



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# Propiedades electrónicas de bicapas de grafeno formando patrones de moiré

Wei Shan Wu Mei

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá D.C., Colombia  
2017



# **Propiedades electrónicas de bicapas de grafeno formando patrones de moiré**

**Wei Shan Wu Mei**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ciencias Física  
Investigación**

Director:

Rafael Ramón Rey González Dr.Sc.

Línea de Investigación:

Estado Sólido

Grupo de Investigación:

Grupo de Óptica e Información Cuántica

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá D.C., Colombia  
2017







## Resumen

En este trabajo se estudió la estructura de bandas electrónicas de bicapas hexagonales de grafeno-grafeno y nitruro de boro-nitruro de boro introduciendo una rotación entre capas, formando estructuras periódicas conocidas como patrones de moiré. Usando una aproximación de amarre fuerte o *tight binding* semi-empírico con interacción a primeros vecinos para una capa infinitamente extendida, y perfectamente plana, tomando un solo orbital por sitio se calcularon las estructuras de bandas alrededor de los puntos de Dirac. Se encuentra que para bicapas de grafeno rotadas a diferentes valores de ángulo no se presentan valores de banda de energía prohibida, en su lugar los niveles de energía son degenerados y no lineales asociadas a valores de masa efectiva de portadores de carga no nula, alrededor de los puntos de Dirac  $\mathbf{K}$ . Por otro lado para el caso de las bicapas de nitruro de boro se encontró que es posible modular el ancho de las bandas prohibidas como función del ángulo.

**Palabras clave:** Aproximación de amarre fuerte, bicapas grafeno, bicapas de nitruro de boro, Patrones de moiré, interacción de Vand der Waals, teorema de commensurabilidad, conos de Dirac, estructura de Bandas.

## Abstract

In this work, we have shown that it is possible to tune the bilayer bandgap by changing specific geometrical settings. This result is only possible if the atoms of each layer are made up of two different species of atoms. The new geometrical pattern obtained after rotating each sheet must be different from the previous one. Considering that we formerly assumed perfectly flat layers and boundaryless bilayers, the predictions are ideally valid at the center of relatively large samples stored at low temperatures.

We use a low energy approximation close to Dirac points in a semi-empiric tight-binding approximation and consider only first neighbors and one orbital per site. We show that it might be feasible to create bilayered semiconductors, giving us the chance to modify bandgap values without changing other variables. In this case, the boron nitride-boron nitride bilayer displays a bandgap modulation within a range of 0.73 eV to 4.5 eV. Through this job, we encourage measurements on these systems to concern or refute the validity of our predictions, recreating boron nitride and graphene bilayers in low-temperature setups.

**Key words:** Tight binding aproximation, graphene bilayer, boron nitrite bilayer, moire patterns, Vand der Waals interactions, commensuration theorem, Dirac Cones, Bands structures.

# Contenido

<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>xI</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>xIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Estructuras Hexagonales . . . . .	2
1.2. Modelo de amarre fuerte o <i>Tight binding</i> . . . . .	4
1.3. <i>Tight binding</i> para monocapa cuadrada . . . . .	6
1.4. <i>Tight binding</i> para monocapa hexagonal . . . . .	7
1.4.1. Aproximación a bajas energías . . . . .	8
1.5. Enlaces atómicos en monocapas de grafeno y nitruro de Boro . . . . .	9
1.6. Métodos de fabricación de Bicapas . . . . .	10
1.6.1. Deposición química de vapor CVD . . . . .	10
1.6.2. Crecimiento programado por temperatura (TPG) . . . . .	11
1.6.3. Sublimación SiC . . . . .	11
<b>2. Teorema conmesurativo</b>	<b>13</b>
2.1. Patrones de moiré . . . . .	13
2.2. Teorema conmesurativo . . . . .	13
2.2.1. Teorema commensurativo para bicapas hexagonales . . . . .	14
2.3. Espacio reciproco en bicapas y puntos de alta simetría . . . . .	18
2.4. Espacio reciproco en bicapas y puntos de alta simetría . . . . .	19
<b>3. Modelo bicapa</b>	<b>21</b>
3.1. Hamiltoniano de interacción . . . . .	21
3.2. Bicapas cuadradas . . . . .	25
3.3. Bicapas Hexagonales . . . . .	26

<b>4. Estructura de bandas</b>	<b>29</b>
4.1. Análisis y resultados . . . . .	29
<b>5. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>39</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	39
5.2. Recomendaciones . . . . .	40
<b>A. Anexo: Motivo de la estructura bicapa hexagonal</b>	<b>41</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>

# **Lista de Tablas**

2.1. Número de átomos $N$ por motivo, parámetro de red $L_g$ de grafeno bicapa [1] y parámetro de red $L_{nb}$ [2, 3] de nitruro de boro bicapa para sus respectivos valores de ángulo. . . . .	17
3.1. Valores de parámetros de salto $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_3, \gamma_4$ , distancia entre monocapas $d$ y distancia interatómica $a_0$ , para grafeno [1] y nitruro de boro [4]. . . . .	24
4.1. Valores de banda prohibida de energía GAP para bicapas de nitruro de boro en función al ángulo de rotación entre monocapas. . . . .	37



# Listas de Figuras

1.1.	Red hexagonal centrada diatómica con primeros vecinos $\delta_1$ , $\delta_2$ y $\delta_3$ y vectores de red $\mathbf{a}_1$ , $\mathbf{a}_2$ . Los puntos verdes (naranja) pertenecen a la subred $A$ ( $B$ ) respectivamente. . . . .	2
1.2.	Red monocapa cuadrada, vectores de red $\mathbf{a}_{1c}$ , $\mathbf{a}_{2c}$ y primeros vecinos $\delta_{c1}$ , $\delta_{c2}$ , $\delta_{c3}$ y $\delta_{c4}$ . . . . .	6
1.3.	Primera zona de Brillouin de la red hexagonal. Puntos de alta simetría $\Gamma$ , $M$ y $K$ [1,5] . . . . .	9
2.1.	Patrón de moiré generado por la rotación de una bicapa hexagonal rotada $\theta = 21.79^\circ$ . Átomos de la monocapa uno representados por puntos de color azul, átomos de la monocapa dos representados por puntos de color amarillo. Vectores de red $\mathbf{t}_1$ y $\mathbf{t}_2$ de la bicapa. . . . .	15
2.2.	Patrón de interferencia formado por la rotación de $\theta = \pi/4$ de una monocapa cuadrada respecto a la otra. Átomos de la capa uno representados por puntos de color rojo, átomos de la capa dos representados por puntos de color negro. . . . .	17
2.3.	Espacio reciproco de red bicapa cuadrada con sus respectivos puntos de alta simetría $\Gamma$ , $X$ y $M$ . La zona delimitada por el cuadrado marca la primera zona de Brillouin de la monocapa cuadrada. . . . .	18
2.4.	Primera zona de Brillouin de una red monocapa, superpuesta a una hipotética primera zona de Brillouin de una red bicapa (zona sombreada). Debido a la ecuación (1.1) se espera que la primera zona de Brillouin de la bicapa decrezca conforme $L$ crece. Nota: La primera zona de Brillouin de la bicapa no debe ser necesariamente un hexágono. . . . .	19
2.5.	Comparación del parámetro de red $L$ en función del ángulo usando la ecuación (2.14) [6] (puntos negros), con respecto al parámetro de red $L$ hallado experimentalmente, ecuacion (1.1) (lineal roja) de Beyer. et.al. [7] . . . . .	20



4.4. Estructura de banda electrónica nitruro de boro bicapa sin rotar, con aproximación a un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, con estructura de apilamiento tipo $AA'$ para un sistema compuesto por 4 átomos por motivo (izquierda). Densidad local de estados LDOS (derecha) sobre la primera zona de Brillouin. . . . .	32
4.5. Estructura de bandas electrónicas de grafeno bicapa con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, celda unitaria compuesta por 28 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de grafeno rotada un angulo de $21.79^\circ$ (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha). . . . .	34
4.6. Estructura de bandas electrónicas de nitruro de boro bicapa alrededor de punto de Dirac, con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, celda unitaria compuesta por 28 átomos por motivo correspondiente a una bicapa de nitruro de boro rotada un ángulo de $21.79^\circ$ (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha). . . . .	34
4.7. Estructura de bandas electrónicas de grafeno bicapa alrededor de punto de Dirac con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, y celda unitaria compuesta compuesta por 76 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de grafeno rotada un ángulo de $13.17^\circ$ (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha). . . . .	35
4.8. Estructura de bandas electrónicas de bicapa de nitruro de boro alrededor de punto de Dirac, con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, 76 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de nitruro de boro rotada un ángulo de $13.17^\circ$ (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha). . . . .	35
4.9. Estructura de bandas electrónicas de grafeno bicapa alrededor de punto de Dirac con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, compuesta por 148 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de grafeno rotada un ángulo $9.43^\circ$ (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha). . . . .	36
4.10. Estructura de bandas electrónicas de nitruro de boro bicapa alrededor de punto de Dirac con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, compuesta por 148 átomos por motivo correspondiente a una bicapa de nitruro de boro rotada un ángulo $9.43^\circ$ (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (Derecha). . . . .	36
4.11. Modulación de GAP en función al ángulo para una bicapa de nitruro de boro.	37

A.1. Representación de red hexagonal bicapa para $\theta = 60^\circ$ , 4 átomos por motivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2. . . . .	41
A.2. Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal $\theta = 60^\circ$ . Monocapa 1 (azul) monocapa 2 (amarillo) con celda unitaria hexagonal. . . . .	42
A.3. Representación de red hexagonal bicapa para $\theta = 21.79^\circ$ , 28 átomos por mo- tivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2. . . .	42
A.4. Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal $\theta = 21.79^\circ$ . Monocapa 1 (azul) monocapa 2 (amarillo) con celda unitaria hexagonal. . . . .	43
A.5. Representación de red hexagonal bicapa para $\theta = 13.17^\circ$ , 76 átomos por mo- tivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2. . . .	43
A.6. Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal $\theta = 13.17^\circ$ . Monocapa 1 (azul) monocapa 2 (amarillo) con celda unitaria hexagonal. . . . .	44
A.7. Representación de red hexagonal bicapa para $\theta = 9.43^\circ$ , 148 átomos por mo- tivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2. . . .	44
A.8. Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal $\theta = 9.43^\circ$ . Monocapa 1 (Azul) monocapa 2 (Amarillo) . . . . .	45
A.9. Representación de red hexagonal bicapa para $\theta = 0.0^\circ$ , 4 átomos por motivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2. . . . .	45
A.10. Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal $\theta = 0.0^\circ$ . Monocapa 1 (Azul) monocapa 2 (Amarillo) . . . . .	46

# 1. Introducción

El grafito, uno de los materiales más conocidos y abundantes en la tierra, es comúnmente usado como componente principal en minas de lápices, lubricante en ciertos mecanismos, moderador en reactores nucleares o crisol en fundiciones [1,8]. Forma parte de los conocidos alótropos del carbono como el diamante y fullerenos entre otros [8]. Como alótropo del carbono, el grafito es un material laminar donde cada lámina o monocapa se conoce como grafeno [9]. Así el grafeno es un compuesto de carbono dispuesto en un patrón regular tipo panal de abejas, y al cual se le puede asociar una red de Bravais hexagonal [10]. A finales de los años 90's Beyer et al. caracterizaron por primera vez mediante microscopía electrónica de tunelamiento (STM), estructuras cristalinas formadas a partir de la superposición de capas de grafeno en grafito, y encontraron una nueva estructura cristalina conocida como patrón de moiré<sup>12</sup> generada a partir de la superposición de estas [6,11]. La constante de red  $L$  de esta nueva estructura cristalina está relacionada con la constante de red  $a$  de la estructura cristalina monocapa hexagonal y el ángulo de rotación  $\theta$  [7] entre monocapas mediante la siguiente ecuación

$$L(\theta) = \begin{cases} \frac{a}{2 \operatorname{sen}(\theta/2)} & 0^\circ < \theta \leq 120^\circ, \\ a & \theta = 0^\circ, \end{cases} \quad (1.1)$$

siendo la ecuación (1.1) válida siempre y cuando el valor del parámetro de red  $a$  sea el mismo para ambas monocapas. Nótese que para el caso de dos monocapas sin rotar ( $\theta = 0$ ) se tiene el sistema más simple de todos, donde los átomos de la red hexagonal de la primera monocapa están puestos encima de los átomos de la segunda monocapa, coincidiendo uno a uno (véase gráfica A.10). Para un sistema configurado de esta manera, no se considera que

<sup>1</sup>En este experimento los autores toman el *bulk* o bloque de grafito como un conjunto de monocapas de grafeno posicionadas al azar [7]. Los patrones de moiré son observados al estudiar la superficie del *bulk* a través del microscopio de tunelamiento y observar un patrón de interferencia generado entre una lámina de grafito y el *bulk*.

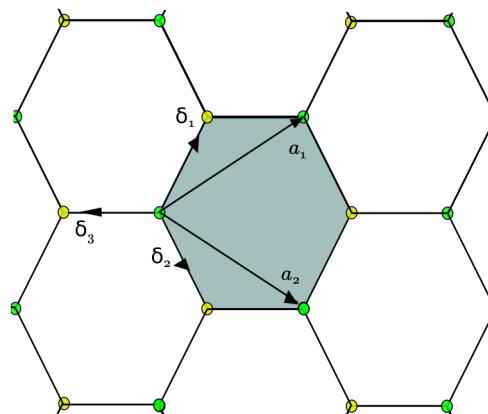
<sup>2</sup>El término moiré viene de un tipo de seda con efecto de aguas que se ven diferentes según como incide la luz. Pero con el tiempo se le ha asociado a efectos ópticos.

la estructura cristalina formada genere un patrón de moiré, por lo que su parámetro de red viene siendo la constante de red original  $a$  [12].

A partir del descubrimiento del grafeno por Novoselov et al., 2004 [9], se han encontrado nuevos métodos para generar y caracterizar sistemas mono ó multicapa de grafeno y nitruro de boro, combinando métodos de fabricación preexistentes de películas delgadas despertándose un interés creciente en aplicaciones hacia la industria electrónica de estos materiales [8, 13]. Diferentes métodos se han diseñado para producir bicapas [13, 14], pasando desde la obtención por prueba y error mediante exfoliación mecánica, hasta métodos muy bien controlados por medio de inyección de finos haces de plasma ionizado a grandes temperaturas a través de tubos de carbono muy finos<sup>3</sup> hacia blancos de grafito [15] en procesos conocidos como crecimiento epitaxial [13].

## 1.1. Estructuras Hexagonales

El grafeno y el nitruro de boro poseen una estructura cristalina tipo panal de abejas a la cual se le pueden asociar una red de Bravais hexagonal centrada con motivo diatómico [2, 10]. Los primeros vecinos  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  y  $\delta_3$  del átomo en la red panal de abejas se presentan en la figura 1.1, donde también se han señalado los vectores primitivos  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  de la red de Bravais correspondiente, red hexagonal



**Figura 1.1.:** Red hexagonal centrada diatómica con primeros vecinos  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  y  $\delta_3$  y vectores de red  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ . Los puntos verdes (naranja) pertenecen a la subred A (B) respectivamente.

---

<sup>3</sup>Cuyos diámetros pueden llegar a ser de 0.5 mm de diámetro [13]

Una red cristalina es llamada red de Bravais cuando un observador parado en un punto cualquiera de una cadena infinita de puntos discretos con un arreglo y orientación definida puede ver exactamente lo mismo cuando este cambia de posición de un punto a otro en el espacio [12, 16]. El grafeno o las monocapas de nitruro de boro constituyen una red panal de abejas y estrictamente hablando estas redes no forman una red de Bravais. Sin embargo, para solucionar este problema una opción es subdividir la red panal de abejas en dos subredes  $A$  y  $B$  [12]. De tal manera que todos los puntos en la subred  $A$  y en la subred  $B$  cumplan la condición para ser red de Bravais por aparte.

Con esto en mente se puede construir dos conjuntos de puntos  $\mathbf{X}_A$ ,  $\mathbf{X}_B$  [1], tales que  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  son los vectores de red que pertenecen al conjunto de puntos  $\mathbf{X}_A$  de la subred  $A$ , mientras que  $\mathbf{a}'_1$ ,  $\mathbf{a}'_2$  son los vectores de red que pertenecen al conjunto de puntos  $\mathbf{X}_B$  de la subred  $B$  [1, 8] ,

$$X_A := \{\mathbf{x} \in \mathbf{R}^2 | \mathbf{x} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2, n_1, n_2 \in \mathbf{Z}\}, \quad (1.2)$$

$$X_B := \{\mathbf{x} \in \mathbf{R}^2 | \mathbf{x} = m_1\mathbf{a}'_1 + m_2\mathbf{a}'_2, m_1, m_2 \in \mathbf{Z}\}, \quad (1.3)$$

y mediante suma directa de estos dos subconjuntos  $X_A$  y  $X_B$  se recupera nuevamente la red panal de abejas [10]  $X_{PA}$

$$X_{PA} = X_A \oplus X_B. \quad (1.4)$$

Esto lleva a replantear la red panal de abejas como una red hexagonal centrada diatómica, donde cada motivo contiene un átomo de la subred A y un átomo de la subred B [10, 17]. Los vectores de red para este sistema se pueden escribir entonces como

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (1.5)$$

siendo  $a_0$  la distancia interatómica, la cual para el caso del grafeno toma un valor de  $a_g \approx 1.42\text{\AA}$  [1, 17] mientras que para el caso del nitruro de boro  $a_{nb} \approx 1.449\text{\AA}$  [18]. El parámetro de red se relaciona con la distancia interatómica como  $a = \sqrt{3}a_0$ . Los primeros vecinos  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  y  $\delta_3$  del átomo de la red panal de abejas están descritos por [1, 16, 17]

$$\delta_1 = \frac{a_0}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a_0}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{y} \quad \delta_3 = -a_0(1, 0). \quad (1.6)$$

Los vectores de la red reciproca del sistema [1] están definidos de la siguiente manera

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, -\sqrt{3}). \quad (1.7)$$

Como veremos más adelante, el grafeno se caracteriza por ser un semiconductor de banda prohibida nula [1, 10], también conocido como semimetal y el nitruro de boro por otro lado se caracteriza por ser un aislante eléctrico [10]. En general, los electrones de conducción de estos materiales van a estar fuertemente enlazados al átomo [16, 19]. Debido a esto vamos a hablar en la siguiente sección del modelo amarre fuerte o *Tight binding*.

## 1.2. Modelo de amarre fuerte o Tight binding

El modelo de amarre fuerte o *Tight binding* es una aproximación para calcular la estructura de bandas usando la superposición de orbitales atómicos de átomos aislados ubicados en sitios diferentes [17, 20]. La ecuación de Schrödinger para un hamiltoniano de átomo aislado  $H_n^{at}$  en un sitio  $n$  se puede escribir como [19]

$$H_n^{at} \phi_\alpha^{at}(\mathbf{r}) = E_\alpha^{at} \phi_\alpha^{at}(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

donde  $\phi_\alpha^{at}(\mathbf{r})$  es la función de onda del hamiltoniano atómico  $H_n^{at}$  para el estado  $\alpha$ . Dado que asumimos que el átomo esta aislado, sin pérdida de generalidad podemos decir que  $\phi_\alpha^{at}(\mathbf{r})$  tiende a cero para valores de  $\mathbf{r}$  del orden de distancia de la constante de red [5, 17]. En otras palabras los electrones están fuertemente enlazados al núcleo ocupando los niveles de energía más cercanos a este, es decir están bien localizados [16, 19].

El ejemplo de átomos aislados componiendo una red periódica puede ser visto como un caso extremo de un cristal donde los átomos de la red no interactúa con ninguno de sus vecinos [12, 17]. En la naturaleza los átomos de los cristales interactúan entre ellos para formar los enlaces que los unen para conformar el sólido, por lo que la aproximación *tight binding* introduce una perturbación  $\Delta U_n(\mathbf{r})$  en el hamiltoniano del cristal  $H$ . Esta permite describir la red cristalina como una colección de átomos aislados que interactúan entre sí por medio de pequeñas perturbaciones  $\Delta U_n(\mathbf{r})$  vistas como pequeñas superposiciones entre densidades electrónicas de átomos localizados en sitios  $n, m$  diferentes [16, 19],

$$H = \sum_n (H_n^{at} + \Delta U_n(\mathbf{r})), \quad (1.9)$$

donde básicamente  $\Delta U_n(\mathbf{r})$  contiene todas las correcciones que el potencial atómico necesita para reproducir la interacción entre dos sitios distintos de una red cristalina [10, 12]. Ahora, la función de onda  $\psi(\mathbf{r})$  del sistema debe satisfacer la condición de periodicidad del cristal es decir se puede escribir como el producto entre una onda plana y una función de Bloch  $u(\mathbf{r})$  [16, 19]

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (1.10)$$

siendo  $\mathbf{R}_n$  el espaciamiento entre cada uno de los puntos de la red de Bravais. La función de onda del cristal se puede escribir entonces como una combinación lineal de orbitales atómicos tal que  $\psi(\mathbf{r})$  cumple el teorema de Bloch,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \phi_{n,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \phi_{n,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (1.11)$$

donde  $\phi(\mathbf{r})$  conforma un conjunto ortogonal completo de funciones de onda. Estrictamente hablando  $\phi_{n,\alpha}(\mathbf{r})$  son funciones de Wannier las cuales se consideran como orbitales atómicos [12], salvo que

$$\langle \phi_{n,\alpha}(\mathbf{r}) | \phi_{m,\beta}(\mathbf{r}') \rangle = \delta_{n,m} \delta_{\alpha,\beta} \delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} . \quad (1.12)$$

Aplicando las funciones de onda  $\psi(\mathbf{r})$  a la ecuación de Schrödinger para solucionar el hamiltoniano  $H$  del cristal y teniendo en cuenta que las auto energías del cristal [10] se pueden escribir como  $E_k$  se tiene que

$$H\psi(\mathbf{r}) = \sum_n (H_n^{at} + \Delta U_n(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}), \quad (1.13)$$

multiplicando a ambos lados de la ecuación (1.13) el término  $\psi^*(\mathbf{r}')$  por izquierda tenemos que

$$\int \psi^*(\mathbf{r}') H\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_n \left( \int \psi^*(\mathbf{r}') H_n^{at} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \psi^*(\mathbf{r}') \Delta U_n(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right), \quad (1.14)$$

reescribiendo las funciones de onda  $\psi(\mathbf{r})$  en términos de orbitales atómicos y coeficientes  $b_n$ , y sacando los autovalores de  $H_n^{at}$  y  $H$ , obtenemos

$$\sum_{n',m,\alpha,\beta} E_k b_{n',\alpha}^* b_{m,\beta} \int \phi_{n',\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{m,\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \quad (1.15)$$

$$\sum_{n,n',m,\alpha,\beta} \left( E_{n,\alpha}^{at} b_{n',\alpha}^* b_{m,\beta} \int \phi_{n',\alpha}^*(\mathbf{r}') \phi_{m,\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + b_{n',\alpha}^* b_{m,\beta} \int \phi_{n',\alpha}^*(\mathbf{r}') \Delta U_n(\mathbf{r}) \phi_{m,\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right). \quad (1.16)$$

Aprovechando la ortogonalidad de las funciones de Wannier tenemos [19]

$$(E_k - E_{n,\alpha}^{at}) b_{m',\alpha'}^* b_{m',\alpha'} = \sum_{n,n',m,\alpha,\beta} \left( b_{n',\alpha}^* b_{m,\beta} \int \phi_{n',\alpha}^*(\mathbf{r}') \Delta U_n(\mathbf{r}) \phi_{m,\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right), \quad (1.17)$$

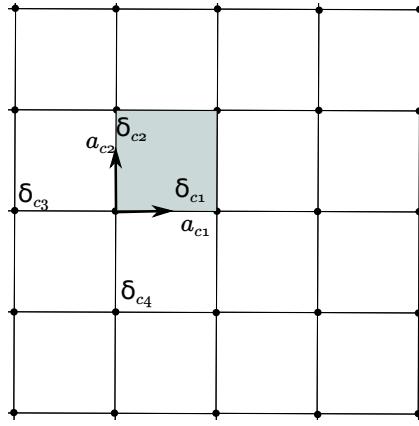
$$(E_k - E_{n,\alpha}^{at}) = \sum_{n,n',m,\alpha,\beta} \left( b_{n',\alpha}^* b_{m,\beta} \int \phi_{n',\alpha}^*(\mathbf{r}') \Delta U_n(\mathbf{r}) \phi_{m,\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) (b_{m',\alpha'}^* b_{m',\alpha'})^{-1}. \quad (1.18)$$

Finalmente la energía del cristal se puede escribir como [5, 12, 16, 17, 19]

$$E_k \approx E_{\alpha,n}^{at} + \sum_{n,n',m,\alpha,\beta} \left( b_{n',\alpha}^* b_{m,\beta} \int \phi_{n',\alpha}^*(\mathbf{r}') \Delta U_n(\mathbf{r}) \phi_{m,\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) (b_{m',\alpha'}^* b_{m',\alpha'})^{-1}. \quad (1.19)$$

### 1.3. Tight binding para monocapa cuadrada

Aunque en principio nuestro interés se centra en estudiar la estructura de bandas de bicapas hexagonales, probaremos primero un modelo de juguete como guía para resolver numéricamente el sistema *Tight binding*. Sea una red monocapa cuadrada con un solo átomo por motivo y constante de red  $a_c$ , vectores de red  $\mathbf{a}_{1c}$  y  $\mathbf{a}_{2c}$ , primeros vecinos  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  y  $\delta_4$  ver figura 1.2.



**Figura 1.2.:** Red monocapa cuadrada, vectores de red  $\mathbf{a}_{1c}$ ,  $\mathbf{a}_{2c}$  y primeros vecinos  $\delta_{c1}$ ,  $\delta_{c2}$ ,  $\delta_{c3}$  y  $\delta_{c4}$ .

Los vectores de red para este sistema se pueden escribir de la siguiente manera [12]

$$\mathbf{a}_{c1} = a_c(1, 0), \quad \mathbf{a}_{c2} = a_c(0, 1), \quad (1.20)$$

y sus primeros vecinos  $\delta_{c1}$ ,  $\delta_{c2}$ ,  $\delta_{c3}$  y  $\delta_{c4}$ , son de la forma

$$\delta_{c1} = a_c(1, 0) \quad \delta_{c2} = a_c(0, 1) \quad (1.21)$$

$$\delta_{c3} = a_c(-1, 0) \quad \delta_{c4} = a_c(0, -1) \quad (1.22)$$

ahora los vectores recíprocos [16, 19] pueden ser escritos,

$$\mathbf{b}_{c1} = \frac{2\pi}{a_c}(1, 0), \quad \mathbf{b}_{c2} = \frac{2\pi}{a_c}(0, 1). \quad (1.23)$$

A partir de la ecuación (1.19) se encuentra que la relación de dispersión para una red monocapa cuadrada compuesta por un solo átomo por motivo y con aproximación *Tight binding* a primeros vecinos para un solo orbital [16] es

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_s + 2\gamma_{cuad} (\cos(a_c k_x) + \cos(a_c k_y)), \quad (1.24)$$

siendo  $\epsilon_s = 0$  la energía de sitio y  $\gamma_{cuad}$  el parámetro de salto de la red cuadrada [12, 19],

$$\gamma_{cuad} = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}') H \phi(\mathbf{r}). \quad (1.25)$$

El parámetro de salto  $\gamma_{cuad}$  que se usara para la red cuadrada  $\gamma_{cuad} = 2.8$  eV sera tomado de la red monocapa hexagonal.

## 1.4. Tight binding para monocapa hexagonal

La aproximación *Tight binding* a primeros vecinos para la red monocapa hexagonal centrada a un solo orbital [1, 10] se puede escribir como

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_{p,\pi} \pm \gamma_0 \sqrt{f(\mathbf{k})} \quad (1.26)$$

siendo  $\gamma_0$  es el parámetro de salto intraplanar y  $f(\mathbf{k})$  definido [1] de la forma

$$f(\mathbf{k}) = \Delta\epsilon_r + 3 + 2 \cos(\sqrt{3}a_0 k_y) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_0}{2} k_y\right) \cos\left(\frac{3a_0}{2} k_x\right) \quad (1.27)$$

mientras que  $\epsilon_{p,\pi}$  y  $\Delta\epsilon_r$  son las energías de sitio asociadas a la monocapa, para el grafeno estas constantes se pueden escribir como [2]

$$\epsilon_{g,p,\pi} = 0, \quad (1.28)$$

$$\epsilon_{g,r} = 0, \quad (1.29)$$

mientras que para el nitruro de boro

$$\epsilon_{NB,p,\pi} = \frac{E_N + E_B}{2}, \quad (1.30)$$

$$\epsilon_{NB,r} = (E_B - E_N)^2, \quad (1.31)$$

siendo  $E_B$  la energía de sitio para los átomos de boro y  $E_N$  la energía de sitio para los átomos de nitrógeno. El parámetro de salto  $\gamma_{0g}$  para el grafeno es  $\gamma_{0g} \approx 2.8$  eV [1, 21], mientras que el parámetro de salto  $\gamma_{nb}$  para el nitruro de boro  $\gamma_{nb0} \approx 2.79$  eV [18]. Entonces la relación de dispersión para el grafeno se puede escribir de la siguiente forma

$$E_g(\mathbf{k}) = \pm \gamma_{0g} \sqrt{f_g(\mathbf{k})}, \quad (1.32)$$

donde  $f_g(\mathbf{k})$  [1] se define

$$f_g(\mathbf{k}) = 3 + 2 \cos(\sqrt{3}a_g k_y) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_g}{2}k_y\right) \cos\left(\frac{3a_g}{2}k_x\right) \quad (1.33)$$

mientras la relación de dispersión para el nitruro de boro es de la forma [2]

$$E_{nb}(\mathbf{k}) = \frac{(E_N + E_B)}{2} \pm \frac{\gamma_{nb}}{2} \sqrt{f_{nb}(\mathbf{k})} \quad (1.34)$$

siendo  $f_{nb}$  definido como [10]

$$f_{nb}(\mathbf{k}) = (E_B - E_N)^2 + 3 + 2 \cos(\sqrt{3}a_{nb} k_y) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_{nb}}{2}k_y\right) \cos\left(\frac{3a_{nb}}{2}k_x\right) \quad (1.35)$$

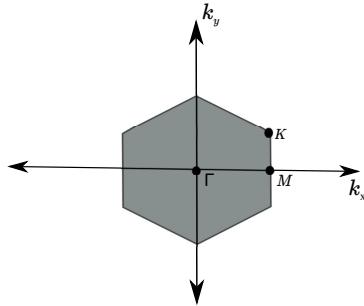
De ahora en adelante, por comodidad trabajaremos con el hamiltoniano *Tight binding* en segunda cuantización [5],

$$H = -\gamma_0 \sum_{i,j} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) \quad (1.36)$$

siendo  $a_{\sigma,i}^\dagger$  ( $b_{\sigma,i}^\dagger$ ) los operadores construcción de portadores de carga en la subred A (subred B) respectivamente en el sitio  $i$  con espín  $\sigma$  y  $a_j$  ( $b_j$ ) los operadores destrucción de los portadores de carga en la subred A (subred B) respectivamente en el sitio  $j$ , y  $H.c$  la parte conjugada del hamiltoniano [17]. Las funciones de onda para este sistema se escriben como  $|\Psi_A^k\rangle = a^\dagger(\mathbf{k})|0\rangle$ ,  $|\Psi_B^k\rangle = b^\dagger(\mathbf{k})|0\rangle$ , donde los subíndices  $i$  y  $j$  recorren todos los sitios en la subred A y B respectivamente y los estados  $|0\rangle$  corresponden al estado base de energía de las monocapas hexagonales [1].

#### 1.4.1. Aproximación a bajas energías

En general cuando no es posible obtener la estructura de bandas electrónica completa, se estudian las propiedades electrónicas de una estructura cristalina alrededor de los puntos de alta simetría [8, 10, 12]. Para la red monocapa hexagonal los puntos de alta simetría en el espacio recíproco son  $\Gamma$ ,  $M$  y  $K$ , como está representado en la gráfica 1.3.



**Figura 1.3.:** Primera zona de Brillouin de la red hexagonal. Puntos de alta simetría  $\Gamma$ ,  $M$  y  $K$  [1,5]

Siendo los puntos de Dirac  $\mathbf{K}$  puntos de interés en el espacio recíproco de redes hexagonales, ya que en este punto se presentan los llamados conos de Dirac en el grafeno y para el caso del nitruro de boro son los puntos donde se presenta la brecha de energía prohibida,

$$\mathbf{K} = \left( \frac{2\pi}{3a_0}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0} \right), \quad \mathbf{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a_0}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0} \right) \quad (1.37)$$

Expandiendo (1.27) en una serie de Taylor alrededor de los puntos de Dirac  $\mathbf{K}$  tenemos que

$$f(\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) + \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial k_x} k_x + \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial k_y} k_y + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} k_x^2 \quad (1.38)$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} k_y^2 + \frac{\partial^2 f(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} k_x k_y + \dots \quad (1.39)$$

## 1.5. Enlaces atómicos en monocapas de grafeno y nitruro de Boro

tomando términos hasta segundo orden de la serie de Taylor (1.38) de la ecuación (1.33) alrededor de los puntos de Dirac  $\mathbf{K}$  para el grafeno obtenemos la aproximación a bajas energías

$$E_g(\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}) = \pm v_f \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (1.40)$$

siendo  $v_f$  la velocidad de Fermi, definido como [1]

$$v_f = \frac{3a_g \gamma_{0g}}{2\hbar}, \quad (1.41)$$

donde  $a_g$  es la distancia interatómica y  $\gamma_{0g}$  el parámetro de salto intraplanar del grafeno. Similarmente expandiendo la ecuación (1.35) en una serie de Taylor alrededor de los puntos de Dirac  $\mathbf{K}$  para el nitruro de boro, la aproximación a bajas energías queda escrita como

$$E_{nb}(\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}) = \pm v_{fnb} \sqrt{(E_N - E_B)^2 + k_x^2 + k_y^2} \quad (1.42)$$

la velocidad de Fermi en este caso queda en función de la distancia interatómica  $a_{nb}$  y el parámetro de salto intraplanar  $\gamma_{0nb}$

$$v_{fnb} = \frac{3a_{nb}\gamma_{0nb}}{2\hbar} \quad (1.43)$$

## 1.6. Métodos de fabricación de Bicapas

Para finalizar el capítulo, en esta sección vamos a mencionar algunos de los métodos más populares empleados para fabricar monocapas de grafeno y de nitruro de boro.

### 1.6.1. Deposición química de vapor CVD

En este método de crecimiento los átomos de carbono o las moléculas de nitruro de boro, son depositadas en una superficie de un metal de transición [13] en cantidades controladas. En el caso del carbono, típicamente se usa un precursor como el metano o el etano, u otra variedad de moléculas largas basadas en carbón [15, 22]. Normalmente este proceso se realiza bajo condiciones de ultra alto vacío UHV<sup>4</sup>, con una presión del orden de de  $10^{-11}$  mbar y es sujeto a variaciones de temperatura en un rango de 1200K a 1500K. Básicamente en este proceso se dispara un haz de iones, como por ejemplo iones de plata típicamente a energías de 1 KeV [13] calentados mediante un ánodo, hacia un sustrato previamente enfriado a una temperatura de 700 K [22]. En este método el grosor y la calidad de las películas delgadas depende de los parámetros de presión y flujo. El proceso empleado por Kim et al., [15] es básicamente una variación de este método, pero con un control más refinado en el flujo para generar bicapas de grafeno.

Para generar monocapas de nitruro de boro, en lugar de emplear metano o etano se emplea un gas de tricloruro de boro calentado a 1470 K y disparado al sustrato como en el caso del

---

<sup>4</sup>Siglas de Ultra high vacuum

grafeno [23, 24]. Los sustratos empleados para este método usualmente suelen ser cristales de Cu(111), Ni(111), Co(0001), Fe(110), Au(111), Pd(111), Pt(111), Ru(0001), Rh(111), Ir(111) también en algunos casos se pueden incluir superficies policristalinas [13].

### 1.6.2. Crecimiento programado por temperatura (TPG)

El método de crecimiento programado por temperatura TPG o *temperature programmed growth* por sus siglas en inglés, al igual que en el método de deposición química de vapor emplea metales en transición como sustrato, pero a diferencia de este, el compuesto a base de carbón entra frío a la cámara de alto vacío UHV [22].

En este método se baña una superficie de sustrato con un valor alto de fisioadsorción<sup>5</sup> con un compuesto basado en átomos de carbono como el etano. Luego se introduce a una cámara de alto vacío y se calienta progresivamente hasta alcanzar cierta temperatura crítica en la cual la reacción entre las especies adsorbidas y el sustrato conducen a la formación de grafeno. Mientras el sustrato es calentado las moléculas adsorbidas sufren un procesos de deshidrogenización [25]. Luego de la completa deshidrogenización, el resultado de la estructura formada sobre el sustrato es de pequeñas islas de grafeno. En general, las temperaturas usuales para el crecimiento mediante esta técnica son de alrededor de 770 K a 1470 K. Se suelen emplear sustratos de metal de transición como Ir(111), Rh(111) o Ru(0001). En este proceso las temperaturas usadas para enfriamiento rondan los 870 K [13], las capas de grafeno generadas se encuentran esparcidas aleatoriamente formando islas con diámetros menores a 2 mm [13] y contornos irregulares de ellas. Por otro lado si se aumenta la temperatura de enfriamiento en un rango de 870 K a 970 K la densidad de estas islas aumenta y se pueden divisar la formación de multicapas y patrones de moiré en estas.

### 1.6.3. Sublimación SiC

El método de sublimación SiC emplea el carburo de silicio SiC como sustrato, y como fuente de átomos de carbono para formar grafeno. En este método un bloque de SiC es calentado a temperaturas de sublimación de aproximadamente 1600 K [8], haciendo que los átomos de carbono remanentes en la superficie se reorganicen y formen capas de grafeno. Al contrario de los demás métodos, en este proceso las nuevas capas de grafeno no se van formando sobre

---

<sup>5</sup>Una adhesión tipo van der waals a la superficie.

la superficie del SiC sino debajo de esta, es decir, las nuevas capas de grafeno se estarían formando entre el sustrato y el bloque SiC [13].

Similar a los procesos anteriores, este método se realiza en condiciones de ultra alto vacío UHV y en un rango de temperaturas de 1600 K a 1900 K [8]. La variación del valor de la temperatura modula el grosor y la calidad de la película [13]. La formación de la estructura de grafeno depende de la estructura del SiC. Las estructuras más comunes de SiC para crecimiento epitaxial de grafeno son 4H–SiC y 6H–SiC [26]. Las celdas unitarias de estas estructuras son hexagonales y contienen de 4 a 6 bicapas respectivamente con secuencias de colocación diferentes.

En general para verificar experimentalmente la existencia y calidad de mult capas hexagonales fabricadas sobre un sustrato se puede emplear un microscopio electrónico de efecto túnel (STM). La presencia de patrones de moiré en el barrido permite caracterizar el ángulo de rotación entre capas mediante la ecuación (1.1).

## 2. Teorema conmesurativo

### 2.1. Patrones de moiré

Un patrón de moiré es un patrón de interferencia generado cuando se superponen dos sistemas bidimensionales periódicos, y al cual se le aplica una rotación, traslación o factor de rescalamiento a una de los sistemas obteniéndose así una nueva periodicidad en el sistema. Aprovechando el carácter bidimensional del grafeno y las monocapas de nitruro de boro, estudiamos la estructura de bandas electrónica de los patrones de moiré formados entre dos monocapas hexagonales, donde los átomos entre monocapas interactúan a través de una fuerzas de Van der Waals [27].

En este trabajo se busca estudiar la modulación de la estructura de bandas electrónicas en función del ángulo de rotación entre capas. Para tratar este tema, usaremos el teorema commensurativo [6], el cual nos permite conocer el número de átomos por motivo, tamaño de red y ángulo correspondiente, para el cual la red generada es una red de moiré

### 2.2. Teorema conmesurativo

El teorema commensurativo permite relacionar el número,  $N$  de átomos por motivo de una red bicapa hexagonal periodica con el valor de ángulo de rotación  $\theta$  entre las capas y el parámetro de red  $L$  del patrón de moiré generado [6, 28]. Teniendo en cuenta que el número de átomos por motivo es un número entero se espera que el ángulo de rotación  $\theta$  entre capas sea una variable discreta, y además las pequeñas variaciones en las componentes  $x$ ,  $y$  en el plano discreto de puntos de arreglo hexagonal, satisfaciendo las ecuaciones diofánticas. Shallcross et al., [6, 28] estudio este problema.

### 2.2.1. Teorema commensurativo para bicapas hexagonales

En esta sección vamos a desarrollar los cálculos para llegar al teorema de commensuración desarrollados en la demostración realizada por realizadas por Shallcross et., al de dos diferentes artículos *Electronic structure of turbostratic graphene* (2009) [6] y *Quantum Interference at the Twist Boundary in Graphene* (2008) [28]. Sin pérdida de generalidad partimos de los vectores de red  $\mathbf{a}'_1$  y  $\mathbf{a}'_2$ , los cuales se pueden ver como una rotación de  $\pi/6$  de los vectores de red (1.5) en sentido de las manecillas del reloj alrededor del eje z,

$$\mathbf{a}'_1 = \frac{a_0}{2} (2\sqrt{3}, 0), \quad \mathbf{a}'_2 = \frac{a_0}{2} (\sqrt{3}, 3). \quad (2.1)$$

Definimos el operador rotación para la red hexagonal  $\mathbf{M}$ , como una rotación  $\mathbf{R}$  inmersa en un espacio de coordenadas triangulares  $\mathbf{T}$  [6]

$$\mathbf{M} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{R} \mathbf{T}, \quad (2.2)$$

siendo  $\mathbf{T}$  escrito como una transformación lineal de un espacio ortonormal a un espacio *no ortogonal*, con un ángulo de  $60^\circ$  entre ejes. Por otro lado  $\mathbf{R}$  es definida como la matriz rotación usual sobre el plano  $\mathbb{R}^2$ :

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \sqrt{3} & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 3/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{T}^{-1} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 3/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Finalmente  $\mathbf{M}$  resulta de la forma [27]

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \cos \theta - \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \theta & -\frac{2}{\sqrt{3}} \sin \theta \\ \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \theta & \cos \theta + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \theta \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

siendo ésta una transformación discreta que realice una rotación de un conjunto de puntos  $n_1, n_2 \in \mathbb{Q}$  al nuevo conjunto de puntos  $m_1, m_2 \in \mathbb{Q}$  respetando el ordenamiento de la red hexagonal [28],

$$\begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \end{bmatrix} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{R} \mathbf{T} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \end{bmatrix}, \quad (2.5)$$

dado que  $\mathbf{M}$  es una rotación en el plano hexagonal, este debe ser una transformación unitaria y sus elementos deben cumplir la ecuación de Pitágoras para el espacio de puntos discreto sobre el plano. Estos puntos están distribuidos regularmente en múltiplos enteros, por ende se termina imponiendo que se cumpla la siguiente condición de matemática  $3i_1^2 + i_2^2 = i_3^2$ , tal que  $\{i_1, i_2, i_3\} \in \mathbb{Z}$  [6] a los puntos de la matriz de rotación. Una manera de solucionar este problema es mediante el planteamiento de las ecuaciones Diofánticas, las cuales son soluciones enteras para las ecuaciones trigonométricas, e introducen [6] las siguientes sustituciones

$$i_1 = 2pq \quad i_2 = 3q^2 - p^2 \quad i_3 = 3q^2 + p^2 \quad (2.6)$$

tal que  $p, q \in \mathbb{Z}$ . Tomando  $i_1$  como el cateto opuesto,  $i_2$  como cateto adyacente e  $i_3$  como la hipotenusa. Por lo que podemos reemplazar en la ecuación (2.5), [29] obteniendo

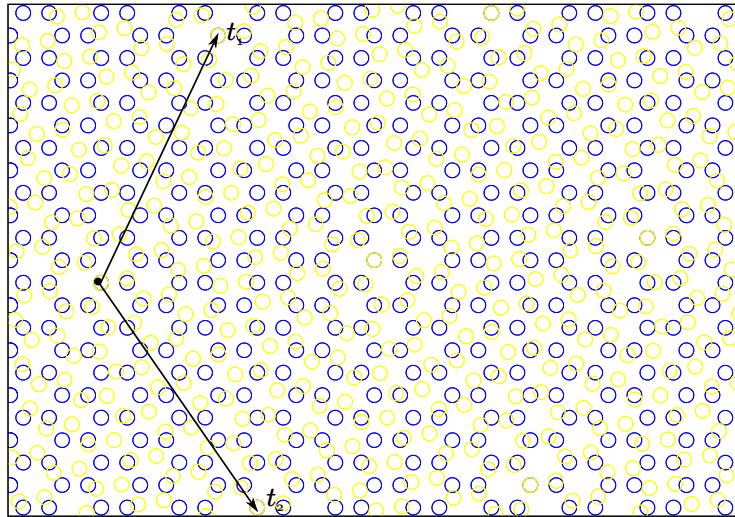
$$\frac{1}{\sqrt{3}} \sin \theta = \frac{i_1}{i_3}, \quad \cos \theta = \frac{i_2}{i_3}. \quad (2.7)$$

Ahora, siguiendo los pasos descritos *Electronic structure of turbostratic graphene* (2009) [6] para obtener los vectores primitivos de la red de moiré hexagonal, podemos reescribir la transformación (2.2), en términos de (2.6), es decir [29]

$$\begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{i_3} \begin{bmatrix} i_2 - i_1 & -2i_1 \\ 2i_1 & i_2 + i_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \end{bmatrix} = C_1 \begin{bmatrix} (3q+p)(q-p) \\ 4pq \end{bmatrix} n_1 + C_2 \begin{bmatrix} -4pq \\ (3q+p)(q+p) \end{bmatrix} n_2 \quad (2.8)$$

siendo  $C_1, C_2$  constantes racionales que permiten ajustar los vectores de tal manera que la ecuación (2.8) sea irreducible [28]. En general los coeficientes  $C_1, C_2$ , dependen de  $\delta, \eta$  que están definidos como el máximo común denominador *m.c.d.* tal que  $\eta = \text{i.m.c.d.}(3q+p, 3q-p)$ ,  $\delta = 3/\text{i.m.c.d.}(p, 3)$  [27]. Ahora una solución sencilla sería fijar  $\delta = 3$  y reemplazar  $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$  por los vectores de la red hexagonal  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  respectivamente, obteniendo los siguientes vectores de red primitiva [27] para la red bicapa hexagonal

$$\mathbf{t}_1 = \frac{1}{\sqrt{\delta}\eta} ((-p-q)\mathbf{a}'_1 + 2q\mathbf{a}'_2), \quad \mathbf{t}_2 = \frac{1}{\sqrt{\delta}\eta} (2q\mathbf{a}'_1 + (q-p)\mathbf{a}'_2) \quad (2.9)$$



**Figura 2.1.:** Patrón de moiré generado por la rotación de una bicapa hexagonal rotada  $\theta = 21.79^\circ$ . Átomos de la monocapa uno representados por puntos de color azul, átomos de la monocapa dos representados por puntos de color amarillo. Vectores de red  $\mathbf{t}_1$  y  $\mathbf{t}_2$  de la bicapa.

Luego, los vectores recíprocos  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$  de  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2$  se definen [6] como aquellos vectores que satisfacen la relación  $\mathbf{t}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi\delta_{ij}$  entonces [29]

$$\mathbf{g}_1 = \frac{\eta}{3(3q^2 + p^2)} \left[ (p + 3q) \frac{2\pi}{3a_0} (1, \sqrt{3}) + 2p \frac{2\pi}{3a_0} (1, -\sqrt{3}) \right] \quad (2.10)$$

$$\mathbf{g}_2 = \frac{\eta}{3(3q^2 + p^2)} \left[ -2p \frac{2\pi}{3a_0} (1, \sqrt{3}) - (p - 3q) \frac{2\pi}{3a_0} (1, -\sqrt{3}) \right] \quad (2.11)$$

Notese que la expresión (2.6) tiene la forma de la ecuación canónica de la elipse, cuyos semi-ejes  $i_1, i_2$  forman un triangulo de hipotenusas  $i_3 = 3q^2 + p^2$  y  $i_2 = 3q^2 - p^2$  [27],

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{3q^2 - p^2}{3q^2 + p^2} \right) \quad p \leq q \quad (2.12)$$

con  $q$  impar. Ahora, dividiendo el área de la celda primitiva de la bicapa, con respecto al área de la celda primitiva de la monocapa, obtenemos el número de átomos por punto reticular

$$N = \frac{|(\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2)| \cdot \hat{\mathbf{z}}}{|(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \hat{\mathbf{z}}|} = \frac{3}{\delta\eta^2} (3q^2 + p^2) = \frac{3}{\eta^2\delta} \frac{p^2}{\sin^2(\theta/2)}. \quad (2.13)$$

Sin embargo, no todos los puntos que satisfacen la ecuación (2.13) son físicamente posibles [6]. Geometricamente hablando se espera que  $L$  decrezca inversamente proporcional al ángulo, esto fue probado experimentalmente por Beyer et al., [7]. Teniendo en cuenta éste hecho, podemos fijar los valores  $p, \delta$  y  $\eta$  tal que la ecuación (2.14) sea equivalente a (1.1) y a la vez satisfaga las condiciones previamente mencionadas. Reemplazando (2.13) en la relación  $N = L^2/a^2$  obtenemos [28]

$$L(\theta) = \sqrt{\frac{3p^2}{\eta^2\delta}} \frac{a}{\sin(\theta/2)} \quad 0 < \theta \leq \pi/3, \quad (2.14)$$

ahora fijando los parámetros  $p = 1, \eta = 2$  y  $\delta = 3$  obtenemos como consecuencia que  $q$  debe satisfacer  $m.c.d(3q + 1, 3q - 1) = 2$  (véase la gráfica 2.5), entonces las ecuaciones (2.13) y (2.14) se reducen a

$$L(\theta) = \begin{cases} \frac{a}{2\sin\theta/2} & 0 < \theta \leq \pi/3 \\ a & \theta = 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

$$N' = \begin{cases} \frac{1}{4} \frac{1}{\sin^2(\theta/2)} & 0 < \theta \leq \pi/3 \\ \frac{1}{4} & \theta = 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

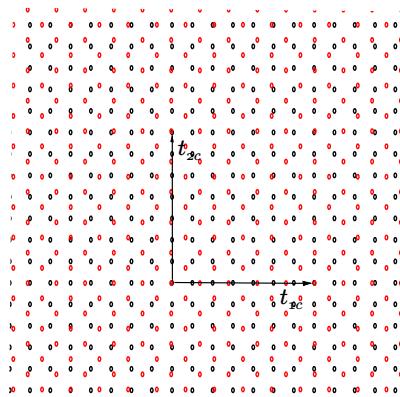
El número de átomos totales  $N'$  por puntos reticulares en la red bicapa hexagonal es  $N = N' \times 4$  debido a que el sistema monocapa es de carácter diatómico y el sistema completo esta compuesto de dos monocapas. En la tabla 2.1 se resume un conjunto de ángulos, átomos

por punto reticular  $N$  y parámetros de red  $L$  calculados a través de la ecuación (2.15) con los cuales se va a trabajar. Adicionalmente en base a este teorema se construyen los puntos reticulares para cada red a estudiar.

Ángulo	$N$	$L_g(\text{\AA})$	$L_{nb}(\text{\AA})$
60.0	4	2.46	2.51
21.79	28	6.51	6.65
13.17	76	10.72	10.95
9.43	148	14.96	15.28
0.0	4	2.46	2.51

**Tabla 2.1.:** Número de átomos  $N$  por motivo, parámetro de red  $L_g$  de grafeno bicapa [1] y parámetro de red  $L_{nb}$  [2,3] de nitruro de boro bicapa para sus respectivos valores de ángulo.

En general encontrar las relaciones equivalentes a (2.6), (2.12), (2.13) y (2.14) para redes bicapas cuadradas no es una tarea simple, y además escapa del propósito del presente trabajo. Una aproximación gráfica para observar un quasi-patrón de moiré para un ángulo  $\pi/4$  se presenta en la figura 2.2. Observarse que no se forma un patrón de moiré por que no es posible definir un vector primitivo de la bicapa  $t_{c1}, t_{c2}$  como una combinación lineal de la monocapa  $a_1$  y  $a_2$  con coeficientes enteros.

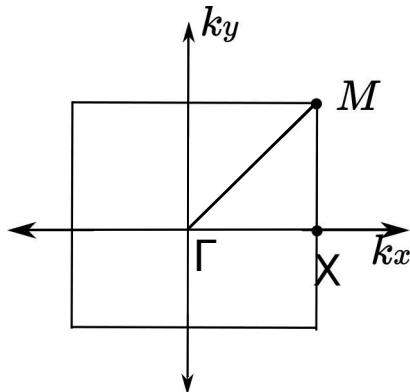


**Figura 2.2.:** Patrón de interferencia formado por la rotación de  $\theta = \pi/4$  de una monocapa cuadrada respecto a la otra. Átomos de la capa uno representados por puntos de color rojo, átomos de la capa dos representados por puntos de color negro.

## 2.3. Espacio reciproco en bicapas y puntos de alta simetría

La primera zona de Brillouin de la monocapa cuadrada se puede observar en la figura 2.3 el espacio reciproco de la red cuadrada es dibujada con sus respectivos puntos de alta simetría  $\Gamma$ ,  $M$  y  $X$ , y coordenadas

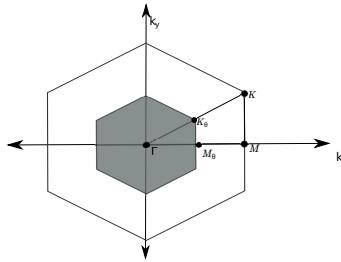
$$\mathbf{M} = \left( \frac{\pi}{a_c}, \frac{\pi}{a_c} \right), \quad \mathbf{X} = \left( \frac{\pi}{a_c}, 0 \right) \quad \Gamma = (0, 0), \quad (2.17)$$



**Figura 2.3.:** Espacio reciproco de red bicapa cuadrada con sus respectivos puntos de alta simetría  $\Gamma$ ,  $X$  y  $M$ . La zona delimitada por el cuadrado marca la primera zona de Brillouin de la monocapa cuadrada.

Dada la definición de espacio reciproco, se espera una relación inversamente proporcional entre puntos de alta simetría de la red bicapa  $\mathbf{K}_\theta$  y tamaño de red  $L$ , por lo que se esperaría una relación,

$$K_\theta \propto \frac{1}{L} \quad (2.18)$$

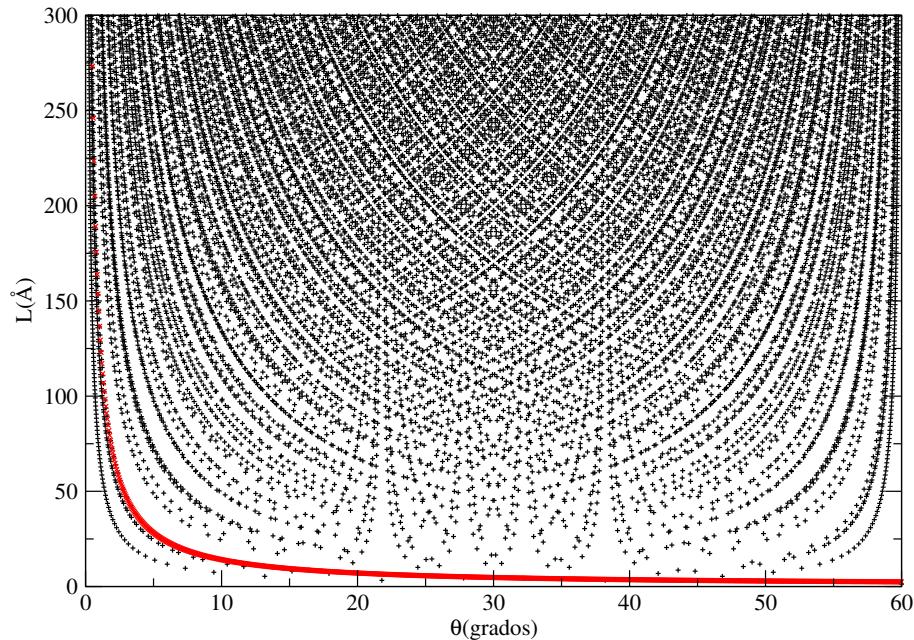


**Figura 2.4.:** Primera zona de Brillouin de una red monocapa, superpuesta a una hipotética primera zona de Brillouin de una red bicapa (zona sombreada). Debido a la ecuación (1.1) se espera que la primera zona de Brillouin de la bicapa decrezca conforme L crece. Nota: La primera zona de Brillouin de la bicapa no debe ser necesariamente un hexágono.

Los puntos de alta simetría **K** para la red hexagonal monocapa [1, 6, 30] están descritos en la expresión (1.3). Mientras que los puntos de alta simetría de las bicapas hexagonales, por definición son los puntos donde la banda de conducción y de valencia están más cerca entre ellos [1, 31]. Dado que en este trabajo estudiamos los sistemas bicapas en términos de aproximaciones de baja energía, los puntos de alta simetría para las redes bicapas serán descritos como combinaciones lineales de los puntos de Dirac de cada monocapa evaluadas a bajas energías, como fue realizada por Castro Neto et. al [1] para una bicapa de grafeno rotada a 60°.

## 2.4. Espacio reciproco en bicapas y puntos de alta simetría

En la gráfica 2.5 se puede ver que los cambios entre tamaño de red y ángulo son discretos, existiendo espacios vacíos entre puntos donde según en el teorema commensurativo [32] no es posible generar patrones de moiré. Solo la línea punteada roja revela una evolución consistente entre ángulo y tamaño según el experimento de Beyer et. al [7].



**Figura 2.5.:** Comparación del parámetro de red  $L$  en función del ángulo usando la ecuación (2.14) [6] (puntos negros), con respecto al parámetro de red  $L$  hallado experimentalmente, ecuación (1.1) (línea roja) de Beyer. et.al. [7]

En la gráfica 2.5 se puede ver que los cambios entre tamaño de red y ángulo son discretos, existiendo espacios vacíos entre puntos donde el teorema conmensurativo [32] no es posible generar patrones de moiré. Solo la línea punteada roja revela una evolución consistente entre ángulo y tamaño según el experimento de Beyer et. al [7].

# 3. Modelo bicapa

En este capítulo mostramos el método empleado para calcular la estructura de bandas de los sistemas bicapa. Esto se realiza mediante la construcción de una matriz *Tight binding* semi-empírica, combinando con el teorema commensurativo, introduciendo un parámetro de salto  $\gamma_f$  que contiene  $\gamma_3$  y  $\gamma_4$  y utilizando la aproximación a bajas energías alrededor de los puntos de alta simetría  $\mathbf{K}$ .

## 3.1. Hamiltoniano de interacción

El hamiltoniano *Tight binding* de un sistema bicapa se puede escribir de la siguiente manera

$$H = H_1 + H_2 + H_{int}, \quad (3.1)$$

donde  $H_1$ ,  $H_2$  corresponde a los hamiltonianos de la primera y segunda monocapa respectivamente, mientras que  $H_{int}$  corresponde a un término de interacción de tipo van der Waals entre capas [1, 10, 16]. Tomando como base el conjunto de funciones de onda  $|\Psi_{m,i}^k\rangle$  con una aproximación *Tight binding* en segunda cuantización, teniendo en cuenta un solo orbital y sin espín, la representación matricial del Hamiltoniano (3.1) para una red cuadrada corresponde a una matriz de tamaño  $N \times N$ , siendo  $N$  el número de puntos reticulares por motivo. Mientras que la representación matricial para las bicapas hexagonales corresponde a una matriz de tamaño  $N \times N$  siendo determinado por el teorema commensurativo ecuación (2.15) y ecuación (2.16) [6, 33]. En este punto, vale la pena mencionar la forma como otros autores realizaron sus cálculos de estructuras de bandas de bicapas hexagonales empleando el teorema commensurativo. Shallcross et al., [6] y Ribeiro and Perez [18], por ejemplo, calcularon la estructura de bandas del sistema bicapa utilizando relaciones de congruencia entre números enteros  $p$  y  $q$  de la relación diofántica (2.6) del teorema commensurativo para generar la matriz *Tight binding*. El potencial de interacción  $H_{int}$  usado por ellos es hallado mediante métodos de auto consistencia y primeros principios. El modelo propuesto Shallcross

et al., [6] no tiene en cuenta monocapas compuestas por dos tipos de átomos diferentes como las monocapas de nitruro de boro que estudiamos en este trabajo. Además solucionan el problema para una red finita de átomos. Por otro lado Li, [34], Lopez dos Santos et al., [29,33] estudiaron la estructura de bandas de bicapas de grafeno para valores pequeños de ángulos ( $\theta \leq 10$ ). Lopez dos Santos et al., [29,33] modelan la interacción de van der Waals a través de elementos Slater Koster describiéndolos como interacciones entre orbitales  $\sigma$  y orbitales  $\pi$  [20]<sup>1</sup>.

En general plantear un potencial completo de interacción entre monocapas para una bicapa de extensión infinita a lo largo del plano con parámetro de red  $L$  y número de átomos  $N$  por sitio en función del ángulo  $\theta$  es un problema muy complejo. Para empezar este potencial debe contener la periodicidad de la red monocapa y además la periodicidad  $L$  de la red bicapa, ahora debido a la dependencia de  $L$  en función de  $\theta$ , para cada cambio de  $\theta$  hay que buscar una función potencial que cumpla la periodicidad de la red bicapa en el espacio reciproco o re-calcular el potencial de interacción para cada ángulo [5,8]. Lo más cercano a este último método es el trabajo realizado por Shallcross et al., [6] donde calculó el potencial de interacción  $H_{int}$  mediante primeros principios para cada valor de ángulo. Otro criterio para tener en cuenta, es construir un potencial de interacción que pueda reproducir la fuerza debido a la interacción de van der Waals entre capas [3,4].

Como estamos interesados en ver las estructuras de bandas en la aproximación de bajas energías, esto es, alrededor de los puntos  $\mathbf{K}$  se reducirán las constantes de acoplamiento entre capas solo a dos situaciones:

1. Los atomos de interes de la capa 1 están encima de la capa 2.
2. La distancia entre átomos  $l$  de la capa 1 a la capa 2 cumple la desigualdad  $d < l < \sqrt{d^2 + a^2}$ .
3. Los átomos tipo  $A$  de la capa 1 están a una distancia  $\sqrt{d^2 + a^2}$  de los átomos tipo  $B$  de la capa 2.

Siendo el resto de los casos cero. A través del teorema commensurativo se buscan los sistemas mas pequeños posibles en términos de número de átomos por punto reticular (véase tabla 2.1). Y se construyen los motivos atómicos correspondientes al sistema y sus respectivos

---

<sup>1</sup>Este problema es muy complejo de resolver por medio de modelo *Tight binding* directo, debido a que se involucra muchos átomos por sitio para valores pequeños de ángulos.

patrones de moiré(véase anexo A).

Luego para modelar matemáticamente el problema se construye una matriz simétrica y hermética de tamaño  $N \times N$ , cuyos elementos diagonales representan cada uno de los átomos del motivo, y los elementos no diagonales corresponden a interacciones entre estos. En un modelo bicapa los elementos diagonales de la matriz *Tight binding* se puede ver como cuatro sub-matrices. La diagonal de la primera sub-matriz corresponde a todos los átomos del motivo ubicado en la monocapa 1, y la diagonal de la segunda sub-matriz corresponde a todos los átomos del motivo de la monocapa 2. Las interacciones entre monocapas se introducen cuando al momento de realizar el barrido geométrico se obtiene una coincidencia entre átomos de la monocapa uno con átomos de la monocapa dos, los parametros de salto se pueden reescribir como sigue

- Interacción tipo  $\gamma_1$ : Los átomos de la monocapa uno están colocados justo encima de los átomos de la monocapa dos. El parámetro de salto asociado a esta interacción es  $\gamma_1$ .
- Interacciones tipo  $\gamma_3$  y  $\gamma_4$ : Los potenciales de salto entre diferentes subredes se calculan como

$$\gamma_f = \frac{\gamma_3 - \gamma_4}{a} \sqrt{x^2 + (y - a)^2} + \gamma_4 \quad (3.2)$$

siendo  $x, y$  distancia relativa entre dos sitios diferentes.

Esta matriz se puede representar esquemáticamente como

$$\left( \begin{array}{|cc|} \hline & \begin{matrix} V_A & & & \\ & V_A & & \\ & & V_A & \\ & & & V_A \\ & & \dots & \\ & & & & V_B & \\ & & & & & V_B \\ & & & & & & V_B \\ & & & & & & & V_B \\ & & & & & & & & \dots \\ \hline & \begin{matrix} V_1 & & & \\ & V_1 & & \\ & & V_3 & \\ & & & V_3 \end{matrix} & \begin{matrix} V_1 & & & \\ & V_1 & & \\ & & V_3 & \\ & & & V_3 \end{matrix} & \begin{matrix} V_1 & & & \\ & V_1 & & \\ & & V_3 & \\ & & & V_3 \end{matrix} & \begin{matrix} V_1 & & & \\ & V_1 & & \\ & & V_3 & \\ & & & V_3 \end{matrix} & \dots \\ \hline \end{array} \right)_{N \times N}$$

**Figura 3.1.:** Representación de la matriz *Tight binding* generada para un sistema bicapa.

Los dos bloques diagonales están asociados a los átomos en la monocapa uno y en la monocapa dos respectivamente, mientras que los bloques en la anti-diagonal están asociados a la interacción entre los átomos de las capa uno con átomos de la capa dos.

Asociando cada átomo del motivo a un elemento de la diagonal principal de la matriz *Tight binding* se realiza un barrido sitio por sitio comparando la distancia relativa entre átomos de las diferentes y clasificando la interacción en función de la distancia de acuerdo al criterio mencionado previamente. El bloque anti-diagonal de la matriz *Tight binding* se construye colocando los términos de interacción de acuerdo a la clasificación y al sitio  $i, j$ , por ejemplo, si un átomo 3 de la subred  $A$  de la monocapa 1 está a una distancia  $r = \sqrt{d^2 + a^2}$  de un atomo 1 de la subred  $A$  de la monocapa 2, los elementos de matriz  $(1, 3)$  y  $(3, 1)$  son  $\gamma_f$ . Finalmente para calcular la estructura de bandas se calculan los valores propios de la matriz para cada punto  $(k_x, k_y)$ .

Para el grafeno los parámetros de salto  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$  y  $\gamma_4$  están resumidos en la tabla 3.1, y fueron tomados de cálculos de primeros principios sobre el grafito [8]. La energía de sitio  $\gamma_N$  para el átomo de nitrógeno es  $\gamma_N = -1.40$  eV y para el átomo de boro es  $\gamma_B = 3.34$  eV [4], mientras que para los átomos de carbono podemos fijar arbitrariamente  $\gamma_C$  a cero debido a que el motivo esta conformado por dos átomos de la misma especie [1]. Aunque la distancia interplanar  $d$  varía a lo largo del plano debido a imperfecciones y fluctuaciones térmicas de la red, e inclusive depende del ángulo en el que este configurado el sistema bicapa, en este trabajo usaremos la aproximaremos de red perfectamente plana y sin impurezas, es decir  $d$  es una constante a lo largo de todo el plano y cuyo valor se puede consultar en la tabla 3.1. Por otro lado, cabe aclarar que para las bicapas de nitruro de boro no disponemos de valores de parámetros de salto  $\gamma_1$  entre átomos  $N - N$  y  $B - B$  por lo que en este trabajo solo estudiamos las bicapas de nitruro de boro con una configuración inicial como un sistema bicapa con apilamiento tipo  $AA'$ , es decir, la configuración  $AA'$  se define como una rotación de cero grados para las bicapas de nitruro de boro.

	Grafeno	Nitruro de boro
$\gamma_0$	2.8eV	2.33eV
$\gamma_1$	0.4eV	0.32eV
$\gamma_3$	0.3eV	0.25eV
$\gamma_4$	0.04eV	<i>N/A</i>
$d$	3.35Å	3.75Å
$a_0$	1.42Å	1.45Å

**Tabla 3.1.:** Valores de parámetros de salto  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$ ,  $\gamma_4$ , distancia entre monocapas  $d$  y distancia interatómica  $a_0$ , para grafeno [1] y nitruro de boro [4].

## 3.2. Bicapas cuadradas

El hamiltoniano *Tight binding* en segunda cuantización para un sistema compuesto por dos redes cristalinas monocapas cuadradas acopladas mediante una interacción de tipo van der Waals se puede escribir como

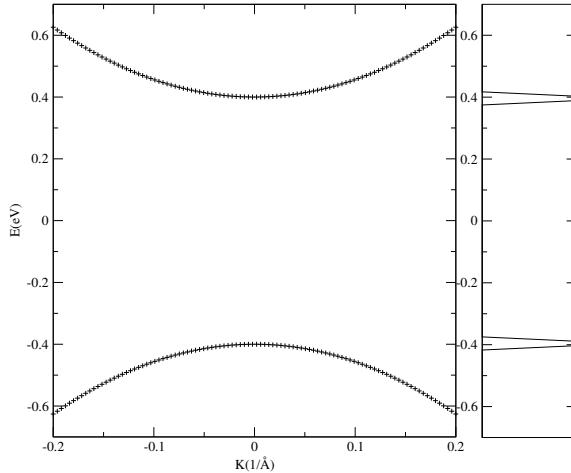
$$H_{cuad} = -\gamma_0 \sum_{i,j,m} (a_{mi}^\dagger a_{m,j} + h.c.) - \gamma_1 \sum_j (a_{1,j}^\dagger a_{2,j} + h.c.) - \gamma_3 \sum_j (b_{1,j}^\dagger b_{2,j} + h.c.) \quad (3.3)$$

siendo  $a_{mi}^\dagger$  y  $(a_{mi})$  los operadores construcción (destrucción) sobre los sitios  $i, j$  de la capa  $m$  y  $h.c$  el hamiltoniano conjugado. Dado que el sistema bicapa cuadrado es un modelo de juguete y no se ha reportado ningún descubrimiento aun, las cantidades  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$  y  $\gamma_3$  serán tomadas de la red hexagonal tabla 3.1. Siendo las funciones de onda en segunda cuantización para el sistema bicapa cuadrado definidos como  $|\Psi_{m,i}^k\rangle = a_{m,i}^\dagger(\mathbf{k})|0\rangle$  donde los subíndices  $i, m$  denotan el sitio y la capa respectivamente. Mientras que  $|0\rangle$  corresponde al estado base del sistema.

Expandiendo la ecuación (1.24) en series de Taylor alrededor de los puntos de alta simetría  $M$ , ecuación (2.17), calculamos la estructura de bandas para una bicapa cuadrada orientada a cero grados. La representación matricial del hamiltoniano *Tight binding* bicapa en la aproximación de bajas energías se puede escribir como,

$$H_k = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_{cuad}(a^2 k_x^2 + a^2 k_y^2) + \gamma_1 \\ \gamma_{cuad}(a^2 k_x^2 + a^2 k_y^2) + \gamma_1 & 0 \end{bmatrix} = 0, \quad (3.4)$$

la solución de valores propios de este sistema para puntos  $\mathbf{k}$  alrededor de  $M$ , nos permiten obtener la estructura de bandas (ver gráfica 3.2).



**Figura 3.2.:** Relación de dispersión de bicapa cuadrada alrededor de un punto de alta simetría  $M$  de una bicapa sin rotar, tomando una aproximación a primeros vecinos, un solo orbital por sitio y aproximación a bajas energías. Los cálculos fueron efectuados usando los parámetro de salto y la distancia interatómica de red del grafeno (izquierda). Densidad de estados proyectados PDOS evaluado en el punto de alta simetría  $M$ .

La estructura de bandas de la bicapa cuadrada presenta una brecha de energía  $\Delta E \approx 0.778eV$ , y bandas parabólicas asociadas a masa efectiva de los portadores de carga no nula.

### 3.3. Bicapas Hexagonales

El hamiltoniano con aproximación *Tight binding* del sistema compuesto por dos monocapas hexagonales acoplados mediante una interacción de van der Waals se puede escribir como

$$H = -\gamma_0 \sum_{i,j,m,\sigma} (a_{mi,\sigma}^\dagger b_{m,j,\sigma} + H.c.) - \gamma_1 \sum_{j,\sigma} (a_{1,j,\sigma}^\dagger a_{2,j,\sigma} + H.c.) \\ - \gamma_f \sum_{j,\sigma} (b_{m,j,\sigma}^\dagger b_{m,j,\sigma} + H.c.) - \gamma_4 \sum_{j,\sigma} (a_{1,j,\sigma}^\dagger b_{2,j,\sigma} + a_{2,j,\sigma}^\dagger b_{1,j,\sigma} + H.c.) \quad (3.5)$$

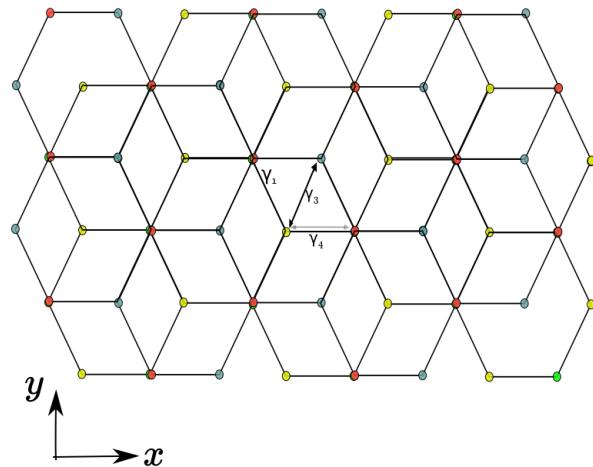
donde  $a_{m,i}(a_{m,i}^\dagger)$  y  $b_{m,i}(b_{m,i}^\dagger)$  corresponden a los operadores destrucción (creación) de los portadores de carga en las subredes **A** o **B**, sobre el plano  $m = 1, 2$ , en el sitio  $i, j$  para espín

$\sigma$ . Mientras que  $\gamma_0$  corresponde al parámetro de salto intraplanar entre átomos de la subred  $A$  y átomos de la subred  $B$  y  $\gamma_1, \gamma_3, \gamma_4$  son los parámetros de salto interplanares descritos en las figuras 3.3 y 3.4. Las funciones de onda en segunda cuantización para el sistema bicapa hexagonal son de la forma  $|\Psi_{A,m,i}^k\rangle = a_{m,i}^\dagger(\mathbf{k})|0\rangle$  y  $|\Psi_{B,m,i}^k\rangle = b_{m,i}^\dagger(\mathbf{k})|0\rangle$ , donde los subíndices  $i, m$  denotan el sitio y la capa respectivamente. Mientras que  $|0\rangle$  corresponde al estado base del sistema.

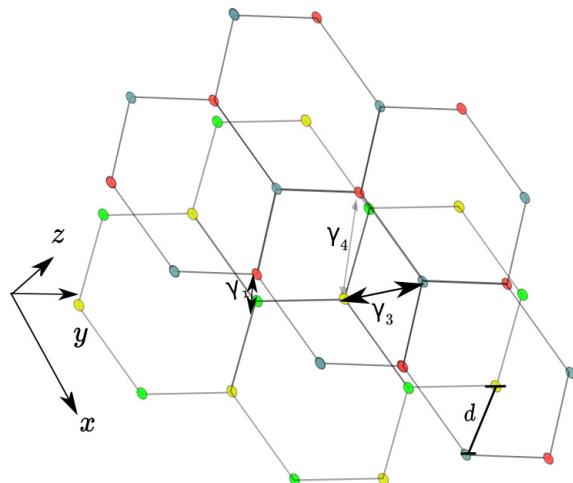
Las dos configuraciones más simples posibles son conocidos como apilamientos tipo  $AA$  y apilamiento tipo  $AB$  [10, 35] y están conformados por un conjunto de cuatro átomos por motivo atómico. El apilamiento tipo  $AA$  es el caso en el que una monocapa hexagonal este colocada justo encima de la otra, haciendo que los átomos de la subred  $\mathbf{A}_i$  y  $\mathbf{B}_i$  de la monocapa uno coincida verticalmente con cada uno de los átomos  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  de la monocapa dos. En este caso la rotación entre monocapas es cero. En general para el caso  $AA$  las bandas generadas son muy similares a las bandas de dos monocapas superpuestas en la misma gráfica pero corridas una cantidad de energía  $\Delta E$  una de la otra [1].

Por otro lado el apilamiento tipo  $AB$  es básicamente una red  $AA$  rotada  $\pi/3$  respecto un punto intersticial donde los dos planos tienen un átomo encima del otro [35], como se muestra en la figura 3.3.

Para el caso en que se tienen átomos de especies diferentes, existen dos tipos más de apilamientos, la configuración tipo  $AA'$  y  $AB'$ . El caso  $AA'$  se consigue cuando los átomos de las subredes  $A$  de la capa 1, coinciden verticalmente con los átomos de las subredes  $B$  de la capa 2 [1]. Similarmente para el caso  $AB'$ , se rota una red  $AA'$  un angulo  $\pi/3$  respecto a un punto intersticial.



**Figura 3.3.:** Bicapa hexagonal en apilamiento tipo *AB*, vista superior desde el plano XY, átomos de la subred A (*B*) en la capa 1 rojo (azul) junto con átomos de la subred A (*B*) en la capa 2 verde (amarillo). Parámetros salto  $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$  y  $\gamma_4$  están representados como interacciones entre átomos de las diferentes capas.



**Figura 3.4.:** Bicapa hexagonal en apilamiento tipo *AB* vista en perspectiva, con una separación entre planos *d*.  $\gamma_1$  es el parámetro de salto entre átomos de la subred A capa 1 (rojo) con átomos de la subred A capa 2 (verde),  $\gamma_3$  es el parámetro de salto entre átomos de subred B capa 1 (azul) con átomos de la subred B capa 2 (amarillo) y finalmente  $\gamma_4$  es el parámetro de salto entre átomos de la capa 2 subred A (amarillo) con átomos de la subred B capa 1 (rojo)

## 4. Estructura de bandas

En esta sección se presentan los resultados de los cálculos efectuados para las estructuras de bandas de sistemas bicapa grafeno-grafeno y nitruro de boro-nitruro de boro bajo la aproximación de amarre fuerte o *Tight binding* y la expansión a bajas energías alrededor de los puntos de Dirac  $\mathbf{K}$  usando el método mostrado en el capítulo anterior.

### 4.1. Análisis y resultados

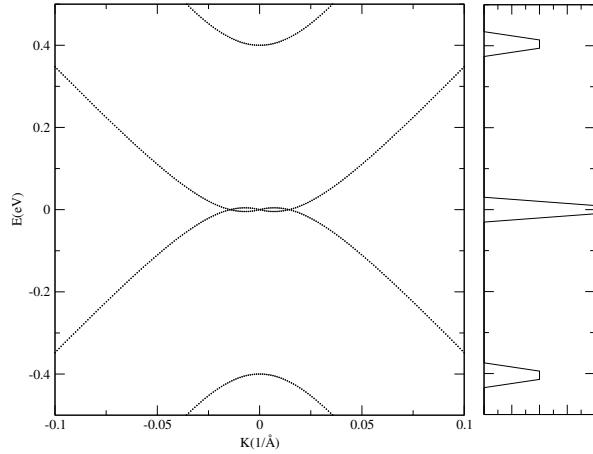
Por medio del modelo de amarre fuerte o *Tight binding* semi-empírico con aproximación a bajas energías [17, 19] interacción a primeros vecinos y un solo orbital por sitio se calculan las estructuras de bandas alrededor de los puntos de Dirac. Usando los datos resumidos en la tabla 2.1 y la tabla 3.1, y empleando el método mencionado en el capítulo anterior calculamos las estructuras de bandas para los sistemas bicapas grafeno-grafeno y nitruro de boro-nitruro de boro reportados en la tabla 2.1.

Para un sistema bicapa con  $\theta = 60^\circ$  el parámetro de red del sistema queda descrito como  $L = a$ , obteniendo así una celda unitaria compuesta únicamente por 4 átomos por motivo [6, 33]. La representación matricial bajo la aproximación de bajas energías para este caso queda descrita por una matriz de tamaño  $4 \times 4$  de la forma [1],

$$H_{effg}(\mathbf{K}) = \begin{bmatrix} 0 & v_fk & 3\gamma_{4g}a_gk & 3\gamma_{fg}a_gk \\ v_fk & 0 & \gamma_{1g} & 3\gamma_{4g}a_gk \\ 3\gamma_{4g}a_gk & \gamma_{1g} & 0 & v_fk \\ 3\gamma_{fg}a_gk & 3\gamma_{4g}a_gk & v_fk & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

donde  $\gamma_{ig}$ ,  $i = 1, 4$  son los parámetros de salto (ver tabla 3.1) y  $\gamma_f$  es la función parámetro de salto mencionada en la ecuación (3.2),  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  y  $v_f$  es la velocidad de Fermi y para

el grafeno. La solución del problema de valores propios de la ecuación (4.1) evaluada cerca a  $\mathbf{K}$  arroja una relación de dispersión (figura 4.1), cuya estructura de bandas electrónicas coincide con los reportados en la literatura [1, 34]. De esta estructura de bandas se infiere una masa efectiva no nula de los portadores de carga y una velocidad inferior a la velocidad de fermi debido a la aparición de bandas no lineales.

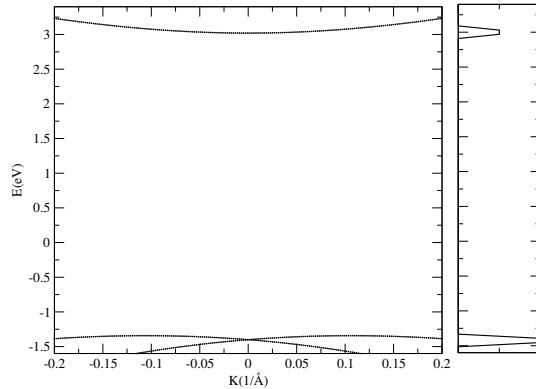


**Figura 4.1.:** Estructura de bandas electrónicas de grafeno bicapa alrededor de punto de Dirac, con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, celda unitaria compuesta por 4 átomos por motivo rotada  $60^\circ$ , con estructura de apilamiento tipo  $AB$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha).

Por otro la representación matricial del hamiltoniano *Tight binding* [10, 17] con aproximación a bajas energías alrededor del punto de Dirac  $\mathbf{K}$  de un sistema compuesto por dos monocapas de nitruro de boro formando un patrón de moiré rotado a  $60^\circ$  con un apilamiento tipo  $AB'$  se puede escribir como

$$H_{effnb}(\mathbf{K}) = \begin{bmatrix} V_N & v_{fnb}k & 3\gamma_{4nb}a_{nb}k & 3\gamma_{fnb}a_{nb}k \\ v_{fnb}k & V_B & \gamma_{1nb} & 3\gamma_{4nb}a_{nb}k \\ 3\gamma_{4nb}a_{nb}k & \gamma_1 & V_N & v_{fnb}k \\ 3\gamma_{fnb}a_{nb}k & 3\gamma_{4nb}a_{nb}k & v_{fnb}k & V_B \end{bmatrix}. \quad (4.2)$$

Similarmente  $\gamma_{inb}$  para  $i = 1, 4$  son los parámetros de salto (ver tabla 3.1) y  $\gamma_f$  es la función parametro de salto mencionada en la ecuación (3.2),  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  y  $v_{fnb}$  corresponde a la velocidad de los portadores de carga en el nitruro de boro (ecuación (1.43)). Al igual que en el caso anterior, solucionando el problema de valores propios de la ecuación (4.2) alrededor del punto de Dirac  $K_{nb}$  obtenemos la estructura de bandas (figura 4.2) [2, 4].



**Figura 4.2.:** Estructura de bandas electrónicas de nitruro de boro bicapa alrededor de punto de Dirac, usando aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, con celda unitaria compuesta por 4 átomos por motivo rotada un ángulo  $60^\circ$ , con estructura de apilamiento tipo  $AB'$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha).

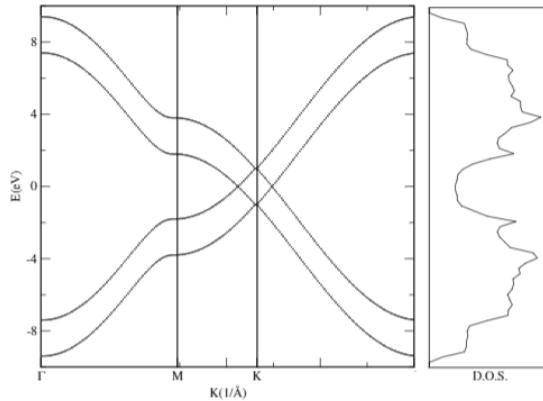
La estructura de bandas (figura 4.2) muestra una brecha de energía prohibida  $\Delta E_{gap} \approx 4$  eV, además las bandas de valencia y de conducción son asimétricas, en contraste con las bicapas de grafeno tipo  $AA$  donde las bandas de conducción son prácticamente una reflexión sobre el eje de energía de la banda de valencia.

Por otro lado para el problema de bicapas de grafeno-grafeno y nitruro de boro-nitruro de boro en configuración  $AA$  y  $AA'$  respectivamente, se calcularon las estructuras de bandas sin aproximación a bajas energías mostradas en las figuras 4.3 y 4.4 respectivamente. Para este caso se resolvió un problema de valores propios de matrices de la forma [1, 10]

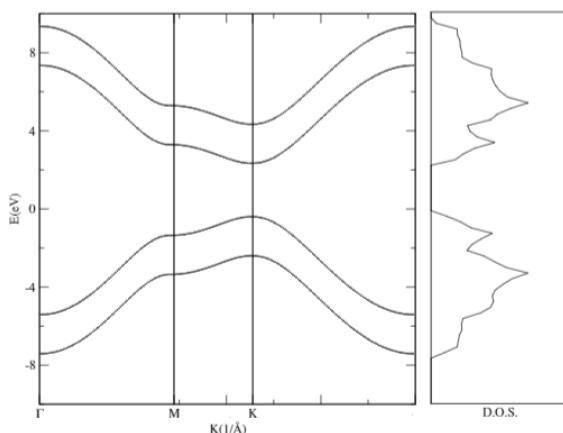
$$H_g(\mathbf{K}) = \begin{bmatrix} 0 & f_g(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ f_g(\mathbf{k}) & 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & 0 & f_g(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & f_g(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.3)$$

$$H_{nb}(\mathbf{K}) = \begin{bmatrix} V_N & f_{nb}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ f_{nb}(\mathbf{k}) & V_B & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & V_N & f_{nb}(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & f_{nb}(\mathbf{k}) & V_B \end{bmatrix}, \quad (4.4)$$

donde  $H_g$  corresponde a la representación matricial del problema grafeno-grafeno bicapa y  $H_{nb}$  corresponde a la representación matricial del problema nitruro de boro-nitruro de boro bicapa, el término  $f_g(\mathbf{k})$  está dado en la ecuación (1.33) y el término  $f_{nb}(\mathbf{K})$  está descrito por la ecuación (1.35)



**Figura 4.3.:** Estructura de banda electrónica grafeno bicapa sin rotar, con aproximación a un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, con estructura de apilamiento tipo  $AA$  para un sistema compuesto por 4 átomos por motivo (izquierda). Densidad de estados local LDOS (derecha) sobre la primera zona de Brillouin.



**Figura 4.4.:** Estructura de banda electrónica nitruro de boro bicapa sin rotar, con aproximación a un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, con estructura de apilamiento tipo  $AA'$  para un sistema compuesto por 4 átomos por motivo (izquierda). Densidad local de estados LDOS (derecha) sobre la primera zona de Brillouin.

En general las estructuras de bandas lineales representan una masa efectiva de los portadores de carga nula. Para demostrar esto, partimos de la definición del momento semi-clásico  $p$  de una partícula descrita como [12, 19]

$$p = \hbar k = m^* v_g \quad (4.5)$$

donde  $v_g$  es la velocidad de grupo y  $k$  es el vector de onda de la partícula. En general la velocidad de grupo  $v_g$  se puede escribir como [16]

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (4.6)$$

Reemplazando (4.5) en (4.6) obtenemos

$$\frac{dE(k)}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m^*} \quad (4.7)$$

y asumiendo que los portadores de carga en cada una de las monocapas se mueven libremente tenemos que [19]

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4.8)$$

obtenemos que la masa  $m^*$  efectiva en un punto de Dirac  $K$  se puede escribir como

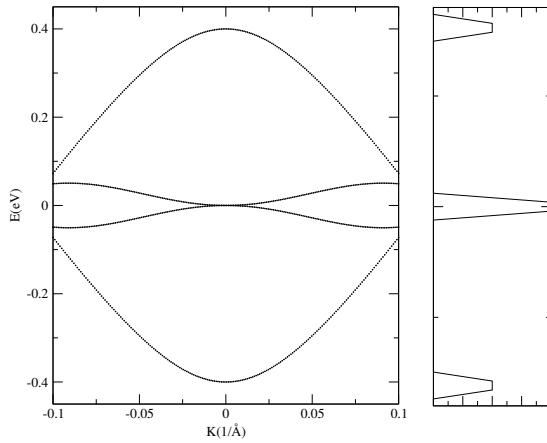
$$m^* = \hbar \frac{1}{v} k. \quad (4.9)$$

De acuerdo a la ecuación (4.9) la masa efectiva de los portadores de carga en la bicapa de grafeno  $AA$  es nula [1], en contraste con una bicapa de nitruro de boro  $AA'$ , donde además de no ser nula presenta una brecha de energía de  $\Delta E_{gap} \approx 4.39$  eV. Notese además que la estructura de bandas de la bicapa en configuración  $AA$ , figura 4.3, se puede ver como la superposición de dos estructuras de bandas de monocapas de grafeno separadas una energía  $\Delta E$  una de la otra. Un caso extremo sería alejar las dos monocapas lo suficiente, obteniendo dos estructuras de bandas electrónicas monocapas totalmente independientes.

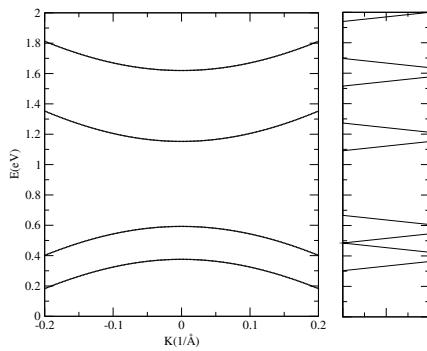
Comparando las estructuras de bandas obtenidas junto con las densidades de estados (4.1, 4.3, 4.2, 4.4) con las estructuras reportadas en la literatura [1, 6, 18] se puede demostrar que el método usado para construir las matrices junto con las aproximaciones consideradas es confiable para calcular las estructuras de bandas de sistemas bicapas hexagonales formando un patrón de moiré bajo rotación, debido a que en los casos límite donde  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi/3$ , el resultado es congruente con las graficas de control (figuras 4.1 4.2, 4.3 4.4).

Para el caso  $\theta = 21.79^\circ$  la matriz *tight binding* con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, y aproximación de un solo electrón tiene un tamaño  $28 \times 28$ , la estructura de

bandas para el sistema bicapa de grafeno-grafeno está representado en la gráfica 4.5 mientras que la estructura de bandas la bicapa nitruro de boro-nitruro de boro está representado en la gráfica 4.6, el motivo atómico de este sistema esta representado en la gráfica A.3.



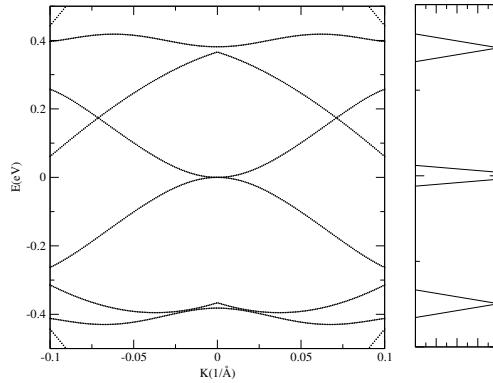
**Figura 4.5.:** Estructura de bandas electrónicas de grafeno bicapa con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, celda unitaria compuesta por 28 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de grafeno rotada un angulo de  $21.79^\circ$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha).



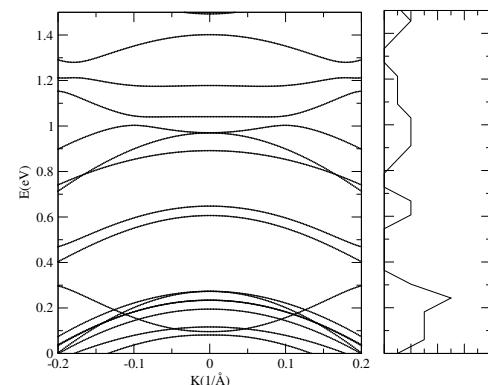
**Figura 4.6.:** Estructura de bandas electrónicas de nitruro de boro bicapa alrededor de punto de Dirac, con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, celda unitaria compuesta por 28 átomos por motivo correspondiente a una bicapa de nitruro de boro rotada un ángulo de  $21.79^\circ$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha).

Por otro lado para el caso  $\theta = 13.17^\circ$  la matriz *Tight binding* con aproximación a bajas

energías, un solo orbital por sitio, y aproximación de un solo electrón tiene un tamaño  $76 \times 76$ , la estructura de bandas calculada para la bicapa de grafeno-grafeno está representada en la gráfica 4.7 mientras que la estructura de bandas para una bicapa de nitruro de boro-nitruro de boro está representada en la gráfica 4.8, el motivo atómico de este sistema esta representado en la gráfica A.5.

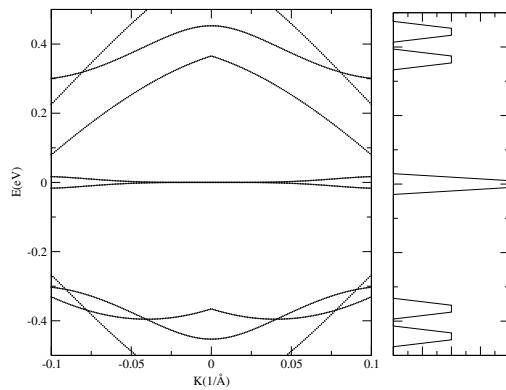


**Figura 4.7.:** Estructura de bandas electrónicas de grafeno bicapa alrededor de punto de Dirac con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, y celda unitaria compuesta compuesta por 76 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de grafeno rotada un ángulo de  $13.17^\circ$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha).

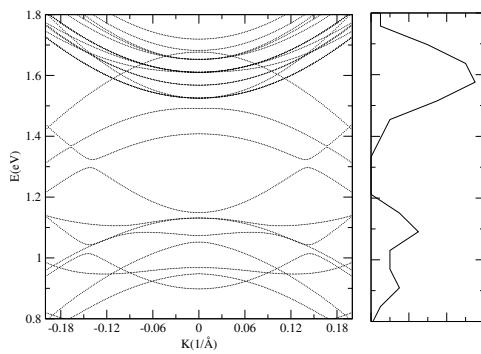


**Figura 4.8.:** Estructura de bandas electrónicas de bicapa de nitruro de boro alrededor de punto de Dirac, con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, 76 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de nitruro de boro rotada un ángulo de  $13.17^\circ$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha).

Finalmente para el caso  $\theta = 9.43^\circ$  la matriz *Tight binding* con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, y aproximación de un solo electrón tiene un tamaño  $148 \times 148$ , la estructura de bandas del sistema bicapa grafeno-grafeno está representado en la gráfica 4.9 mientras que la estructura de bandas para la bicapa nitruro de boro-nitruro de boro está representado en la gráfica 4.10, el motivo atómico de este sistema esta representado en la gráfica A.7.



**Figura 4.9.:** Estructura de bandas electrónicas de grafeno bicapa alrededor de punto de Dirac con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, compuesta por 148 átomos por motivo, correspondiente a una bicapa de grafeno rotada un ángulo  $9.43^\circ$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (derecha).



**Figura 4.10.:** Estructura de bandas electrónicas de nitruro de boro bicapa alrededor de punto de Dirac con aproximación a bajas energías, un solo orbital por sitio, interacción a primeros vecinos, compuesta por 148 átomos por motivo correspondiente a una bicapa de nitruro de boro rotada un ángulo  $9.43^\circ$  (izquierda). Densidad de estado proyectada alrededor de los puntos de Dirac (Derecha).

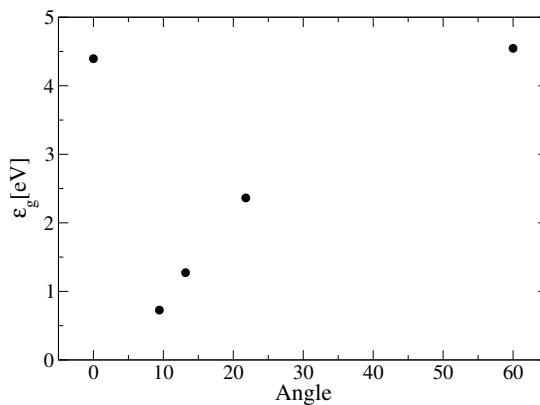
De las relaciones de dispersión de las bicapas de grafeno-grafeno, gráficas 4.5, 4.7 y 4.9 se

infiere que las estructuras de bandas pueden ser moduladas al variar el ángulo de rotación, cambiando la velocidad de los portadores de carga en función del ángulo. Esta última afirmación se desprende del análisis de la ecuación (4.6) junto con el surgimiento de bandas no lineales en estas. Mientras que las relaciones de dispersión de las bicapas de nitruro de boro gráficas 4.6,4.8 y 4.10, muestran que el ancho de banda o GAP puede ser modulado como función del ángulo. En otras palabras, para cada patrón de moiré en una bicapa hexagonal compuesta de átomos de especies diferentes se obtiene un GAP diferente. Finalmente los valores de banda prohibida de energía para las bicapas de nitruro de boro-nitruro de boro están resumidas en la tabla 4.1.

Ángulo	GAP (eV)
60	4.54
21.79	2.36
13.17	1.27
9.43	0.73
0.0	4.39

**Tabla 4.1.:** Valores de banda prohibida de energía GAP para bicapas de nitruro de boro en función al ángulo de rotación entre monocapas.

El conjunto de puntos de la tabla 4.1 está representando en una gráfica 4.11, se hace evidente la modulación de la brecha de energía prohibida en función del ángulo de los sistemas bicapa cuyos motivos atómicos monocapas están compuestos de átomos de especies diferentes.



**Figura 4.11.:** Modulación de GAP en función al ángulo para una bicapa de nitruro de boro.



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1. Conclusiones

En este trabajo se presentó un método que permite calcular de manera aproximada la estructura de bandas electrónicas de bicapas hexagonales formando un patrón de moiré bajo rotación, alrededor de los puntos **K** de Dirac, usando valores semi-empíricos de parámetros de salto, energías de sitio, y parámetro de red, combinado con una aproximación de amarre fuerte o *tight binding* semi-empírico con interacción a primeros vecinos y un solo orbital por sitio y aproximación a bajas energías.

Del estudio realizado sobre bicapas de grafeno-grafeno y nitruro de boro-nitruro de boro se puede afirmar que solo es posible modular la brecha prohibida de un material bicapa hexagonal cuando la bicapa de estudio está compuesta de átomos con energía de sitio diferente o de especies diferentes.

De manera puntual encontramos que el grafeno bicapa no presenta brecha prohibida alguna para los valores de ángulos estudiados, sin embargo las velocidades de los portadores de carga pueden variar con el cambio del valor de ángulo entre capas.

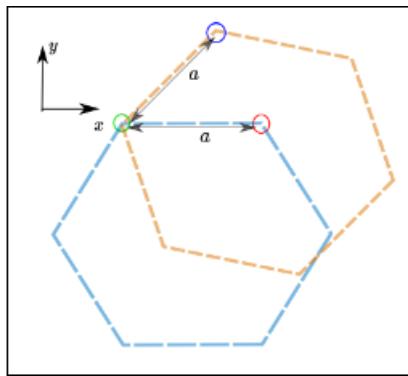
Además se demostró que es posible modular la brecha prohibida de una bicapa en función del ángulo cuando este genere un patrón de moiré. Donde por ejemplo la brecha prohibida del nitruro de boro puede variar de un valor de 4.54 eV a 0.73 eV.

## 5.2. Recomendaciones

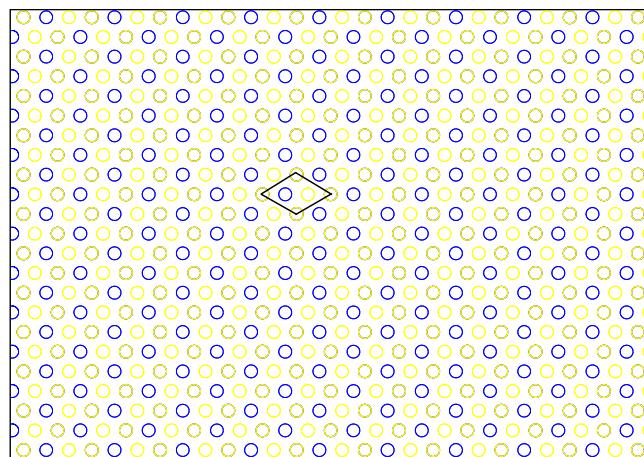
Para futuras aplicaciones en semiconductores, recomendamos estudiar la estructura de banda electrónica de sistemas bicapas híbridos conformados por grafeno-nitruro de boro. Para ello se recomienda hacer primero un cálculo de primeros principios para conocer las energías de sitio y los parámetros de salto entre carbón-nitrógeno y carbón-boro. Usando estos valores junto con el teorema commensurativo y aproximando las constantes de red de ambas monocapas como  $a_c \rightarrow a_{nb}$  es posible extender.

## A. Anexo: Motivo de la estructura bicapa hexagonal

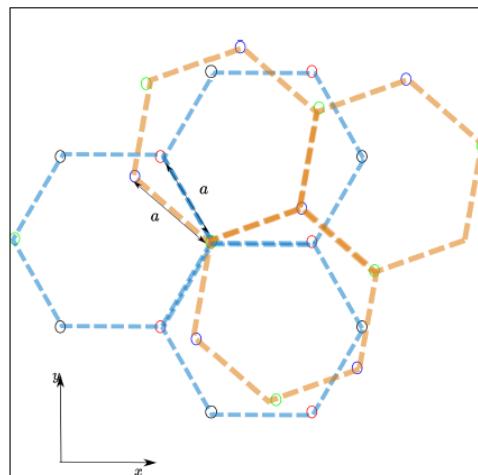
En esta sección se presentan los patrones de moiré generados y una representación de las redes hexagonales bicapas correspondiente a cada uno de los sistemas estudiados. En el caso  $\theta = 0.0^\circ$  se obtiene la configuración  $AA$  ó  $AA'$ , en la cual a cada átomo en la capa 1 le corresponde un átomo directamente debajo en la capa 2, la red bicapa hexagonal está representada en la figura A.9 compuesta de 4 átomos por motivo, mientras que para  $\theta = 60^\circ$  el patrón de moiré está representado en la figura A.10.



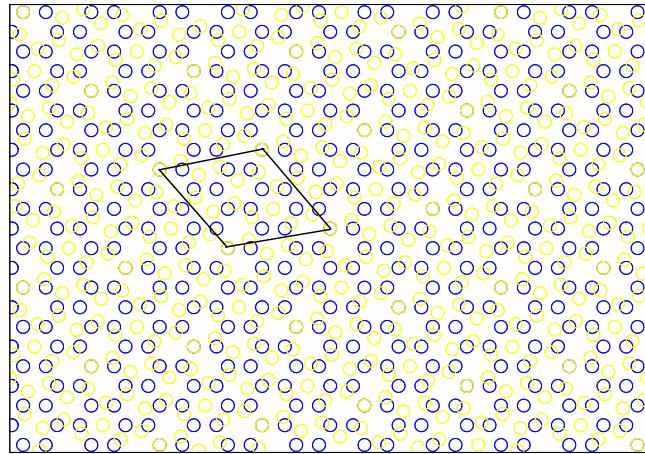
**Figura A.1.:** Representación de red hexagonal bicapa para  $\theta = 60^\circ$ , 4 átomos por motivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2.



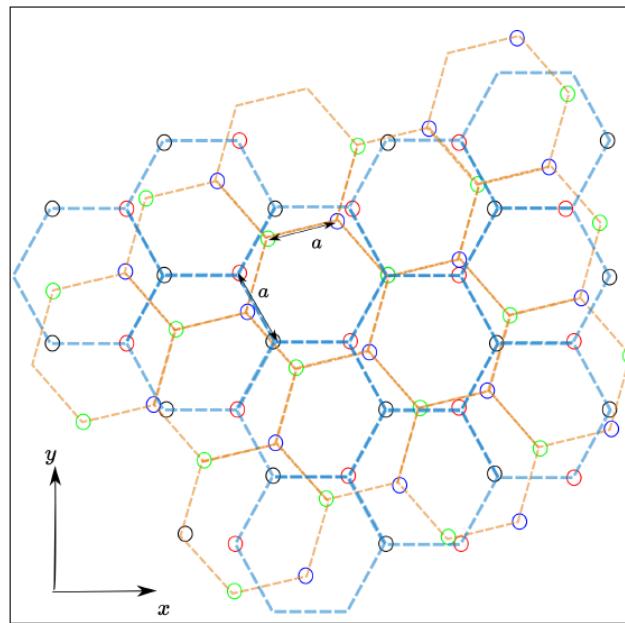
**Figura A.2.:** Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal  $\theta = 60^\circ$ . Monocapa 1 (azul) monocapa 2 (amarillo) con celda unitaria hexagonal.



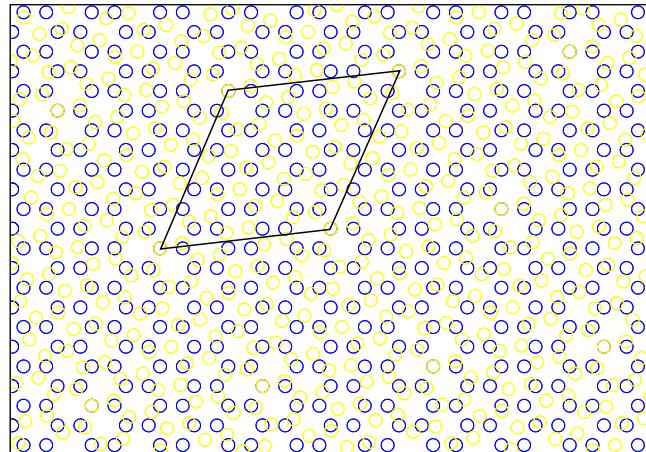
**Figura A.3.:** Representación de red hexagonal bicapa para  $\theta = 21.79^\circ$ , 28 átomos por motivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2.



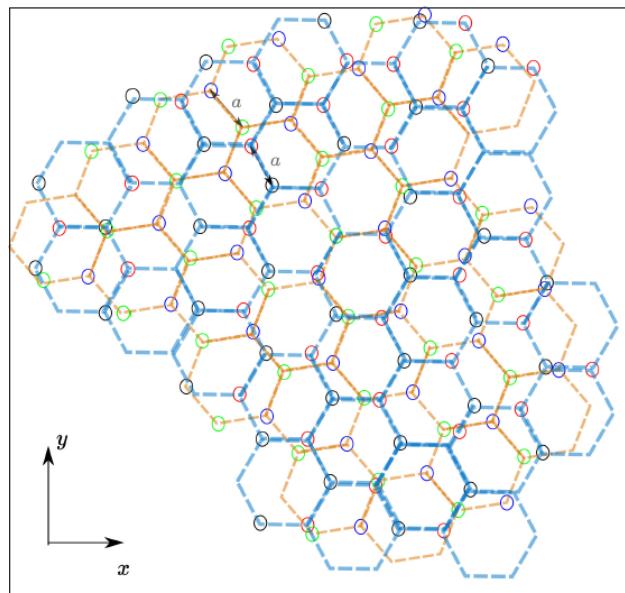
**Figura A.4.:** Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal  $\theta = 21.79^\circ$ . Monocapa 1 (azul) monocapa 2 (amarillo) con celda unitaria hexagonal.



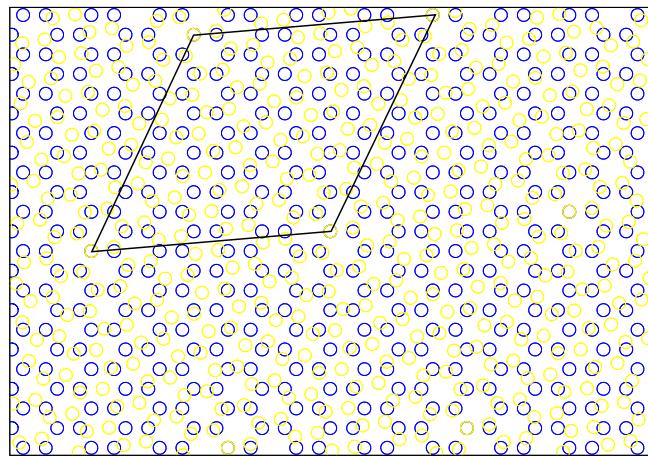
**Figura A.5.:** Representación de red hexagonal bicapa para  $\theta = 13.17^\circ$ , 76 átomos por motivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2.



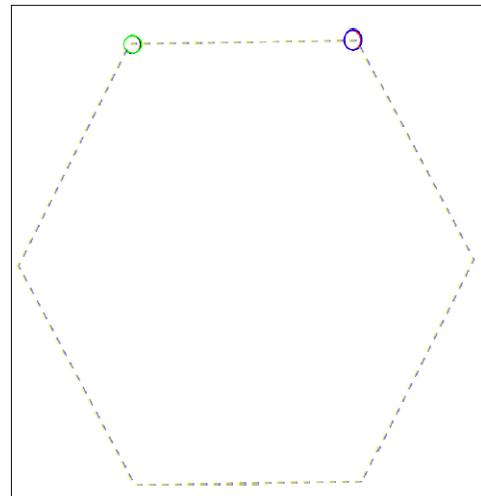
**Figura A.6.:** Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal  $\theta = 13.17^\circ$ . Monocapa 1 (azul) monocapa 2 (amarillo) con celda unitaria hexagonal.



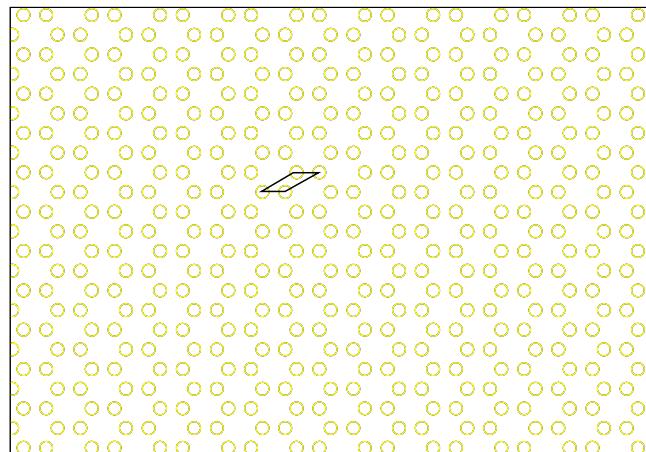
**Figura A.7.:** Representación de red hexagonal bicapa para  $\theta = 9.43^\circ$ , 148 átomos por motivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2.



**Figura A.8.:** Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal  $\theta = 9.43^\circ$ . Monocapa 1 (Azul) monocapa 2 (Amarillo) .



**Figura A.9.:** Representación de red hexagonal bicapa para  $\theta = 0.0^\circ$ , 4 átomos por motivo, líneas punteadas azules capa 1 y líneas punteadas naranja capa 2.



**Figura A.10.:** Patrón de Moiré generado para una bicapa hexagonal  $\theta = 0.0^\circ$ . Monocapa 1 (Azul) monocapa 2 (Amarillo) .

# Bibliografía

- [1] A. C. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, Jan 2009.
- [2] J. Green, T. Bolland, and J. Bolland, “Theoretical elastic behavior for hexagonal boron nitride,” *jcp*, vol. 64, pp. 656–662, Jan. 1976.
- [3] T. T. Tran, K. Bray, M. J. Ford, M. Toth, and I. Aharonovich, “Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers,” *Nat Nano*, vol. 11, no. 1, pp. 37–41, 2016.
- [4] N. Ooi, A. Raikar, L. Lindsley, and J. B. Adams, “Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 1, p. 97, 2006.
- [5] A. Fetter and D. Walleca, *Quantum Theory of Many Particle Systems*. USA: McGraw Hill, 2003.
- [6] S. Shallcross, S. Sharma, E. Kandelaki, and O. Pankratov, “Electronic structure of turbostratic graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 165105, Apr 2010.
- [7] H. M. Beyer, M., and T. Schimmel, “Monolayers of graphite rotated by a defined angle: hexagonal superstructures by stm,” *Applied Physics A*, vol. 68, no. 2, pp. 163–166, 1999.
- [8] M. Dresselhaus and G. Dresselhaus, “Intercalation compounds of graphite,” *Advances in Physics*, vol. 30, no. 2, pp. 139–326, 1981.
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,”

- Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [10] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [11] I. Brihuega, P. Mallet, H. González-Herrero, G. Trambly de Laissardi  re, M. M. Ugeda, L. Magaud, J. M. G  mez-Rodr  guez, F. Yndur  ain, and J.-Y. Veuillen, “Unraveling the intrinsic and robust nature of van hove singularities in twisted bilayer graphene by scanning tunneling microscopy and theoretical analysis,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 196802, Nov 2012.
- [12] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid state physics*. USA, Orlando: Harcourt College Publishers, 1976.
- [13] H. Tetlow, J. P. Boer, I. Ford, D. Vvedensky, J. Coraux, and L. Kantorovich, “Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment,” *Physics Reports*, vol. 542, no. 3, pp. 195 – 295, 2014. Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment.
- [14] F. V. J. Hass, J. E. Mill  n-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, “Why multilayer graphene on  $4h\text{--SiC}(000\bar{1})$  behaves like a single sheet of graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 125504, Mar 2008.
- [15] J. Kim, S. B. Heo, G. H. Gu, and J. S. Suh, “Fabrication of graphene flakes composed of multi-layer graphene sheets using a thermal plasma jet system,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 9, p. 095601, 2010.
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. USA, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [17] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordej  n, “Tight-binding description of graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 035412, Jul 2002.
- [18] R. Ribeiro and N. Peres, “Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 235312, Jun 2011.

- [19] H. Ibach and H. Lüth, *Solid State Physics: An introduction to principles of material science*. USA: Springer, 1995.
- [20] J. C. Slater and G. F. Koster, “Simplified lcao method for the periodic potential problem,” *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 1498–1524, Jun 1954.
- [21] P. N. PRASAD, *Nanophotonics*. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [22] B. Wang, X. Ma, M. Caffio, R. Schaub, and W.-X. Li, “Size-selective carbon nanoclusters as precursors to the growth of epitaxial graphene,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 2, pp. 424–430, 2011. PMID: 21247214.
- [23] M. Kawaguchi, S. Kuroda, and Y. Muramatsu, “Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of {BC<sub>6</sub>N},” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 5–6, pp. 1171 – 1178, 2008. 14th International Symposium on Intercalation CompoundsISIC 14.
- [24] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, and J. Kong, “Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 161–166, 2012. PMID: 22111957.
- [25] P. Lacovig, M. Pozzo, D. Alfè, P. Vilmercati, A. Baraldi, and S. Lizzit, “Growth of dome-shaped carbon nanoislands on ir(111): The intermediate between carbidic clusters and quasi-free-standing graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 166101, Oct 2009.
- [26] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian, “Homogeneous large-area graphene layer growth on 6h-sic(0001),” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 245403, Dec 2008.
- [27] S. Shallcross, S. Sharma, W. Landgraf, and O. Pankratov, “Electronic structure of graphene twist stacks,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 153402, Apr 2011.
- [28] S. Shallcross, S. Sharma, and O. Pankratov, “Quantum interference at the twist boundary in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 056803, Aug 2008.

- [29] J. L. dos Santos, N. Peres, and A. C. Neto, “Graphene bilayer with a twist: Electronic structure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 256802, Dec 2007.
- [30] M. S. Dresselhaus, *Applications of Group Theory to the Physics of Solids*. USA: Spring, 2002.
- [31] R. Bistritzer and A. MacDonald, “Moiré bands in twisted double-layer graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 108, p. 12233, July 2011.
- [32] E. Mele, “Commensuration and interlayer coherence in twisted bilayer graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 161405, Apr 2010.
- [33] J. L. dos Santos, N. Peres, and A. C. Neto, “Continuum model of the twisted graphene bilayer,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 155449, Oct 2012.
- [34] G. Li, A. Luican, J. L. dos Santos, A. C. Neto, A. Reina, J. Kong, and E. Andrei, “Observation of van hove singularities in twisted graphene,” *Nat Phys*, vol. 6, p. 1745, Feb 2010.
- [35] A. Rozhkov, A. Sboychakov, A. Rakhmanov, and F. Nori, “Electronic properties of graphene-based bilayer systems,” *Physics Reports*, vol. 648, no. Supplement C, pp. 1 – 104, 2016. Electronic properties of graphene-based bilayer systems.