureza sustitucional de la serie $3d$ en inducir un momento magnético de espín en grafeno [11, 12]. De acuerdo a sus resultados, el momento magnético total es de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, mientras que el momento magnético local en V es de $1.21 \mu_B/\text{átomo}$. Curiosamente, en ambos trabajos se reportó que usando Fe como impureza sustitucional, al nivel de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), el estado base del sistema es no-magnético a pesar de que el Fe es un metal con fuertes propiedades magnéticas. Santos y colaboradores habían demostrado que la inclusión de un potencial de repulsión de Coulomb al cálculo GGA (GGA + U) es requerido con el fin de obtener una solución magnética en Fe-grafeno [12]. Esto sugiere efectos de correlación electrónica para este metal que GGA no puede tratar.

En la literatura se ha discutido que las propiedades del estado fundamental en sistemas con defectos en forma de impurezas podrían verse afectadas al reducir la dimensionalidad del material anfitrión. Respecto a sistemas unidimensionales basados en grafeno, por ejemplo, el caso de una impureza sustitucional de Fe en una nanocinta de grafeno con borde ZZ (Fe-ZZ-GNRb), obtenidos por Longo y colaboradores [81], muestra la aparición de un estado ferromagnético (FM) entre bordes y con la impureza, es decir los bordes y la impureza presentan el mismo tipo de espín. Además, mostraron la posibilidad de modular el momento magnético local en Fe a través de la variación del ancho de las nanocintas [81]. La aparición de un momento magnético local en el sistema Fe-ZZ-GNRb es un indicativo del posible efecto de la dimensionalidad al transitar de un sistema 2D (Fe-grafeno) a 1D. Sin embargo, hay que ser precavidos respecto a estos resultados ya que la nanocinta con geometría ZZ (ZZ-GNRb) es una estructura con bordes en configuración antiferromagnética (AF) inicialmente. Además, Santos y colaboradores habían demostrado la necesidad de hacer uso de GGA+ U para obtener una solución magnética en Fe-grafeno [12] y que

no fue considerado en los cálculos realizados por Longo y colaboradores [81].

Variar el ancho de las nanocintas prístinas permite modular las propiedades electrónicas [6, 58] e incluso puede modificar el ordenamiento magnético entre bordes en el caso de nanocintas de tipo ZZ [60, 64]. De tal modo que es esperado que exista un efecto sobre el magnetismo inducido o modulado por impurezas en nanocintas de grafeno como función de su ancho. En este capítulo nuestro objetivo es realizar un estudio del efecto de la dimensionalidad sobre las propiedades electrónicas y magnéticas en nanocintas de distintos anchos con bordes AC y ZZ incluyendo impurezas sustitucionales. Para nuestro estudio tomaremos como impureza al átomo de V, al ser el primer elemento de la serie $3d$ como impureza sustitucional que induce un momento magnético localizado en grafeno. Por otro lado, el escoger esta impureza se debe a que aunque existen trabajos previos de impurezas magnéticas sustitucionales y adsorbidas en nanocintas de grafeno [79–86, 141, 142], la revisión de la literatura muestra que hasta ahora no existen reportes publicados sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de nanocintas con impurezas sustitucionales de V. Variar el ancho de las nanocintas nos permitirá estudiar el efecto del confinamiento espacial.

Los resultados que se presentan a continuación fueron determinados en el esquema de pseudopotenciales y ondas planas implementado en el código Quantum-ESPRESSO [109, 110]. Los electrones cercanos al núcleo (*core*) fueron substituidos por pseudopotenciales ultrasuaves pertenecientes a la biblioteca *PSlibrary 1.0.0 database* de Andrea dal Corso [116]. Para el pseudopotencial de V se tomó en consideración la participación de estados de *semicore*, es decir, la contribución de los electrones de las capas cerradas más externas a la valencia electrónica del átomo. Las funciones de onda y de densidad de carga fueron expandidas en ondas planas con una energía de corte de 80 Ry y 640 Ry, para grafeno y las nanocintas con impurezas sustitucionales de V, respectivamente. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Enzerhof [106] en la aproximación de gradiente generalizado fue usado en todos los cálculos. En nuestra metodología no tomamos en consideración la inclusión del término $+U$ ya que, como lo demostro Santos y colaboradores, en grafeno con impurezas de V no se espera un cambio significativo sobre sus propiedades magnéticas asociadas a este átomo [12]. Un espacio vacío de al menos 20 Å fue utilizado para

evitar la interacción entre monocapas y entre nanocintas. Las posiciones atómicas de todos los sistemas de estudio fueron relajadas hasta que las fuerzas internas fueran menores a $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$. Para la relajación estructural fue usado un mallado de puntos k de 6×6 para grafeno y 6×1 para las nanocintas con temperatura electrónica de Methfessel-Paxton [123] de 0.01 Ry . Para el cálculo de las propiedades electrónicas y magnéticas se usó un mallado más denso de puntos k , de 12×12 para grafeno y 12×1 para las nanocintas, con una temperatura electrónica de 0.005 Ry para ambos sistemas. En la simulación de una impureza de V en grafeno se hizo uso de una supercelda de 8×8 donde se sustituyó un átomo de carbono por uno de vanadio (Figura 5.1(a)). Para analizar el efecto del confinamiento sobre la impureza, tres diferentes anchos de nanocintas fueron estudiadas para cada tipo de borde. En cada una de ellas fueron saturados los enlaces libres en los bordes con átomos de hidrógeno. La Tabla 5.1 presenta el tamaño en ángstroms de cada ancho y longitud de las nanocintas. Cada nanocinta puede ser identificada por un número entero asociado a su ancho W , para AC-GNRb los anchos son $W = 5, 7$ y 9 , mientras que para ZZ-GNRb son de $W = 3, 5$ y 7 . Cada uno de estos números corresponde al número de dímeros en la dirección brazo de silla para AC-GNRb, y al número de filas zig-zag en ZZ-GNRb como se aprecia en las Figuras 5.1(b) y 5.1(c). Al ser grafeno y sus nanocintas celdas bipartitas, por convención y en adelante la impureza será colocada siempre en la subred A.

Tabla 5.1: Ancho W y longitud de la celda en ángstroms para diferentes nanocintas con borde AC y ZZ.

AC-GNRb			ZZ-GNRb		
W	W (Å)	Long. (Å)	W	W (Å)	Long. (Å)
5	4.88	21.48	3	4.96	19.73
7	7.34	21.48	5	9.24	19.73
9	9.80	21.48	7	13.50	19.73

Para comenzar con la discusión presentamos los resultados de las energías de enlace (E_B) entre una impureza de V sobre una vacancia de cada sistema bajo estudio,

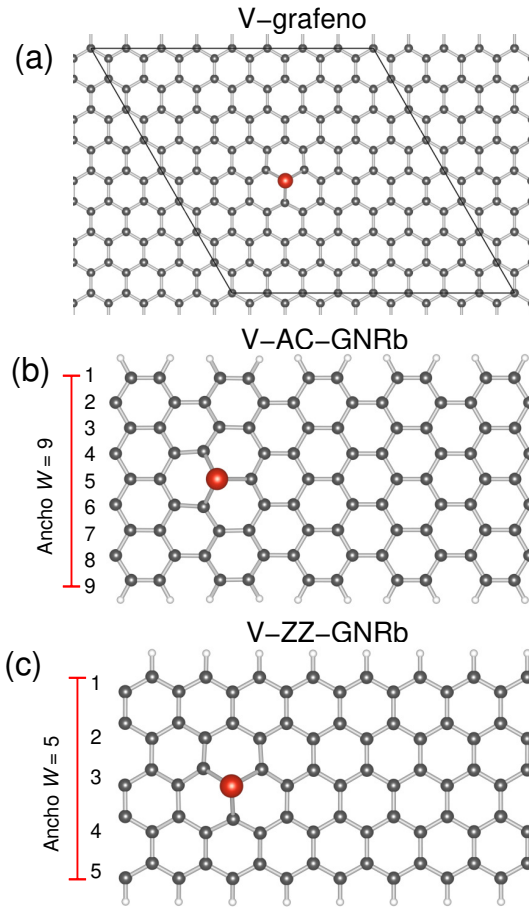


Figura 5.1: (a) Supercelda de grafeno y nanocintas con borde (b) AC y (c) ZZ. La esfera roja corresponde al átomo de V. El ancho de cada nanocinta es $W = 9$ y $W = 5$ para AC-GNRb y ZZ-GNRb, respectivamente. Los enlaces libres en cada tipo de borde son saturados con átomos de hidrógeno.

calculadas por medio de la ecuación (4.1) del capítulo anterior. Las energías de referencia para el cálculo de las energías de enlace E_B , fueron obtenidas una vez que fueron relajadas todas las estructuras considerando polarización de espín. Cada sistema con vacancias muestra una reconstrucción en forma de anillos de 5 y 9 átomos. Las energías de enlace para cada nanocinta son presentadas en la Tabla 5.2. V-grafeno tiene una energía de enlace de -7.72 eV que está en buen acuerdo con lo reportado previamente [11, 12, 75], mientras que para el caso de V-AC-GNRbs se obtuvieron energías de -6.11 , -6.81 y -7.18 eV, para los anchos $W = 5$, 7 y 9 , respectivamente. Por

otro lado, las energías de enlace para V-ZZ-GNRb son -6.24 eV, -7.20 y -7.50 eV, para los anchos $W=3, 5$ y 7 , respectivamente. Estos valores indican que energéticamente es favorable la incorporación de un átomo de vanadio en una vacancia dentro de la nanocinta.

Tabla 5.2: Energía de enlace E_B , distancia de enlace d_{V-C} y altura media h entre V y un plano de la red para los sistemas bajo estudio. Como referencia, estas mismas cantidades para V-grafeno son las siguientes: $E_B = -7.72$ eV, $d_{V-C}=1.89$ Å y $h = 1.83$ (Å).

AC-GNRb				ZZ-GNRb			
W	E_B (eV)	d_{V-C} (Å)	h (Å)	W	E_B (eV)	d_{V-C} (Å)	h (Å)
5	-6.11	1.87	2.48	3	-6.24	1.89	1.72
7	-6.81	1.89	2.07	5	-7.20	1.88	1.85
9	-7.18	1.88	1.68	7	-7.50	1.88	1.94

El efecto de la incorporación de una impureza de V provoca distorsiones en la red cristalina. En la Tabla 5.2 se muestran las distancias de enlace entre la impureza y su primer vecino d_{V-C} . Para las nanocintas dicha distancia es un promedio, al ser asimétricas entre su ancho y longitud se tiene como resultado dos distancias de enlace V-C. De la Tabla se puede apreciar que dichas distancias no presentan diferencias significativas entre ellas o comparadas con el valor obtenido en V-grafeno de $d_{V-C} = 1.89$ Å. Por otro lado, la impureza se posiciona fuera de la red gráfica debido al radio atómico del V, el cual es mayor que el del C. La altura media h medida entre el átomo de impureza y el plano de la red para V-grafeno es $h = 1.83$ Å. Esta misma altura muestra importantes diferencias para cada tipo de nanocinta, resultado de los diferentes tipos de borde y anchos (Tabla 5.2). El efecto mas pronunciado ocurre en las nanocintas con borde AC, donde la impureza toma una altura máxima para el ancho más angosto $W = 5$. En la Figura 5.2 se muestran las diferentes geometrías y el comportamiento de h como función del ancho de la nanocinta para V-AC-GNRbs, en el caso de $W = 5$ la deformaciones originan la aparición de una ondulación de tipo puente en la nanocinta. Como se puede observar, la altura tiende a disminuir

linealmente con el ancho. Por otro lado en el caso de nanocintas con borde ZZ, de la Tabla 5.2 se aprecia que el cambio de h es menos drástico comparado con las de tipo AC, incrementándose ligeramente como función del ancho de la nanocinta. En general, se espera que conforme el ancho se incremente la altura tienda al valor de V-grafeno, $h \rightarrow 1.83 \text{ \AA}$. No obstante, consideramos que estos anchos son angostos de manera que las deformaciones ocasionadas por la introducción de la impureza en la red tendrán un efecto importante sobre sus características estructurales.

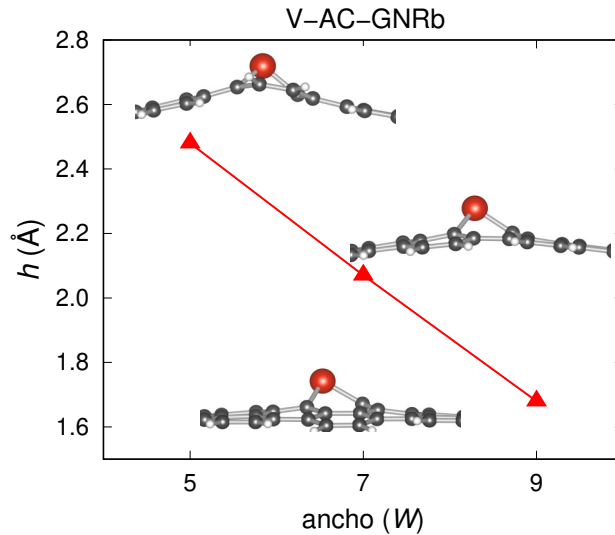


Figura 5.2: Altura media h de la impureza respecto a un plano de átomos de carbono como función del ancho de las nanocintas con geometría de borde tipo AC. Las imágenes muestran las diferentes estructuras observadas en las nanocintas con una impureza de vanadio.

Como punto de partida del análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas de las nanocintas comenzaremos discutiendo el caso V-grafeno. Como se ha reportado anteriormente, una impureza de V en grafeno inducirá un momento magnético neto en el sistema [11, 12, 75]. De acuerdo a nuestros resultados el momento magnético total es de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, mientras que el momento magnético local de V es de $1.11 \mu_B/\text{átomo}$. El magnetismo en V-grafeno por lo tanto es de carácter localizado ya que la contribución principal al momento magnético total proviene del átomo de V. No obstante, existe un leve efecto de magnetización sobre los carbonos vecinos de la red

que decrece con la distancia. Los momentos magnéticos locales se obtuvieron a partir de las cargas de Löwdin y en la Figura 5.3 se grafica el momento local por átomo a lo largo de una cadena de átomos de carbono en las direcciones ZZ y AC. Es evidente que los momentos magnéticos de los carbonos son despreciables comparados con el de V, sin embargo en su suma total compensan los $0.11 \mu_B$ extra que presenta la impureza. Para entender el valor de $1.0 \mu_B/\text{celda}$ en V-grafeno, partimos de un análisis simple del conteo de electrones disponibles. Por un lado la vacancia tendrá tres pares de electrones libres para compartir, tres de ellos son electrones de orbitales de tipo σ ($s+p_x+p_y$) y los otros tres de tipo π (p_z), mientras que el vanadio tiene como valencia 5 electrones en total. El átomo de V al enlazarse a la vacancia, satura con tres de sus electrones los orbitales σ , dejándolo con dos electrones, uno que formará parte del enlace conjugado de tipo π y uno que quedará libre en un estado no enlazado. Este último será el responsable del momento magnético localizado de V.

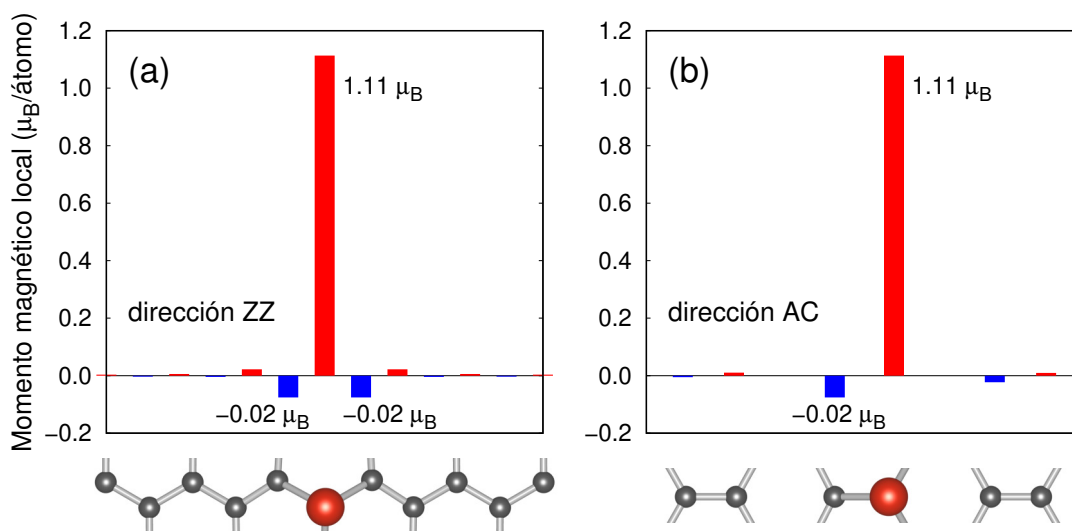


Figura 5.3: Momentos magnéticos locales en V-grafeno a lo largo de las direcciones (a) ZZ y (b) AC que cruzan a la impureza. La impureza corresponde a la esfera en color rojo.

La estructura de bandas con polarización de espín se presenta en la Figura 5.4, donde podemos observar una separación entre dos canales de espín. Las líneas en color rojo corresponden al canal de espín mayoritario, mientras que en azul el espín minori-

tario. Ambos canales de espín muestran carácter semiconductor. En una inspección inmediata salen a relucir dos estados casi localizados en el canal de espín mayoritario, uno por arriba y el otro por abajo del nivel de Fermi, mientras que en el canal de espín contrario la dispersión electrónica rememora los conos de las bandas de grafeno con un *gap*. Las bandas de los estados localizados del canal de espín mayoritario dan como resultado picos angostos en la densidad de estados. La contribución principal a estos picos proviene de los electrones d del metal, con una contribución menor de los orbitales p_z de los carbonos que pertenecen a la misma subred donde se encuentra la impureza. La hibridación entre estos estados es la responsable de la polarización de los carbonos de la red. El análisis de las densidades de espín corrobora que los carbonos de la misma subred a la impureza presentan el mismo tipo de densidad de espín (mayoritario), mientras que los de la subred adyacente la contraria (minoritario). Todos estos resultados, como se ha mencionado anteriormente, son consistentes con los reportes realizados por los grupos de Krasheninnikov y de Santos [11, 12].

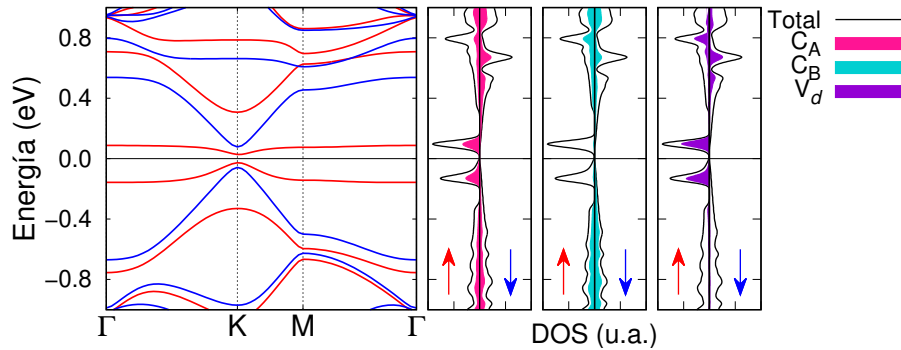


Figura 5.4: Estructura de bandas y densidad de estados electrónicos de V-grafeno. La contribución a la densidad de estados está separada por orbitales d del V y p_z de los átomos de C. Los subíndices A y B corresponden a la subred a la cual pertenecen. La impureza se encuentra en la subred A. El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi.

Las propiedades electrónicas y magnéticas de las nanocintas de grafeno dependen de la geometría del borde que presentan. Por lo tanto, se espera que la incorporación de V induzca o modifique el magnetismo en estas nanocintas de acuerdo al tipo de

borde. En las siguientes secciones se discutirá el magnetismo inducido por V en las nanocintas de grafeno con borde AC y el efecto de un momento magnético localizado sobre el magnetismo de borde en una nanocinta con geometría ZZ.

5.2 Magnetismo inducido por impurezas de V en AC-GNRb

Antes de empezar la discusión del magnetismo inducido por la incorporación de V en las nanocintas con borde AC, es importante recordar que es posible clasificar a las nanocintas de acuerdo a su ancho en tres grupos distintos de acuerdo al comportamiento que presenta el *gap* como función del ancho W [6,58–60]. Esta aclaración es puesta a consideración ya que los anchos estudiados en esta sección $W = 5, 7$ y 9 no corresponden al mismo grupo, por lo que no es esperado observar alguna especie de tendencia como función del ancho, al menos respecto a la parte electrónica. A $W=5, 7$ y 9 les corresponden el grupo $3p + 2$, $3p + 1$ y $3p$, respectivamente, donde p es un número entero [58].

La introducción del vanadio en las nanocintas de grafeno con borde AC induce una polarización de espín de $1.0 \mu_B/\text{celda}$ para los distintos anchos $W = 5, 7$ y 9 . Para asegurar la estabilidad del estado magnético con respecto al no-magnético se tomó su diferencia en energía total ($E_{MAG} - E_{NM}$), obtenida de un cálculo considerando polarización de espín y sin él (Figura 5.5). De acuerdo a la figura, el estado magnético es de menor energía en todos los casos. Además se observa que no existe alguna tendencia en términos de energía de la estabilidad magnética como función de ancho. Esto puede deberse, como se mencionó antes, al hecho de que cada nanocinta pertenece a subgrupos diferentes. El momento magnético total de la supercelda fue corroborado a través de un cálculo de FSM, donde el estado de menor energía se encuentra en $M = 1.0 \mu_B/\text{celda}$. En el recuadro de la Figura 5.5 se presentan las curvas de FSM obtenidas para cada ancho. Se puede notar que cada curva tiene un comportamiento parabólico. Sin embargo, para los anchos $W = 7$ y 9 , la curva no empieza en el cero de energía si no alrededor de -0.1 eV. Esto es resultado de tomar como referencia al

caso paramagnético. Para estos casos tanto la impureza como los átomos de carbono de la red tienen un momento magnético local, cuya suma da como resultado un momento total de cero, $M = 0.0$, mientras que la suma de su valor absoluto da un valor diferente de cero, $M_{ABS} \neq 0.0$. Por lo tanto, los casos en $M = 0.0$ para $W = 7$ y 9 , corresponden a estados donde la impureza tiene un momento magnético local pero que se encuentra apantallado por el de los carbonos vecinos. En particular, este es un estado magnético resultado de fijar artificialmente el momento magnético total de las nanocintas.

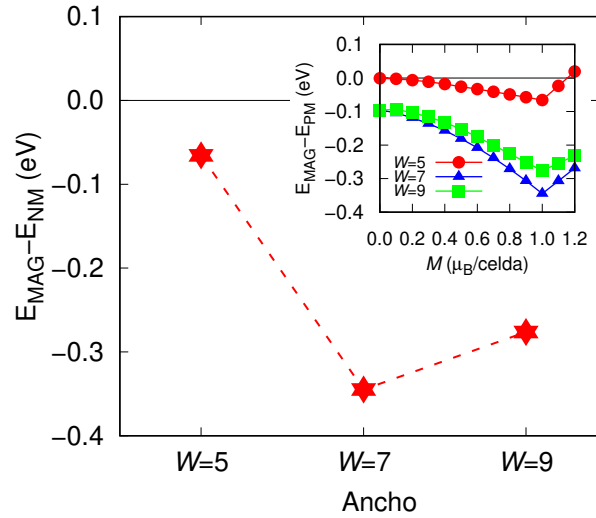


Figura 5.5: Diferencia en energía entre el estado ferromagnético y no-magnético para AC-GNRb en los anchos $W = 5, 7$ y 9 . En el recuadro se muestran las curvas de FSM para cada ancho.

La estructura de bandas de las nanocintas de grafeno con impurezas de V es mostrada en la Figura 5.6. Como se aprecia de la figura el carácter semiconductor de las nanocintas no se modifica con el dopaje de V. En este caso tenemos dos *gaps* de energía, uno por cada canal de espín. Una característica interesante es que para los anchos $W = 7$ y 9 , aparecen bandas sin dispersión electrónica alrededor del nivel de Fermi (bandas planas). La Figura 5.7 presenta la densidad de estados por canal de espín para V-AC-GNRb. Las flechas en color rojo y azul indican el tipo de espín, mayoritario y minoritario, cada una. Para visualización se presenta por separado la

contribución a la densidad de estados total de los orbitales p_z de los carbonos (A y B) y d del metal. Como en el caso de V-grafeno, se presenta una hibridación entre los orbitales p_z de los átomos de carbono y los orbitales d del metal cuando los primeros pertenecen a la misma subred que la impureza. Esta es una característica común con V-grafeno debido a que tanto grafeno como sus nanocintas son celdas bipartitas.

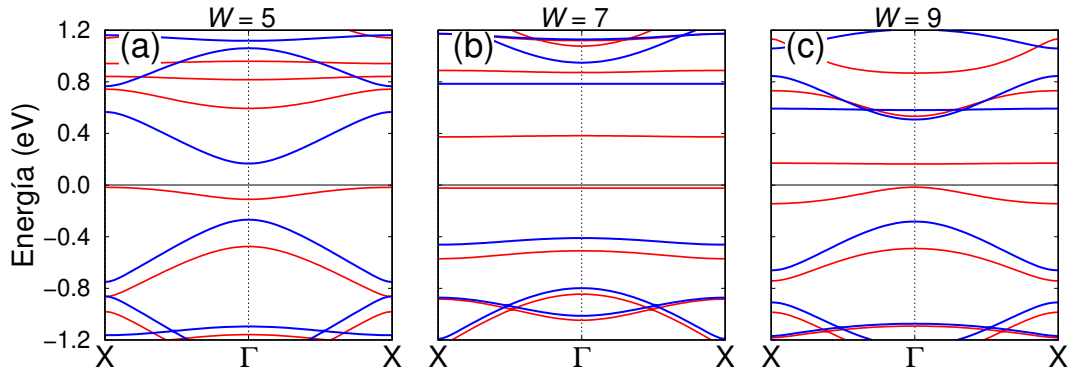


Figura 5.6: Estructura de bandas electrónicas para V-AC-GNRb. Líneas en color rojo y azul señalan el tipo de canal de espín, mayoritario y minoritario, respectivamente. El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi.

De la densidad de estados se pueden observar picos localizados en el canal de espín mayoritario alrededor del nivel de Fermi, resultado de las bandas planas en la estructura de bandas para las nanocintas con ancho $W = 7$ y 9 . Como mencionamos en los resultados estructurales, para V-AC-GNRbs se presentan distorsiones significativas en la red cristalina particularmente con la geometría que adquiera la nanocinta conforme el ancho disminuye. Esto da como resultado que los orbitales d del átomo metálico experimenten un campo cristalino diferente y por lo tanto la hibridación con los orbitales σ y π de la nanocinta sea distinta. Para $W = 5$, la banda justo bajo el nivel de Fermi tiene un contribución principal de los orbitales $d_{xy} + d_{yz}$ casi degenerados en el canal de espín mayoritario, mientras que por arriba del nivel de Fermi, los picos son resultado de la suma de los orbitales $d_{xz} + d_{z^2} + d_{xz}$. Para el caso de $W=7$ se observa el mismo comportamiento, mientras que en $W = 9$ ocurre una inversión en el carácter orbital de estos picos, es decir, la banda por debajo del nivel de Fermi ahora proviene de una contribución de estados $d_{xz} + d_{z^2} + d_{xz}$, y en

energías mayores de los estados $d_{xy} + d_{yz}$. A pesar de que este es un análisis muy crudo, debido a que los estados d ya no son orbitales completamente puros si no que presentan cierta dispersión electrónica al encontrarse en una estructura cristalina, nos permite darnos una idea de las diferencias entre sus propiedades electrónicas.

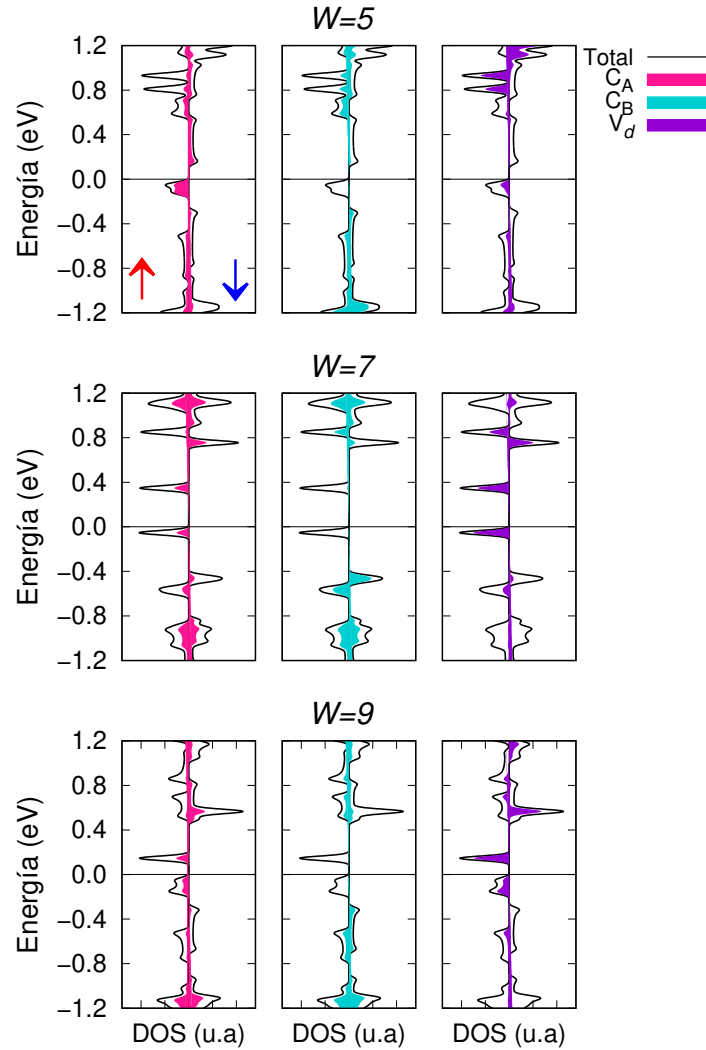


Figura 5.7: Densidad de estados para distintos anchos de V-AC-GNRb. Las flechas en rojo y azul señalan el tipo de canal de espín. Las contribuciones a la densidad de estados de los orbitales p_z de cada tipo de carbono y de los orbitales d están presentadas en distintas gráficas dentro de la densidad de estados total (línea negra). El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi.

Considerando que la impureza de V se encuentra en una nanocinta basada en grafeno, se podría anticipar que su momento magnético de espín pueda explicarse a través del conteo de electrones disponibles como en el caso de V-grafeno, por lo que se espera que el momento magnético local de V sea de $1.0 \mu_B/\text{átomo}$. Sin embargo, a través del análisis de las cargas de Löwdin, se encontró un momento local de espín en la impureza de 0.75, 1.14 y $1.06 \mu_B/\text{átomo}$, para los anchos $W = 5, 7$ y 9 , respectivamente. A pesar de que el momento magnético total de las nanocintas es de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, el momento magnético local de la impureza dependerá del ancho W . Para nanocintas de anchos $W = 7$ y 9 , la magnitud del momento magnético local es semejante al observado en V-grafeno. No obstante, el valor de $0.75 \mu_B/\text{átomo}$ para la nanocinta más angosta puede reflejar un efecto de confinamiento espacial sobre el momento magnético de la impureza. En la Figura 5.8 se presentan las isosuperficies de las densidades de espín para las distintas nanocintas, el color rojo corresponde a la densidad de espín mayoritario y azul a la densidad de espín minoritario.

De la Figura 5.8, podemos notar que la impureza polariza los átomos de carbono de la nanocinta de distinta forma dependiendo del ancho W . También se aprecia que la magnetización observada en los átomos de carbono está diferenciada de acuerdo al tipo de subred a la cual pertenecen. Es decir, los átomos de C de la subred en la que se encuentra la impureza, presentará su mismo tipo de espín. El momento de espín de los carbonos vecinos a la impureza decae como función de la distancia, como se ha observado en V-grafeno. Para el caso de la nanocinta con ancho $W = 5$, el momento magnético local menor que a $1.0 \mu_B$ puede deberse a un efecto de deslocalización del electrón que da origen al momento magnético. Este efecto puede observarse en las isosuperficies de densidad de espín donde los átomos vecinos a la impureza tienen una contribución al momento magnético más importante. En particular, para esta nanocinta los átomos vecinos de la subred A, donde se encuentra la impureza, contribuyen en total con $0.91 \mu_B$, mientras que los que la subred adyacente con $-0.66 \mu_B$. Finalmente, la introducción de un átomo de V en nanocintas de grafeno con borde AC inducirá un momento magnético total de $1.0 \mu/celda$ independientemente del ancho. No obstante, el ancho más angosto afecta el momento magnético local de la impureza reduciendo su magnitud.

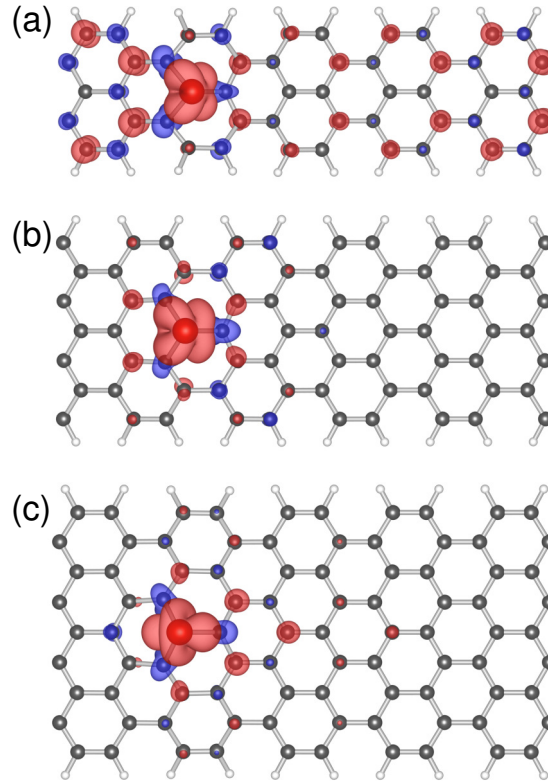


Figura 5.8: Isosuperficies de densidad de espín para nanocintas de tipo AC, con anchos a) $W=5$, b) 7 y c) 9 . Todas las isosuperficies corresponden al mismo valor constante de $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

5.3 Magnetismo de borde *vs* momento magnético localizado en V-ZZ-GNRb

Las nanocintas de grafeno con borde ZZ son sistemas cuyos bordes se encuentran polarizados en configuración antiferromagnética. Sin embargo, la introducción de la impureza puede modificar el ordenamiento magnético observado en los bordes. Para tener certeza de que la introducción de la impureza no suprime el momento magnético de las nanocintas, se determinó la diferencia en energía entre el estado base magnético menos la del caso no-magnético. La Figura 5.9 muestra la diferencia de energía $E_{MAG} - E_{NM}$ como función del ancho de las nanocintas. En contraste

a las nanocintas con borde AC, en V-ZZ-GNRb la estabilidad energética del estado magnético tiene una tendencia a incrementar conforme se incrementa su ancho. A pesar de la cantidad reducida de datos, podemos estimar que el comportamiento de la estabilidad magnética en términos de la energía varía como W^{-1} .

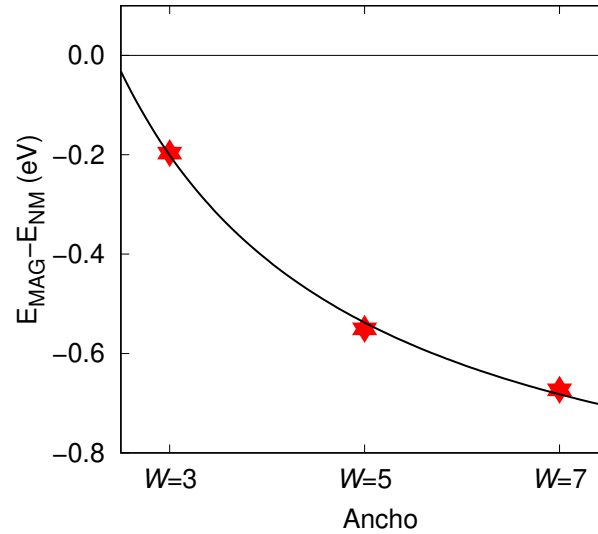


Figura 5.9: Diferencia en energía entre el estado base magnético y no-magnético para ZZ-GNRb en los anchos $W = 3, 5$ y 7 .

Por otro lado, para asegurar que encontramos el estado base magnético correcto, tenemos que explorar otras posibles configuraciones magnéticas del momento de espín de la impureza y de los bordes. La Figura 5.10 muestra una representación esquemática de la diferencia energética entre diferentes configuraciones magnéticas para la nanocinta de grafeno de ancho $W = 5$ con una impureza de V. Las imágenes insertadas corresponden a isosuperficies de densidad de espín, donde los colores rojo y azul, representan las contribución a la densidad del espín mayoritario y minoritario, respectivamente. Lejos de encontrar un efecto drástico sobre el magnetismo de borde en las nanocintas, encontramos que el estado base es una configuración magnética con un momento total de $M = 1.0 \mu_B/\text{celda}$, donde la configuración AF entre los bordes se preserva. Esto mismo se cumple para las nanocintas de anchos $W = 3$ y 7 . Como se observó previamente en V-grafeno y V-AC-GNRbs, los resultados indican que la incorporación de un átomo de Vanadio en nanoestructuras de grafeno inducirá

un estado ferromagnético con $1.0 \mu_B/\text{celda}$ en todos los casos.

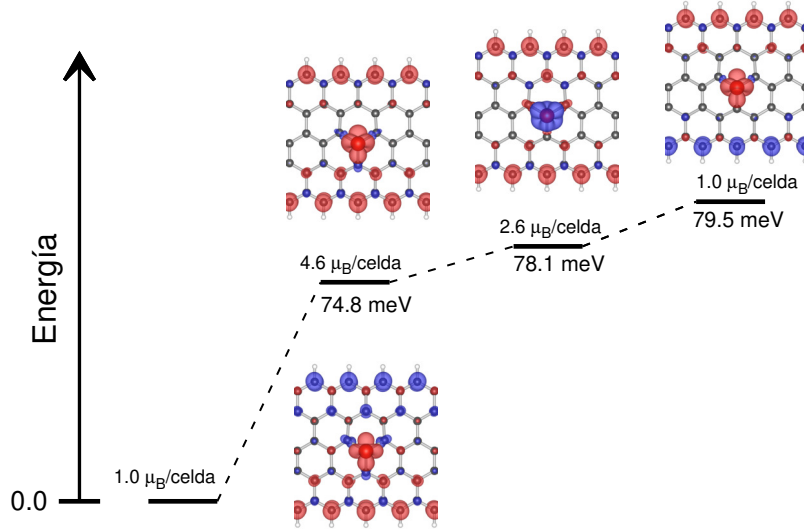


Figura 5.10: Representación esquemática de la energía total para diferentes configuraciones magnéticas para V-ZZ-GNRb con ancho $W = 5$.

Dentro del mismo esquema de la Figura 5.10, se aprecia un sistema con mayor energía ($\Delta E = 79.5 \text{ meV}$) con el mismo momento magnético de $1.0 \mu_B/\text{celda}$, donde los bordes se encuentran polarizados en configuración AF. Como primera impresión el primero y el último caso parecen ser sistemas semejantes donde únicamente se ha invertido el ordenamiento magnético de los bordes. Sin embargo, la razón de la diferencia en energía entre ambos casos está asociada a la característica de ser celdas bipartitas. De estos casos, el sistema de menor energía es aquel donde la impureza se encuentra en la misma subred del borde que comparte su mismo tipo de espín. En otras palabras, dentro de la misma subred el espín de la impureza debe coincidir con el espín del borde. El primer caso cumple con esta descripción, mientras que en el de mayor energía, presenta efectos de frustración magnética, ya que los átomos de carbono alrededor de la impureza no pueden optar por un tipo de espín en particular ya que está siendo dictado tanto por la impureza como por el borde, ambos con el mismo espín pero en diferente subred. Esta frustración magnética eleva la energía del sistema y determina la polarización de espín que deben tomar los electrones de la red cristalina. Por otro lado, entre estos dos extremos aparecen sistemas con

energías intermedias donde los bordes se encuentran polarizados en configuración ferro con momentos magnéticos por celda mayores que uno. Estos sistemas también corresponden a sistemas con frustración magnética. En términos de energía entre el primero y el segundo caso hay una barrera energética de ~ 74.8 meV, que representa el coste energético de transitar de un estado magnético al otro.

Del análisis de las cargas de Löwdin, se observa que el momento magnético local de la impureza de V en las nanocintas es de 1.16, 1.09 y $1.07 \mu_B/\text{átomo}$ para los anchos $W=3, 5$ y 7 , respectivamente. En este tipo de nanocinta los átomos de C de los bordes contribuyen en promedio con un momento magnético de 0.21, 0.27 y $0.28 \mu_B/\text{átomo}$ para cada tipo de espín. En este caso no hay efecto de reducción del momento magnético como el observado en el caso de AC-GNRb con ancho $W=5$. Del mismo modo el momento magnético de $\sim 1.0 \mu_B/\text{átomo}$ puede describirse a través del conteo de electrones disponibles entre una vacancia y los electrones de valencia del metal.

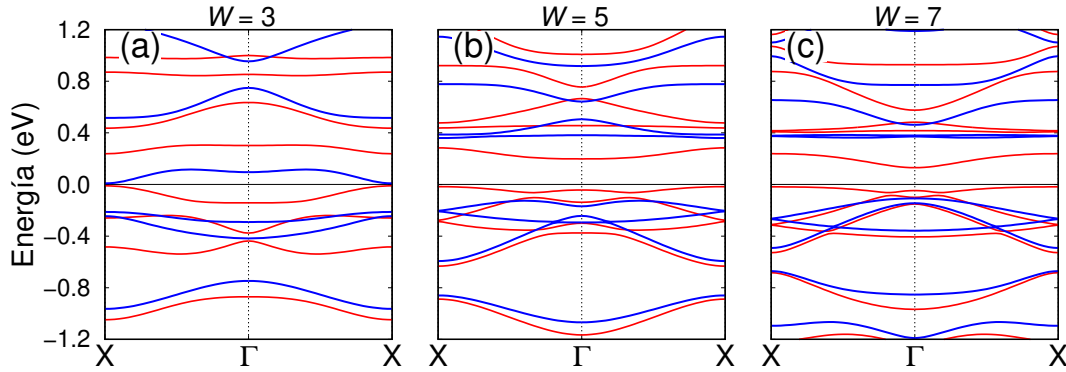


Figura 5.11: Estructura de bandas electrónicas para V-ZZ-GNRb. Líneas en color rojo y azul señalan el tipo de canal de espín, mayoritario y minoritario, respectivamente. El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi.

La relación de dispersión electrónica de las nanocintas se muestra en la Figura 5.11. Para cada ancho, al igual que las nanocintas con borde AC, el carácter electrónico corresponde al de un semiconductor. Por otro lado, de la densidad de estados podemos extraer información sobre la hibridización entre los estados d del metal con los p_z de los átomos de carbono que se encuentran en los bordes. La Figura 5.12 muestra la

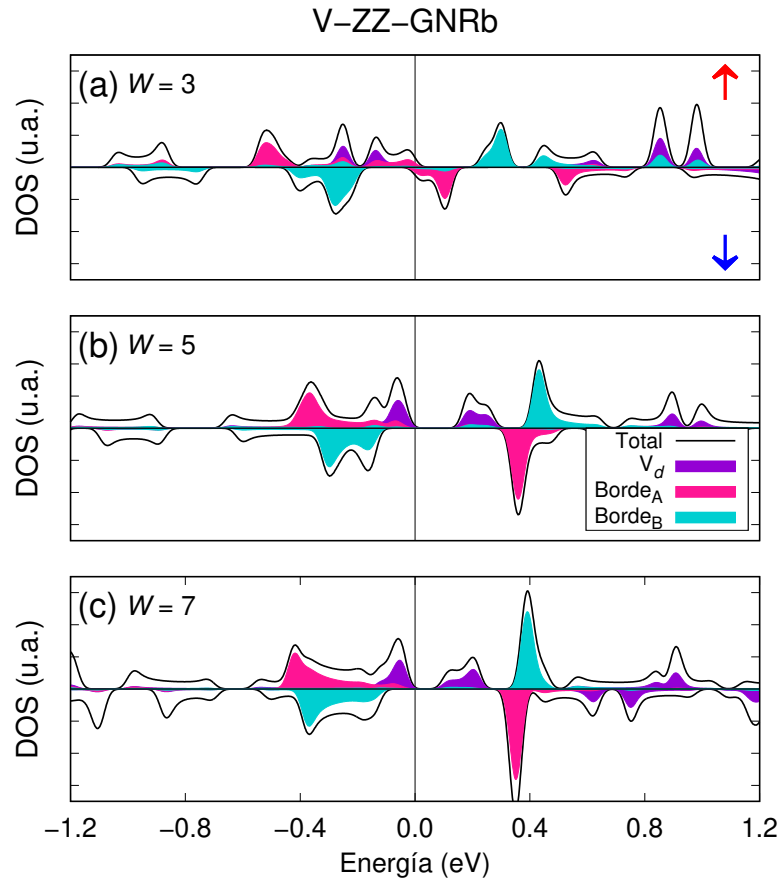


Figura 5.12: Densidad de estados para distintos anchos de V-ZZ-GNRb. Las flechas en rojo y azul señalan el tipo de canal de espín. Las contribuciones a la densidad de estados de los orbitales p_z de cada borde y de los orbitales d están presentadas en distintos colores dentro de la densidad de estados total (línea negra). El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi.

densidad de estados total por canal de espín para las nanocintas a distintos anchos, en colores se muestra la contribución de los estados d del metal, junto con los p_z de cada borde de acuerdo a la subred A o B a la que pertenecen. La razón del por qué el momento magnético de la impureza no se ve afectado por el borde y viceversa puede ser discutida a través del análisis del traslape entre los estados de cada especie química. Para el caso de $W = 3$, el carácter electrónico parece ser metálico. No obstante, este efecto es resultado de usar un ensanchamiento gaussiano para suavizar

la densidad de estados. Para los anchos $W = 5$ y 7 , es más evidente que existe poca hibridación entre los estados de los bordes y la impureza. Esta es una consecuencia directa del hecho de que la impureza se encuentre en el centro de la nanocinta. Los estados que participan en los picos cercanos al nivel de Fermi provienen de los átomos de carbono del interior de la nanocinta junto con los estados d del átomo metálico. En principio, tanto el magnetismo de borde como el momento magnético que exhibe la impureza, son de carácter robusto ya que no hay un mecanismo que modifique el uno al otro. Sin embargo, para tener mayor claridad al respecto, se requieren estudios adicionales donde se analice el efecto la posición de la impureza con respecto al borde.

Los resultados presentados en este capítulo representan la base para el capítulo siguiente, donde se abordará el estudio de la interacción entre impurezas magnéticas en sistemas de baja dimensionalidad, tomando como referencia este tipo de nanocintas con impurezas de V.

5.4 Conclusiones de capítulo

La incorporación de impurezas de V en nanocintas de grafeno con bordes AC y ZZ, induce en todos los casos estudiados un estado magnético caracterizado por un momento total de $1.0 \mu_B$ /celda. Para el caso AC-GNRb, el momento magnético local de la impureza se ve afectado al reducir el ancho de la nanocinta en $W = 5$. El cambio en el momento de espín de la impureza en este caso puede asociarse a un efecto de deslocalización electrónica. Para el caso de ZZ-GNRb, el acoplamiento antiferromagnético entre los bordes se conserva, mientras que la impureza exhibirá un momento magnético localizado de $\sim 1.0 \mu_B$ /átomo. La razón de que el momento localizado no afecte el magnetismo de borde y viceversa es debido al débil traslape entre los estados d del metal y los p_z de los átomos de carbono en los bordes. En ambos casos, la polarización de espín aparece dividida en dos subredes, ya que cada una tiene su propio tipo de espín.

Capítulo 6

Interacción entre impurezas magnéticas en nanocintas de grafeno

El interés en el estudio de sistemas magnéticos de estructuras dopadas basadas en grafeno tiene su origen en entender sus propiedades asociadas con el espín de los electrones, para que puedan ser aplicados en áreas como la espintrónica [1, 2] o computación cuántica [3, 4]. Con este objetivo en mente, es crucial entender las interacciones que puedan ocurrir entre impurezas que sean magnéticas en estos materiales de baja dimensionalidad. En particular, uno de los mecanismos más estudiados de la interacción entre dos momentos magnéticos localizados en grafeno es el acoplamiento de Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) [21–32]. En este capítulo, a través de cálculos DFT, se analizará exclusivamente la interacción entre dos impurezas magnéticas de V en grafeno y sus nanocintas en términos de este mecanismo (RKKY).

6.1 Interacción RKKY en grafeno

La interacción RKKY es un acoplamiento indirecto entre momentos magnéticos de impurezas a través de los electrones del metal anfitrión [89–91]. Esta es una in-

teracción de largo alcance que varía con la distancia como $1/r^3$. Diferentes estudios teóricos basados en modelos de campo medio, han consensuado que en grafeno se aprecia esta misma ley de escalamiento [21–32]. Además, han establecido que cuando dos defectos se encuentran en la misma subred, el acoplamiento entre ellos es ferromagnético, mientras que en subredes distintas será antiferromagnético. Por otro lado, Szałowski [27] al estudiar nanocintas con borde AC encuentra que dependiendo del ancho de la nanocinta el acoplamiento entre impurezas decae con diferentes leyes de escalamiento, que se desvían del predicho en grafeno.

Crook y sus colaboradores [33], en un siguiente nivel de teoría por medio de cálculos DFT, analizaron la interacción magnética entre dos impurezas en grafeno usando átomos de V, Cr y Mn. Para ello utilizaron una supercelda de grafeno y mediante el cálculo de la diferencia en energía total entre los estados ferro- y antiferromagnético, estiman una energía de intercambio para cada sistema como $J = E_{AF} - E_{FM}$. De sus resultados atribuyen el comportamiento oscilatorio que decae con la distancia a un acoplamiento de tipo RKKY. Sin embargo, no determinan la ley de potencia con la que cae dicha interacción. Por otro lado, Santos y colaboradores determinaron una regla de escalamiento que varía como $1/r^{2.43}$ en grafeno con impurezas de Co [34]. Los resultados obtenidos por este grupo muestran que la interacción entre átomos de Co en grafeno cumplen de forma aproximada con el comportamiento $1/r^3$ encontrado en modelos que hacen uso de Hamiltonianos efectivos. Por su parte Kang y colaboradores [35], reportan un comportamiento de tipo RKKY en el sistema de grafeno con impurezas de Mo, aunque no estimaron como decae el acoplamiento. Otros trabajos representativos son los de Putnam y colaboradores [36] y Zhu y colaboradores [37] sobre el estudio de impurezas de Fe en grafeno. A pesar de que sus estudios son realizados con dos enfoques diferentes, encontraron el carácter oscilatorio típico de interacciones de tipo RKKY. En el trabajo de Zhu, se estimó que J cae como $1/r^2$.

Con el afán de contribuir al entendimiento de las interacciones entre impurezas magnéticas en grafeno y en particular sus nanocintas, en este capítulo, a través de cálculos de primeros principios basados en DFT, estudiaremos la interacción entre dos impurezas magnéticas de V en grafeno y sus nanocintas en términos del mecanismo RKKY. Como en capítulos anteriores, nuestros cálculos fueron realizados en el

esquema de pseudopotenciales y ondas planas implementado en el código Quantum-ESPRESSO [109, 110]. Los parámetros numéricos utilizados en estos cálculos son iguales que los presentados en el capítulo anterior. Para nuestro análisis sustituiremos dos átomos de carbono por dos impurezas de vanadio a diferentes distancias en grafeno y sus nanocintas (2V-grafeno, 2V-AC-GNRb y 2V-ZZ-GNRb). Para el caso de grafeno optamos por el uso de una supercelda de 8×8 para comparar con los resultados obtenidos por Crook [33], mientras que para las nanocintas hicimos uso de superceldas del doble de longitud que las usadas en el capítulo anterior, con el fin de reducir el efecto de la periodicidad sobre la energía de intercambio entre pares de impurezas. Los enlaces libres presentes en los bordes fueron saturados con átomos de hidrógeno. Las posiciones atómicas de todos los sistemas bajo estudio fueron relajadas en un punto k centrado en Γ , mientras que para la parte electrónica y magnética fueron usados 5 puntos k con temperaturas electrónicas de Methfessel-Paxton [123] de 0.01 y 0.005 Ry, respectivamente. Como en el capítulo anterior, analizamos diferentes anchos para las nanocintas con borde ZZ como los presentados en la Tabla 5.1, mientras que para nanocintas con borde AC solo presentaremos resultados de la nanocinta más ancha con $W=9$. Para analizar la interacción entre impurezas magnéticas aproximamos la interacción de intercambio J como la diferencia de energía entre el estado ferromagnético y antiferromagnético, $J = E_{AF} - E_{FM}$. Es importante enfatizar que el acoplamiento que analizamos le llamamos de “tipo RKKY” debido a que, aunque muestra similitudes con dicho mecanismo, no cumple con algunos requisitos que plantea el modelo original [89–91]. Por ejemplo, el material anfitrión debe ser metálico ya que son los electrones de conducción de este los que permiten el acoplamiento magnético entre impurezas.

6.2 Interacción entre impurezas magnéticas de V en grafeno

Como se discutió en el capítulo anterior, el V como impureza sustitucional introduce un momento magnético local de $\sim 1.0 \mu_B/\text{átomo}$. Así, se espera que en el

caso de dos impurezas cada una deba contribuir con el mismo momento de espín en grafeno, por lo que se anticipa que dos átomos de V darán como resultado, en la configuración ferro, $2.0 \mu_B/\text{celda}$, mientras que para el caso antiferromagnético, $M = 0.0 \mu_B/\text{celda}$. Esto último debido a que el momento de espín de cada impureza, al tener signo contrario, se cancelarán mutuamente. Siguiendo la metodológica utilizada por Crook y colaboradores [33], para analizar la dependencia del acoplamiento magnético como función de la distancia, dos átomos de V ocuparán diferentes posiciones a lo largo de una cadena de átomos de carbono en dirección zig-zag en la supercelda de 8×8 de grafeno como se muestra en la Figura 6.1. Estudiamos seis diferentes arreglos espaciales entre impurezas y para cada una se determinó la energía del estado en configuración ferro y antiferromagnético. Cada distancia entre impurezas es descrita de acuerdo al número de átomos de carbono que hay entre cada una de ellas ($dist. = 1, 2, 3, 4, 5$ y 6).

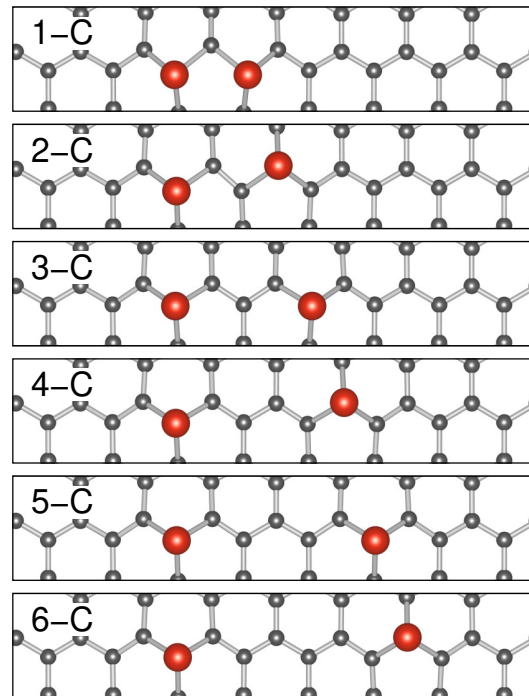


Figura 6.1: Representación de los 6 arreglos estudiados entre dos impurezas de V en grafeno en la dirección ZZ. Cada distancia ($dist.$) corresponde al número de átomos de carbono que hay entre impurezas.

De acuerdo a las cargas de Löwdin se determinó un momento magnético local en V entre 1.02 - 1.17 μ_B /átomo, valores que están en buen acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior. Sin embargo, para el caso AF con $dist. = 1$, cada V presenta una polarización de espín de 0.51 μ_B /átomo. De acuerdo al momento magnético total, en el estado FM cada sistema exhibe un valor de entre 2.0 y 2.12 μ_B /celda, mientras que para los casos en configuración AF, es de $M = 0$, como es esperado. En la Figura 6.2 se presentan los momentos locales de espín de las impurezas y de sus primeros vecinos para el caso de $dist. = 3$. Se aprecia un efecto de magnetización sobre los átomos vecinos, sin embargo la magnitud es despreciable en comparación con la observada en las impurezas. Una característica interesante del efecto de la incorporación de dos impurezas es la aparición de fenómenos de frustración magnética. En la parte inferior de la Figura 6.2, cada átomo de V magnetiza a sus carbonos vecinos con el espín opuesto a él, sin embargo para el caso del segundo vecino, el átomo de C en el centro entre las dos impurezas no exhibe un momento magnético local aparente, debido a que sufre un efecto de magnetización semejante por el momento magnético de espín de ambas impurezas, pero de signo contrario.

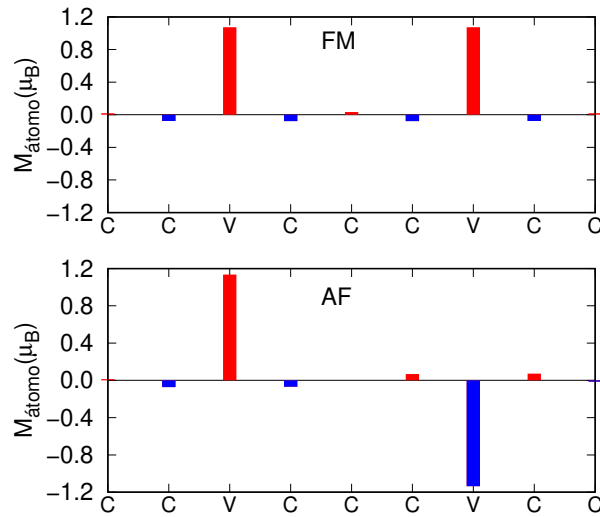


Figura 6.2: Momentos magnéticos locales de las configuraciones FM y AF en 2V-grafeno para la distancia $dist = 3$.

De acuerdo a la literatura hay una regla que nos permite establecer qué configuración

magnética es favorable cuando hay defectos en una celda bipartita, como es nuestro caso. El conocido teorema de Lieb [72] establece que el estado magnético de un sistema con defectos será dictado de acuerdo al número y sitio que ocupan dichos defectos dentro de una red bipartita. El momento magnético del sistema estará dado por $M = |N_A - N_B|$, donde N_A y N_B serán los números de defectos que se crean en cada subred A o B. Si hay una única impureza el momento magnético que exhibirá el sistema será de $M = 1.0$. Sin embargo, para el caso de dos o más impurezas podemos tener lo siguiente: 1) cuando las impurezas se encuentran en la misma subred el momento magnético de espín será diferente de cero y dependerá del número de impurezas que tiene dicha subred y 2) cuando se encuentran en subredes diferentes el momento magnético total será cero siempre y cuando se cumpla con la condición $N_A = N_B$. Una rápida inspección de la Figura 6.1, nos muestra que para las *dist.* = 1, 3 y 5, las impurezas se encuentran en la misma subred, mientras que para el caso de *dist.* = 2, 4 y 6 ocurre lo contrario. Así, para el primer grupo de distancias, de acuerdo al teorema de Lieb el estado magnético favorable deberá ser el FM y para el segundo grupo el AF.

El acoplamiento magnético (J) entre dos impurezas puede ser caracterizado a través de la diferencia en energía entre el estado ferro (E_{FM}), donde las impurezas tendrán el mismo momento magnético, y antiferro (E_{AF}), donde se encontrarán con momentos de igual magnitud pero signo diferente. Esta aproximación es resultado de usar un Hamiltoniano de Heisenberg de dos partículas donde la diferencia en energía entre dos configuraciones magnéticas es proporcional a la energía de intercambio J [33]. La energía de intercambio J determinada para 2V-grafeno se presenta en la Figura 6.3. Valores negativos corresponden a un acoplamiento antiferromagnético mientras que valores positivos a uno ferromagnético. Como referencia se incluyen los resultados obtenidos por Crook y colaboradores [33]. Como se puede apreciar, el comportamiento del acoplamiento entre ambos trabajos sigue la misma tendencia salvo pequeñas diferencias que bien pueden ser resultado de detalles numéricos en el cálculo de las energías. Una característica que inmediatamente resalta de la gráfica es que para cada distancia, a excepción del caso *dist.* = 3, el estado magnético favorable es el FM. Esto claramente está en contradicción con el teorema de Lieb. Aún más,

los casos de $dist. = 2, 4$ y 6 muestran que el acoplamiento FM es más favorable sobre el AF como el de menor energía, mientras que para la $dist. = 3$, se presenta un estado AF, cuando debería ser lo contrario. Lo que sí es claro es que la intensidad de la interacción oscila con la distancia. Finalmente, del análisis de la Figura 6.3 podemos observar las características propias de un sistema que toma en consideración los efectos específicos generados por las especies químicas involucradas, que en principio se desvía del modelo general establecido [89–91]. Por lo tanto, en este punto no se puede asegurar que el acoplamiento en 2V-grafeno siga un mecanismo de tipo RKKY. Por otro lado, la diferencia entre lo esperado con lo obtenido puede ser resultado, desde un punto de vista técnico, del tamaño del sistema de estudio ya que esto puede afectar los resultados obtenidos sobre J , en particular debido a las condiciones de periodicidad impuestas en el cálculo no tendremos impurezas suficientemente aisladas para caracterizar únicamente la interacción entre dos de ellas. Estudios adicionales para analizar la convergencia de J como función de la separación entre pares de impurezas son deseables, no obstante trabajar con sistemas aún más grandes representa un reto desde el punto de vista computacional.

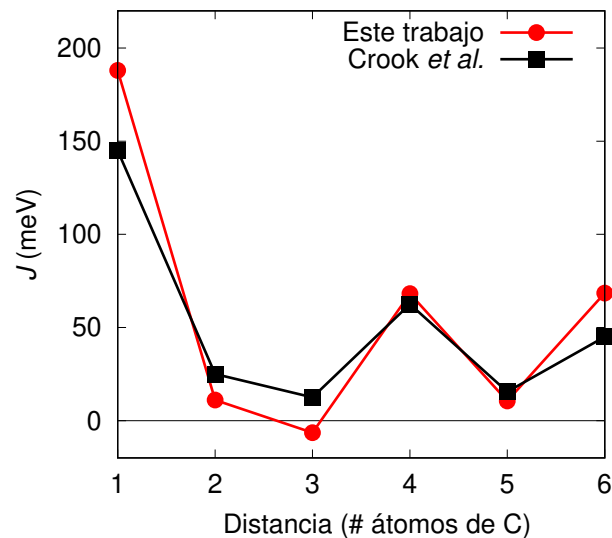


Figura 6.3: Acoplamiento magnético como función del número de átomos de C que hay entre dos impurezas para 2V-grafeno a lo largo de la dirección ZZ. En negro se presentan los resultados obtenidos por Crook [33].

Para concluir con esta sección se presenta la estructura de bandas electrónicas en la Figura 6.4 para 2V-grafeno para cada distancia en los casos de menor energía. Para todos los sistemas el estado base es aquel con configuración FM, excepto para el caso de $dist = 3$ el cual tiene un acoplamiento AF entre impurezas. A excepción de este último es notorio de la figura que existe una tendencia en las propiedades electrónicas como función de la distancia entre impurezas. Estas pueden clasificarse en dos grupos, cuando las impurezas se encuentran en la misma subred ($dist = 1$ y 5) y cuando se encuentra en diferente subred ($dist.= 2, 4$ y 6). Para cada grupo se aprecian características electrónicas similares, lo que sugiere que existe una interacción distinta entre las impurezas y el medio, dependiendo de si se encuentran en la misma o diferente subred.

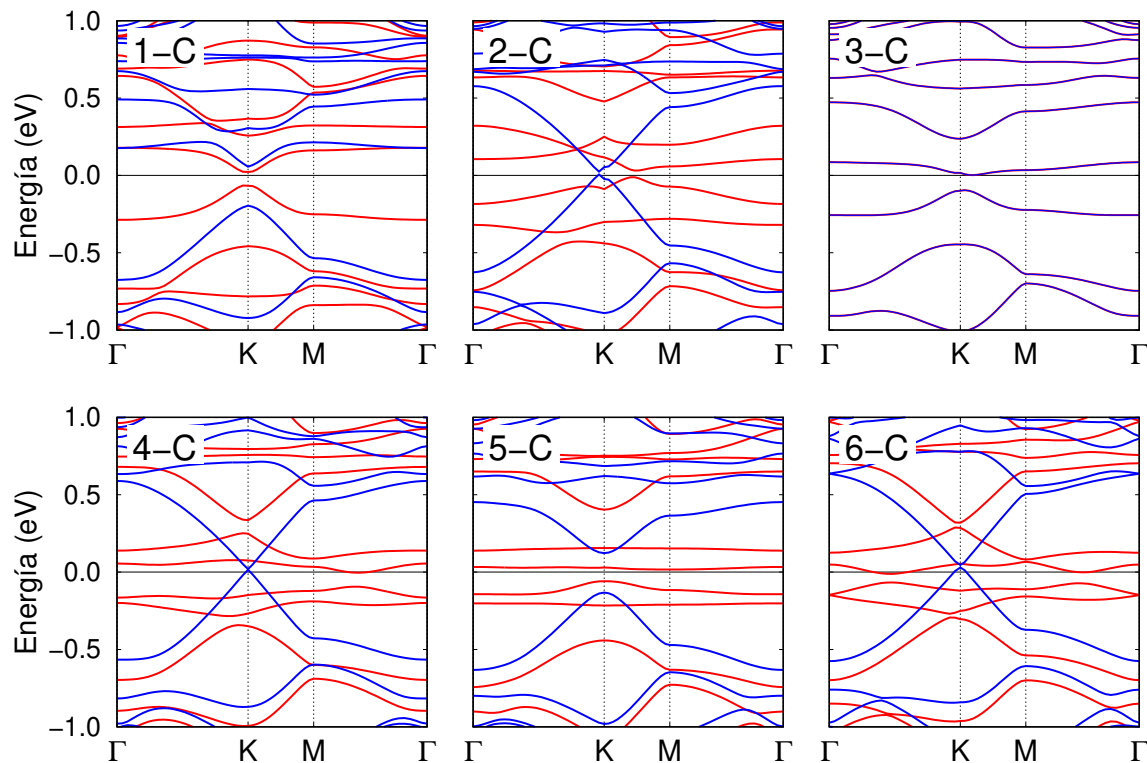


Figura 6.4: Estructura de bandas electrónicas para cada distancia de 2V-grafeno para los sistemas de menor energía. Para el caso $dist. = 3$ la banda de espín mayoritario (línea roja) y minoritario (línea azul) se encuentran sobrepuestas. El origen de la energía corresponde a la energía de Fermi.

6.3 Interacción entre impurezas magnéticas en ZZ-GNRb

Del mismo modo que el capítulo anterior, se estudiaron tres diferentes anchos de nanocintas con borde ZZ, $W = 3, 5$ y 7 . Para analizar las interacciones magnéticas entre dos impurezas de V en estas nanocintas tendremos que separarlas en dos grupos de acuerdo a las características magnéticas que presentan, para anchos $< 5 \text{ \AA}$, que corresponden a la nanocinta con $W = 3$ y para anchos $> 5 \text{ \AA}$ para nanocintas con $W = 5$ y 7 . En el caso de la nanocinta más angosta, introducir las impurezas deforma considerablemente la red cristalina ocasionando efectos significativos sobre el magnetismo de borde que presentan. Por otro lado, para los anchos $> 5 \text{ \AA}$, la interacción magnética entre impurezas puede ser descrito en términos de un acoplamiento de tipo RKKY. Como habíamos visto en el capítulo anterior, tener ambos bordes con un tipo de espín en particular junto con el espín de la impureza, puede dar como resultado diferentes configuraciones magnéticas entre ellos. Partiendo de este hecho se fijó la posición de una impureza en el centro de la nanocinta, en un sitio de la subred que tendrá la misma polarización de espín con el borde que comparte. La otra impureza es colocada en distintas posiciones a lo largo de una cadena de átomos de C en dirección ZZ como se realizó en la sección anterior para grafeno. Además, para estas nanocintas se agregó una distancia extra $dist. = 7$.

Para comenzar con la discusión empezaremos por el ancho $W = 3$. Para este ancho, como se había mencionado anteriormente, la incorporación de dos impurezas deforma la red cristalina. Esta es una deformación local que afecta la geometría del borde entre los sitios donde se encuentran los átomos de V. Este efecto da como resultado que el magnetismo de borde observado en las nanocintas se vea fuertemente alterado. En la Figura 6.5 se muestran las isosuperficies de densidad de espín para cada distancia, así como un gráfico de la energía de los estados FM y AF, con respecto al no magnético. Las imágenes corresponden a los estados de menor energía. Los puntos en azul corresponden a estados con acoplamiento AF entre impurezas, donde el estado magnético es $M = 0$, mientras que la línea con puntos en rojo corresponden

a los casos de acoplamiento FM entre impurezas. Para estos casos tenemos dos diferentes momentos magnéticos totales, por un lado para las distancias $dist. = 1, 3, 5$ y 7 , el momento total es de $M = 0.0$, mientras que para $dist. = 2, 4$ y 6 , $M = 2.0 \mu_B/celda$. Para las distancias $dist. = 1, 3, 5$ y 7 no fue posible encontrar una solución con configuración AF entre impurezas. La razón de este efecto puede ser resultado de que las nanocintas se encuentran con una deformación estructural considerable entre las impurezas. En las densidades de espín para estas distancias, las impurezas tiene la misma densidad de espín con una región de átomos de carbono sin magnetización aparente. Para estos casos, al encontrarse las impurezas en la misma subred el acoplamiento FM se debe favorecer para evitar que la energía del sistema se incremente por efectos de frustración magnética. Por otro lado, el momento local de las impurezas es variable en magnitud comparados con los anchos más grandes, con momentos de espín que varían entre 0.45 a $0.99 \mu_B/átomo$.

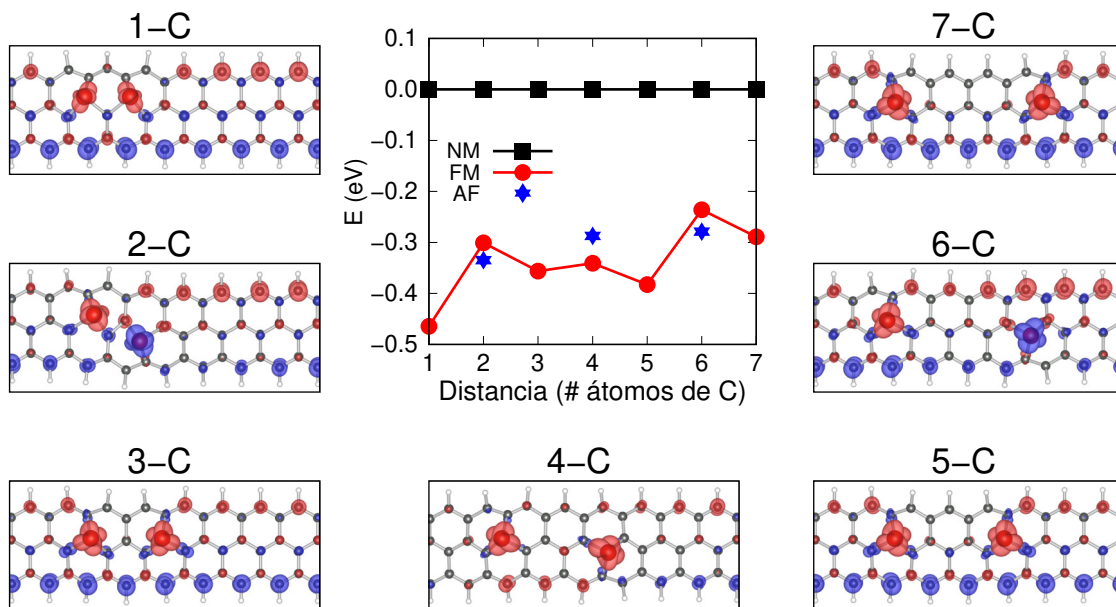


Figura 6.5: Isosuperficies de densidad de espín de dos impurezas de V en nanocintas de tipo ZZ con ancho $W = 3$. Las imágenes corresponde a los estados de menor energía. La gráfica del centro muestra la energía del estado FM y AF con respecto al no-magnético.

Este resultado inusual es debido a un efecto de apantallamiento de los momentos magnéticos de las impurezas sobre el magnetismo presente en los átomos de carbono de la red. Desde otra perspectiva, la deformación geométrica en el borde crea una región no magnética entre las impurezas, por lo tanto el momento de espín de estas con el del borde compensan el momento magnético del borde contrario dando como resultado un momento magnético $M = 0.0$. La densidad de espín en la distancia $dist. = 4$, revela que las impurezas que se encuentran acopladas en configuración FM modifican la magnetización de los bordes, ocasionando un dominio ferromagnético en la nanocinta. Para este ancho no hay un acoplamiento de tipo RKKY evidente donde además el teorema de Lieb tampoco explica el estado magnético favorable. Podemos ver que hay un efecto drástico en las propiedades magnéticas y sus interacciones cuando se introducen dos impurezas en las nanocintas más angostas.

Por otro lado, las nanocintas con anchos mas grandes presentan características magnéticas y electrónicas semejantes. En adelante se presentarán los resultados del caso $W = 5$, ya que el ancho $W = 7$ presenta el mismo comportamiento. En la configuración ferromagnética entre átomos de impureza el momento magnético total es $2.0 \mu_B/celda$ y el momento magnético local en V, obtenido de las cargas de Löwdin, varía entre 0.93 a $1.13 \mu_B/átomo$, mientras que cada átomo del borde contribuye en promedio con $0.26 \mu_B/átomo$. En el caso AF, todos los sistemas exhiben un momento magnético total de cero, donde los momentos locales del V a las diferentes distancias varían entre 0.90 a $1.08 \mu_B/átomo$, a excepción del caso de distancia $dist. = 1$, donde el estado magnético no corresponde a una configuración AF entre impurezas, si no a un sistema donde el momento de espín se encuentra apantallado. En este caso las impurezas tienen un acoplamiento FM con una magnitud de $0.13 \mu_B$ cada una, y los momentos magnéticos de los átomos de carbono vecinos, en su conjunto, cancelan a estos resultando en un momento neto por celda de cero. Este efecto puede asociarse al hecho de que las impurezas se encuentra muy cercanas entre sí y prefieren mantener un acoplamiento FM.

A través del análisis de las diferencias en energía total de las diferentes configuraciones, la interacción de intercambio para los anchos $W = 5$ y 7 es mostrada en la Figura 6.6 donde se aprecia, a diferencia del caso de grafeno, que el acoplamiento

oscila con la distancia entre el carácter FM y AF lo que sugiere una interacción de tipo RKKY. La gráfica comienza a partir de $dist.= 2$, ya que en el caso de $dist.= 1$ no se llegó a una solución antiferromagnética. De acuerdo a la figura, el comportamiento del acoplamiento es similar entre ambos anchos, sin embargo la magnitud se reduce ligeramente conforme el ancho de la nanocinta crece. Es interesante notar que en estos casos el ordenamiento magnético en las nanocintas es consistente con el teorema de Lieb, ya que cuando las impurezas se encuentran en la misma subred el sistema es FM con un momento magnético total de $2.0 \mu_B/celda$, mientras que en subredes distintas es AF con un momento total de cero. Es importante hacer mención del caso de distancia $dist. = 4$ de la figura para $W=7$, donde se aprecia que el ordenamiento magnético entre impurezas es FM, lo cual lo vuelve una excepción a lo discutido previamente. Sin embargo, como el lector podrá notar este punto está muy cercano a cero lo que significa que la diferencia de las energías entre los diferentes estados magnéticos es pequeña e incluso puede encontrarse en el límite de precisión del cálculo.

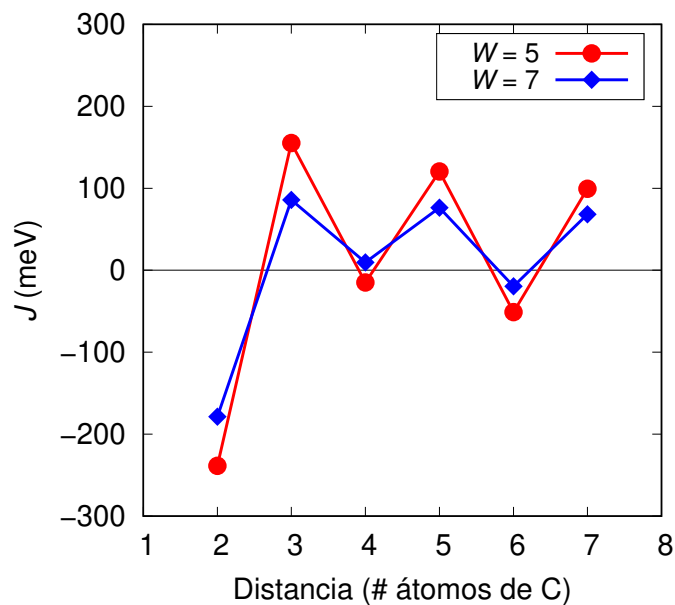


Figura 6.6: Acoplamiento magnético como función del número de átomos de C que hay entre dos impurezas de V para nanocintas con borde ZZ con anchos $W = 5$ y 7 .

La figura 6.7 muestra las isosuperficies de densidad de espín para el estado magnético de menor energía en cada distancia para $W = 5$. En rojo se muestra la densidad de espín mayoritario, mientras en azul la de espín minoritario. Para las distancias $dist. = 3, 5$ y 7 , podemos observar que el acoplamiento FM se favorece, ya que las impurezas comparten la misma densidad de espín. Por otro lado, en las distancias $dist. = 2, 4$ y 6 se favorece el estado AF, pues cada impureza se encuentra en subredes diferentes. Como se aprecia de la figura cada impureza presenta una densidad de espín que coincide con la del borde de la misma subred en la que se encuentran. Esto es un indicativo de que el borde favorece una configuración u otra de acuerdo a la posición en la que se encuentren las impurezas y el espín que presente.

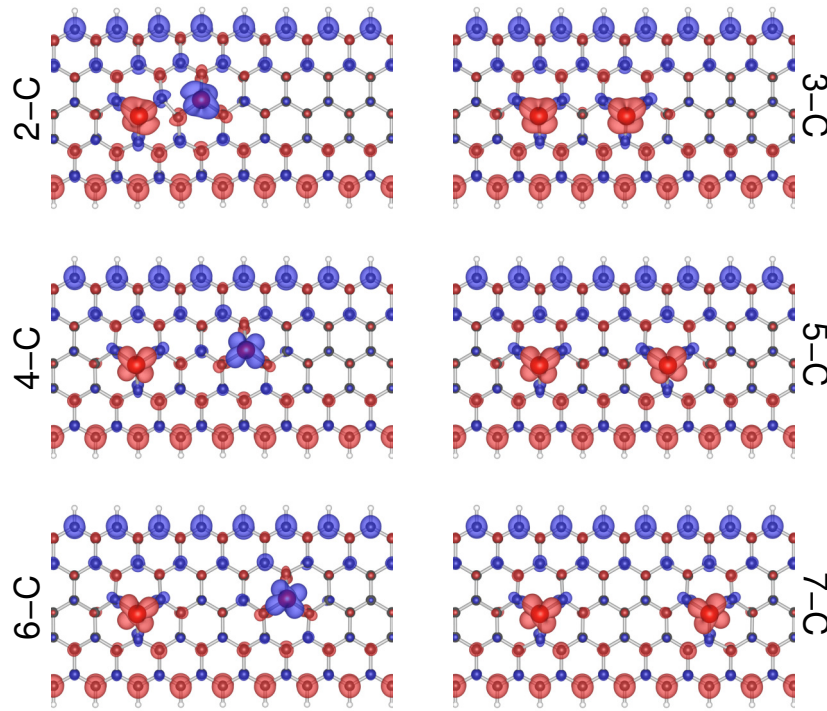


Figura 6.7: Isosuperficies de densidad de espín de dos impurezas de V en nanocintas de tipo ZZ con ancho $W = 5$ para diferentes distancias de separación ($\#$ de átomos de C). Todas las isosuperficies corresponden al mismo valor constante de $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Regresando a la Figura 6.6 podemos ver que el comportamiento del acoplamiento magnético entre impurezas no es simétrico entre el estado FM y AF. Esto es un

indicativo de que la magnitud de la energía de intercambio es diferente para cada tipo de acoplamiento como se ha sugerido en trabajos previos [23]. En el caso del acoplamiento AF no es clara una tendencia del valor de J con la distancia. No obstante, el caso de acoplamiento FM muestra un comportamiento a disminuir conforme aumenta la separación entre impurezas. Para darnos una idea de la ley de escalamiento que siguen estos sistemas se examinó la dependencia espacial del acoplamiento magnético. En la Figura 6.8, se presenta para las $dist=3, 5$ y 7 , en escala logarítmica el acoplamiento magnético en función de la distancia en ángstroms entre impurezas para los anchos $W=5$ y 7 . De estos tres puntos podemos hacer un ajuste lineal para estimar la potencia con la que decae la interacción para cada ancho. Para $W=5$, el acoplamiento J decae como $1/r^{0.68}$, mientras que para $W=7$ tiene un comportamiento de $1/r^{0.35}$. Esto indica que la ley de potencia que sigue la interacción magnética entre impurezas como función de la distancia entre ellas es dependiente del ancho de la nanocinta.

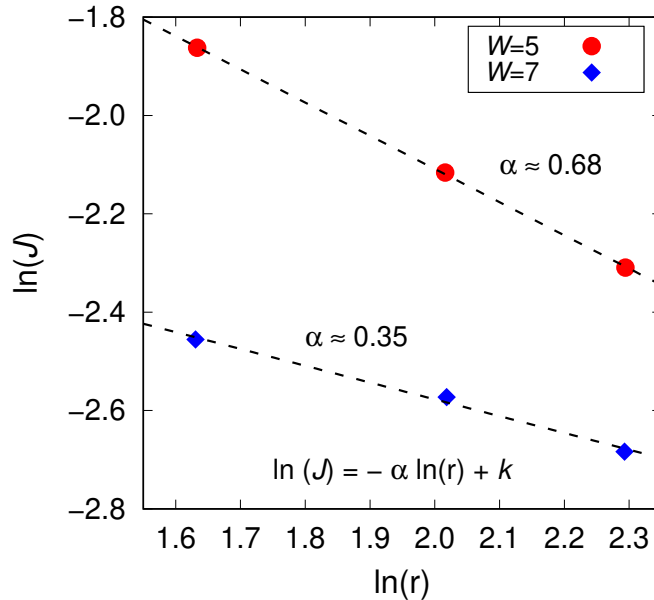


Figura 6.8: Acoplamiento magnético como función de la distancia en ángstroms en escala logarítmica. La línea punteada indica el ajuste a una ecuación de una línea recta de la forma $\ln(J) = -\alpha \ln(r) + k$, con α la pendiente de cada una.

Aunque nuestros datos son limitados, ya que se reduce a un ajuste lineal a tres

puntos, nos permite analizar la tendencia del acoplamiento en estos sistemas. Por lo tanto, podemos decir que para sistemas unidimensionales de nanocintas de grafeno con borde ZZ de anchos $> 5\text{\AA}$ el acoplamiento ferromagnético entre impurezas de V sigue una ley de escalamiento de tipo $1/r^\alpha$, con $\alpha < 1$.

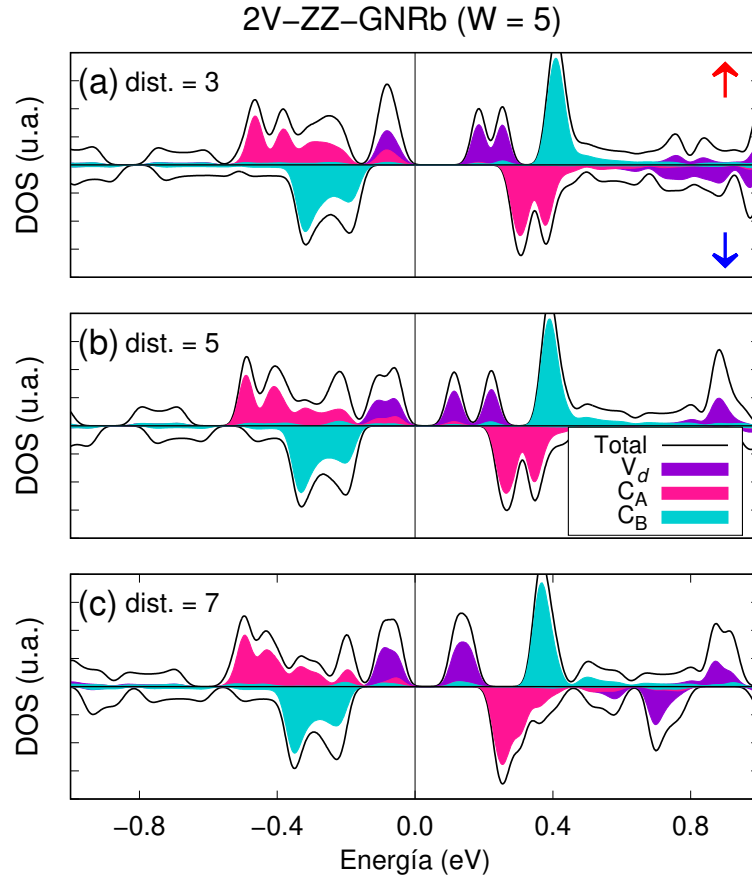


Figura 6.9: Densidad de estados para las distancias $dist. = 3, 5$ y 7 en 2V-ZZ-GNRb para $W = 5$. Las flechas en rojo y azul señalan el tipo de canal de espín. Las contribuciones a la densidad de estados de los orbitales p_z de cada borde y la contribución de los estados d se muestran en colores. La densidad de estados total corresponde a la línea negra. El origen de la energía corresponde a la energía de Fermi.

La densidad de estados total por canal de espín y celda para las nanocintas de ancho $W = 5$ en las distancias $dist. = 3, 5$ y 7 es presentada en la Figura 6.9. De la

figura se muestra en colores las contribuciones de los estados d del metal, junto con los p_z de cada borde de acuerdo a la subred A o B a la que pertenecen. Como se discutió en el capítulo anterior, los estados d del metal no sufren un traslape directo con estados p_z de los átomos de carbono de los bordes de la nanocinta. La diferencia entre la densidad de estados total y la de los estados d de la impureza cerca del nivel de Fermi proviene de orbitales p_z de los átomos de carbono al interior de la nanocinta.

6.4 Interacción entre impurezas magnéticas en AC-GNRb

Para concluir con este capítulo presentamos los resultados de la interacción magnética entre dos impurezas de V en una nanocinta con borde AC. Estos resultados corresponden al ancho $W = 9$ como fue presentado en la Tabla 5.1. Es importante mencionar que las nanocintas con anchos más angostos con este tipo de borde, como las que hemos estudiado en el capítulo anterior, muestran efectos estructurales considerables con la incorporación de dos impurezas que dan como resultado sistemas de mayor complejidad con geometrías exóticas que ya no permiten hacer un análisis comparativo entre ellas. Por lo cual se optó por presentar únicamente los resultados de la nanocinta con el borde más ancho. Puesto que esta nanocinta tiene una geometría de borde diferente a la de ZZ, la distancia entre impurezas no ha sido medida a lo largo de una cadena de átomos de carbono con esa dirección como en los casos anteriores. Así, para esta estructura la distancia es medida a lo largo de una línea de átomos de carbono con dirección AC. Para estos sistemas se fijó una impureza en el centro de la nanocinta y se varió la posición de la otra impureza a lo largo de la dirección AC. Seis diferentes arreglos entre impurezas fueron estudiados, los cuales pueden dividirse en dos grupos, cuando las impurezas se encuentran en la misma subred y cuando se encuentran en subredes distintas. A cada grupo se le asigna un número de 1 al 3 para cada arreglo, donde adicionalmente se hará uso de un apóstrofe cuando las impurezas se encuentren en subredes diferentes (Figura 6.10).

A través del cálculo de la energía total de los estados FM y AF para cada arreglo,

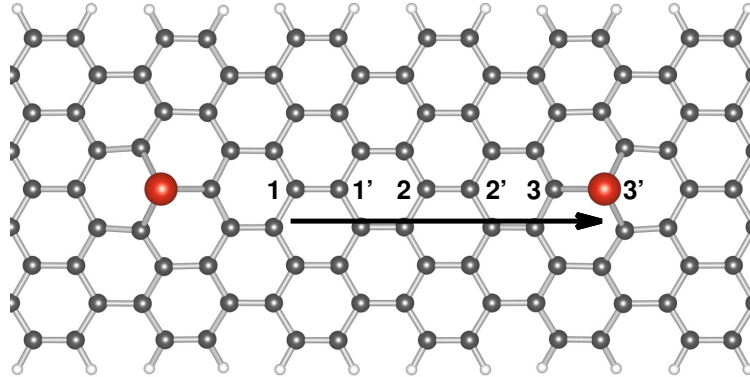


Figura 6.10: Imagen de 2V-AC-GNRb con ancho $W = 9$. El arreglo mostrado corresponde al 3'. Dentro de la imagen se indica la posición que tomará cada impureza de acuerdo al arreglo espacial que le corresponda.

se determinó la energía de intercambio J la cual es presentada en la Figura 6.11. De la figura se aprecia que hay un estado magnético favorecido cuando se encuentran las impurezas en la misma subred (arreglos 1, 2 y 3) o en diferente subred (arreglos 1', 2' y 3') como se mencionó previamente.

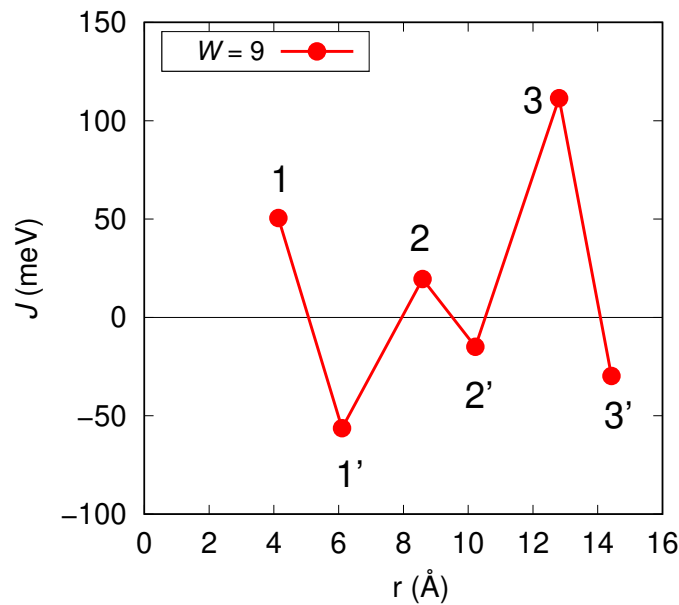


Figura 6.11: Acoplamiento magnético como función de la distancia en ángstroms para dos impurezas de V en las nanocintas con borde AC de ancho $W = 9$.

De la Figura 6.11 no es evidente alguna tendencia de la interacción magnética como función de la separación entre impurezas. En particular, el comportamiento del acoplamiento magnético no muestra que siga un mecanismo de tipo RKKY, salvo la oscilación que existe entre el estado ferro y antiferro con la distancia entre impurezas. Por lo tanto podemos decir que el decaimiento de J como función de la separación entre impurezas no está presente, al menos para el rango de distancias que se analizaron.

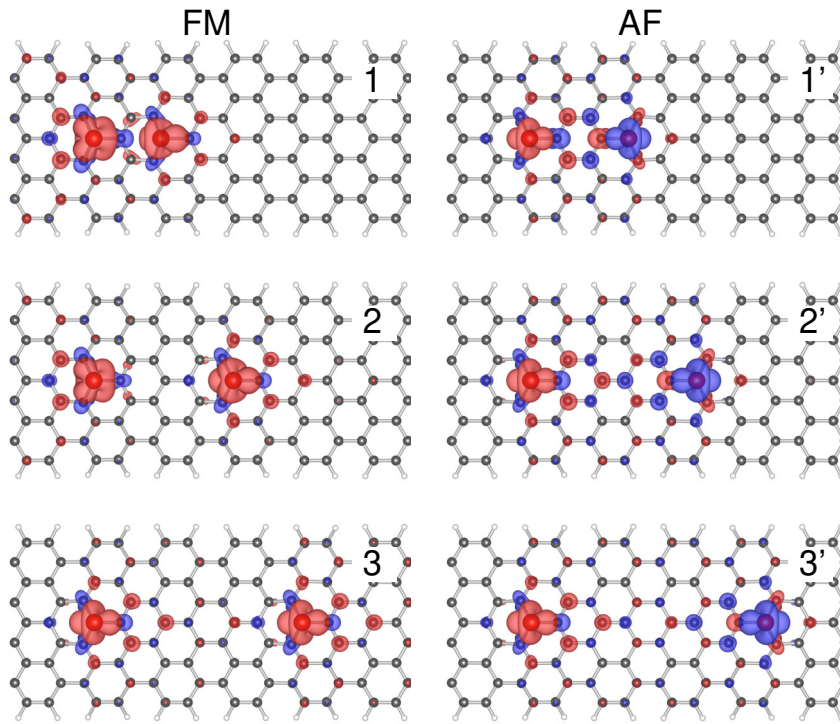


Figura 6.12: Isosuperficies de densidad de espín de dos impurezas de V en nanocintas con borde AC con ancho $W = 9$. Las etiquetas 1, 2 y 3 corresponden al caso en que las impurezas tienen como estado base un acoplamiento FM, mientras que 1', 2' y 3' un acoplamiento AF.

Las isosuperficies de densidad de espín son presentadas en la Figura 6.12 para el estado magnético de menor energía en cada distancia. Podemos notar que cada impureza polariza localmente a los átomos de carbono vecinos. El momento magnético local de cada impureza varía entre 1.0 y 1.2 $\mu_B/\text{átomo}$. Del mismo modo que en las

nanocintas con borde ZZ con anchos $W = 5$ y 7 , el estado magnético en 2V-AC-GNRb obedece el teorema de Lieb. Como anteriormente se ha dicho, cuando las impurezas comparten la misma subred el momento magnético total será diferente de cero debido al acoplamiento FM ($M = 2.0 \mu_B/\text{celda}$), mientras que cuando se encuentren en diferentes subredes, los espines de las impurezas se acoplan en configuración AF dando un momento neto de cero.

Del análisis de la densidad de estados para los sistemas con arreglos 1, 2 y 3 del caso FM (Figura 6.13), se muestra que existe una fuerte hibridación entre los electrones d de los átomos de vanadio (etiquetados como V^1 y V^2 en la figura) con las electrones p_z de los átomos de carbono de cada una de las subredes. Se aprecia que el comportamiento electrónico debajo del nivel de Fermi es similar entre los distintos casos. Por otro lado, la densidad de estados de un canal de espín y separado por subredes para los arreglos 1', 2' y 3' en el caso antiferromagnético es mostrado en la Figura 6.14. Para estos sistemas se aprecia que el traslape entre los orbitales d de cada átomo de V con los p_z de los átomos de carbono está diferenciado por tipo de subred. Es decir cada átomo de V se hibridiza con la subred a la cual pertenece. Este traslape favorece que el estado base de estos sistemas sea AF.

6.5 Conclusiones del capítulo

En el caso de 2V-grafeno la interacción entre impurezas magnéticas muestra una aparente tendencia de disminuir con la distancia, encontrándose que el estado magnético de menor energía es el FM en la mayoría de los casos. En este caso el teorema de Lieb falla al determinar el estado magnético del sistema. De acuerdo a nuestros resultados en nanocintas con borde ZZ para anchos $< 5 \text{ \AA}$, el carácter magnético se ve afectado por una deformación ocasionada por las impurezas, no es apreciable una interacción de tipo RKKY y el teorema de Lieb no es aplicable, mientras que para los anchos $> 5 \text{ \AA}$, el acoplamiento sigue un comportamiento oscilatorio y decreciente con la distancia y el teorema de Lieb funciona en establecer el estado magnético de cada nanocinta. Además, el decaimiento de la interacción sigue una ley del tipo $1/r^\alpha$, con $\alpha < 1$. Para el caso de la nanocinta con borde AC con ancho W

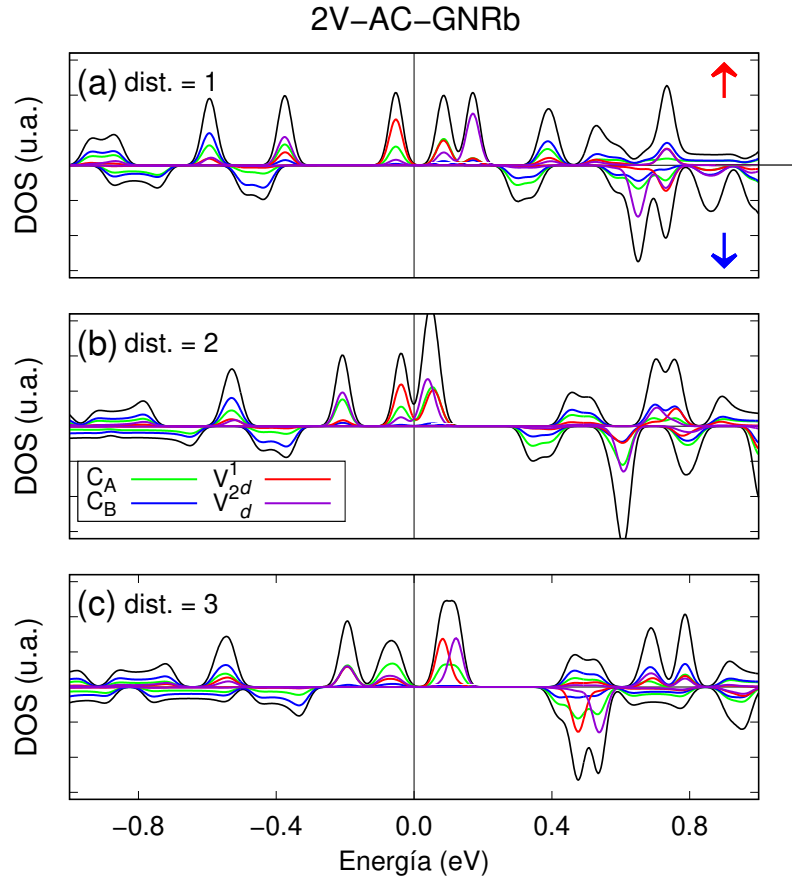


Figura 6.13: Densidad de estados para los arreglos 1, 2 y 3 en 2V-AC-GNRb. Las flechas en rojo y azul señalan el tipo de canal de espín. Las contribuciones a la densidad de estados de los orbitales p_z de cada subred está presentada en verde y azul, mientras que la contribución de los estados d de cada metal está en color rojo y violeta, respectivamente. El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi.

$=9$, el acoplamiento magnético no sigue una ley de potencia, sin embargo el estado magnético puede ser descrito a través del teorema de Lieb. Los resultados presentados en este capítulo dejan en evidencia que la interacción entre impurezas magnéticas de V en nanocintas de grafeno es fuertemente dependiente del ancho de la nanocinta y del tipo de borde.

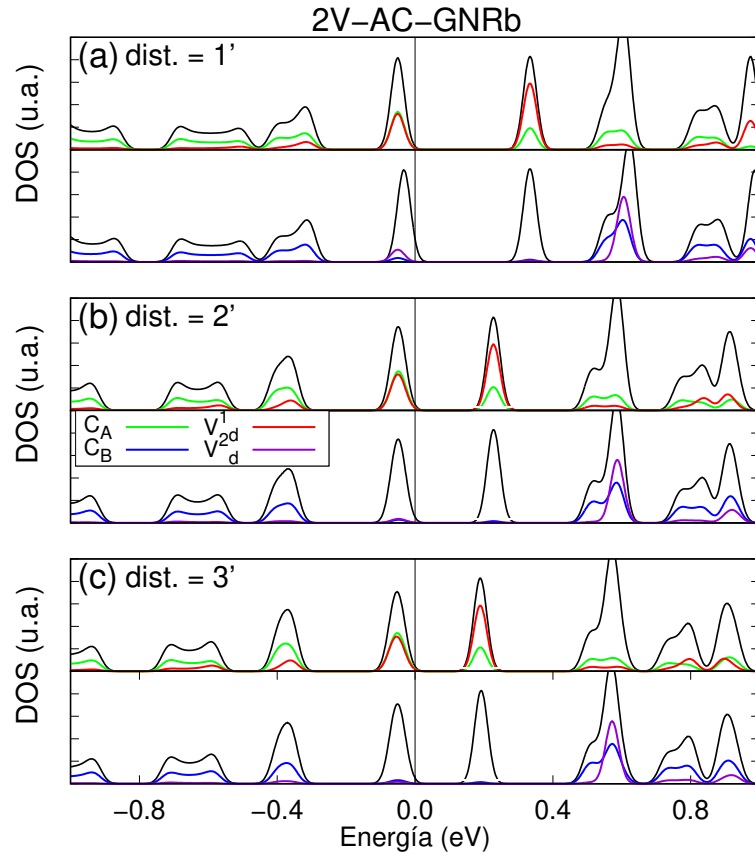


Figura 6.14: Densidad de estados para los arreglos 1', 2' y 3' en 2V-AC-GNRb. Las densidades de estados son presentadas por un solo canal de espín y las contribuciones se encuentran separadas por subredes. Las contribuciones a la densidad de estados de los orbitales p_z de cada subred están presentadas en verde y azul, mientras que la contribución de los estados d de cada metal está en color rojo y violeta, respectivamente. El origen de la energía corresponde al nivel de Fermi.

Conclusiones

Con el afán de contribuir a explicar el origen del magnetismo *sp* observado en grafeno, en la primera parte de esta tesis, se discutió el uso de un modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta, el cual está basado en los trabajos de Edwards y Katnelson [20] así como de Gruber y colaboradores [125]. El estudio de las propiedades magnéticas del conjunto de impurezas sustitucionales B, N, Al, Si, P, Ga, Ge y As inicialmente revela que solo dos de ellas son magnéticas (P y As), mientras que las demás no. A partir del análisis de sus características se estableció que el origen del estado magnético está asociado a la presencia de una banda de impureza angosta en la estructura de bandas paramagnéticas, que a su vez está relacionada con la hibridación entre los orbitales del átomo de impureza con los del material anfitrión. Con esta base, se pudo predecir que es posible inducir un momento magnético en grafeno con impurezas de nitrógeno bajo ciertas condiciones. Por otro lado, estos resultados llamaron la atención para estudiar otros elementos de la columna VA, lo cual demostró que los átomos de Sb y Bi de la misma columna magnetizan al grafeno. Al igual que en el caso de impurezas sustitucionales, el magnetismo debido a impurezas adsorbidas de H y CH₃ pueden ser explicado a través del modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta.

El efecto de la tensión mecánica fue analizado para demostrar que es posible modular las propiedades magnéticas de sistemas *sp*. De acuerdo a nuestros resultados, la tensión biaxial aplicada en materiales que presentan magnetismo *sp*, como ejemplo P-grafeno, permite modular sus propiedades magnéticas e inducir inclusive una transición de fase magnética entre un estado ferromagnético a no-magnético a valores de deformación moderadas $< 10\%$. Siguiendo con el modelo de ferromag-

netismo de banda de impureza angosta, la transición magnética inducida por tensión es resultado del incremento del ancho de la banda de impureza. En esta transición, se aprecian tres regímenes magnéticos, de ferromagnetismo fuerte, ferromagnetismo débil y finalmente no-magnético. Adicionalmente se estudió un análogo bidimensional a grafeno basado en siliceno con impurezas de N, el cual demostró tener características magnéticas semejantes con P-grafeno y que puede ser explicado con el modelo descrito anteriormente.

En la segunda parte de esta tesis se analizó el efecto de la incorporación de impurezas de V en grafeno y sus nanocintas con diferente tipo de borde y anchos. Se mostró que la incorporación de impurezas de V en grafeno y sus nanocintas induce un estado ferromagnético caracterizado por $1.0 \mu_B/\text{celda}$ en todos los casos independiente del ancho y del tipo de borde que presentan. Por su parte, el análisis de la interacción entre dos impurezas de V en grafeno y sus nanocintas reveló que en grafeno la interacción entre impurezas magnéticas muestra una aparente tendencia a disminuir con la distancia, donde el estado magnético favorable es el FM independiente de la separación entre impurezas. Para nanocintas con borde ZZ con anchos $> 5 \text{ \AA}$, se aprecia un acoplamiento magnético oscilatorio que decrece con la distancia entre átomos de V, donde el comportamiento de la interacción sigue una ley de potencia del tipo $1/r^\alpha$, con $\alpha < 1$. Este comportamiento sugiere un acoplamiento de tipo RKKY entre impurezas. Finalmente, para una nanocinta con borde AC, el acoplamiento magnético no muestra una tendencia a disminuir con la separación entre impurezas. En las nanocintas tanto de borde ZZ como AC el teorema de Lieb permitió describir el estado magnético favorable en función de los sitios que ocupan las impurezas dentro de la red bipartita. No obstante, esto no se cumple para grafeno y nanocintas muy angostas.

A la par de estos resultados quedan preguntas abiertas e ideas para futuras investigaciones. Respecto al modelo de ferromagnetismo de banda de impureza angosta se requiere hacer una extensión que permita el análisis de sistemas con ferromagnetismo débil. Un modelo más completo podría permitirnos explicar el magnetismo en otros sistemas que presenten una banda de impureza que no sean necesariamente basados en grafeno. Por otro lado, el estudio del efecto de la tensión uniaxial en sistemas 2D

con magnetismo *sp* puede revelar información adicional sobre el comportamiento del magnetismo de acuerdo a la dirección en la que sea aplicada la tensión. En el caso de nanocintas, queda como interrogante ¿Cuál es el efecto de acuerdo a la posición de las impurezas entre el centro y el borde de la nanocinta y cómo estas interactúan? Además, como siguiente paso de este trabajo sería interesante analizar las propiedades de transporte de las nanocintas dopadas para aplicaciones como filtros de espín.

Finalmente, como se ha mencionado a lo largo de la tesis, el estudio de sistemas magnéticos basados en grafeno tiene su fundamento en las potenciales aplicaciones tecnológicas que estos sistemas pueden tener en el campo de la espintrónica y la computación cuántica basada en el espín. Consideramos que los resultados presentados aquí complementan el estado del arte actual del magnetismo en sistemas basados en grafeno y que además brindan información relevante para posteriores estudios tanto teóricos como experimentales. Somos optimistas y esperamos que en un futuro no muy lejano, se puedan corroborar experimentalmente los resultados presentados en este trabajo.

Apéndice A

Modelo de ferromagnetismo en una banda de impureza angosta

El magnetismo en algunos sistemas con electrones s y p puede ser explicado a través de un modelo sencillo, cuando en el estado paramagnético aparece una banda de impureza angosta justo al nivel de Fermi. Así el origen del magnetismo puede ser atribuido a que en esta banda, debido a una interacción de intercambio, se produce un *spin-splitting*. Edwards y Katsnelson [20] reformularon el criterio de Stoner $IN(E_F) > 1$ para el caso de un sistema que presenta una banda de impureza angosta al nivel de Fermi, aproximando la densidad de estados como $N(E_F) = n_{imp}/W_{imp}$, donde n_{imp} es la densidad de impurezas y W_{imp} es el ancho de una banda de impureza rectangular. Por otro lado, Gruber *et al.* [125] usando una interacción tipo Hubbard de campo-medio, describieron la energía de la banda de los estados electrónicos de la impureza para cada canal de espín de la siguiente manera:

$$E = E_{banda}^{\uparrow} + E_{banda}^{\downarrow} + Un^{\uparrow}n^{\downarrow}, \quad (\text{A.1})$$

donde los términos E_{banda} dentro de una aproximación de enlace fuerte son

$$E_{banda}^{\uparrow} = \int_{E_{min}^{\uparrow}}^{E_F} (E - E_c^{\uparrow})N^{\uparrow}(E)dE, \quad (\text{A.2})$$

$$E_{banda}^{\downarrow} = \int_{E_{min}^{\downarrow}}^{E_F} (E - E_c^{\downarrow}) N^{\downarrow}(E) dE, \quad (A.3)$$

siendo E_c^{\uparrow} and E_c^{\downarrow} los centros de cada banda por canal de espín, los cuales sufren un corrimiento de energía en el caso de polarización de espín con respecto al caso paramagnético, con el fin de tener un momento magnético neto diferente de cero. Los términos E_F , E_{min}^{\uparrow} y E_{min}^{\downarrow} son el nivel de Fermi y los límites inferiores de cada una de las bandas, respectivamente. El tercer término en (A.1), corresponde a una interacción de tipo Coulomb U que evita una doble ocupación, donde además n^{\uparrow} (n^{\downarrow}) es el número de electrones de espín-*up* (espín-*down*) en su respectiva banda. El número de electrones en cada banda de espín puede obtenerse de

$$n^{\uparrow} = \int_{E_{min}^{\uparrow}}^{E_F} N^{\uparrow}(E) dE, \quad (A.4)$$

$$n^{\downarrow} = \int_{E_{min}^{\downarrow}}^{E_F} N^{\downarrow}(E) dE, \quad (A.5)$$

considerando que el número total de electrones Z esta dado por

$$Z = n^{\uparrow} + n^{\downarrow}, \quad (A.6)$$

y el momento magnético M

$$M = n^{\uparrow} - n^{\downarrow}. \quad (A.7)$$

Ahora, como en el modelo de Friedel [124], suponemos que la densidad de estados $N(E)$ es constante y tiene una forma rectangular. En la Figura A.1 mostramos para este modelo la forma de las bandas en el caso paramagnético y magnético. La densidad de estados por canal de espín estará dada por

$$N^{\uparrow}(E) = \frac{N_0}{W^{\uparrow}}, \quad (A.8)$$

$$N^{\downarrow}(E) = \frac{N_0}{W^{\downarrow}}, \quad (A.9)$$

donde N_0 es la máxima ocupación de la banda y W^\uparrow (W^\downarrow) es el ancho de la banda para el espín-*up* (espín-*down*).

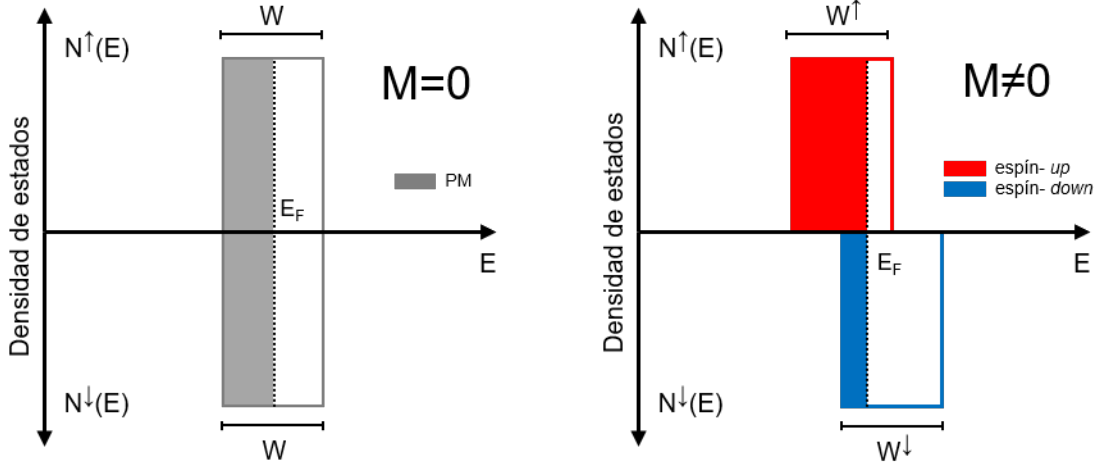


Figura A.1: Modelo de la densidad de estados rectangular para una banda de impureza en el caso sin y con polarización de espín.

Haciendo uso de (A.2) y (A.8), podemos escribir la energía de la banda para el canal de espín-*up*

$$E_{banda}^\uparrow = \int_{E_{min}^\uparrow}^{E_F} (E - E_c^\uparrow) \frac{N_0}{W^\uparrow} dE, \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{N_0}{W^\uparrow} \frac{(E - E_c^\uparrow)^2}{2} \Big|_{E_{min}^\uparrow}^{E_F}. \quad (\text{A.11})$$

El límite inferior de la integral corresponde a $E_{min}^\uparrow = E_c^\uparrow - (W^\uparrow/2)$ y la energía de Fermi es obtenida de (A.4) usando la ecuación (A.8)

$$n^\uparrow = \frac{N_0}{W^\uparrow} E \Big|_{E_{min}^\uparrow}^{E_F} = \frac{N_0}{W^\uparrow} \left[E_F - \left(E_c^\uparrow - \frac{W^\uparrow}{2} \right) \right], \quad (\text{A.12})$$

$$E_F = \frac{n^\uparrow W^\uparrow}{N_0} + E_c^\uparrow - \frac{W^\uparrow}{2}. \quad (\text{A.13})$$

Con $E_{min}^\uparrow = E_c^\uparrow - (W^\uparrow/2)$ y E_F dado por la expresión (A.13), evaluamos E_{banda} en (A.11)

$$E_{banda}^{\uparrow} = \frac{N_0}{2W^{\uparrow}} \times \left[\left(\frac{n^{\uparrow}W^{\uparrow}}{N_0} + E_c^{\uparrow} - \frac{W^{\uparrow}}{2} - E_c^{\uparrow} \right)^2 - \left(E_c^{\uparrow} - \frac{W^{\uparrow}}{2} - E_c^{\uparrow} \right)^2 \right], \quad (A.14)$$

y simplificando, obtenemos la siguiente expresión:

$$E_{banda}^{\uparrow} = \frac{W^{\uparrow}}{2} \left[\frac{n^{\uparrow 2}}{N_0} - n^{\uparrow} \right]. \quad (A.15)$$

Del mismo modo, se encuentra que E_{banda}^{\downarrow} es:

$$E_{banda}^{\downarrow} = \frac{W^{\downarrow}}{2} \left[\frac{n^{\downarrow 2}}{N_0} - n^{\downarrow} \right]. \quad (A.16)$$

Reemplazando las expresiones dadas en (A.15) y (A.16) para E_{banda}^{\uparrow} y E_{banda}^{\downarrow} en (A.1), llegamos a

$$E = \frac{W^{\uparrow}}{2} \left(\frac{n^{\uparrow 2}}{N_0} - n^{\uparrow} \right) + \frac{W^{\downarrow}}{2} \left(\frac{n^{\downarrow 2}}{N_0} - n^{\downarrow} \right) + Un^{\uparrow}n^{\downarrow}. \quad (A.17)$$

Ahora, de (A.6) y (A.7), n^{\uparrow} y n^{\downarrow} pueden ser expresados en términos del momento magnético M y el número total de electrones Z

$$n^{\uparrow} = \frac{Z + M}{2}, \quad (A.18)$$

$$n^{\downarrow} = \frac{Z - M}{2}. \quad (A.19)$$

Usando estas expresiones de n^{\uparrow} y n^{\downarrow} en (A.17), finalmente encontramos una expresión de la energía E como función de M

$$\begin{aligned} E(M) &= \frac{Z^2}{4} \left(\frac{W^{\uparrow} + W^{\downarrow}}{2N_0} + U \right) - \frac{Z}{4}(W^{\uparrow} + W^{\downarrow}) \\ &\quad + \frac{M}{4}(W^{\uparrow} - W^{\downarrow}) \left(\frac{Z}{N_0} - 1 \right) \\ &\quad + \frac{M^2}{4} \left(\frac{W^{\uparrow} + W^{\downarrow}}{2N_0} - U \right) \end{aligned} \quad (A.20)$$

Como podemos observar, los primeros dos términos son independientes de M , mientras que el tercer término es linealmente dependiente de M , aunque en el caso de *half-filling* ($N_0 = Z$), este término desaparece. El último término depende cuadráticamente de M y para que exista una magnetización espontánea se requiere que este término sea menor que cero, esto es:

$$\frac{W^\uparrow + W^\downarrow}{2N_0} - U < 0, \quad (\text{A.21})$$

el cual puede escribirse como

$$\frac{2N_0U}{W^\uparrow + W^\downarrow} > 1. \quad (\text{A.22})$$

Para el caso de un corrimiento de banda rígida, $W^\uparrow = W^\downarrow$, En este caso la condición de magnetización espontánea es:

$$U \frac{N_0}{W} > 1, \quad (\text{A.23})$$

donde podemos observar que esta condición es un criterio tipo-Stoner, desde que la razón N_0/W es la densidad de estados de la banda de impureza en un modelo de banda rectangular. Por lo tanto, es claro que para el caso donde exista una impureza de banda angosta y W sea pequeño, incluso para valores moderados de U , esta condición puede satisfacerse dando origen al magnetismo.

Finalmente, para los sistemas estudiados en esta tesis tenemos que $N_0 = 1$, por lo tanto en este caso la condición (A.23) se reduce a

$$\frac{U}{W} > 1. \quad (\text{A.24})$$

Bibliografía

- [1] D. Pesin y A. H. MacDonald. Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators. *Nature Materials* **11**, 409 - 416 (2012).
- [2] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, y J. Fabian. Graphene spintronics. *Nature Nanotechnology* **9**, 794 - 807 (2014).
- [3] N. Rohling y G. Burkard. Universal quantum computing with spin and valley states. *New J. Phys.* **14**, 083008 (2012).
- [4] G. Cordourier-Maruri, Y. Omar, R. de Coss, y S. Bose. Graphene-enabled low-control quantum gates between static and mobile spins. *Phys. Rev. B* **89**, 075426 (2014).
- [5] O. V. Yazyev. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics* **73**, 056501 (2010).
- [6] K Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, y M. S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B* **54**, 17954–17961 (1996).
- [7] O. V. Yazyev y L. Helm. Defect-induced magnetism in graphene. *Phys. Rev. B* **75**, 125408 (2007).
- [8] H. González-Herrero et al. Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms. *Science* **352**, 437–441 (2016).

- [9] E. J. G. Santos, A. Ayuela, y D. Sánchez-Portal. Universal magnetic properties of sp^3 -type defects in covalently functionalized graphene. *New J. Phys.* **14**, 043022 (2012).
- [10] C. Cao, M. Wu, J. Jiang, y H. P. Cheng. Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene: Induced magnetization and electronic structures. *Phys. Rev. B* **81**, 205424 (2010).
- [11] A. V. Krashennnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykkö, y R. M. Nieminen. Embedding transition-metal atoms in graphene: Structure, bonding, and magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 126807 (2009).
- [12] E. J. G. Santos, A. Ayuela, y D. Sánchez-Portal. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties. *New J. Phys.* **12**, 053012 (2010).
- [13] M. Sun, Q. Ren, Y. Zhao, J. P. Chou, J. Yu, y W. Tang. Electronic and magnetic properties of 4d series transition metal substituted graphene: A first-principles study. *Carbon* **120**, 265 - 273 (2017).
- [14] M. Sun et al. Electronic and magnetic behaviors of graphene with 5d series transition metal atom substitutions: A first-principles study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **80**, 142 - 148 (2016).
- [15] T. Alonso-Lanza, A. Ayuela, y F. Aguilera-Granja. Substitutional 4d and 5d impurities in graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 21913-21920 (2016).
- [16] P. A. Denis. Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur. *Chemical Physics Letters* **492**, 251 - 257 (2010).
- [17] J. Dai y J. Yuan. Modulating the electronic and magnetic structures of P-doped graphene by molecular doping. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 225501 (2010).
- [18] J. Dai y J. Yuan. Adsorption of molecular oxygen on doped graphene: Atomic, electronic, and magnetic properties. *Phys. Rev. B* **81**, 165414 (2010).

- [19] H. M. Wang et al. Phosphorus-doped graphene and (8,0) carbon nanotube: Structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity. *Applied Surface Science* **273**, 302 - 309 (2013).
- [20] D. M. Edwards y M. I. Katsnelson. High-temperature ferromagnetism of sp electrons in narrow impurity bands: application to CaB_6 . *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7209 (2006).
- [21] M. A. H. Vozmediano, M. P. López-Sancho, T. Stauber, y F. Guinea. Local defects and ferromagnetism in graphene layers. *Phys. Rev. B* **72**, 155121 (2005).
- [22] V. K. Dugaev, V. I. Litvinov, y J. Barnas. Exchange interaction of magnetic impurities in graphene. *Phys. Rev. B* **74**, 224438 (2006).
- [23] S. Saremi. RKKY in half-filled bipartite lattices: Graphene as an example. *Phys. Rev. B* **76**, 184430 (2007).
- [24] L. Brey, H. A. Fertig, y S. Das Sarma. Diluted graphene antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 116802 (2007).
- [25] A. M. Black-Schaffer. Importance of electron-electron interactions in the RKKY coupling in graphene. *Phys. Rev. B* **82**, 073409 (2010).
- [26] M. Sherafati y S. Satpathy. RKKY interaction in graphene from the lattice Green's function. *Phys. Rev. B* **83**, 165425 (2011).
- [27] K. Szałowski. Indirect RKKY interaction between localized magnetic moments in armchair graphene nanoribbons. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 166001 (2013).
- [28] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres, y A. H. Castro Neto. Localized magnetic states in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026805 (2008).
- [29] E. Kogan. RKKY interaction in graphene. *Phys. Rev. B* **84**, 115119 (2011).
- [30] A. M. Black-Schaffer. RKKY coupling in graphene. *Phys. Rev. B* **81**, 205416 (2010).

-
- [31] J. H. Sun, F. M. Hu, H. K. Tang, W. Guo, y H. Q. Lin. Indirect exchange of magnetic impurities in zigzag graphene ribbon. *Journal of Applied Physics* **113**, 17B515 (2013).
- [32] J. Cao, H. A. Fertig, y S. Zhang. RKKY interactions in graphene Landau levels. *Phys. Rev. B* **99**, 205430 (2019).
- [33] C. B. Crook et al. Proximity-induced magnetism in transition-metal substituted graphene. *Scientific Reports* **5**, 12322 (2015).
- [34] E. J. G. Santos, D. Sánchez-Portal, y A. Ayuela. Magnetism of substitutional Co impurities in graphene: Realization of single π vacancies. *Phys. Rev. B* **81**, 125433 (2010).
- [35] J. Kang, H. X. Deng, S. S. Li, y J. Li. First-principles study of magnetic properties in Mo-doped graphene. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 346001 (2011).
- [36] R. Putnam, A. V. Balatsky, y J. T. Haraldsen. Spin channel induced directional dependent spin exchange interactions between divacantly substituted Fe atoms in graphene. *Phys. Rev. B* **100**, 125435 (2019).
- [37] Y. Zhu et al. Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida mechanism for magnetic ordering of sparse Fe adatoms on graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 4441-4445 (2019).
- [38] K. S. Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
- [39] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, y A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
- [40] N. M. R. Peres. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673–2700 (2010).
- [41] R. Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré* **5**, 177-222 (1935).

- [42] L. D. Landau. Zur theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26–35 (1937).
- [43] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.* **176**, 250–254 (1968).
- [44] Y. Baskin y L. Meyer. Lattice constants of graphite at low temperatures. *Phys. Rev.* **100**, 544–544 (1955).
- [45] E. McCann y M. Koshino. The electronic properties of bilayer graphene. *Rep. Prog. Phys.* **76**, 056503 (2013).
- [46] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
- [47] K.S Novoselov et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [48] M. I. Katsnelson y K. S. Novoselov. Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics. *Solid State Communications* **143**, 3 - 13 (2007). Exploring graphene.
- [49] M. Topsakal, E. Aktürk, y S. Ciraci. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Phys. Rev. B* **79**, 115442 (2009).
- [50] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, y S. Ciraci. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett* **102**, 236804 (2009).
- [51] W. Choi et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today* **20**, 116 - 130 (2017).
- [52] A. Zhaoa y B. Wangc. Two-dimensional graphene-like xenes as potential topological materials. *APL Materials* **8**, 030701 (2020).

- [53] A. Khandelwal, K. Mani, M. H. Karigerasi, y I. Lahiri. Phosphorene – the two-dimensional black phosphorous: Properties, synthesis and applications. *Materials Science and Engineering: B* **221**, 17 - 34 (2017).
- [54] F. Reis et al. Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin hall material. *Science* **357**, 287–290 (2017).
- [55] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, y K. Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan* **65**, 1920-1923 (1996).
- [56] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, y M. Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Phys. Rev. B* **59**, 8271–8282 (1999).
- [57] P. Ruffieux et al. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature* **531**, 489-492 (2016).
- [58] Y. W. Son, M. L. Cohen, y S. G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [59] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, y P. Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [60] G. Z. Magda et al. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. *Nature* **514**, 608-611 (2014).
- [61] J. Fernández-Rossier. Prediction of hidden multiferroic order in graphene zigzag ribbons. *Phys. Rev. B* **77**, 075430 (2008).
- [62] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, y N. M. Harrison. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Phys. Rev. B* **75**, 064418 (2007).
- [63] Y. W. Son, M. L. Cohen, y S. G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature* **444**, 347-349 (2006).
- [64] J. Jung, T. Pereg-Barnea, y A. H. MacDonald. Theory of interedge superexchange in zigzag edge magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 227205 (2009).

- [65] Y. C. Chen et al. Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors. *ACS Nano* **7**, 6123-6128 (2013).
- [66] P. Ruffieux et al. Electronic structure of atomically precise graphene nanoribbons. *ACS Nano* **6**, 6930-6935 (2012).
- [67] A. Kimouche et al. Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons. *Nature Communications* **6**, 10177 (2015).
- [68] M. Gibertini, M. Koperski, A. F. Morpurgo, y K. S. Novoselov. Magnetic 2d materials and heterostructures. *Nature Nanotechnology* **14**, 408-419 (2019).
- [69] P. Esquinazi et al. Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201 (2003).
- [70] E. C. Stoner. Collective electron ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **165**, 372-414 (1938).
- [71] E. C. Stoner. Collective electron ferromagnetism II. energy and specific heat. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **169**, 339-371 (1939).
- [72] E. H. Lieb. Two theorems on the Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1201–1204 (1989).
- [73] R.R. Nair et al. Dual origin of defect magnetism in graphene and its reversible switching by molecular doping. *Nat. Commun.* **4**, 2010 (2013).
- [74] H. Widjaja, M. Altarawneh, y Z. T. Jiang. Trends of elemental adsorption on graphene. *Canadian Journal of Physics* **94**, 437-447 (2016).
- [75] I. A. Pašti et al. Atomic adsorption on graphene with a single vacancy: systematic DFT study through the periodic table of elements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 858-865 (2018).

- [76] X. Wang et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7067-7098 (2014).
- [77] H. Wang, T. Maiyalagan, y X. Wang. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis* **2**, 781-794 (2012).
- [78] H. Wang et al. Doping monolayer graphene with single atom substitutions. *Nano Letters* **12**, 141-144 (2012).
- [79] Y. Uchida, S. I. Gomi, H. Matsuyama, A. Akaishi, y J. Nakamura. Mechanism of stabilization and magnetization of impurity-doped zigzag graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics* **120**, 214301 (2016).
- [80] L.N. Chen. Electronic properties of armchair graphene nanoribbons with BN-doping. *Solid State Communications* **191**, 59 - 65 (2014).
- [81] R.C Longo, J. Carretea, y L. J. Gallego. Magnetism of substitutional Fe impurities in graphene nanoribbons. *J. Chem. Phys.* **134**, 024704 (2011).
- [82] V. A. Rigo, T. B. Martins, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, y R. H. Miwa. Electronic, structural, and transport properties of Ni-doped graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **79**, 075435 (2009).
- [83] N. K. Jaiswal y P. Srivastava. Tailoring the electronic structure of zigzag graphene nanoribbons via Cu impurities. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **10**, 1441-1445 (2013).
- [84] S. R. Power, V. M. de Menezes, S. B. Fagan, y M. S. Ferreira. Magnetization profile for impurities in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **84**, 195431 (2011).
- [85] J. N. Han, X. He, Z. Q. Fan, y Z. H. Zhang. Metal doped armchair graphene nanoribbons: electronic structure, carrier mobility and device properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 1830-1840 (2019).

- [86] N. Gorjizadeh, A. A. Farajian, K. Esfarjani, y Y. Kawazoe. Spin and band-gap engineering in doped graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B* **78**, 155427 (2008).
- [87] S. Kawai et al. Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons. *Nature Communications* **6**, 8098 (2015).
- [88] G. D. Nguyen y others. Bottom-up synthesis of $N = 13$ sulfur-doped graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 2684-2687 (2016).
- [89] M. A. Ruderman y C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.* **96**, 99–102 (1954).
- [90] T. Kasuya. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics* **16**, 45-57 (1956).
- [91] K. Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Phys. Rev.* **106**, 893–898 (1957).
- [92] B. Fischer y M. W. Klein. Magnetic and nonmagnetic impurities in two-dimensional metals. *Phys. Rev. B* **11**, 2025–2029 (1975).
- [93] M. T. Béal-Monod. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida indirect interaction in two dimensions. *Phys. Rev. B* **36**, 8835–8836 (1987).
- [94] S.R. Power y M.S. Ferreira. Indirect exchange and Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) interactions in magnetically-doped graphene. *Crystals* **3**, 49 (2013).
- [95] M. Born y J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [96] P. Hohenberg y W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864-871 (1964).
- [97] U. von Barth y L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5**, 1629–1642 (1972).

-
- [98] W. Kohn y L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133-1138 (1965).
- [99] D. M. Ceperley y B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980).
- [100] J. P. Perdew y A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [101] J. P. Perdew y Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13249 (1992).
- [102] L. A. Cole y J. P. Perdew. Calculated electron affinities of the elements. *Phys. Rev. A* **25**, 1265–1271 (1982).
- [103] S. H. Vosko, L. Wilk, y M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* **58**, 1200-1211 (1980).
- [104] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [105] J. P. Perdew, K. Burke, y Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B* **54**, 16533–16539 (1996).
- [106] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [107] D. R. Hamann, M. Schlüter, y C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494–1497 (1979).
- [108] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).

- [109] P. Giannozzi et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [110] P. Giannozzi et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [111] É. Germaneau, G. Su, y Q. R. Zheng. Implementation of the modified Becke–Johnson meta-GGA functional in Quantum Espresso. *Computer Physics Communications* **184**, 1697 - 1700 (2013).
- [112] A. Görling. Exact treatment of exchange in Kohn-Sham band-structure schemes. *Phys. Rev. B* **53**, 7024–7029 (1996).
- [113] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [114] C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [115] K. Lejaeghere et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science* **351**, add3000 (2016).
- [116] A. Dal Corso. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science* **95**, 337 - 350 (2014).
- [117] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, y D. Vanderbilt. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Computational Materials Science* **81**, 446 - 452 (2014).
- [118] K. Momma y F. Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272–1276 (2011).

- [119] A. Kokalj. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **17**, 176 - 179 (1999).
- [120] A. K. Geim y K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183-191 (2007).
- [121] P. Mohn. *Magnetism in the Solid State: An Introduction*, volume 134 of *Springer Series in Solid State Sciences*. Springer-Berlin, (2003).
- [122] H. J. Monkhorst y J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
- [123] M. Methfessel y A. T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B* **40**, 3616–3621 (1989).
- [124] J. Friedel y C. M. Sayers. On the role of d-d electron correlations in the cohesion and ferromagnetism of transition metals. *J. Phys. France* **38**, 697-705 (1977).
- [125] C. Gruber, P. O. Bedolla, y P. Mohn. Covalent magnetism and magnetic impurities. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 186002 (2013).
- [126] K. Schwarz y P. Mohn. Itinerant metamagnetism in YCO_2 . *Journal of Physics F: Metal Physics* **14**, L129–L134 (1984).
- [127] P. A. Denis. Chemical reactivity and band-gap opening of graphene doped with gallium, germanium, arsenic, and selenium atoms. *ChemPhysChem* **15**, 3994-4000 (2014).
- [128] J. F. Janak. Uniform susceptibilities of metallic elements. *Phys. Rev. B* **16**, 255–262 (1977).
- [129] M. M. Sigalas y D. A. Papaconstantopoulos. Calculations of the total energy, electron-phonon interaction, and Stoner parameter for metals. *Phys. Rev. B* **50**, 7255–7261 (1994).

- [130] L. Seixas, A. Carvalho, y A. H. Castro Neto. Atomically thin dilute magnetism in Co-doped phosphorene. *Phys. Rev. B* **91**, 155138 (2015).
- [131] W. Jie, Y. Yu Hui, Y. Zhang, S. Ping Lau, y J. Hao. Effects of controllable biaxial strain on the raman spectra of monolayer graphene prepared by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **102**, 223112 (2013).
- [132] X. He et al. Shear strain induced modulation to the transport properties of graphene. *Applied Physics Letters* **105**, 083108 (2014).
- [133] H. Shioya, M. F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, y S. Tarucha. Straining graphene using thin film shrinkage methods. *Nano Letters* **14**, 1158-1163 (2014).
- [134] H. H. Pérez Garza, E. W. Kievit, G. F. Schneider, y U. Staufer. Controlled, reversible, and nondestructive generation of uniaxial extreme strains (>10%) in graphene. *Nano Letters* **14**, 4107-4113 (2014).
- [135] J. Sivek, H. Sahin, B. Partoens, y F. M. Peeters. Adsorption and absorption of boron, nitrogen, aluminum, and phosphorus on silicene: Stability and electronic and phonon properties. *Phys. Rev. B* **87**, 085444 (2013).
- [136] S. Li et al. Strain controlled ferromagnetic-antiferromagnetic transformation in Mn-doped silicene for information transformation devices. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 1484-1488 (2017).
- [137] R. Zheng, Y. Chen, y J. Ni. Highly tunable magnetism in silicene doped with Cr and Fe atoms under isotropic and uniaxial tensile strain. *Applied Physics Letters* **107**, 263104 (2015).
- [138] E. J. G. Santos, A. Ayuela, y D. Sánchez-Portal. Strain-tunable spin moment in Ni-doped graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 1174-1178 (2012).
- [139] W. Qisheng, W. Zilu, y W. Jinlan. Strain engineered modulation on graphene doped with boron, nitrogen, aluminum, silicon and phosphorus. *Acta Chimica Sinica* **72**, 1233 (2014).

-
- [140] Y. C. Zhou, H. L. Zhang, y W. Q. Deng. A 3N rule for the electronic properties of doped graphene. *Nanotechnology* **24**, 225705 (2013).
- [141] D. Krychowski, J. Kaczkowski, y S. Lipinski. Kondo effect of a cobalt adatom on a zigzag graphene nanoribbon. *Phys. Rev. B* **89**, 035424 (2014).
- [142] S. C. Zhu, K. L. Yao, G. Y. Gao, y Y. Ni. Spin-dependent transport in graphene nanoribbons adsorbed with vanadium in different positions. *Solid State Communications* **155**, 40 - 44 (2013).