

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

# “Estudio termodinámico en sistemas multicapas de grafeno en presencia de campo magnético externo”

**María Esperanza Benavides Vergara**

Tesis presentada al Departamento de Física de la Universidad Técnica Federico Santa María para optar al grado académico de Magíster en Ciencias con Mención en Física

Agosto 2024

Valparaíso, Chile

**Tutor de Tesis: Dr. Francisco Peña**  
**Co - Tutor de Tesis: Dr. Patricio Vargas**

# Agradecimientos

Me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado durante la realización de esta tesis. Especialmente, quisiera agradecer a mi tutor de tesis, Dr. Francisco Peña, con quien he trabajado por más de dos años y ha sido un gran apoyo en todo este proceso, además de brindarme una excelente guía. De la misma forma, no puedo dejar de mencionar a mi co-tutor de tesis, Dr. Patricio Vargas, quien también ha sido de mucha ayuda en la construcción de esta tesis gracias a sus amplios conocimientos.

A mis amigos y compañeros que he conocido en mi trayecto por esta universidad, por todo su apoyo y ayuda durante todos estos años, siempre les estaré agradecida. También quiero agradecer a Patricia Martínez por incluirme en su trabajo, por el cual obtuvimos nuestro primer artículo científico publicado.

Quisiera agradecer a todas las personas que he conocido recientemente. Gracias por su amabilidad, risas y por mostrar preocupación e interés por el progreso de mi tesis.

Un especial agradecimiento a mi familia, en particular a mis padres, por estar siempre conmigo en los momentos buenos y en los difíciles. Por todas las veces que se levantaron temprano conmigo para irme a dejar al paradero, por la constante preocupación que siempre muestran por mí, por asegurarse de que nunca me faltara nada y por todo el amor que siempre me dan, infinitas gracias.

Finalmente, quiero agradecer el apoyo financiero de los siguientes proyectos: Fondecyt, Iniciación en Investigación 2020 Grant No. 11200032 y “Millennium Nucleus in NanoBioPhysics” proyecto NBNP # NCN2021\_021.

## Resumen

Últimamente, el efecto magnetocalórico ha llamado bastante la atención debido a las diversas aplicaciones en el campo de la refrigeración en las que puede ser usado, por esta razón se han estudiado diversos materiales que puedan presentar este efecto. Sin embargo, encontrar el candidato perfecto es difícil, ya que algunos materiales no tienen la respuesta térmica deseada, o simplemente no son amigables con el medio ambiente. Es por esto por lo que, encontrar materiales que, además de ser más “verdes”, también sean más eficientes y menos costosos, es un punto de mucho interés.

En esta tesis se ha estudiado la respuesta térmica del grafeno, analítica y numéricamente usando la estadística de Boltzmann y de Fermi-Dirac, al aplicarle un campo magnético externo variable. Para lo cual, se han estudiado diversas cantidades termodinámicas en el ensemble canónico, principalmente la variación de entropía, al tener una monocapa y una bicapa de grafeno.

Finalmente, se hace una comparación entre la monocapa y bicapa, para así determinar cuál de los dos casos tiene una mejor respuesta térmica, encontrando que, en la estadística de Boltzmann, a baja temperatura la respuesta de la bicapa es mayor que la de la monocapa. Sin embargo, al aumentar la temperatura se observa que la monocapa responde de mejor forma térmicamente. Por otro lado, en la estadística de Fermi-Dirac, se encontró que la bicapa mantiene una mejor respuesta térmica en todo el rango de temperatura. Este comportamiento encontrado motiva el interés de ver los efectos en más capas de grafeno y una extensión natural en las discusiones de la presente tesis.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2. Efecto Magnetocalórico</b>	<b>5</b>
2.1. MCE . . . . .	5
2.2. Trabajo Magnético . . . . .	7
2.3. Termodinámica del MCE . . . . .	11
2.4. Convención de signos . . . . .	13
<b>3. Estadística Fermiónica</b>	<b>14</b>
3.1. Una breve explicación cuántica . . . . .	14
3.2. Función de distribución . . . . .	16
3.3. Gas de Fermiones . . . . .	20
<b>4. Grafeno</b>	<b>34</b>
4.1. Monocapa de Grafeno . . . . .	34
4.1.1. Cuantización de Landau . . . . .	37
4.2. Bicapa de Grafeno . . . . .	39
4.2.1. Apilamiento AA . . . . .	40
4.2.2. Apilamiento AB . . . . .	42
4.2.3. Cuantización de Landau para una bicapa AB . . . . .	45
<b>5. Monocapa de Grafeno: Estudio Termodinámico</b>	<b>47</b>
5.1. Estadística de Boltzmann . . . . .	47
5.1.1. Cálculo de la función de partición . . . . .	47
5.1.2. Cantidades termodinámicas . . . . .	49
5.2. Estadística de Fermi . . . . .	55
<b>6. Bicapa de Grafeno: Estudio Termodinámico</b>	<b>67</b>
6.1. Estadística de Boltzmann . . . . .	67
6.2. Estadística de Fermi . . . . .	72
<b>7. Comparación entre Monocapa y Bicapa de Grafeno</b>	<b>81</b>
<b>8. Conclusiones</b>	<b>84</b>
<b>Referencias</b>	<b>86</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Fue en 1881 cuando Warburg observó por primera vez el efecto magnetocalórico [1]. Posteriormente, Debye [2] y Giauque [3] comenzaron a explicar por su propia cuenta este fenómeno, a la vez que proponían una de las primeras aplicaciones para este efecto, la desmagnetización adiabática. Con los años, se fue estudiando cada vez más el efecto, pasando por Brown, quien creó un prototipo de refrigerador magnético usando Gadolinio como compuesto activo [4], hasta llegar a Pecharsky y Gschneider [5] quienes descubrieron en 1997 una serie de materiales con respuestas magnetocalóricas asombrosas. Desde entonces, la investigación y el estudio del efecto magnetocalórico se ha centrado en encontrar al material o compuesto que brinde más eficiencia y que sea más amigable con el medio ambiente. Es así que, el grafeno se ha convertido en un gran candidato para este propósito.

Cuando Novoselov y Geim [6] aislaron por primera vez el grafeno a temperatura ambiente, se abrieron muchas oportunidades para usarlo en diversas aplicaciones, como sensores de grafeno [7], grafeno para batería de litio-azufre (LiS) [7], compuestos estructurales [7], entre otros. La razón de que sea ampliamente utilizado son sus excelentes características ópticas, térmicas y mecánicas, además de su alto grado de flexibilidad y que es considerado uno de los materiales más fuertes y mejores conductores [7]. Por todas las características antes mencionadas, sumado a que los métodos de su producción son más respetuosos con el medio ambiente [8], lo hacen un material bastante atractivo cuando se trata de su estudio y aplicaciones.

Entonces, si queremos estudiar al grafeno y su comportamiento, una sola capa de este material no basta, se necesita también analizar los sistemas

multicapas, de esta forma estamos ampliando nuestro entendimiento sobre este material. Los sistemas como estos, son ideales para estudiar una variedad de problemas mecánicos cuánticos [9]. Otros estudios [10] han mostrado que, con un aumento del número de capas, las propiedades magneto electrónicas se enriquecen y diversifican mediante distintos apilamientos, tales como el AA, AB, ABC, etc. En consecuencia, no solo el número de capas afecta el comportamiento de este material, sino que el tipo de configuración que escojamos para el apilamiento también afecta de manera significativa, ya que esta juega un papel importante en las propiedades electrónicas de los grafenos multicapa [10]. Un claro ejemplo de esto es el apilamiento AB también llamado apilamiento Bernal, el cual, al estar en un sistema con un número de capas “par”, nos presenta un sistema con fermiones que adquieren masa en comparación con el sistema monocapa, mientras que en un sistema con un número de capas “impar”, se nos presenta una combinación entre un sistema sin masa y otro con masa, o sea tenemos fermiones sin masa y con masa [9–11]. Sin embargo, en nuestro estudio solo consideramos este tipo de apilamiento al estar trabajando con una bicapa, mientras que el hecho de que un sistema presente o no presente masa, se discutirá más adelante en esta tesis.

Por otra parte, el estudiar el efecto magnetocalórico en el grafeno, significa que estamos exponiendo este material a un campo magnético externo variable y luego analizamos su respuesta térmica. Además, la estructura de bandas del grafeno nos muestra a las bandas de conducción y valencia tocándose en los llamados puntos de Dirac (llamados  $K$  y  $K'$ ), formando así, los conos de Dirac. Durante mi trabajo previo he estudiado y analizado sólo lo que pasa en la rama positiva del cono de Dirac, sin tener la necesidad de utilizar la estadística de Fermi-Dirac como tal, a pesar de que en esa zona se esté trabajando con fermiones. Por lo tanto, si ahora consideramos la rama negativa, entonces se hace necesario usar la estadística fermiónica, recordando que al aplicar un campo magnético externo a nuestro sistema se produce una cuantización de Landau, formando así niveles de Landau en el espectro de energía [9], y en donde los fermiones en el grafeno se distribuyen siguiendo la estadística de Fermi de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli [12].

Entonces, estos fermiones al estar bajo campos magnéticos presentarán comportamientos inusuales, que conducen a varios fenómenos cuánticos novedosos, como los efectos Hall cuánticos [9, 13, 14].

Estudiar el efecto magnetocalórico en el grafeno no sólo nos ayudará a comprender cómo se comportan los fermiones bajo las condiciones antes mencionadas, sino que también podremos ver la factibilidad de usar grafeno en aplicaciones como la refrigeración magnética. Por lo tanto, para cumplir el propósito de nuestra investigación, analizamos el efecto magnetocalórico en el grafeno, lo que significa calcular y estudiar diversas cantidades termodinámicas de interés, desde el punto de vista de la estadística de Boltzmann y de la estadística de Fermi-Dirac. Para lo cual, partiremos esta tesis con una explicación sobre el efecto magnetocalórico (MCE), para así entender la termodinámica que hay detrás de este efecto, así como también una breve explicación de la estadística fermiónica, la que incluye el ejemplo del gas de fermiones para tener una mejor noción de cómo funciona esta estadística. Como nuestra sustancia de trabajo es el grafeno, no puede faltar una descripción de este material, así como las configuraciones que usaremos en esta investigación y los distintos apilamientos que se puede tener. Siguiendo esta misma línea, se hace una distinción entre el caso de una monocapa y bicapa de grafeno, en donde estudiamos la respuesta térmica de ambos sistemas usando las estadísticas de Boltzmann y Fermi-Dirac. Una vez estudiados todos los casos de interés se procede a hacer una comparación entre estos, para ver cuál es mejor o cuál tiene una mejor respuesta térmica. Finalmente, culminamos esta tesis, pero no así nuestra investigación, con las conclusiones obtenidas después de todo el trabajo realizado, incluyendo, por supuesto, las futuras proyecciones con respecto a este tema, que lejos está de encontrar su fin.

# Capítulo 2

## Efecto Magnetocalórico

### 2.1. MCE

Cuando un cambio de temperatura, en un material, se da al exponer este material a un campo magnético externo variable [15], nos estamos refiriendo al efecto magnetocalórico o bien MCE por sus siglas en inglés. Aquí, la entropía juega un rol importante que veremos más adelante.

La entropía, como sabemos, está definida como:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2.1)$$

De donde:

$$\Delta Q = T\Delta S \quad (2.2)$$

En un sólido la entropía es considerada una función de estado. Entonces, como estamos en presencia de un campo magnético externo, la entropía corresponde a:

$$S = S(T, H) \quad (2.3)$$

En un material, la entropía total de un sistema puede escribirse como la suma de entropías relacionadas a los distintos elementos que pueda tener el sistema. Así, entonces [15]:

$$S(T, H) = S_{red}(T, H) + S_{elect}(T, H) + S_{mag}(T, H) \quad (2.4)$$

Donde  $S_{red}(T, H)$  está relacionada a la red cristalina,  $S_{elect}(T, H)$  está relacionada con la distribución electrónica y  $S_{mag}(T, H)$  está relacionada con la contribución magnética de los espines.

Trabajar con la entropía en la forma en que se presenta en la ecuación (2.4) puede ser complicado [16], es por esto que se hacen aproximaciones para simplificar esta expresión:

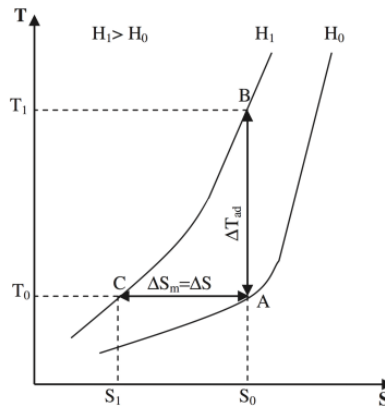
1.  $S_{red}(T, H) \sim S_{red}(T)$
2.  $S_{elect}(T, H) \sim S_{elect}(T)$

Con estas aproximaciones estamos asumiendo que no hay dependencia del campo magnético sobre  $S_{red}$  y  $S_{elect}$ , pero, además, estamos diciendo que el efecto en concreto vendrá de las variaciones de la entropía  $S_{mag}$ . Así, tenemos que:

$$S(T, H) = S_{red}(T) + S_{elect}(T) + S_{mag}(T, H) \quad (2.5)$$

En la Figura 2.1.1 tenemos un ejemplo de un diagrama T-S de un sistema expuesto a los campos magnéticos  $H_0$  y  $H_1$  [17]. En  $A \rightarrow B$  se observa que el sistema sufre una magnetización manteniendo la entropía  $S_0$  constante. La situación que se está describiendo corresponde a un proceso adiabático, donde:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = T_1(H_1) - T_0(H_0) \quad (2.6)$$



**Figura 2.1.1:** Esbozo de la dependencia térmica de la entropía para un sistema en presencia de dos campos externos.

En  $A \rightarrow C$  el sistema sufre una desmagnetización isotérmica. Aquí, estamos haciendo uso de nuestra entropía aproximada, por lo que, toda variación de entropía en un proceso isotérmico, nos dará un resultado dependiente exclusivamente de  $S_{mag}$ . Luego:

$$\Delta S_T(T, \Delta H) = S_1 - S_0 = S_{mag}(T_0, H_1) - S_{mag}(T_0, H_0) \quad (2.7)$$

## 2.2. Trabajo Magnético

La energía interna de un material magnético, considerándolo un sistema termodinámico, dependerá de todas aquellas variables significativas para el sistema, es decir:

$$U = U(S, V, N, M) \quad (2.8)$$

Con  $M$  la magnetización, donde suponemos que :

$$\mathbf{M} = M\hat{\mathbf{e}} \quad (2.9)$$

Aquí  $M$  es constante y  $\hat{\mathbf{e}}$  una dirección arbitraria. Además, tendremos que:

$$\mathbf{M} = \int_V \mathcal{M} d^3r \quad (2.10)$$

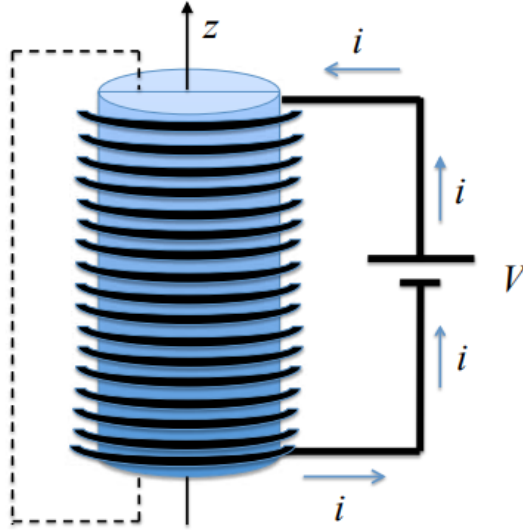
Con  $\mathcal{M} = \mathcal{M}(\mathbf{H}, \mathbf{E}, T, N/V)$  la densidad de magnetización de un material. Luego, la Primera Ley vendría dada por:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + dW_M \quad (2.11)$$

Donde  $dW_M$  corresponde al trabajo magnético que debemos encontrar. Para ello, debemos considerar un material magnético cilíndrico, de longitud  $L$  y área transversal  $A$ , el cual estará rodeado por un solenoide de  $\mathcal{N}$  vueltas, tal como se puede observar en la Figura 2.2.1 [18]. El solenoide está hecho de un cable que asumimos tiene cero resistencia, o sea, es un superconductor. A dicho solenoide se le conecta una batería, de tal manera que el cable sólo lleva corriente  $I$  proporcionada por esta batería.

Luego, usamos la Ley de Ampère, en unidades cgs, para medios materiales:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (2.12)$$



**Figura 2.2.1:** Material magnético de forma cilíndrica de longitud  $L$  y área transversal  $A$ , rodeado por un solenoide de  $\mathcal{N}$  vueltas.

Integramos la ecuación sobre el área demarcada por las líneas punteadas (ver Figura 2.2.1 [18]), con  $\hat{\mathbf{n}}$  la normal:

$$\int \nabla \times \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \frac{4\pi}{c} \int \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA \quad (2.13)$$

Lo que nos da:

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \frac{4\pi}{c} \cdot \mathcal{N} \cdot I \quad (2.14)$$

El resultado, a la derecha de la igualdad, nos indica que cada espira del solenoide aporta con una corriente  $I$ . Ahora bien, si  $L$  es muy largo, entonces podemos concluir que, por simetría, fuera del material tendremos  $\mathbf{H} = 0$ , mientras que dentro del material obtendremos  $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{z}}$ , con  $H$  constante. Luego, nuestra ecuación (2.14) queda:

$$H \cdot L = \frac{4\pi}{c} \cdot \mathcal{N} \cdot I \quad (2.15)$$

De donde podemos despejar la magnitud de  $H$ :

$$\mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \cdot \frac{\mathcal{N} \cdot I}{L} \quad (2.16)$$

Si ahora suponemos que el material es isotrópico, es decir, que posee las mismas propiedades en todas las direcciones, entonces podemos decir que el material se magnetiza siguiendo la misma dirección que  $\mathbf{M}$ , es decir, la misma dirección que  $\mathcal{M} = \mathcal{M}\hat{\mathbf{z}}$ . Además, es importante notar que, habrá un campo de inducción magnética en el material de la forma:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \cdot \mathcal{M} \quad (2.17)$$

Cabe señalar que, lo que queremos es calcular el trabajo al variar la corriente  $I$ , por lo que, si la corriente cambia en el tiempo, entonces  $dI/dt \neq 0$ , lo que produce un cambio en  $\mathbf{H}$  y por tanto un cambio en  $\mathbf{B}$ , o sea que,  $d\mathbf{B}/dt \neq 0$ , lo que nos generará un cambio de flujo de inducción. Con esto, podemos hacer uso de la ecuación de Faraday:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \quad (2.18)$$

Integramos la ecuación sobre una superficie de área  $A$ , con borde igual a una espira de alambre y con la normal apuntando en la dirección  $\hat{\mathbf{z}}$ :

$$\int_A \nabla \times \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{z}} dA = -\frac{1}{c} \int_A \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{z}} dA \quad (2.19)$$

Aquí, usamos que  $\mathbf{B} = B(t)\hat{\mathbf{z}}$ , por lo que, la ecuación anterior nos da:

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{1}{c} A \frac{dB}{dt} \quad (2.20)$$

Este resultado está considerando solo una vuelta del solenoide, por lo que, si ahora consideramos las  $\mathcal{N}$  vueltas de este, y que  $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = \varepsilon$ , con  $\varepsilon$  la fuerza electromotriz, la ecuación (2.20) queda:

$$\varepsilon_{ind} = -\frac{\mathcal{N}}{c} A \frac{dB}{dt} \quad (2.21)$$

Donde  $\varepsilon_{ind}$  corresponde a la fuerza electromotriz inducida en todo el solenoide. Aquí, estamos suponiendo que  $I = q/\Delta t$ , con  $q$  la carga que pasa por el cable en un tiempo  $\Delta t$ . Si ahora hacemos un cambio  $\Delta q \approx dq$ , y de acuerdo con la ley de Faraday, se genera un campo eléctrico que se opone al cambio,

es decir, se genera una fuerza electromotriz  $\varepsilon$  contra la que el incremento de carga  $dq$  hace trabajo. Dicho incremento de carga se debe lograr haciendo que la batería genere una fuerza electromotriz  $\varepsilon = -\varepsilon_{ind}$ , igual, pero en sentido contrario a la inducida.

Antes de seguir, recordemos cómo es el trabajo mecánico que un campo  $\mathbf{E}$  hace sobre una carga  $\Delta q$  entre los puntos 1 y 2 en el espacio:

$$\Delta W_{ext} = \int_1^2 \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \Delta q \int_1^2 \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = \Delta q \cdot \mathcal{V} = \Delta q \cdot \varepsilon \quad (2.22)$$

Con  $\mathcal{V}$  la diferencia de potencial entre los puntos 1 y 2.

Entonces, el trabajo que hace la batería sobre  $\Delta q$  viene dado por:

$$dW = \varepsilon dq = \frac{\mathcal{N}}{c} A \frac{dB}{dt} dq = \frac{\mathcal{N}}{c} A \frac{dB}{dt} \frac{dq}{dt} dt = \frac{\mathcal{N}}{c} A I dB \quad (2.23)$$

Donde  $I = dq/dt$ .

Luego, podemos usar la expresión que encontramos para  $H$  (ecuación (2.16)), para escribir  $I$  en términos de  $H$ :

$$H = \frac{4\pi}{c} \cdot \frac{\mathcal{N} \cdot I}{L} \Rightarrow I = \frac{HcL}{4\pi\mathcal{N}} \quad (2.24)$$

Sustituyendo en  $dW$  (ecuación (2.23)), tenemos:

$$dW = \frac{\mathcal{N}}{c} A dB \cdot \frac{HcL}{4\pi\mathcal{N}} = \frac{LA}{4\pi} H dB \quad (2.25)$$

$LA$  vendría a ser el volumen  $V$  del material cilíndrico. Si ahora usamos la expresión  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \cdot \mathcal{M}$  (ecuación (2.17)), entonces:

$$dB = dH + 4\pi d\mathcal{M} \quad (2.26)$$

Luego:

$$dW = \frac{V}{4\pi} H(dH + 4\pi d\mathcal{M}) = \frac{V}{4\pi} H dH + V H d\mathcal{M} \quad (2.27)$$

El primer término corresponde al trabajo sobre el campo externo, independiente de si el material se encuentre o no, y el segundo término corresponde al trabajo magnético sobre el material.

Si ahora usamos que  $M = V\mathcal{M}$ , de donde  $dM = Vd\mathcal{M}$ , podemos escribir una expresión para el trabajo magnético sobre un material, que es lo que

buscábamos. Así, el trabajo magnético es:

$$dW = HdM \quad (2.28)$$

Luego, si esta cantidad es positiva, el agente externo está haciendo trabajo magnético sobre el material, pero, si es negativa, hace trabajo en el exterior.

De esta forma, la Primera Ley queda:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + HdM \quad (2.29)$$

Y si asumimos que  $N$  es constante, entonces:

$$dU = TdS - PdV + HdM \quad (2.30)$$

### 2.3. Termodinámica del MCE

Consideremos un sistema que no se deforme al aplicarle un campo magnético  $H$ . Con  $T$  y  $P$  la temperatura y presión, respectivamente, para un cierto estado, podemos usar la energía libre de Gibbs,  $G$ , para describir las propiedades magnetotérmicas del sistema, considerando la energía interna  $U$ , que será función de la entropía  $S$ , el volumen  $V$  y la magnetización  $M$ . Entonces, usando una transformación de Legendre de  $U$  [19],  $G$  queda:

$$G(T, P, H) = U(S, V, M) - TS + PV - MH \quad (2.31)$$

De donde:

$$dG = dU - SdT - TdS + VdP + PdV - HdM - MdH \quad (2.32)$$

Usando la ecuación (2.30)  $dG$  queda:

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (2.33)$$

Si no consideramos la presión, nuestra expresión para  $dG$  se puede reducir aún más:

$$dG = -SdT - MdH \quad (2.34)$$

De donde podemos obtener la siguiente relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (2.35)$$

Una propiedad física que nos será de interés es el calor específico. Nosotros ya conocemos el calor específico  $C_V$  dado por:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2.36)$$

Pero estamos trabajando con un campo magnético  $H$ , por lo que, el calor específico  $C_H$  viene dada por:

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (2.37)$$

Ahora bien, debemos recordar que la diferencial de entropía  $S(T, H)$  la podemos escribir como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (2.38)$$

Usando las ecuaciones (2.35) y (2.37),  $dS$  nos queda:

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.39)$$

Así, en un proceso adiabático, la entropía se mantiene constante, por lo tanto:

$$0 = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \Rightarrow \frac{C_H}{T} dT = - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.40)$$

Integramos entre dos estados para obtener una expresión que relacione las variaciones de la temperatura con las variaciones de un campo magnético externo:

$$\Delta T = \Delta T_{ad} = - \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.41)$$

Por otro lado, en un proceso isotérmico, el primer término de (2.39) se hace 0, luego, al integrar obtenemos el cambio de entropía total del sistema:

$$\Delta S = \Delta S_{isot} = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.42)$$

Con:

$$\Delta S_{isot}(T, H) = S(T, H_f) - S(T, H_i) \quad (2.43)$$

## 2.4. Convención de signos

De (2.41) tenemos que:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.44)$$

Si suponemos que el calor específico no depende del campo  $H$ , entonces:

$$\Delta T_{ad} \sim - \frac{T}{C_H} \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.45)$$

Pero de (2.42), sabemos que:

$$\Delta S_{isot} = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.46)$$

Luego,

$$\Delta T_{ad} \sim \frac{T}{C_H} (-\Delta S_{isot}) \quad (2.47)$$

De esta forma, tenemos una relación directamente proporcional entre  $\Delta T_{ad}$  y  $(-\Delta S_{isot})$ . Por tanto, si  $(-\Delta S_{isot}) > 0$ , entonces  $\Delta T_{ad} > 0$ , haciendo que el material entregue calor. Por otra parte, si  $(-\Delta S_{isot}) < 0$ , tendremos que  $\Delta T_{ad} < 0$ , haciendo que el material actúe como refrigerante.

Ya explicada la teoría detrás del efecto magnetocalórico, realizaremos un cambio en la notación del campo magnético. Desde aquí en adelante usaremos la notación “B”, en lugar de “H”, para el campo magnético, con tal de no crear confusión con el hamiltoniano.

# Capítulo 3

## Estadística Fermiónica

### 3.1. Una breve explicación cuántica

Si queremos estudiar la estadística fermiónica, entonces tenemos que hacerlo desde la mecánica cuántica. En especial cuando hablamos de partículas idénticas que pueden ser intercambiadas, ya que al hacer esto, en mecánica cuántica, existen ciertos requerimientos de simetría [20] que la función de onda de estas partículas tiene que cumplir. Los posibles estados que podamos tener estarán dados por estos requerimientos de simetría. Estados que, al enumerarlos, no importa qué partícula se encuentre en qué estado, sino sólo cuántas partículas hay en cada estado  $s$  de una sola partícula [20].

Los requerimientos de simetría antes mencionados están conectados con el spin de las partículas. En esta sección hablaremos de aquellas partículas de spin semi entero, llamadas Fermiones, las cuales siguen la estadística de Fermi-Dirac y que además basan su comportamiento en el principio de exclusión de Pauli [12].

Entonces, para estas partículas con este tipo de spin semi entero, el requerimiento de simetría es que la función de onda total debe ser antisimétrica cuando intercambiamos dos partículas, es decir, cambia su signo:

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = -\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots)$$

Por otra parte, debido al principio de exclusión de Pauli, nunca puede haber más de una partícula en un estado dado de una sola partícula [20], de lo contrario, si por ejemplo tuviéramos dos partículas,  $i$  y  $j$ , en el mismo estado

$s$ , y son intercambiadas, su función de onda sería:

$$\Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots) = \Psi(\dots Q_j \dots Q_i \dots)$$

Pero debido al requerimiento de simetría al final resultaría en:

$$\Psi = 0; \quad \text{cuando } i \text{ y } j \text{ están en el mismo estado } s$$

Por lo tanto, en el caso de la estadística de Fermi-Dirac no existe un estado del gas donde haya más de una partícula en un estado de una sola partícula.

Para entender mejor este comportamiento, consideremos el siguiente ejemplo. Supongamos que tenemos un “gas” con sólo dos partículas, A y B. Asumamos que cada partícula puede estar en uno de tres posibles estados cuánticos,  $s = 1, 2, 3$ . Enumeremos, entonces, los posibles estados de todo el gas, es decir, queremos saber de cuántas maneras distintas podemos poner dos partículas en los tres estados.

En la estadística de Fermi-Dirac, las partículas son consideradas indistinguibles y sabemos que no más de una partícula puede estar en un estado. Por lo tanto, tendremos la situación descrita en la Tabla 3.1.1. Aquí podemos ver que tenemos sólo tres posibles estados para todo el gas.

El mismo ejemplo puede ser estudiado en términos de las posibles funciones de onda del gas. Nuestra función de onda, entonces, está dada por:

$$\Psi_s(Q) \tag{3.1}$$

La cual corresponde a una función de onda de una partícula con coordenada  $Q$  en el estado  $s$ .

Como las partículas son no interactuantes, la función de onda total puede ser escrita como el producto de las funciones de ondas de las partículas [20].

En nuestro caso  $\Psi$  tiene que ser antisimétrica bajo el intercambio de las partículas, por lo que, podemos construir sólo tres funciones de onda antisimétricas de la forma:

$$\Psi_i(Q_A)\Psi_j(Q_B) - \Psi_i(Q_B)\Psi_j(Q_A) \tag{3.2}$$

Donde  $j > i$  y  $i, j = 1, 2, 3$ . Note que este set de funciones de onda no está normalizado.

$1$	$2$	$3$
$A$	$A$	$\dots$
$A$	$\dots$	$A$
$\dots$	$A$	$A$

**Tabla 3.1.1:** Distribución de partículas en tres distintos estados, siguiendo el principio de exclusión de Pauli.

## 3.2. Función de distribución

Nuestro problema consiste en un gas de partículas idénticas en un volumen  $V$  en equilibrio a una temperatura  $T$ . Definiremos entonces:

- I.  $r$  : Los posibles estados cuánticos de una sola partícula.
- II.  $\epsilon_r$  : Energía de una partícula en el estado  $r$ .
- III.  $n_r$  : Número de partículas en el estado  $r$ .
- IV.  $R$  : Los posibles estados cuánticos de todo el gas.

Despreciando las pequeñas interacciones entre las partículas, podemos escribir la energía total del gas cuando está en algún estado  $R$  y en donde hay  $n_1$  partículas en el estado  $r_1$ ,  $n_2$  partículas en el estado  $r_2$ , etc. De esta forma, la energía total vendrá dada por [20]:

$$E_R = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots = \sum_r n_r\epsilon_r \quad (3.3)$$

Donde la suma se extiende sobre todos los posibles estados  $r$  de una partícula. Además, si el número total de partículas del gas es  $N$ , entonces:

$$\sum_r n_r = N \quad (3.4)$$

Luego, si quisiéramos calcular las funciones termodinámicas del gas, como la entropía, por ejemplo, debemos calcular su función de partición:

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots)} \quad (3.5)$$

Aquí, la suma es sobre todos los posibles estados  $R$  de todo el gas.

Como la exponencial en la expresión de  $Z$  es la probabilidad relativa de encontrar el gas en un estado particular, podemos escribir el número de partículas promedio en un estado  $s$  de la siguiente manera [20]:

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)}} \quad (3.6)$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \bar{n}_s &= \frac{1}{Z} \sum_R \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_s \epsilon_s + \dots)} \\ \Rightarrow \bar{n}_s &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Note que, debido a que en la estadística de Fermi-Dirac sólo puede haber una partícula por cada estado, al sumar sobre todos los posibles números de partículas en cada estado, en realidad tenemos que sumar sobre dos posibles valores:

$$n_r = 0, 1; \quad \text{Para cada } r$$

Y si el número total de partículas es fijo, entonces se debe satisfacer que:

$$\sum_r n_r = N \quad (3.8)$$

Tal como ya lo habíamos mencionado anteriormente.

Luego, sumando primero sobre todos los posibles valores de  $n_s$ , y reorganizando el orden de la sumatoria, podemos escribir la ecuación (3.6) de la siguiente forma:

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} \quad (3.9)$$

El superíndice  $(s)$  en las sumatorias indica que no se considera el estado  $s$  en esas sumas.

Por otra parte, la restricción (3.8) implica que si una partícula está en el estado  $s$ , la suma  $\sum^{(s)}$  en (3.9) se extiende sólo sobre las partículas restantes,  $(N - 1)$ , que se pueden poner en estados distintos de  $s$ . Entonces, consideremos, de manera conveniente, la siguiente abreviación para la suma  $\sum^{(s)}$ :

$$Z_s(N) = \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}$$

Luego, calculando las sumas explícitamente sobre  $n_s = 0$  y  $1$  en la ecuación (3.9), tenemos:

$$\begin{aligned} \bar{n}_s &= \frac{0 + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1)}{Z_s(N) + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1)} \\ \Rightarrow \bar{n}_s &= \frac{1}{(Z_s(N)/Z_s(N-1)) e^{\beta \epsilon_s} + 1} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Lo cual puede simplificarse si relacionamos  $Z_s(N-1)$  con  $Z_s(N)$  y si  $\Delta N \ll N$ . Entonces:

$$\begin{aligned} \ln Z_s(N - \Delta N) &= \ln Z_s(N) - \frac{\partial \ln Z_s(N)}{\partial N} \Delta N \\ &= \ln Z_s(N) - \alpha_s \Delta N \\ \Rightarrow Z_s(N - \Delta N) &= Z_s(N) e^{-\alpha_s \Delta N} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Donde

$$\alpha_s \equiv \frac{\partial \ln Z_s(N)}{\partial N} \quad (3.12)$$

Debido a que  $Z_s(N)$  es una suma sobre muchos estados, se esperaría que la variación de su logaritmo con el número total de partículas  $N$  debe ser muy insensible en cuanto a qué estado  $s$  particular se ha omitido de la suma, por lo que podemos introducir la aproximación de que  $\alpha_s$  es independiente de  $s$  [20], es decir:

$$\alpha_s = \alpha; \quad \text{Para todo } s \quad (3.13)$$

La derivada (3.12) también puede expresarse aproximadamente en términos de la derivada de la función de partición completa  $Z(N)$ , lo que ocurre en el denominador de (3.6). Así, entonces:

$$\alpha = \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (3.14)$$

Luego, usando (3.11), con  $\Delta N = 1$ , y la aproximación (3.13), la expresión (3.10) queda:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} \quad (3.15)$$

De la condición (3.8) podemos determinar el parámetro  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} \sum_r \bar{n}_r &= N \\ \Rightarrow \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} + 1} &= N \end{aligned}$$

Recordando que la energía libre de Helmholtz es  $F = -k_B T \ln Z$ , por lo tanto, la relación (3.14) es equivalente a:

$$\alpha = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T} = -\beta \mu \quad (3.16)$$

Con  $\mu$  el potencial químico por partícula. Así, (3.15) queda:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad (3.17)$$

Esta última expresión corresponde a la función de distribución de Fermi-Dirac [20].

Note que  $\bar{n}_s \rightarrow 0$  si  $\epsilon_s$  es lo suficientemente largo. Por otra parte, debido a que el denominador en (3.15) nunca puede ser menor que la unidad, no importa cuán pequeño sea  $\epsilon_s$ , se deduce que  $\bar{n}_s \leq 1$ . De ahí una relación que refleja adecuadamente el requisito impuesto por el principio de exclusión de Pauli:

$$0 \leq \bar{n}_s \leq 1$$

Ahora bien, si quisiéramos demostrar la aproximación (3.13), primero consideremos que la función de partición dada por el denominador de (3.6) o (3.10) está relacionada a  $Z_s(N)$  por [20]:

$$\begin{aligned} Z(N) &= Z_s(N) + e^{-\beta \epsilon_s} Z_s(N-1) \\ &= Z_s(N) (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}) \end{aligned}$$

O bien

$$\ln Z = \ln Z_s + \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s})$$

Aquí, hemos usado (3.11) y (3.13). Entonces:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z}{\partial N} &= \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} - \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}} \frac{\partial \alpha}{\partial N} \\ \Rightarrow \alpha &= \alpha_s - \bar{n}_s \frac{\partial \alpha}{\partial N} \end{aligned}$$

Luego, la aproximación (3.13) se satisface si:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial N} \bar{n}_s \ll \alpha$$

De la misma manera, si pensamos en la estadística de Fermi-Dirac, donde  $\bar{n}_s < 1$ , la aproximación se satisface si  $\frac{\partial \alpha}{\partial N} \ll \alpha$ , es decir, si el número de partículas  $N$  es suficientemente grande como para que el potencial químico no cambie apreciablemente al agregar una partícula más al sistema [20].

### 3.3. Gas de Fermiones

Pensemos en fermiones atrapados en una caja de volumen  $V$ , cuya energía es de la forma:

$$\xi(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (3.18)$$

Aquí se tendrán valores permitidos en el espacio  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (3.19)$$

Con una relación de dispersión:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{p} \quad (3.20)$$

En general sabemos que [19]:

$$n_f = \frac{1}{e^{\beta(\xi - \mu)} + 1} = \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\xi(\mathbf{p})} + 1}; \quad \mathcal{Z} = e^{\beta \mu} \quad (3.21)$$

Luego, el números de partículas viene dado por:

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{p}} n_f(\xi(\mathbf{p}), T) \quad (3.22)$$

Para pasar al continuo, usamos:

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3\mathbf{p}$$

Si tenemos simetría esférica:  $d^3\mathbf{p} = 4\pi p^2 dp$ . Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{4\pi}{h^3} V \int_0^\infty dp \frac{p^2}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\xi(\mathbf{p})} + 1} \\ \Rightarrow \frac{\langle N \rangle}{V} &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp \frac{p^2}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\xi(\mathbf{p})} + 1} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Para resolver, sea:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\beta p^2}{2m}; \quad \left(\frac{2m}{\beta}\right) x = p^2 \\ dx &= \left(\frac{2m}{\beta}\right) 2p dp; \quad \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2} x^{1/2} = p \\ dx &= \left(\frac{\beta}{2m}\right) 2 \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2} x^{1/2} dp \\ dx &= 2 \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{1/2} x^{1/2} dp \rightarrow dp = \frac{1}{2} x^{-1/2} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2} dx \\ \Rightarrow p^2 dp &= \frac{1}{2} x^{1/2} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} dx \end{aligned}$$

Así, entonces:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{\mathcal{Z}^{-1} e^x + 1} \quad (3.24)$$

Antes de continuar resolviendo, las funciones de Fermi se definen como:

$$f_\nu = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\mathcal{Z}^{-1} e^x + 1} \quad (3.25)$$

En nuestro caso  $\nu - 1 = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu = \frac{3}{2}$ , donde  $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ . Luego, el número

de partículas de un gas de fermiones será:

$$\begin{aligned}\frac{\langle N \rangle}{V} &= \frac{4\pi}{h^3} \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) f_{3/2}(z) \\ \Rightarrow \frac{\langle N \rangle}{V} &= \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} f_{3/2}(z)\end{aligned}\quad (3.26)$$

Finalmente, entonces:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{f_{3/2}(z)}{\Lambda^3(T)} \quad (3.27)$$

Notar que  $v = \frac{V}{\langle N \rangle}$ , así se tendrá que:

$$\frac{1}{v} = \frac{f_{3/2}(z)}{\Lambda^3(T)} \quad (3.28)$$

Para la ecuación de estado, debemos recordar que:

$$\ln \Xi = \sum_{\vec{p}} \ln (1 + \mathcal{Z} e^{-\beta \xi(\vec{p})}) \quad (3.29)$$

Usamos  $\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3 \mathbf{p}$ ;  $d^3 \mathbf{p} = 4\pi p^2 dp$ . Así:

$$\ln \Xi = 4\pi \frac{V}{h^3} \underbrace{\int_0^\infty dp p^2 \ln (1 + \mathcal{Z} e^{-\beta \xi(\mathbf{p})})}_C \quad (3.30)$$

Integrando por partes, la integral C será:

$$C = \frac{p^3}{3} \ln \left( 1 + \mathcal{Z} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dp \frac{p^3}{3} \left( -\frac{\beta}{m} \right) \frac{\mathcal{Z} p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{\left( 1 + \mathcal{Z} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)}$$

Así nos queda:

$$\begin{aligned}C &= \frac{1}{3} \left( \frac{\beta}{m} \right) \int_0^\infty dp \frac{\mathcal{Z} p^4 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{\left( 1 + \mathcal{Z} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)} \\ &= \frac{1}{3} \left( \frac{\beta}{m} \right) \int_0^\infty dp \frac{p^4}{\left( 1 + \mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m}} \right)}\end{aligned}\quad (3.31)$$

Sea:

$$x = \beta \left( \frac{p^2}{2m} \right) \Rightarrow p = \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} x^{1/2}$$

$$\Rightarrow p^4 dp = \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{5/2} \frac{1}{2} x^2 x^{-1/2} dx \Rightarrow p^4 dp = \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{5/2} \frac{1}{2} x^{3/2} dx$$

Así, tenemos:

$$C = \frac{1}{3} \left( \frac{\beta}{m} \right) \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{5/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{(1 + \mathcal{Z}^{-1} e^x)}$$

$$C = \frac{1}{3} \left( \frac{\beta}{m} \right) \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{5/2} \frac{1}{2} \Gamma \left( \frac{5}{2} \right) f_{5/2}(z)$$

$$C = \frac{1}{3} \left( \frac{\beta}{m} \right) \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{5/2} \frac{1}{2} \left( \frac{3}{4} \pi \right) f_{5/2}(z)$$

$$C = \left( \frac{m}{\beta} \right)^{3/2} 2^{-1/2} (\pi)^{1/2} f_{5/2}(z)$$
(3.32)

De esta forma nos queda:

$$\ln \Xi = 4\pi \frac{V}{h^3} \left( \frac{m}{\beta} \right)^{3/2} 2^{-1/2} (\pi)^{1/2} f_{5/2}(z)$$

$$\ln \Xi = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} f_{5/2}(z)$$

$$\Rightarrow \ln \Xi = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} f_{5/2}(z) \equiv \frac{PV}{k_B T}$$
(3.33)

Finalmente, encontramos que:

$$\frac{P}{k_B T} = f_{5/2}(z) \frac{1}{\Lambda^3(T)}$$
(3.34)

Entonces, en resumen, para el gas de fermiones, tenemos:

- I.  $\frac{1}{v} = \frac{1}{\Lambda^3(T)} f_{3/2}(z)$
- II.  $\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\Lambda^3(T)} f_{5/2}(z)$

Realicemos ahora un análisis del problema.

1. Altas temperaturas y bajas densidades:

Sabemos que:

$$\Lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (3.35)$$

En este límite,  $\mathcal{Z}$  es pequeño, por lo tanto:

$$f_{3/2}(z) \cong \mathcal{Z} - \frac{\mathcal{Z}^2}{2^{3/2}} + \dots$$

Pero de I. sabemos que:

$$\frac{\Lambda^3(T)}{v} = f_{3/2}(z) \quad (3.36)$$

Así entonces, tenemos una estructura general:

$$\frac{\Lambda^3(T)}{v} \cong \mathcal{Z} \left( 1 - \frac{\mathcal{Z}}{2^{3/2}} \right) \quad (3.37)$$

Como  $\mathcal{Z}$  es pequeño:

$$\mathcal{Z}^{(0)} = \frac{\Lambda^3(T)}{v}$$

Por tanto, la fugacidad será:

$$\mathcal{Z} = \frac{\Lambda^3(T)}{v} \frac{1}{\left(1 - \frac{\mathcal{Z}}{2^{3/2}}\right)} = \mathcal{Z}^{(0)} \frac{1}{\left(1 - \frac{\mathcal{Z}}{2^{3/2}}\right)} \quad (3.38)$$

De esta ecuación

$$\mathcal{Z}^{(1)} \approx \mathcal{Z}^{(0)} \frac{1}{\left(1 - \mathcal{Z}^{(0)} \cdot 2^{-3/2}\right)} \approx \mathcal{Z}^{(0)} \left(1 + \mathcal{Z}^{(0)} \cdot 2^{-3/2}\right)$$

Así, encontramos que:

$$\mathcal{Z} = \frac{\Lambda^3(T)}{v} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{\Lambda^3(T)}{v} \right)^2 + \dots \quad (3.39)$$

Luego, notemos que, cuando  $\mathcal{Z} \ll 1$ :

$$\begin{aligned} \langle n_f \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \xi_p} + 1} \\ \Rightarrow \langle n_f \rangle &\approx \frac{1}{(e^{\beta \xi(\mathbf{p})} / \mathcal{Z})} = \frac{\mathcal{Z}}{e^{\beta \xi(\mathbf{p})}} = \mathcal{Z} e^{-\beta \xi(\mathbf{p})} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Por lo tanto, en ese límite:

$$\langle n_f \rangle \equiv \mathcal{Z} e^{-\beta \xi(\mathbf{p})} = \frac{\Lambda^3(T)}{v} e^{-\beta \xi(\mathbf{p})} \quad (3.41)$$

Esto último corresponde a la Estadística de Maxwell-Boltzmann. Es decir, cuando estamos a altas temperaturas y bajas densidades ( $\Lambda^3 \rightarrow 0; T \rightarrow \infty$ ) estamos hablando de un “gas no degenerado”, por lo que es equivalente al gas ideal clásico [21], que en este caso se puede describir usando la estadística de Boltzmann. En otras palabras,  $\mathcal{Z}$  se reduce al gas de Boltzmann.

## 2. Bajas temperaturas y altas densidades:

Definimos la densidad de estados por unidad de volumen como [22]:

$$D(\xi) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, s} \delta(\xi - \xi_{\mathbf{k}}) \quad (3.42)$$

Para el continuo tendremos que:

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{1}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \rightarrow \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} k^2$$

Luego, la densidad de estados será:

$$D(\xi) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int dk k^2 \delta\left(\xi - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \quad (3.43)$$

Usando la siguiente propiedad de la Delta de Dirac:

$$\delta(f(x) - f(x_0)) = \frac{\delta(x - x_0)}{|f'(x_0)|}$$

Donde

$$f'(k) = \frac{\hbar^2 k}{m}; \quad \xi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad k = \sqrt{\frac{2m\xi}{\hbar^2}}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
D(\xi) &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \frac{\delta\left(k - \sqrt{\frac{2m\xi}{\hbar^2}}\right)}{\frac{\hbar^2 k}{m}}; \quad \xi > 0 \\
D(\xi) &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty dk k \delta\left(k - \sqrt{\frac{2m\xi}{\hbar^2}}\right) \\
D(\xi) &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m\xi}{\hbar^2}}; \quad \xi > 0 \\
D(\xi) &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\xi}
\end{aligned} \tag{3.44}$$

De esta forma entonces, la densidad de estados nos queda:

$$D(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\xi} & \xi > 0 \\ 0 & \xi < 0 \end{cases} \tag{3.45}$$

Algo importante a notar es:

$$\langle N \rangle = \sum_{\vec{k},s} \frac{1}{(e^{\beta\xi(\mathbf{k})} e^{-\beta\mu} + 1)} = \sum_{\vec{k},s} \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta\xi(\mathbf{k})} + 1} \tag{3.46}$$

Además, también sabemos que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\xi - \xi_k) = 1$$

Luego, tenemos:

$$\langle N \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \sum_{\vec{k},s} \left( \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta\xi(\mathbf{k})} + 1} \right) \delta(\xi - \xi_k) \tag{3.47}$$

Analizando:

$$\langle N \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \underbrace{\left( \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta\xi(\mathbf{k})} + 1} \right)}_{n_f(\xi,T)} \cdot \underbrace{\sum_{\mathbf{k},s} \delta(\xi - \xi_k)}_{D(\xi) \cdot V} \tag{3.48}$$

Así, entonces:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi n_f(\xi, T) \cdot D(\xi) \quad (3.49)$$

Como ya sabemos qué forma tiene la expresión de la densidad de estados, entonces:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \int_0^{\infty} d\xi D(\xi) \cdot n_f(\xi, T) \quad (3.50)$$

De la misma forma, tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \int_0^{\infty} d\xi D(\xi) \xi n_f(\xi, T) \\ \frac{P}{k_B T} &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi D(\xi) \ln(1 + \mathcal{Z} e^{-\beta \xi(\mathbf{k})}) \end{aligned} \quad (3.51)$$

Ya hemos analizado el problema a bajas temperaturas, entonces ahora veremos qué pasa cuando la temperatura es finita, es decir,  $T = 0$ .

Primero calculamos el límite de la función de Fermi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} n_f(\xi, T) = H(\mu(0) - \xi)$$

Donde  $H$  es la función de Heaviside y  $\mu(0) \equiv \xi_F$  es la energía de Fermi. Esto nos indica que, por definición de la función de Heaviside [23],  $H(\mu(0) - \xi)$  permanece constante en el valor (más alto) 1 desde  $\xi = 0$  hasta  $\xi = \mu(0)$  y luego cae repentinamente al valor (más bajo) 0. Por lo tanto, en  $T = 0$ , todos los estados de una sola partícula hasta  $\xi = \mu(0)$  están “completamente” llenos, con una partícula por estado (de acuerdo con el principio de Pauli [12]), mientras que todos los estados de una sola partícula con  $\xi > \mu(0)$  están vacíos [21].

Luego, a  $T \rightarrow 0$ :

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \int_0^{\infty} d\xi D(\xi) \cdot H(\xi_F - \xi) \quad (3.52)$$

Definamos el número de partículas por unidad de volumen como  $n = \frac{\langle N \rangle}{V}$ ,

luego:

$$\begin{aligned}
n &= \int_0^{\infty} d\xi \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\xi} H(\xi_F - \xi) \\
n &= \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\xi_F} d\xi \sqrt{\xi} \\
n &= \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ \frac{2}{3} (\xi)^{3/2} \right]_0^{\xi_F} \\
n &= \frac{1}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\xi_F)^{3/2}
\end{aligned} \tag{3.53}$$

De aquí podemos despejar la energía de Fermi:

$$\xi_F = (6\pi^2 n)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_F)^2; \quad \text{Con } k_F = (6\pi^2 n)^{1/3} \tag{3.54}$$

Luego, para  $T > 0$ , utilizamos la expansión de Sommerfeld [24]:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi H(\xi) n_f(\xi, T) &\approx \int_{-\infty}^{\mu(T)} d\xi H(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\xi_F) + O(T)^4 \\
&\approx \int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi H(\xi) + \int_{\xi_F}^{\mu(T)} d\xi H(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\xi_F) + O(T)^4
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Sin embargo, tenemos que:

$$\int_{\xi_F}^{\mu(T)} d\xi H(\xi) \approx (\mu(T) - \xi_F) H(\xi_F) \tag{3.56}$$

Así, la expansión nos queda:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi H(\xi) n_f(\xi, T) &\approx \int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi H(\xi) + (\mu(T) - \xi_F) H(\xi_F) \\
&\quad + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\xi_F) + O(T)^4
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Entonces, como tenemos que:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi D(\xi) \cdot n_f(\xi, T)$$

Nos queda:

$$\begin{aligned} \frac{\langle N \rangle}{V} = n &\approx \int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi D(\xi) + (\mu(T) - \xi_F) D(\xi_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\xi_F) + O(T)^4 \\ n &\cong \int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi D(\xi) + (\mu(T) - \xi_F) D(\xi_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\xi_F) \\ n &\cong \underbrace{\int_0^{\xi_F} d\xi D(\xi)}_n + (\mu(T) - \xi_F) D(\xi_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\xi_F) \\ n &\cong n + (\mu(T) - \xi_F) D(\xi_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\xi_F) \end{aligned} \quad (3.58)$$

Resolviendo, llegamos a:

$$\mu(T) = \xi_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\xi_F)}{D(\xi_F)} \quad (3.59)$$

Donde, sabemos que:

$$D(\xi) \sim \sqrt{\xi}; \quad D'(\xi) \sim \frac{1}{2}\xi^{-1/2} \Rightarrow D(\xi_F) \sim \sqrt{\xi_F}; \quad D'(\xi_F) \sim \frac{1}{2}\xi_F^{-1/2}$$

Luego, nos queda:

$$\begin{aligned} \mu(T) &= \xi_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2} \frac{\xi_F^{-1/2}}{\xi_F^{1/2}} \\ \mu(T) &= \xi_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\xi_F} \right)^2 \right) \end{aligned} \quad (3.60)$$

Para la energía interna, nuevamente usamos la expansión de Sommerfeld:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi H(\xi) n_f(\xi, T) \approx \int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi H(\xi) + (\mu(T) - \xi_F) H(\xi_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\xi_F) + O(T)^4$$

Pero, si tenemos que:

$$H(\xi) = D(\xi) \xi \Rightarrow H'(\xi_F) = D(\xi_F) + \xi_F D'(\xi_F)$$

Entonces, para la energía interna tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{U(T)}{V} &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi D(\xi) \xi n_f(\xi, T) \approx \int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi D(\xi) \xi + (\mu(T) - \xi_F) D(\xi_F) \xi_F + \\ &\quad \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (D(\xi_F) + \xi_F D'(\xi_F)) + O(T)^4 \end{aligned} \quad (3.61)$$

Notemos que:

$$\int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi D(\xi) \xi = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi D(\xi) \cdot H(\xi_F - \xi) = \frac{U(0)}{V} \quad (3.62)$$

También tenemos que:

$$\begin{aligned} (\mu(T) - \xi_F) D(\xi_F) \xi_F &= D(\xi_F) (\mu(T) \xi_F - \xi_F^2); \\ \mu(T) \xi_F &= \xi_F^2 - \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2; \\ \mu(T) \xi_F - \xi_F^2 &= -\frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \\ \Rightarrow (\mu(T) - \xi_F) D(\xi_F) \xi_F &= -\frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 D(\xi_F) \end{aligned} \quad (3.63)$$

Además, también sabemos que:

$$\begin{aligned} \mu(T) - \xi_F &= -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\xi_F)}{D(\xi_F)} \\ (\mu(T) - \xi_F) \xi_F D(\xi_F) &= -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\xi_F) \xi_F \end{aligned} \quad (3.64)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \frac{U(T)}{V} &= \int_{-\infty}^{\xi_F} d\xi D(\xi) \xi - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\xi_F) \xi_F + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\xi_F) \\ &\quad + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\xi_F) \xi_F \end{aligned} \quad (3.65)$$

$$\frac{U(T)}{V} = \frac{U(0)}{V} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\xi_F)$$

Pero:

$$\begin{aligned} \frac{U(0)}{V} &= \int_0^{\xi_F} d\xi D(\xi) \xi \\ \frac{U(0)}{V} &= \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\xi_F} d\xi \xi^{3/2} \\ \frac{U(0)}{V} &= \frac{3}{5} \frac{1}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\xi_F)^{3/2} \xi_F \\ \frac{U(0)}{V} &= \frac{3}{5} n \xi_F \\ \Rightarrow \frac{U(0)}{N} &= \frac{3}{5} \xi_F \end{aligned} \quad (3.66)$$

Por otro lado. tenemos que:

$$\begin{aligned} D(\xi_F) &= \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\xi_F)^{1/2} \\ D(\xi_F) &= \frac{3}{2\xi_F} \frac{1}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\xi_F)^{3/2} \\ D(\xi_F) &= \frac{3}{2\xi_F} n \end{aligned} \quad (3.67)$$

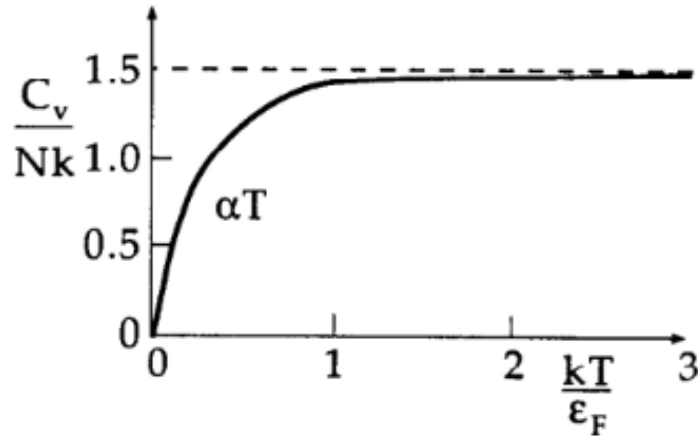
Así, tendremos:

$$\frac{U(T)}{V} = \frac{3}{5} \xi_F + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2\xi_F} n \quad (3.68)$$

Por otra parte, el calor específico vendrá dado por:

$$\begin{aligned}
C_V(T) &= \left( \frac{\partial U(T)}{\partial T} \right)_V \\
\Rightarrow C_V(T) &= \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U(T)}{\partial T} \right)_V \\
C_V(T) &= \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{\xi_F} \right) k_B \neq \frac{3}{2} k_B : \text{Gas ideal clásico}
\end{aligned} \tag{3.69}$$

De esta ecuación podemos ver la dependencia que el calor específico tiene con la temperatura, además de que en magnitud  $C_V$  es mucho más pequeño en comparación con el valor clásico  $\frac{3}{2} N k_B$ . Además, es importante notar que lo antes descrito se da a bajas temperaturas, pero, además, se da cuando tenemos que  $T \ll T_F (= \xi_F/k_B)$ , donde  $T_F$  es la “temperatura de Fermi” del sistema [21].



**Figura 3.3.1:** Calor específico de un gas de fermiones [19].

La Figura 3.3.1 [19] nos muestra el calor específico, calculado en la ecuación (3.69), normalizado a  $Nk$ , con  $k$  la constante de Boltzmann definida en esta tesis como  $k_B$ . Como se puede apreciar, y tal como lo indica la ecuación antes mencionada, a muy bajas temperaturas el calor específico se comporta de manera lineal, sin embargo, a altas temperaturas este tiende al valor del gas ideal clásico.

Luego, volviendo a la ecuación de estado del gas de Fermi:

$$\frac{P}{k_B T} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi D(\xi) \ln(1 + Z e^{-\beta \xi(k)}) \tag{3.70}$$

Resolvemos integrando por partes:

$$u = \ln(1 + Ze^{-\beta\xi(\mathbf{k})}); \quad du = -\frac{1}{k_B T} \frac{d\xi}{\ln(1 + Ze^{-\beta\xi(\mathbf{k})})}$$

$$dv = D(\xi) d\xi; \quad v = \frac{2}{3} \xi^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{2}{3} \xi D(\xi)$$

Así, nos queda:

$$\frac{P}{k_B T} = \ln(1 + Ze^{-\beta\xi(\mathbf{k})}) \cdot \frac{2}{3} \xi D(\xi) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{2}{3} \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi D(\xi) \frac{1}{\ln(1 + Ze^{-\beta\xi(\mathbf{k})})}$$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2}{3} \frac{1}{k_B T} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi D(\xi) n_f(\xi, T)}_{\frac{U(T)}{V}}$$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2}{3} \frac{1}{k_B T} \frac{U(T)}{V}$$

$$\Rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V} \tag{3.71}$$

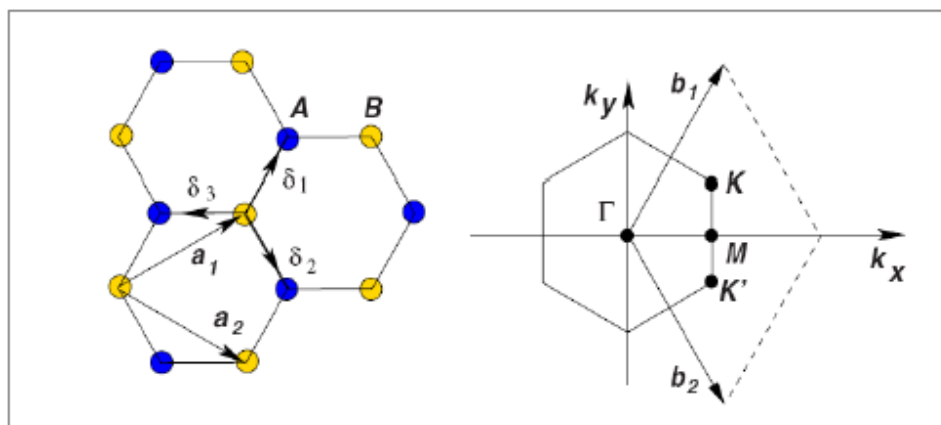
De esta forma, finalmente, obtenemos la ecuación de estado para un gas de fermiones. Dicha ecuación refleja que, en un gas de fermiones, la presión está directamente relacionada con la densidad de energía  $\frac{U(T)}{V}$ .

# Capítulo 4

## Grafeno

### 4.1. Monocapa de Grafeno

El grafeno monocapa consiste en átomos de carbono dispuestos en una red cristalina bidimensional tipo panal de abeja, como se muestra en la Figura 4.1.1. La estructura de panal de abeja [24, 25] consiste en una red hexagonal, con una base de dos átomos, etiquetados como A y B, en cada punto de red.



**Figura 4.1.1:** Red tipo panal de abeja y la zona de Brillouin. Izquierda: Estructura de red del grafeno, con  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  como los vectores de red unitarios correspondientes.  $\delta_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  son los vectores de los primeros vecinos. Derecha: La zona de Brillouin (BZ) correspondiente. Los conos de Dirac están localizados en los puntos  $K$  y  $K'$  [26].

Si se utilizan coordenadas cartesianas con  $x$  e  $y$ , los vectores primitivos de la red hexagonal de Bravais (4.1.1), son  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  donde

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right); \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{a}{2}, \frac{-\sqrt{3}a}{2} \right) \quad (4.1)$$

Y  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$  es la constante de red. En el grafeno,  $a = 2.46\text{\AA}$  [25]. La constante de red es la distancia que hay entre celdas unitarias, mientras que, entre los átomos de carbono es la distancia carbono-carbono  $a_{C-C} = a/\sqrt{3} = 1.42\text{\AA}$ . Notar que, la estructura de panal de abeja no es una red de Bravais debido a que las posiciones atómicas  $A$  y  $B$  no son equivalentes: no es posible conectarlos con un vector de red  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$  donde  $n_1$  y  $n_2$  son enteros.

Los vectores de la red recíproca  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  que satisfacen  $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi$  y  $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0$  están dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right); \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{a}, \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (4.2)$$

La representación de la red recíproca es presentada en la Figura (4.1.1), que es una red hexagonal de Bravais, como la indicada en la zona conformada por los vectores  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  y la zona punteada en la Figura (4.1.1).

De particular importancia para la física del grafeno son los dos puntos  $K$  y  $K'$  en las esquinas de la zona de Brillouin. Estos son llamados puntos de Dirac. Sus posiciones en el espacio de momentum están dadas por

$$\mathbf{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right); \quad \mathbf{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (4.3)$$

Los tres vectores en el espacio real para los primeros vecinos están dados por

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}) \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}) \quad \boldsymbol{\delta}_3 = -a (1, 0) \quad (4.4)$$

Mientras que los segundos vecinos cercanos están localizados en  $\boldsymbol{\delta}'_1 = \pm\mathbf{a}_1$ ,  $\boldsymbol{\delta}'_2 = \pm\mathbf{a}_2$ ,  $\boldsymbol{\delta}'_3 = \pm(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$ . El Hamiltoniano de tight-binding para electrones en grafeno puede ser truncado hasta primeros y segundos vecinos más cercanos, siendo expresado como:

$$H = -t \sum_{\langle i,j,\sigma \rangle} (a^\dagger_{\sigma,i} b_{\sigma,j} + H.c) - t' \sum_{\langle\langle i,j,\sigma \rangle\rangle} (a^\dagger_{\sigma,i} a_{\sigma,j} + b^\dagger_{\sigma,i} b_{\sigma,j} + H.c) \quad (4.5)$$

Donde  $a_{i,\sigma}$  ( $a_{i,\sigma}^\dagger$ ) aniquila (crea) un electrón con spin  $\sigma(\uparrow, \downarrow)$  en el sitio  $\mathbf{R}_i$  en la sub red  $A$  (una definición equivalente es usada para la sub-red  $B$ ),  $t$  es el valor de energía de hopping a primeros vecinos (hopping entre sub-redes diferentes), cuyo valor es aproximadamente  $t \approx 2.8$  eV y  $t'$  es la energía de hopping de los segundos vecinos (hopping en la misma sub red). Es importante señalar que, el valor de  $t'$  no es del todo conocido, pero a través de cálculos *abinitio* [27] se encontró que  $0.02 \lesssim t' \lesssim 0.2t$ , dependiendo de la parametrización en el tight-binding.

Las bandas de energía calculadas a partir del Hamiltoniano (4.5) tienen la forma [28]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t'f(\mathbf{k}) \quad (4.6)$$

Donde se tiene que:

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (4.7)$$

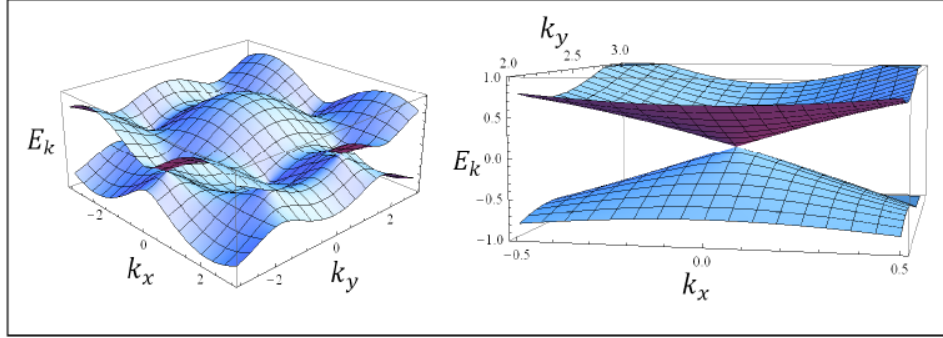
Esta última función, obtenida a partir del modelo de tight-binding, describe el hopping entre los primeros vecinos, siendo obtenida de la forma:

$$g(\mathbf{k}) = \sum_{l=1}^3 e^{i\delta_l} = 1 + 2e^{\frac{3iak_x}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \quad (4.8)$$

Con

$$|g(\mathbf{k})|^2 = 3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) = 3 + f(\mathbf{k}) \quad (4.9)$$

El signo positivo de la Ec. (4.6) implica la banda superior ( $\pi^*$ ) y el signo negativo la banda inferior ( $\pi$ ). Es claro, de la Ec. (4.7) que el espectro es simétrico en torno a la energía cero si  $t' = 0$ . Para valores finitos de  $t'$ , la simetría electrón-hueco se quiebra y las bandas  $\pi$  y  $\pi'$  se vuelven asimétricas. En la Figura 4.1.2 [29], se muestra el caso  $t' = 0$  para las bandas y a su lado derecho un acercamiento a uno de los puntos de Dirac (en el punto  $K$  o  $K'$  en la zona de Brillouin). La dispersión presentada en la Figura 4.1.2 [29] puede ser obtenida expandiendo la estructura de bandas completa, (4.7), cerca del



**Figura 4.1.2:** Izquierda: Dispersión electrónica (3.6), con  $t' = 0$ ,  $t = 1$  y  $a = 1$  por simplicidad. Derecha: Zoom en las bandas cerca de uno de los puntos de Dirac.

vector  $\mathbf{K}$  (o  $\mathbf{K}'$ ), (4.3), como  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ , con  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2] \quad (4.10)$$

Donde  $\mathbf{q}$  es el momentum medido con respecto a los puntos de Dirac y  $v_F$  es la velocidad de Fermi, dada por  $v_F = 3ta/2 \approx 1 \times 10^6$  m/s.

#### 4.1.1. Cuantización de Landau

Para este caso, tendremos nuestro hamiltoniano de baja energía dado por:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hbar v_F (k_x \sigma_x + k_y \tau_z \sigma_y) \quad (4.11)$$

Donde  $k_x$  y  $k_y$  representan a los momentums,  $\sigma_x$  y  $\sigma_y$  son las matrices de Pauli y  $\tau_z$  vendría a ser  $\pm 1$ . Aquí el signo  $+$  o el signo  $-$  de  $\tau_z$  corresponde a los dos valles  $K$  y  $K'$  del Grafeno.

Ahora obtendremos el espectro de energía del sistema cuando le añadimos un campo magnético perpendicular. Para esto, usamos un acoplamiento minimal, en donde:

$$\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{k}} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{A} \quad (4.12)$$

Con  $\mathbf{A}$  el vector potencial. Así, la ecuación (4.11) nos queda:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hbar v_F \left[ \left( k_x + \frac{e}{\hbar} A_x \right) \sigma_x + \left( k_y + \frac{e}{\hbar} A_y \right) \tau_z \sigma_y \right] \quad (4.13)$$

Si ahora usamos el gauge de Landau, donde  $A_x = 0$  y  $A_y = Bx$ , entonces

nuestro hamiltoniano queda:

$$\hat{H} = \hbar v_F \left[ k_x \sigma_x + \left( k_y + \frac{e}{\hbar} B x \right) \tau_z \sigma_y \right] \quad (4.14)$$

De esta forma, tenemos un hamiltoniano de términos de Dirac en presencia de un campo magnético uniforme.

Podemos escribir (4.14) de una forma más conveniente, usando el siguiente “cambio de variable”:

$$\tilde{x} = x + \frac{\hbar}{eB} k_y \quad (4.15)$$

Así, el hamiltoniano queda:

$$\hat{H} = \hbar v_F \left[ k_x \sigma_x + \tau_z \sigma_y \frac{e}{\hbar} B \tilde{x} \right] \quad (4.16)$$

Si introducimos el largo magnético  $l_B \equiv \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ , tenemos:

$$\hat{H} = \hbar v_F \left[ k_x \sigma_x + \frac{\tau_z \sigma_y}{l_B^2} \tilde{x} \right] \quad (4.17)$$

Es importante notar que, estamos asumiendo que  $B$  es una cantidad positiva, de lo contrario tendríamos que repetir los cálculos para un signo general de  $B$ .

En forma matricial, el hamiltoniano está dado por:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & k_x - i\tau_z \frac{\tilde{x}}{l_B^2} \\ k_x + i\tau_z \frac{\tilde{x}}{l_B^2} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Para seguir con nuestro desarrollo, nos enfocaremos en solo uno de los valles, es decir, en el valle  $K : \tau_z = +1$ .

Consideremos al oscilador armónico como un operador:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\tilde{x}}{l_B} + i l_B k_x \right) \quad (4.19)$$

Donde  $[a, a^\dagger] = 1$ , es decir,  $a$  y  $a^\dagger$  satisfacen las relaciones de conmutación de los operadores del oscilador armónico.

Así, entonces, tenemos nuestro hamiltoniano escrito de forma compacta usando  $a$  y  $a^\dagger$ :

$$\hat{H} = \frac{\sqrt{2}\hbar v_F}{l_B} \begin{pmatrix} 0 & -ia \\ ia^\dagger & 0 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Ahora ya podemos encontrar los autoestados y los autovalores. Para esto, podemos usar el siguiente ansatz:

$$|\psi_n\rangle = \begin{pmatrix} A_n |n-1\rangle \\ B_n |n\rangle \end{pmatrix}; \quad n \neq 0 \quad (4.21)$$

Aquí, el primer componente,  $A_n |n-1\rangle$ , está en la subred  $A$  y la segunda componente,  $B_n |n\rangle$ , está en la subred  $B$ . Además, la componente de la subred  $A$  es proporcional al autoestado  $|n-1\rangle$  del oscilador armónico y la componente de la subred  $B$  es proporcional al autoestado  $|n\rangle$  del oscilador.

Luego, usando (4.20) y 4.21), tenemos la ecuación de autoestados, recordando que  $a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$ :

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = \frac{\hbar v_F}{l_B} \sqrt{2n} \begin{pmatrix} -iB_n |n-1\rangle \\ iA_n |n\rangle \end{pmatrix} = E_n |\psi_n\rangle \quad (4.22)$$

De aquí, podemos obtener los valores de  $A_n$  y  $B_n$ , que al normalizarlos quedan:

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad B_n = \pm \frac{i}{\sqrt{2}} \quad (4.23)$$

Finalmente, tendremos nuestros autoestados y las autoenergías:

$$|\psi_{\pm|n|}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |n-1\rangle \\ \pm i |n\rangle \end{pmatrix}; \quad E_n = \pm \frac{\hbar v_F}{l_B} \sqrt{2|n|} \quad (4.24)$$

Con  $v_F$  la velocidad de Fermi.

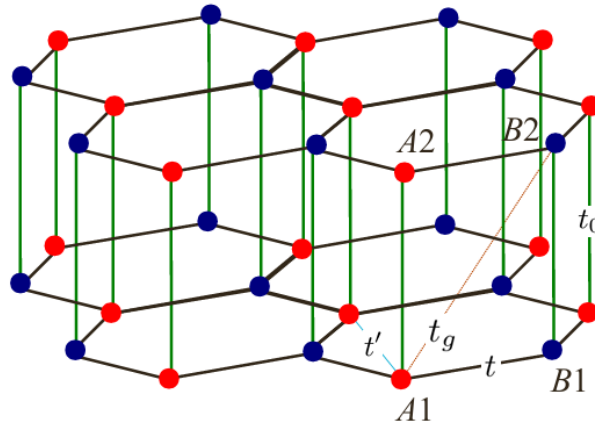
## 4.2. Bicapa de Grafeno

En los sistemas multicapas de grafeno las hojas de cristal son puestas unas sobre otras y son conectadas a través de fuerzas débiles de Van der Waals [9]. El grafeno bicapa, por ejemplo, consiste simplemente en dos capas de grafeno (monocapas) puestas una sobre la otra, donde los átomos de la capa inferior serán denotados como  $A1$  y  $B1$ , mientras que los átomos de la capa

superior serán  $A2$  y  $B2$ . Sin embargo, cuando se trabaja con multicapas de grafeno hay que tener en cuenta las distintas configuraciones que estas pueden tener, es decir, hay que considerar el tipo de apilamiento que tienen [9]. Dentro de los apilamientos que puede tener una bicapa de grafeno se encuentran el apilamiento  $AA$  y el apilamiento  $AB$  o también llamado apilamiento Bernal [9]. Si bien se hablará de ambos en esta tesis, nos enfocaremos más profundamente en el apilamiento  $AB$ , pues este último resulta ser el acoplamiento más estable para un sistema bicapa.

#### 4.2.1. Apilamiento AA

El apilamiento  $AA$  consiste en colocar, tal como indica su nombre, el átomo  $A2$  sobre el átomo  $A1$  y el átomo  $B2$  sobre el  $B1$ , de esta forma tenemos una bicapa con la forma que se puede apreciar en la Figura 4.2.1. El Hamiltoniano de tight-binding para este sistema está dado por la siguiente expresión [30]:



**Figura 4.2.1:** Estructura cristalina del grafeno bicapa  $AA$ -apilado. Los círculos denotan átomos de carbono en las subredes  $A$  (rojo) y  $B$  (azul) en las capas inferior (1) y superior (2). La celda unitaria del grafeno bicapa apilada  $AA$  consta de cuatro átomos  $A1$ ,  $A2$ ,  $B1$  y  $B2$ . Las integrales de hopping  $t$  y  $t_0$  corresponden al hopping en el plano y entre planos del vecino más cercano,  $t'$  y  $t_g$  corresponden al hopping en el plano y entre planos del segundo vecino más cercano [30].

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -t \sum_{\langle ij \rangle \alpha \sigma} a_{i\alpha\sigma}^\dagger b_{j\alpha\sigma} + t_0 \sum_{i\sigma} \left( a_{i1\sigma}^\dagger a_{i2\sigma} + b_{i1\sigma}^\dagger b_{i2\sigma} \right) \\
& - t' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle \alpha \sigma} \left( a_{i\alpha\sigma}^\dagger a_{j\alpha\sigma} + b_{i\alpha\sigma}^\dagger b_{j\alpha\sigma} \right) \\
& + t_g \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left( a_{i1\sigma}^\dagger b_{j2\sigma} + a_{i2\sigma}^\dagger b_{j1\sigma} \right) + \text{h.c.}
\end{aligned} \tag{4.25}$$

La primera suma en esta expresión es el hopping a primeros vecinos más cercanos en el plano, la segunda suma describe el hopping a primeros vecinos más cercanos entre planos con amplitud  $t_0$ , la tercera y cuarta sumas corresponden al hopping a segundos vecinos en el plano y entre planos con amplitudes  $t'$  y  $t_g$ , respectivamente.

Los valores de las integrales de hopping se pueden obtener a partir de los cálculos *ab initio* y el ajuste de tight-binding a los experimentos. El valor de  $t$  está bien establecido y se encuentra dentro de  $t = 2.5 - 3$  eV [26, 30–33]. La integral de hopping entre planos a primeros vecinos más cercanos es mucho más débil,  $t_0 = 0.3 - 0.4$  eV [26, 30–33]. La integral  $t'$  no es bien conocida. Los cálculos *ab initio* realizados por S. Reich et al. [27] indican que  $0.02t < t' < 0.2t$  dependiendo de la parametrización de tight-binding. Un ajuste a los experimentos de resonancia del ciclotrón en el grafeno de una sola capa realizados por R.S. Deacon et al. [34] encuentra  $t' \approx 0.1$  eV. La integral entre planos a segundos vecinos  $t_g$  es significativamente más pequeña que las demás. Los cálculos *ab initio* realizados en la Ref. [32] estimaron que  $t_g \approx -0.03$  eV.

Al principio, no tenemos en cuenta los hopping a segundos vecinos manteniendo sólo los dos primeros términos en el Hamiltoniano. La celda unitaria de la bicapa  $AA$  contiene cuatro átomos, y el espectro electrónico consta de cuatro bandas  $\varepsilon_{0\mathbf{k}}^s$ , donde  $s = 1, 2, 3, 4$ . Luego, transformamos el hamiltoniano en la representación del espacio  $\mathbf{k}$ , e introducimos el espinor de cuatro componentes:

$$\Psi_{\mathbf{k}\sigma} = (a_{\mathbf{k}1\sigma}, a_{\mathbf{k}2\sigma}, b_{\mathbf{k}1\sigma}, b_{\mathbf{k}2\sigma})^T \tag{4.26}$$

Sin el hopping a segundos vecinos, el hamiltoniano se puede escribir como  $H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \Psi_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{H}_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}\sigma}$ , donde la matriz  $\hat{H}_{\mathbf{k}}$  tiene la forma:

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & t_0 & -tf(\mathbf{k}) & 0 \\ t_0 & 0 & 0 & -tf(\mathbf{k}) \\ -tf^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & t_0 \\ 0 & -tf^*(\mathbf{k}) & t_0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

Con  $f(\mathbf{k}) = \exp(-ia_0k_x) \left[ 1 + 2 \exp\left(\frac{3ia_0k_x}{2}\right) \cos\frac{\sqrt{3}a_0k_y}{2} \right]$ . El espectro de este hamiltoniano está compuesto por cuatro bandas de energía:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0\mathbf{k}}^{(1)} &= -t_0 - t|f(\mathbf{k})|, & \varepsilon_{0\mathbf{k}}^{(2)} &= +t_0 - t|f(\mathbf{k})|, \\ \varepsilon_{0\mathbf{k}}^{(3)} &= -t_0 + t|f(\mathbf{k})|, & \varepsilon_{0\mathbf{k}}^{(4)} &= +t_0 + t|f(\mathbf{k})| \end{aligned} \quad (4.28)$$

Al igual que en el caso del grafeno monocapa, el espectro de la bicapa de grafeno con apilamiento  $AA$  es lineal cerca de los puntos de Dirac. Luego, expandiendo la ecuación, con las expresiones de las bandas de energía, cerca de los puntos de Dirac en potencias de  $|\mathbf{q}| = |\mathbf{K} - \mathbf{k}|, |\mathbf{K}' - \mathbf{k}| \ll |\mathbf{K}|$ , derivamos en la aproximación de orden más bajo obteniendo:

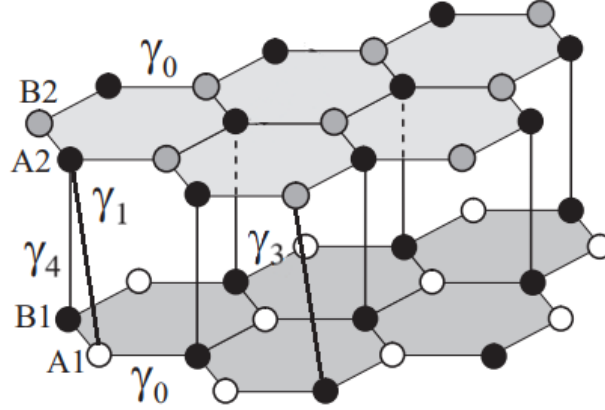
$$\varepsilon_{0\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{(1,2,3,4)} = \mp t_0 \mp \hbar v_F |\mathbf{q}| \quad (4.29)$$

Aquí la velocidad de Fermi para la bicapa de grafeno con apilamiento  $AA$  es la misma que para el grafeno monocapa.

Cabe mencionar que, para este tipo de apilamiento, no calcularemos la cuantización de Landau debido a que no se estudia este caso, más de lo que ya se ha hablado, en esta investigación.

### 4.2.2. Apilamiento AB

Una vez visto y explicado el apilamiento  $AA$ , es momento de analizar al apilamiento  $AB$  o también llamado apilamiento Bernal. Como ya sabemos en un sistema grafeno bicapa tendremos cuatro átomos en la celda unitaria etiquetados como  $A1, A2, B1$  y  $B2$ , pero a diferencia del apilamiento anteriormente descrito, estos átomos se disponen de tal forma que los átomos  $B1$  y  $A2$  están directamente uno debajo, o encima, del otro, como se puede ver en la Figura 4.2.2, mientras que los otros dos átomos,  $A1$  y  $B2$ , no tienen una contraparte en la otra capa [35].



**Figura 4.2.2:** Estructura cristalina del grafeno bicapa  $AB$ -apilado. Los círculos denotan átomos de carbono  $A1$  (blanco) y  $B1$  (negro) en la capa inferior, y átomos de carbono  $A2$  (negro) y  $B2$  (gris) en la capa superior. La integral de hopping  $\gamma_0$  corresponde a la energía de hopping en el plano,  $\gamma_1$  y  $\gamma_3$  corresponden a las energías de hopping entre los átomos  $A$  de cada sub red y entre los átomos  $B$  de cada subred, respectivamente,  $\gamma_4$  corresponde a la energía de hopping entre átomos  $A$  y  $B$  [26].

EL Hamiltoniano de tight-binding para un grafeno bicapa con este tipo de apilamiento [26] viene dado por:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & -\gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle m \sigma} \left( a_{m,i,\sigma}^\dagger b_{m,j,\sigma} + H.c \right) - \gamma_1 \sum_{j,\sigma} \left( a_{1,j,\sigma}^\dagger a_{2,j,\sigma} + H.c \right) \\
& - \gamma_4 \sum_{j,\sigma} \left( a_{1,j,\sigma}^\dagger b_{2,j,\sigma} + a_{2,j,\sigma}^\dagger b_{1,j,\sigma} + H.c \right) \\
& - \gamma_3 \sum_{j,\sigma} \left( b_{1,j,\sigma}^\dagger b_{2,j,\sigma} + H.c \right)
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Donde  $a_{m,i,\sigma}$  ( $b_{m,i,\sigma}$ ) aniquila un electrón con spin  $\sigma(\uparrow, \downarrow)$  en el sitio  $R_i$  en la sub red  $A$  ( $B$ ). Aquí  $\gamma_0$  es el valor de energía de hopping en el plano,  $\gamma_1$  ( $\gamma_1 = t_\perp \approx 0.4$  eV en grafito [32, 33]) es la energía de hopping entre los átomos  $A1$  y  $A2$ ,  $\gamma_4$  ( $\gamma_4 \approx 0.04$  eV en grafito [32, 33]) es la energía de hopping entre el átomo  $A1$  ( $A2$ ) y el átomo  $B2$  ( $B1$ ) y  $\gamma_3$  ( $\gamma_3 \approx 0.3$  eV en grafito [32, 33]) es la energía de hopping que conecta  $B1$  y  $B2$ .

En el límite continuo, expandiendo el momentum cerca del punto  $K$  en la zona de Brillouin, el Hamiltoniano se lee:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \mathcal{H}_K \Psi_{\mathbf{k}} \quad (4.31)$$

Donde  $\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = (b_1^\dagger(\mathbf{k}), a_1^\dagger(\mathbf{k}), a_2^\dagger(\mathbf{k}), b_2^\dagger(\mathbf{k}))$  es un espinor de cuatro componentes.

Ignorando  $\gamma_4$  por el momento, podemos escribir  $\mathcal{H}_K$  de la siguiente forma:

$$\mathcal{H}_K = \begin{pmatrix} -V & v_F k & 0 & 3\gamma_3 a k^* \\ v_F k^* & -V & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & v & v_F k \\ 3\gamma_3 a k^* & 0 & v_F k^* & V \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

$k = k_x + ik_y$  es un número complejo y se ha añadido  $V$ , que es aquí la mitad del desplazamiento del potencial electroquímico entre las dos capas (este término aparecerá si se aplica un sesgo de potencial entre las capas [26]).

Si  $V = 0$  y  $\gamma_3, v_F k \ll \gamma_1$ , uno puede eliminar los estados de alta energía perturbativamente y escribir un hamiltoniano efectivo [26]:

$$\mathcal{H}_K = \begin{pmatrix} 0 & \frac{v_F^2 k^2}{\gamma_1} + 3\gamma_3 a k^* \\ \frac{v_F^2 (k^*)^2}{\gamma_1} + 3\gamma_3 a k & 0 \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

El hopping  $\gamma_4$  conduce a un acoplamiento dependiente de  $k$  entre las subredes o a una pequeña renormalización de  $\gamma_1$ . El mismo papel desempeña la inequivalencia entre subredes dentro de una capa.

Luego, para  $\gamma_3 = 0$ , la ecuación de  $\mathcal{H}_K$  nos da dos bandas parabólicas:

$$E_{k,\pm} \approx \pm \frac{v_F^2 k^2}{t_\perp} \quad (4.34)$$

Las cuales se tocan en  $E = 0$ . El espectro tiene simetría electrón-hueco. Hay dos bandas adicionales que comienzan en  $\pm t_\perp$ . Dentro de esta aproximación, la bicapa es metálica, con una densidad constante de estados [26].

### 4.2.3. Cuantización de Landau para una bicapa AB

El Hamiltoniano de baja energía en este caso estará dado por [36]:

$$\hat{h}_0 = -\frac{1}{2m^*} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

Donde  $\pi = \xi p_x + i p_y$ ,  $\pi^\dagger = \xi p_x - i p_y$  y  $\xi = \pm 1$  es el índice de valle para distinguir los puntos  $K$  y  $K'$ .

Al estar en presencia de un campo magnético externo, tenemos:

$$\pi = -i\hbar\xi\partial_x + \hbar\partial_y - ieBx, \quad \pi^\dagger = -i\hbar\xi\partial_x - \hbar\partial_y + ieBx \quad (4.36)$$

Además, los autoestados se componen de funciones que son estados del oscilador armónico en la dirección  $x$  y ondas planas en la dirección  $y$  [36]:

$$\phi_n = A_n \mathcal{H}_n \left( \frac{x}{l_B} - \frac{p_y l_B}{\hbar} \right) \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x}{l_B} - \frac{p_y l_B}{\hbar} \right)^2 + i \frac{p_y y}{\hbar} \right] \quad (4.37)$$

Con  $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$  es el largo magnético,  $\mathcal{H}_n$  son polinomios de Hermite de orden  $n$  para enteros  $n \geq 0$  y  $A_n = 1/\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}$  es una constante de normalización.

Los operadores  $\pi$  y  $\pi^\dagger$  que aparecen en el Hamiltoniano  $\hat{h}_0$  actúan como operadores ascendentes y descendentes para los estados del oscilador armónico  $\phi_n$ . Luego, en el primer valle  $K$ , tenemos:

$$\begin{aligned} \pi \phi_n &= -\frac{\sqrt{2i\hbar}}{l_B} \sqrt{n} \phi_{n-1} \\ \pi^\dagger \phi_n &= \frac{\sqrt{2i\hbar}}{l_B} \sqrt{n+1} \phi_{n+1} \\ \pi \phi_0 &= 0 \end{aligned}$$

Entonces, es posible demostrar que el espectro de nivel de Landau del hamiltoniano consiste en una serie de niveles de electrones y huecos con energías y funciones de onda [36, 37] dadas por:

$$E_{n,\pm} = \pm\hbar\omega_c\sqrt{n(n-1)}; \quad \psi_{n,\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_n \\ \pm\phi_{n-2} \end{pmatrix}; \quad n \geq 2 \quad (4.38)$$

Con  $\omega_c = eB/m^*$ , la frecuencia ciclotrónica. Para el segundo valle  $K'$ , los roles de los operadores  $\pi$  y  $\pi^\dagger$  se invierten:

$$\begin{aligned} \pi\phi_n &= -\frac{\sqrt{2}i\hbar}{l_B}\sqrt{n+1}\phi_{n+1} \\ \pi^\dagger\phi_n &= \frac{\sqrt{2}i\hbar}{l_B}\sqrt{n}\phi_{n-1} \\ \pi^\dagger\phi_0 &= 0 \end{aligned}$$

El espectro de nivel de Landau en  $K'$  está degenerado con el de  $K$ , pero los roles de los subredes  $A1$  y  $B2$  se invierten, por lo que tendremos lo siguiente [36]:

$$E_{n,\pm} = \pm\hbar\omega_c\sqrt{n(n-1)}; \quad \psi_{n,\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_{n-2} \\ \pm\phi_n \end{pmatrix}; \quad n \geq 2 \quad (4.39)$$

Por lo tanto, los niveles de Landau para una bicapa de grafeno con apilamiento  $AB$  estarán dados por [36]:

$$E_{n,\pm} = \pm\hbar\omega_c\sqrt{n(n-1)}; \quad n \geq 2 \quad (4.40)$$

# Capítulo 5

## Monocapa de Grafeno: Estudio Termodinámico

### 5.1. Estadística de Boltzmann

#### 5.1.1. Cálculo de la función de partición

Para nuestro problema, la función de partición [38] del sistema estará dada, de manera general, por la siguiente expresión:

$$Z_M = e^{-\beta E_0} g_0^M + \sum_{n=1}^{\infty} g_n^M e^{-\beta E_n} \quad (5.1)$$

Donde  $g_0^M$  es el factor de degeneración para el estado fundamental y  $g_n^M$  es el factor de degeneración para los estados excitados. En nuestro caso, tenemos:

$$g_0^M = g_n^M = 4 \quad (5.2)$$

De esta manera, nuestra función de partición queda:

$$Z = 4e^{-\beta E_0} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} \quad (5.3)$$

Usando que  $E_0 = 0$ , tenemos:

$$Z = 4 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} \quad (5.4)$$

Con

$$E_n = \frac{\sqrt{2}\hbar v_F}{l_B} \sqrt{n} = \alpha_B \sqrt{n}; \quad l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \quad (5.5)$$

Por lo tanto:

$$Z = 4 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \alpha_B \sqrt{n}} \quad (5.6)$$

Definimos:

$$x_n = n\beta^2 \alpha_B^2; \quad \sqrt{x_n} = n\beta \alpha_B \quad (5.7)$$

Luego,

$$\Delta x_n = x_{n+1} - x_n = \beta^2 \alpha_B^2 \quad (5.8)$$

Por lo que la ecuación (5.6) toma la siguiente forma:

$$Z = 4 + \frac{4}{\Delta x} \sum_{n=1}^{\infty} \Delta x e^{-\beta \alpha_B \sqrt{n}} = 4 + \frac{4}{\beta^2 \alpha_B^2} \sum_{n=1}^{\infty} \Delta x e^{-\beta \alpha_B \sqrt{n}} \quad (5.9)$$

En el continuo, cuando  $n \rightarrow \infty$ , tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta x &\rightarrow dx \\ x_n &\rightarrow x \end{aligned} \quad (5.10)$$

Así, entonces:

$$Z \cong 4 + \frac{4}{\beta^2 \alpha_B^2} \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-\sqrt{x}} dx}_2 \quad (5.11)$$

$$Z = 4 + \frac{8}{\beta^2 \alpha_B^2} \quad (5.12)$$

Trabajamos un poco en la expresión obtenida:

$$\begin{aligned} Z &= 4 \left( 1 + \frac{2k_B^2 T^2 l_B^2}{2\hbar^2 \nu^2} \right) \\ Z &= 4 \left( 1 + \frac{k_B^2 T^2}{\hbar^2 \nu^2} \frac{\hbar}{eB} \right) \\ Z &= 4 \left( 1 + \frac{k_B^2 T^2}{\hbar \nu^2 e} \frac{1}{B} \right) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Y finalmente, obtenemos:

$$Z = 4 \left( 1 + \gamma \frac{T^2}{B} \right); \quad \gamma = \frac{k_B^2}{\hbar (v_F)^2 e} \quad (5.14)$$

### 5.1.2. Cantidades termodinámicas

Teniendo la función de partición del sistema, se puede calcular la energía interna y con esto otras cantidades termodinámicas como la entropía, la magnetización y el calor específico.

La energía interna estará definida de la siguiente forma:

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (5.15)$$

Usando la función de partición descrita por la ecuación (5.14), la energía interna nos queda:

$$U = \frac{2k_B^3 T^3}{Be(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right)} \quad (5.16)$$

La entropía por su parte estará definida como:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z \quad (5.17)$$

De aquí, obtenemos:

$$S = \frac{2k_B^3 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right)} + k_B \ln \left[ 4 \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right) \right] \quad (5.18)$$

Luego, el calor específico, definido como:

$$C_B = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \quad (5.19)$$

Vendrá dado por:

$$C_B = T \left( - \frac{4k_B^5 T^3}{B^2 e^2 (v_F)^4 \hbar^2 \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right)^2} + \frac{6k_B^3 T}{Be(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right)} \right) \quad (5.20)$$

Por último, pero no por ello menos importante, la magnetización, estará definida por la siguiente expresión:

$$M = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (5.21)$$

Luego, obtenemos que la magnetización nos queda:

$$M = -\frac{k_B^3 T^3}{B^2 e(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{B e(v_F)^2 \hbar}\right)} \quad (5.22)$$

A todas estas expresiones cualitativas, se les puede calcular los límites cuando  $T \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow \infty$ , es decir, cuando estamos en presencia de bajas y altas temperaturas, respectivamente. Entonces, para la energía interna, cuando  $T \rightarrow 0$ , tenemos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} U = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{2k_B^3 T^3}{B e(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{B e(v_F)^2 \hbar}\right)} = 0 \quad (5.23)$$

Cuando  $T \rightarrow \infty$ , tenemos:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2k_B^3 T^3}{B e(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{B e(v_F)^2 \hbar}\right)} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2k_B^3 T^3}{k_B^2 T^2 \left(1 + \frac{B e(v_F)^2 \hbar}{k_B^2 T^2}\right)} \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2k_B T}{\left(1 + \frac{B e(v_F)^2 \hbar}{k_B^2 T^2}\right)} \sim 2k_B T \end{aligned} \quad (5.24)$$

De esta forma, para bajas temperaturas, la energía interna simplemente es 0, mientras que, a altas temperaturas, esta es de un valor  $U \sim 2k_B T$ .

Para la entropía tenemos los siguientes límites:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{2k_B^3 T^2}{B e(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{B e(v_F)^2 \hbar}\right)} + k_B \ln \left[4 \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{B e(v_F)^2 \hbar}\right)\right] = k_B \ln 4 \quad (5.25)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S = \infty \quad (5.26)$$

Así entonces, para bajas temperaturas la entropía tiene un valor de  $k_B \ln 4$ , mientras que, para altas temperaturas, esta tiende a infinito.

Luego, para el calor específico, tenemos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_B = 0 \quad (5.27)$$

$$\begin{aligned}
\lim_{T \rightarrow \infty} C_B &= \lim_{T \rightarrow \infty} T \left( -\frac{4k_B^5 T^3}{B^2 e^2 (v_F)^4 \hbar^2 \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right)^2} + \frac{6k_B^3 T}{Be(v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right)} \right) \\
&\lim_{T \rightarrow \infty} -\frac{4k_B}{\left(1 + \frac{B^2 e^2 (v_F)^4 \hbar^2}{k_B^4 T^4} + \frac{2Be(v_F)^2 \hbar}{k_B T}\right)} + \frac{6k_B}{\left(1 + \frac{Be(v_F)^2 \hbar}{k_B^2 T^2}\right)} \\
&\Rightarrow C_B = -4k_B + 6k_B = 2k_B
\end{aligned} \tag{5.28}$$

Entonces, para bajas temperaturas, el calor específico es 0, mientras que, para altas temperaturas tiene un valor de  $2k_B$ , lo cual tiene mucho sentido, pues si ocupamos la definición de calor específico, que es la derivada de la energía interna respecto de la temperatura, a campo constante, usando lo que encontramos para el valor asintótico de la energía interna cuando  $T \rightarrow \infty$ , obtendremos:

$$C_B = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_B = \left( \frac{\partial(2k_B T)}{\partial T} \right)_B = 2k_B \tag{5.29}$$

Finalmente, para la magnetización, tenemos:

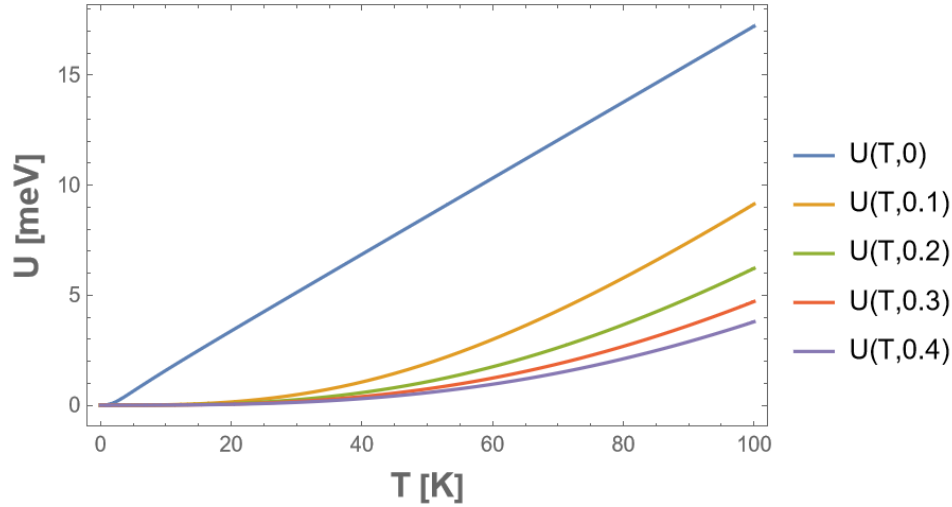
$$\lim_{T \rightarrow 0} M = 0 \tag{5.30}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} -\frac{k_B^3 T^3}{B^2 e^2 (v_F)^2 \hbar \left(1 + \frac{k_B^2 T^2}{Be(v_F)^2 \hbar}\right)} = \lim_{T \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{\left(\frac{Be(v_F)^2 \hbar}{k_B^2 T^2} + B\right)} \sim -\frac{k_B T}{B} \tag{5.31}$$

Así tenemos que, para bajas temperaturas la magnetización es 0, y para altas temperaturas tiene un valor  $M \sim -\frac{k_B T}{B}$ . Es importante notar que, la magnetización nos dio un valor negativo, lo que significa que estamos en presencia de un material diamagnético. En estos materiales, la magnetización inducida se opone al campo externo, lo que hace que este se reduzca o bien, se debilite al interior del material.

Una vez obtenidas las cantidades termodinámicas, podemos graficarlas para una monocapa de grafeno.

La Figura 5.1.1 nos presenta a la energía interna en meV en función de la temperatura, para distintos valores de campo magnético. Note que, para un campo de 0 T, la energía tiene un comportamiento lineal. Además, se puede observar que al aumentar la temperatura se presenta un incremento en todas

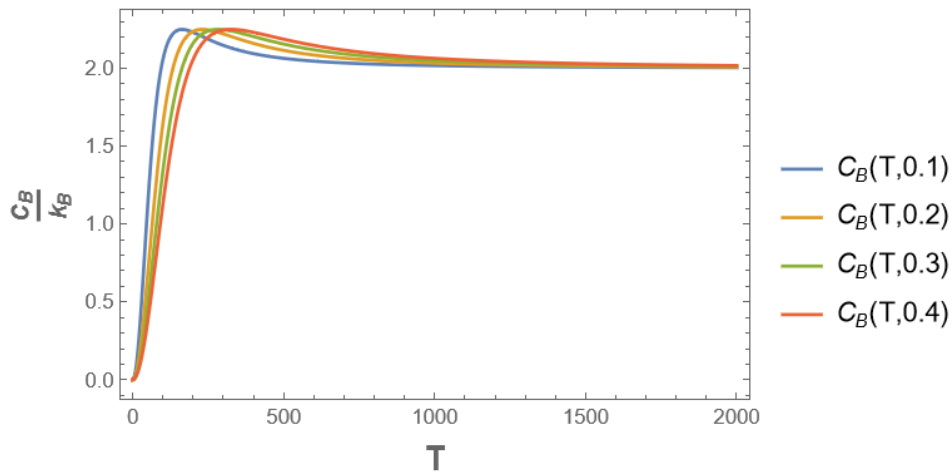


**Figura 5.1.1:** Energía interna (en unidades de mili electronvolt) como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0 T (línea azul), 0.1 T (línea amarilla), 0.2 T (línea verde), 0.3 T (línea roja). y 0.4 T (línea morada)

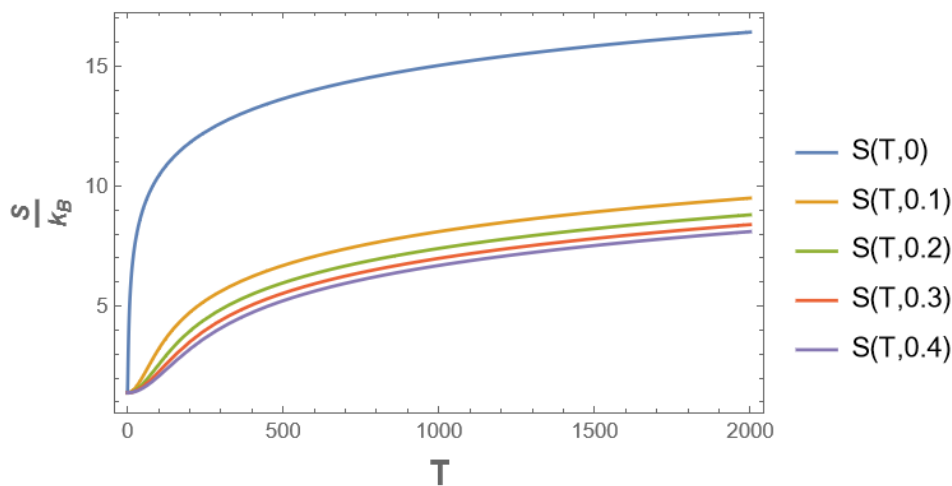
las curvas de energía interna, sin embargo, al estar en presencia de campos más altos, la energía interna presenta valores más pequeños en comparación a cuando está en presencia de campos más bajos.

En la Figura 5.1.2 tenemos representado el calor específico para distintos valores de campo magnético. Aquí, se puede ver que, a medida que aumenta el campo magnético, el máximo del calor específico se desplaza hacia la derecha. Notar que, dicho máximo supera el valor  $2k_B$  a baja temperatura, mientras que, a alta temperatura converge a un valor de  $2k_B$  para todos los campos magnéticos estudiados. Esto está en concordancia con que a alta temperatura el sistema se comporta como un gas de osciladores bidimensionales. Por tanto, según el teorema de la equipartición [39], su energía interna en ese rango, estará dada por la contribución de dos componentes cinéticos y dos componentes de energía potencial dando un valor de  $U \sim 2k_B T$ , como se ha mostrado en los límites asintóticos de la energía.

Luego, en la Figura 5.1.3 está representada la entropía para distintos valores de campo magnético, el cual varía de 0 T a 0.4 T. De este gráfico se observa que, a medida que aumenta el campo magnético, la entropía disminuye. Note que, a bajas temperaturas la entropía toma un valor de  $k_B \ln 4$ , para cada valor del campo, tal como se puede apreciar al analizar sus límites asintóticos, mientras que, al aumentar la temperatura la entropía va en aumento.



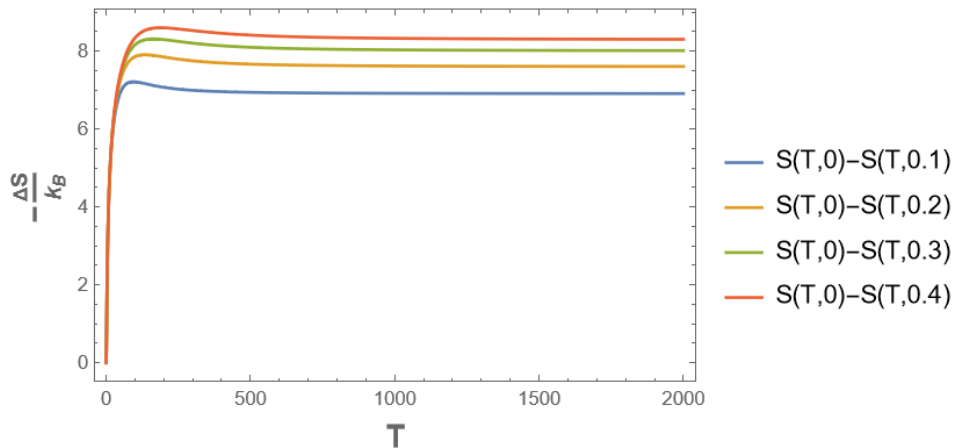
**Figura 5.1.2:** Calor específico como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0.1 T (línea azul), 0.2 T (línea amarilla), 0.3 T (línea verde) y 0.4 T (línea roja).



**Figura 5.1.3:** Entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0 T (línea azul), 0.1 T (línea amarilla), 0.2 T (línea verde), 0.3 T (línea roja) y 0.4 T (línea morada).

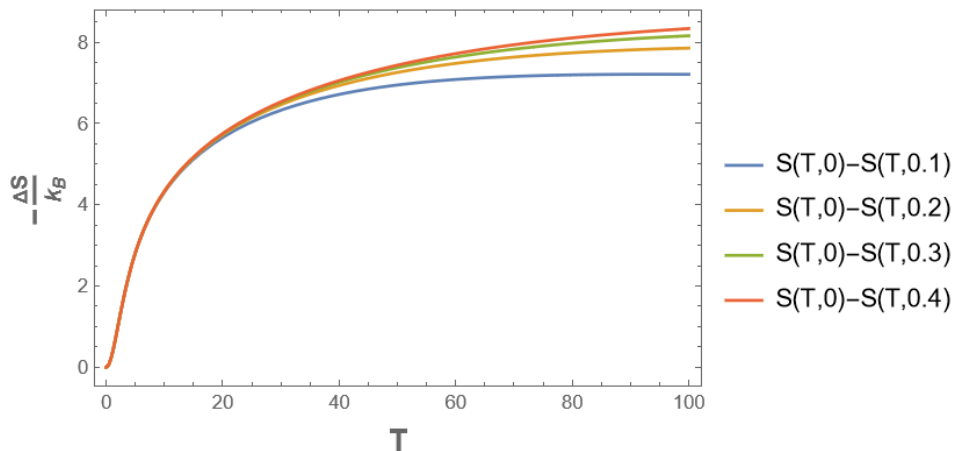
Con esto entonces, podemos graficar la diferencia de entropía, que es lo que realmente nos interesa.

En la Figura 5.1.4 tenemos la variación de entropía para distintos valores de campo magnético. Aquí, a simple vista, se observa que a bajas temperaturas no existe una diferencia entre los valores de  $\Delta S$ , pero al aumentar la temperatura si se puede apreciar esta diferencia, lo cual se muestra con más detalle en la Figura 5.1.5. Además, en cada curva podemos ver que  $\Delta S$  alcanza un máximo, para luego volverse constante a cierto valor. Es importante notar que,  $(-\Delta S)$  nos dio



**Figura 5.1.4:** Variación de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0.1 T (línea azul), 0.2 T (línea amarillo), 0.3 T (línea verde) y 0.4 T (línea roja).

un valor positivo, lo cual nos indica que el material se calienta, de acuerdo con lo discutido anteriormente en la sección 2.4. De esta manera, cuando aumentamos el campo magnético, la magnitud de la variación de entropía es mayor.



**Figura 5.1.5:** Variación de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0.1 T (línea azul), 0.2 T (línea amarillo), 0.3 T (línea verde) y 0.4 T (línea roja), para temperaturas más bajas.

Por último, en la Figura 5.1.5 nuevamente tenemos la variación de entropía para distintos valores de campo magnético, pero para temperaturas más bajas. Aquí, se puede ver en más detalle que a bajas temperaturas no existe realmente una diferencia entre los valores de  $\Delta S$ , pero a partir de 35 K aproximadamente ya comienza a mostrarse cierta diferencia entre los valores.

## 5.2. Estadística de Fermi

Al trabajar con fermiones, es evidente tener que ocupar la estadística fermiónica, en la cual se hace constante uso de la función de distribución de Fermi, que definiremos como [19]:

$$n_f(\varepsilon_n, \mu, T) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_n - \mu)} + 1} = \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1}e^{\beta\varepsilon_n} + 1} \quad (5.32)$$

$\mathcal{Z} = e^{\mu/k_B T}$  : Fugacidad

Esta función de distribución es de suma importancia, pues si queremos calcular las diversas cantidades termodinámicas, como por ejemplo la energía interna, esta vendrá dada por la siguiente expresión [19]:

$$U = \sum_{n=0} \varepsilon_n n_f(\varepsilon_n, \mu, T)$$

Por lo tanto, si calculamos la función de distribución  $n_f(\varepsilon_n, \mu, T)$ , podremos calcular todas las cantidades termodinámicas que sean de nuestro interés. Sin embargo, al analizar los parámetros de los cuales depende  $n_f(\varepsilon_n, \mu, T)$  nos encontramos con que, el potencial químico  $\mu$ , es un parámetro que no tenemos. Para encontrarlo debemos calcular primero el número de partículas  $N$ , recordando, de la sección 3.2, que:

$$N = \sum_n n_f(\varepsilon_n, \mu, T)$$

Entonces, si ahora consideramos la degeneración de los estados, tenemos:

$$N = g_n^M \sum_{n=0} \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1}e^{\beta\varepsilon_n} + 1}$$

$$N = g_0^M \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1}e^{\beta\varepsilon_0} + 1} + g_n^M \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1}e^{\beta\varepsilon_n} + 1} \quad (5.33)$$

Donde  $g_0^M$  es la degeneración del estado fundamental y  $g_n^M$  es la degeneración de los estados excitados. Ya sabemos que para una monocapa de grafeno:

$$g_0^M = g_n^M = 4$$

Y por otra parte, tenemos  $\varepsilon_0 = 0$ . Por lo tanto:

$$N = \frac{4}{\mathcal{Z}^{-1} + 1} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \varepsilon_n} + 1} \quad (5.34)$$

De esta forma, si fijamos el número de estados podremos numéricamente calcular el potencial químico  $\mu(T, B)$ .

Una aproximación que podemos usar cuando se trabaja en un sistema multicapa de grafeno es la “Densidad de estados” [22].

En nuestro caso, trabajaremos con la densidad de estados por unidad de área.

$$D(\xi) = \frac{1}{A} \sum_{k,s} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k); \quad s : \text{Otros grados de libertad} \quad (5.35)$$

En nuestra notación  $k \rightarrow n$ .

Luego, de las propiedades de la Delta de Dirac, podemos utilizar:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) = 1$$

Entonces, tenemos:

$$\begin{aligned} N &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \varepsilon_n} + 1} \\ N &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \varepsilon_n} + 1} \right) \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \end{aligned} \quad (5.36)$$

Analizando, encontramos:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \underbrace{\left( \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \varepsilon} + 1} \right)}_{n_f(\varepsilon, \mu, T)} \cdot \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n)}_{D(\xi) \cdot A} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi n_f(\varepsilon, \mu, T) \cdot D(\xi) \cdot A$$

Si ahora consideramos que estamos trabajando por unidad de área, entonces:

$$\eta \equiv \frac{N}{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi n_f(\varepsilon, \mu, T) \cdot D(\xi) \quad (5.37)$$

Con  $\eta$  la densidad electrónica, la cual también es un número. En esta expresión debemos tener en cuenta que en realidad los límites de integración están dados por el máximo y mínimo de la banda.

Luego, para nuestros cálculos, de manera general, tenemos:

$$\begin{aligned} D(\xi) &= \frac{1}{A} \sum_{n,s} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \\ D(\xi) &= \frac{1}{A} 4N_c \delta(\varepsilon - 0) + \frac{1}{A} 4 \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \overbrace{+4\delta(\varepsilon - 0) - 4\delta(\varepsilon - 0)}^0 \quad (5.38) \\ \Rightarrow D(\xi) &= \frac{1}{A} 4(N_c - 1) \delta(\varepsilon - 0) + \frac{1}{A} 4 \sum_{n=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \end{aligned}$$

Donde  $N_c$  corresponde al número de capas y se ha considerado la degeneración por valle y por spin.

Antes de continuar, note que, para el caso de una monocapa de grafeno, la energía de los estados excitados obtenida en la sección 4.1.1, se puede escribir también de la siguiente manera:

$$\varepsilon_n = \sqrt{2} \frac{\hbar v_F}{l_B} \sqrt{n} = \sqrt{2} \frac{\hbar v_F}{\sqrt{\frac{\hbar}{eB}}} \sqrt{n} = Cte \cdot \sqrt{B} \cdot \sqrt{n} \quad (5.39)$$

Trabajamos con el campo magnético en unidades de Tesla, por lo tanto, al calcular la constante con las correspondientes unidades, esta nos da el valor de  $Cte \approx 36.2843$ . De esta forma, la expresión para la energía nos queda:

$$\varepsilon_n = (36.2843) \cdot \sqrt{B} \cdot \sqrt{n} [meV] \quad (5.40)$$

Luego, volviendo a la ecuación (5.37), tenemos:

$$\begin{aligned}
\eta &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi n_f(\varepsilon, \mu, T) \cdot D(\xi); \quad \text{Usando la ecuación (5.38)} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi n_f(\varepsilon, \mu, T) \left( 4(N_c - 1)\delta(\varepsilon - 0) + 4 \sum_{n=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \right) \quad (5.41) \\
\Rightarrow \eta &= \sum_{n=0}^{\infty} \left( 4(N_c - 1) \cdot n_f(0, \mu, T) + 4 \cdot n_f(\varepsilon_n, \mu, T) \right)
\end{aligned}$$

Donde:

$$n_f(0, \mu, T) = \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} + 1}; \quad n_f(\varepsilon_n, \mu, T) = \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \varepsilon_n} + 1}; \quad \mathcal{Z} = e^{\mu/k_B T}$$

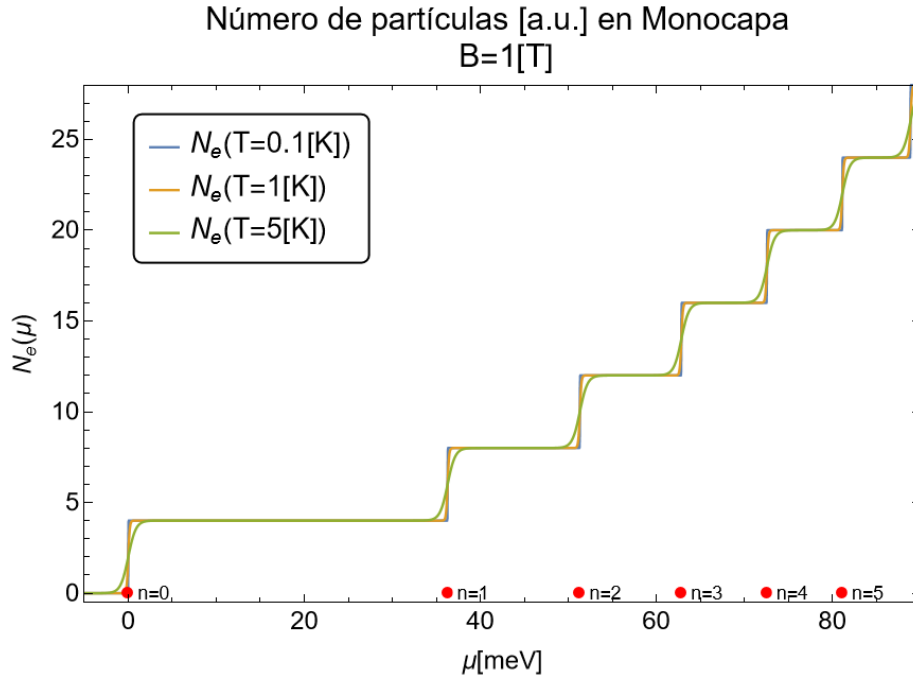
Para una monocapa entonces, la ecuación (5.41) queda:

$$\begin{aligned}
\eta &= \sum_{n=0}^{\infty} \left( 4(1-1) \cdot n_f(0, \mu, T) + 4 \cdot n_f(\varepsilon_n, \mu, T) \right) \\
\Rightarrow \eta &= \sum_{n=0}^{\infty} \left( 4 \cdot n_f(\varepsilon_n, \mu, T) \right) \quad (5.42)
\end{aligned}$$

Así entonces, para determinar  $\mu$ , ocupamos la ecuación (5.42), con la energía dada por (5.40) y hacemos  $N = \text{número} \equiv cte$ .

Una vez que ya hemos visto la teoría, ahora podemos graficar las cantidades termodinámicas que necesitamos. Sin embargo, antes veremos el comportamiento de las partículas cuando se varía la temperatura y se mantiene fijo el campo.

La Figura 5.2.1 nos muestra el número de partículas normalizado, en unidades arbitrarias, como función del potencial químico  $\mu$ , cuando hacemos variar la temperatura, en valores de 0.1 K, 1 K y 5 K, y mantenemos el campo magnético fijo en un valor de 1 T, donde además podemos ver que se produce un aumento en el número de partículas para cada curva a medida que el potencial químico va en aumento. Note que, los “escalones” que se pueden apreciar en la gráfica, corresponden a los llamados “escalones de Landau”, los cuales representan la ocupación de los niveles de Landau. Además, podemos apreciar

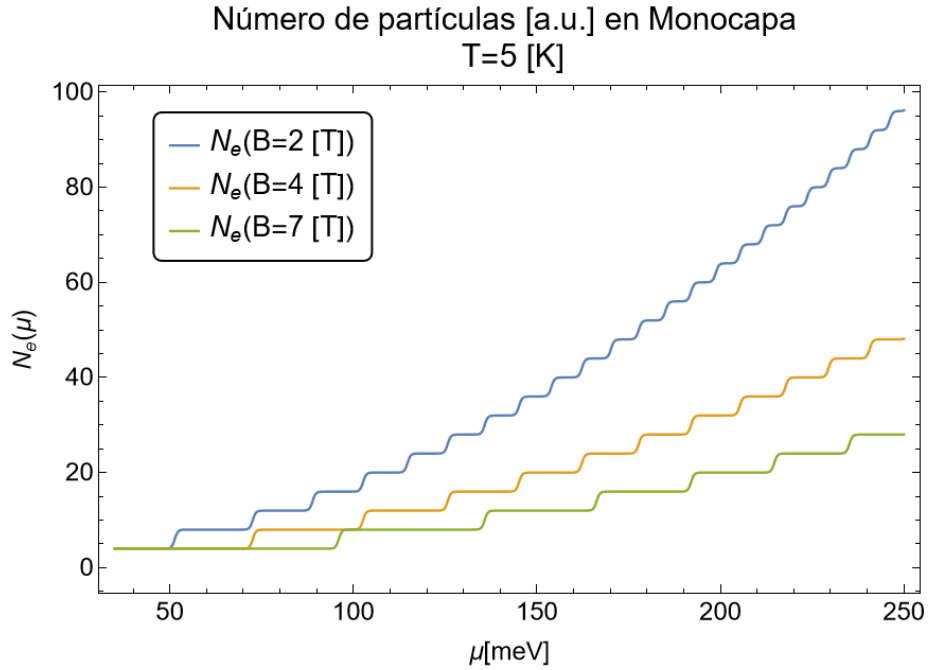


**Figura 5.2.1:** Número normalizado de partículas, en función del potencial químico, sometido a un campo magnético externo fijo de 1 T, cuando se varía la temperatura.

que a temperaturas muy bajas (curva azul, con  $T = 0.1$  K), los escalones son más pronunciados, lo que nos indica una transición más brusca entre niveles de Landau. Por otra parte, a medida que la temperatura aumenta (curvas naranja, con  $T = 1$  K y verde, con  $T = 5$  K), los escalones se suavizan ligeramente, lo cual lo podemos atribuir a la distribución de Fermi-Dirac, que permite la ocupación parcial de los niveles de energía cercanos.

Por otro lado, los puntos rojos que se pueden apreciar en la Figura corresponden a los niveles de Landau que van desde  $n = 0$  hasta  $n = 5$ .

De manera similar, la Figura 5.2.2 nos muestra el número de partículas, en unidades arbitrarias, como función del potencial químico cuando mantenemos la temperatura fija, en un valor de 5 K, y hacemos variar el campo magnético en 2 T, 4 T y 7 T. Podemos ver que, al igual que en la Figura 5.2.1, están presentes los llamados “escalones de Landau”. Además, en esta gráfica se puede ver un aumento del número de partículas, en cada curva, a medida que el potencial químico aumenta, así como también podemos ver que la curva azul, de campo 2 T, tiene un número mayor de partículas en comparación con las otras dos. Algo importante a notar, es que a medida que el campo aumenta, los escalones

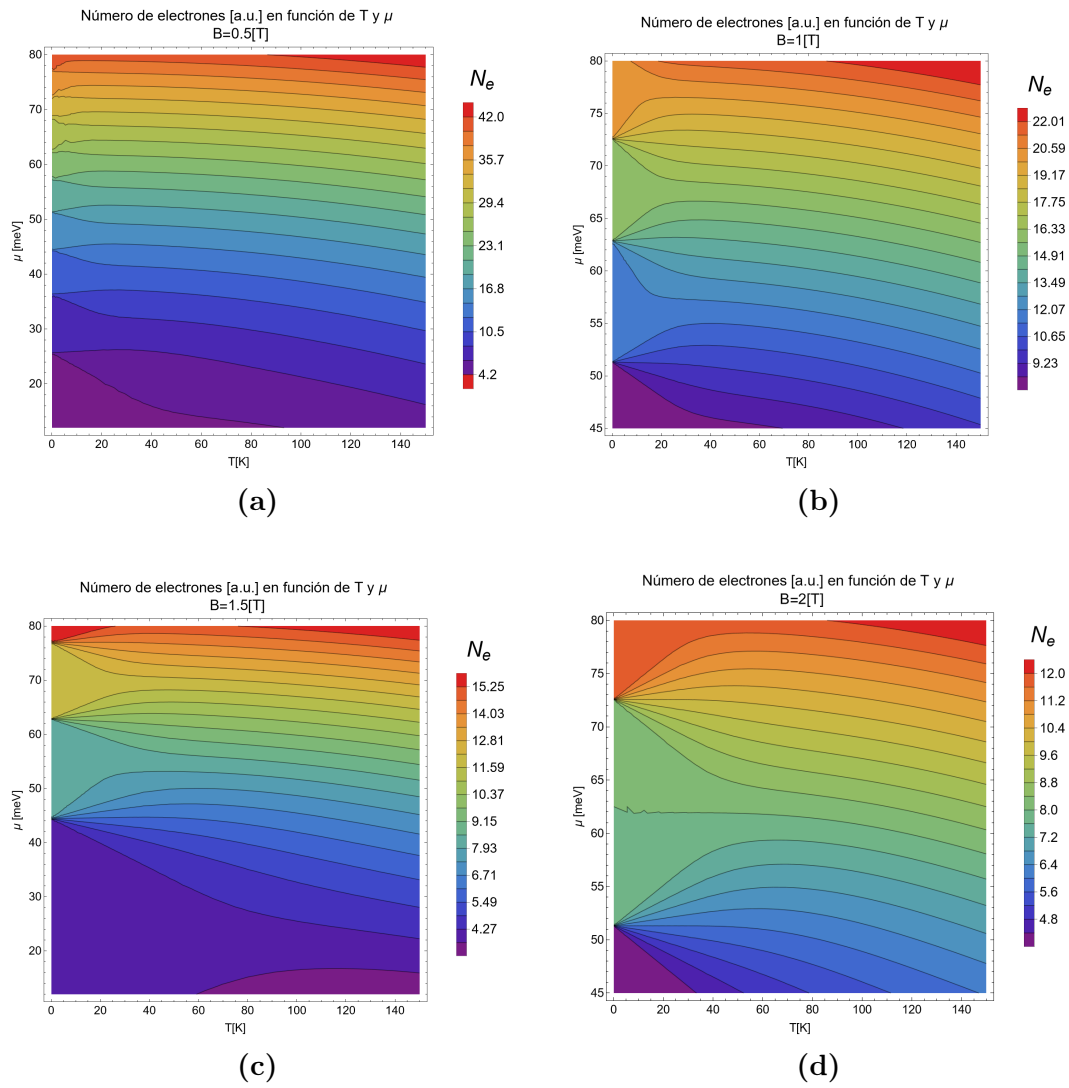


**Figura 5.2.2:** Número de partículas, en función del potencial químico, sometido a una temperatura fija de 5 K cuando se varía el campo magnético.

se dilatan más, lo que nos indica que se necesitan mayores incrementos en el potencial químico para agregar el mismo número de partículas.

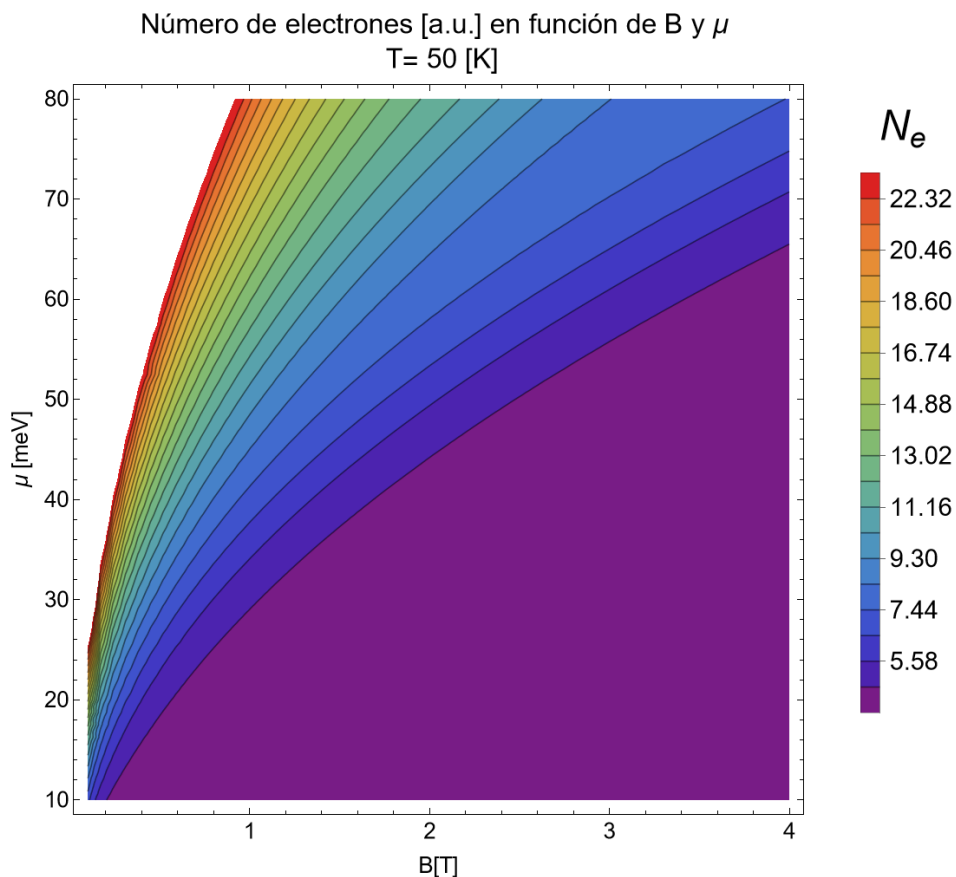
Una vez que ya vimos cómo se comportan las partículas, podemos obtener el número de partículas, o electrones en nuestro caso, en función de la temperatura y el potencial químico  $\mu$ , tal como se muestra en la Figura 5.2.3. Aquí los electrones están en presencia de un campo magnético que varía en cuatro valores, cuando tenemos  $B = 0.5$  T (5.2.3a),  $B = 1$  T (5.2.3b),  $B = 1.5$  T (5.2.3c) y  $B = 2$  T (5.2.3d).

Al mirar estas imágenes podemos ver que a medida que aumenta el potencial químico, el número de electrones va en aumento, sin embargo, el cómo incrementa  $N_e$  va variando, dependiendo del campo magnético, por esta razón tenemos distintos valores de  $N_e$  para cada campo. Por otra parte, al analizar los gráficos por separado nos damos cuenta de que, por ejemplo, en la Figura 5.2.3a los contornos que se presentan son casi horizontales, lo que nos sugiere que  $N_e$  depende principalmente de  $\mu$  y casi nada de la temperatura. Esta curvatura de los contornos va aumentando a medida que aumentamos el campo magnético, por lo que el número de electrones se vuelve cada vez más sensible a la temperatura y al potencial químico, es decir, la dependencia de



**Figura 5.2.3:** Número de electrones en función de la temperatura y el potencial químico: (a) Número de electrones sometidos a un campo de 0.5 T, (b) Número de electrones sometidos a un campo de 1 T, (c) Número de electrones sometidos a un campo de 1.5 T, (d) Número de electrones sometidos a un campo de 2 T.

$N_e$  con  $T$  su vuelve más pronunciada. A su vez, el número de electrones que obtengamos nos dirá en cuánto fijar  $N$  para obtener así el potencial químico  $\mu(T, B)$ .



**Figura 5.2.4:** Número de partículas, en función del campo magnético y el potencial químico, sometido a una temperatura fija de 50 K, para una monocapa.

Si ahora quisiéramos ver qué es lo que sucede cuando, en lugar de tener el número de partículas en función de la temperatura, tenemos  $N_e$  en función del campo magnético y  $\mu$ , obtenemos lo que se muestra en la Figura 5.2.4.

En esta imagen podemos ver como a medida que  $B$  y  $\mu$  aumentan, también lo hace  $N_e$ . Aquí, además, podemos notar que las líneas de contorno son curvas, mostrando como el número de electrones varía con el campo magnético y el potencial químico, pues se presenta una relación clara y directa entre  $B$ ,  $\mu$  y  $N_e$  a temperatura constante.

Obteniendo el potencial químico podemos empezar a calcular y graficar las cantidades termodinámicas. La primera que calcularemos será la energía interna o energía electrónica, la cual, para una monocapa, vendrá dada por:

$$\begin{aligned}
U &= \sum_{n=0} \varepsilon_n n_f(\varepsilon_n, \mu, T) \\
&= \varepsilon_0 n_f(\varepsilon_0, \mu, T) + \sum_n^{\infty} \varepsilon_n n_f(\varepsilon_n, \mu, T)
\end{aligned} \tag{5.43}$$

Luego, la energía interna nos queda:

$$U = \sum_n \varepsilon_n n_f(\varepsilon_n, \mu, T); \quad \mu \equiv \mu(T, B) \tag{5.44}$$

Para todo estado distinto de  $\varepsilon = 0$ . Por otra parte, con la energía interna podremos calcular el calor específico sabiendo que:

$$C_B = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_B \tag{5.45}$$

Mientras que el cálculo de la entropía proviene de las derivaciones de la mecánica estadística, pues nosotros ahora vamos a tener una entropía de esta forma:

$$S = -k_B \int_{\xi_l}^{\xi_h} d\xi D(\xi) \mathcal{F}(n_f(\varepsilon_n, \mu, T)) \tag{5.46}$$

Donde

$$\mathcal{F}(n_f) = n_f \ln n_f + (1 - n_f) \ln (1 - n_f)$$

Sin embargo, debido a que esto último, computacionalmente, es muy costoso, podemos aproximar esta función  $\mathcal{F}$  a una función de Lorentz de la forma:

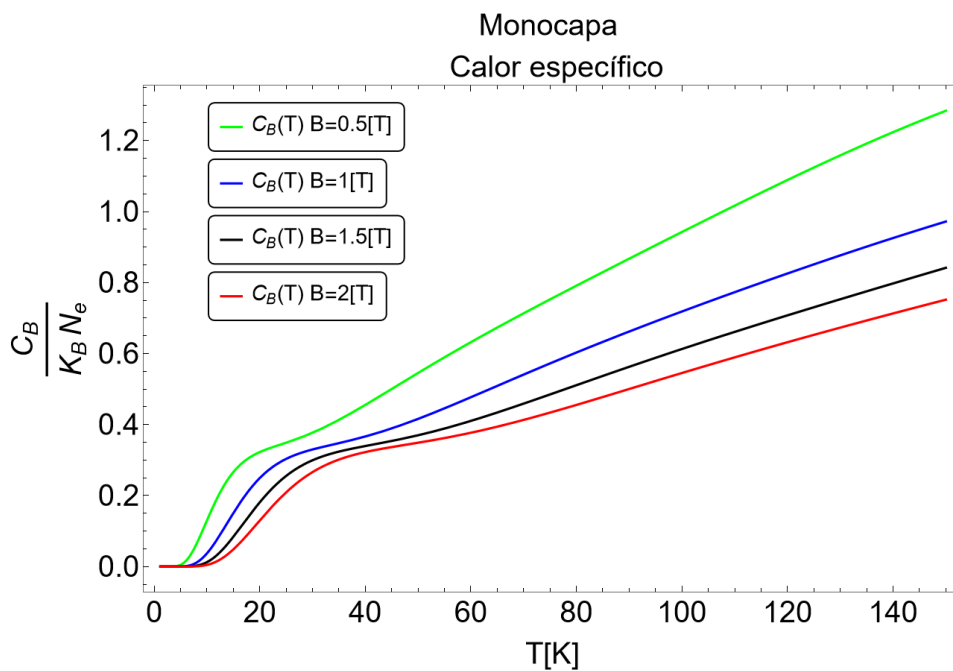
$$\mathcal{L}(\varepsilon_n, \mu, T) = \frac{C}{e^{\left(\frac{|\varepsilon_n - \mu|}{2k_B T}\right)^{3/2}} + 1}; \quad C = 1.4$$

Entonces, con esto, finalmente, podremos escribir la entropía de la siguiente forma:

$$S \simeq 4k_B \sum_n \mathcal{L}(\varepsilon_n, \mu, T) \tag{5.47}$$

Donde se ha tenido en cuenta la definición de la densidad de estados, dada por la ecuación (5.35), y se ha incluido la degeneración del sistema.

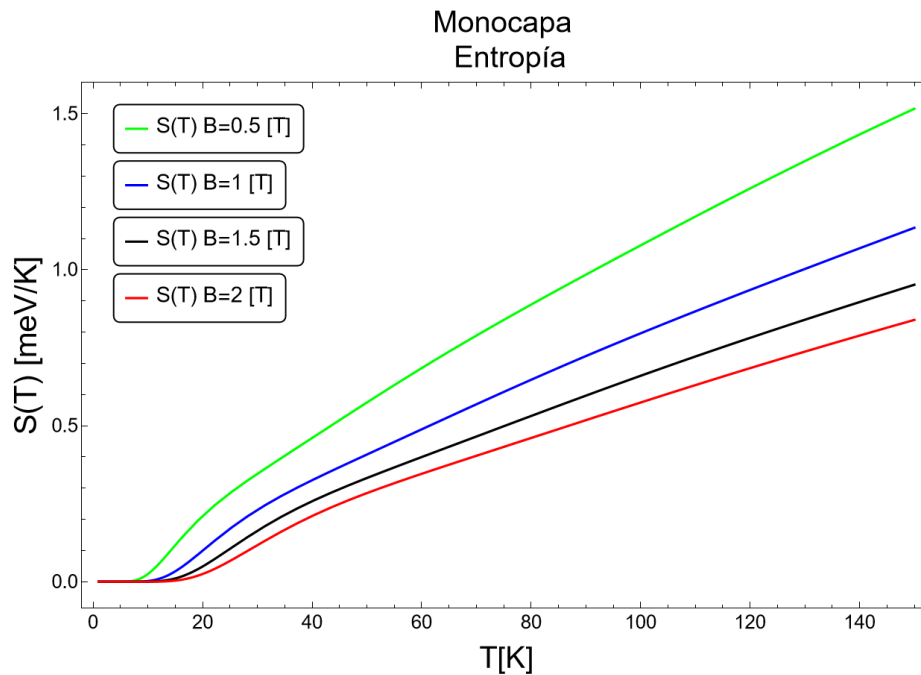
De esta forma, podremos calcular las cantidades termodinámicas, partiendo por el calor específico, el cual se muestra en la Figura 5.2.5, en donde podemos ver las curvas correspondientes a los distintos valores de campo magnético. Es fácil ver que, al aumentar la temperatura, el calor específico aumenta para todos los valores de campo magnético, sin embargo, a mayor campo, el calor específico disminuye, por lo tanto, podríamos decir que, el calor específico mantiene una relación directamente proporcional a la temperatura, pero inversamente proporcional al campo.



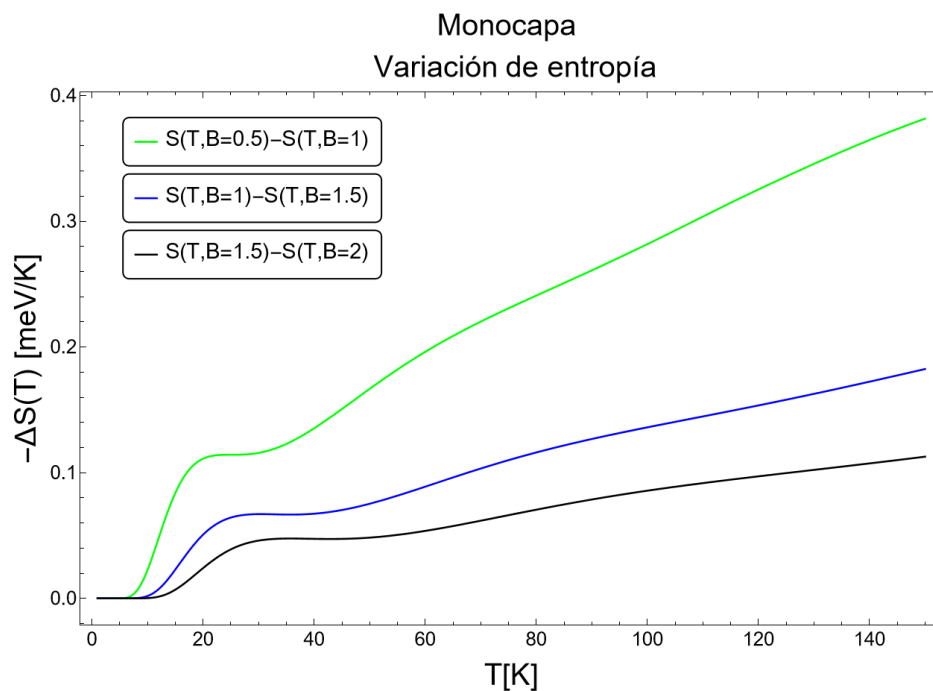
**Figura 5.2.5:** Calor específico en función de la temperatura sometido a un campo magnético externo de 0.5 T (verde), 1 T (azul), 1.5 T (negro) y 2 T (rojo).

La otra cantidad de importancia en nuestra investigación es la entropía, la cual se muestra en la Figura 5.2.6, donde podemos ver la dependencia de  $S$  respecto de la temperatura cuando tenemos distintos valores de campo magnético. Aquí, podemos ver un comportamiento similar al del calor específico, pues a medida que aumentamos la temperatura, aumenta también la entropía, pero esta disminuye al aumentar el campo magnético.

Finalmente, si tenemos la entropía entonces podemos obtener la diferencia o variación de entropía,  $-\Delta S$ . La Figura 5.2.7 nos muestra la variación de entropía en función de la temperatura cuando tenemos campos magnético de 0.5 T, 1 T, 1.5 T y 2 T.



**Figura 5.2.6:** Entropía en función de la temperatura con un campo magnético externo de 0.5 T (verde), 1 T (azul), 1.5 T (negro) y 2 T (rojo).



**Figura 5.2.7:** Variación de entropía en función de la temperatura con campo magnético externo variable

Podemos ver que al aumentar la temperatura la variación de entropía aumenta. Por otra parte, la curva verde, que representa la diferencia de entropía

entre los campos  $B = 0.5 \text{ T}$  y  $B = 1 \text{ T}$  presenta un aumento más significativo respecto al que presentan las otras curvas, lo que nos indica que la diferencia entre las entropías con campo  $B = 0.5 \text{ T}$  y  $B = 1 \text{ T}$  es mayor que las diferencias que se producen con los otros valores de campo. A su vez, la diferencia de entropía entre los campos  $1 \text{ T}$  y  $1.5 \text{ T}$  es mayor que la que existe entre los campos  $1.5 \text{ T}$  y  $2 \text{ T}$ . Además, si nos fijamos en el eje vertical, podemos ver que nuestro  $-\Delta S$  es positivo, por lo que nuestro material se calienta.

# Capítulo 6

## Bicapa de Grafeno: Estudio Termodinámico

### 6.1. Estadística de Boltzmann

Hasta ahora hemos estado estudiando la termodinámica de una monocapa de grafeno al aplicarle un campo magnético externo, sin embargo, nuestro análisis se puede expandir a multicapas de grafeno. Por ahora, tal como lo hemos mencionado anteriormente, estudiaremos la termodinámica de una bicapa de grafeno. En el sistema bicapa ocurre un fenómeno muy interesante ya que, los estados de baja energía siguen pudiendo ser descritos por la ecuación de Dirac, pero, con una dispersión cuadrática [9]. Esto último quiere decir que, los electrones que se describen poseen masa. Luego, bajo campo magnético externo perpendicular, el espectro de baja energía tiene la forma [9, 36]:

$$E_n = \pm \hbar \omega_c \sqrt{n(n-1)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.1)$$

Donde  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  corresponde a la frecuencia ciclotrónica. El valor de la masa efectiva en nuestros cálculos es  $m^* \sim (0.039 \pm 0.002)m_e$  [9], donde  $m_e$  es la masa del electrón. Notar que, la Ec. (6.1) tiene 2 niveles de energía cero, correspondientes a  $n = 0$  y  $n = 1$  [36]. Como hemos visto en los capítulos anteriores, cada nivel de Landau en una monocapa es 4 veces degenerado incluyendo el estado de energía cero, donde el factor 4 está asociado a la degeneración por espín y a los puntos no equivalentes de la ZB  $K$  y  $K'$ , que da paso a lo que se conoce como degeneración por valle [9]. En el caso del grafeno

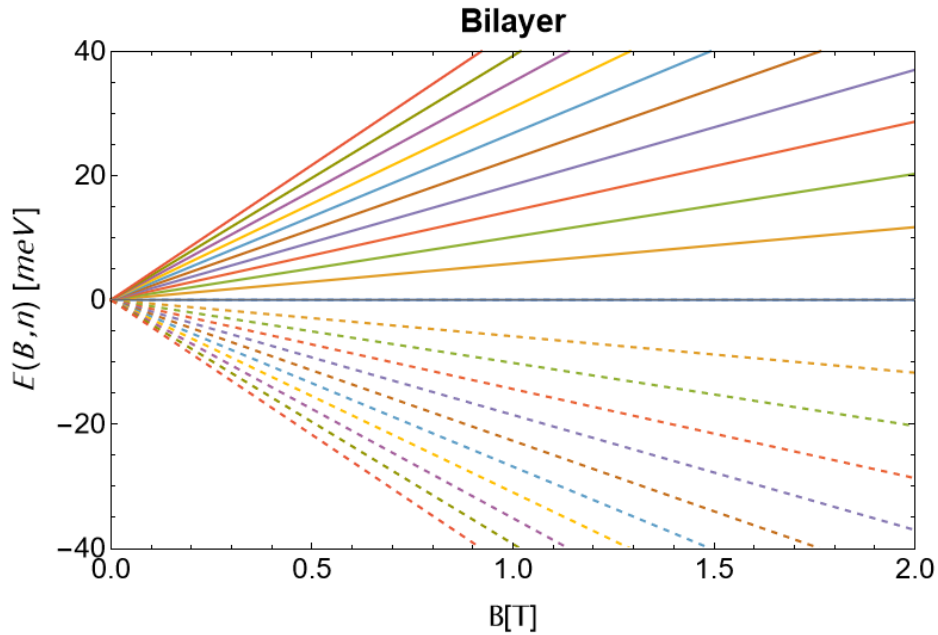
bicapa, los niveles de energía diferentes de cero son 4 veces degenerados como los del grafeno monocapa. Sin embargo, el estado de energía cero presenta una degeneración óctuple [9]. Esto es apoyado por las medidas de conductividad Hall realizadas en el grafeno bicapa [9] y en coherencia con los dos ceros encontrados por la fórmula analítica de la Ec. (6.1) (para los estados  $n = 0, n = 1$  [36]).

Luego, para los cálculos termodinámicos que se mostrarán en esta sección, la función de partición está dada por:

$$Z = 4 N_c + \sum_{n=1}^{\infty} 4 e^{-\beta E_n}, \quad (6.2)$$

Donde  $N_c = 2$  para la bicapa y hemos considerado  $n = 20000$  estados de energía para asegurar la convergencia de los cálculos numéricos.

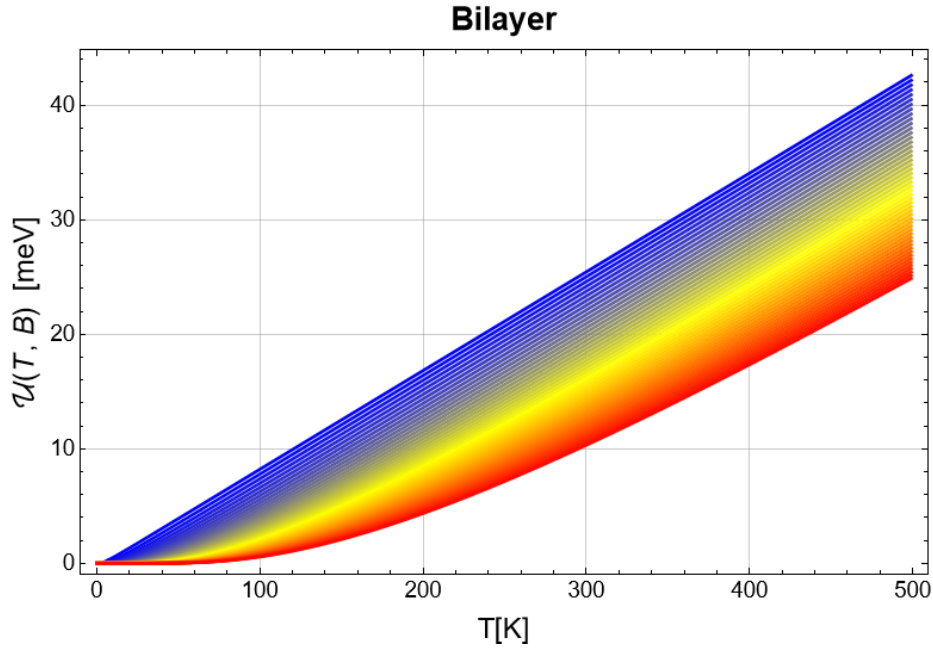
De esta forma entonces, y de manera análoga a lo realizado para una monocapa de grafeno, se llegó a los siguientes resultados:



**Figura 6.1.1:** Espectro de energía en función del campo magnético para distintos niveles de Landau  $n \in [0, 10]$

En la Figura 6.1.1 se muestra el espectro de energía en función del campo magnético, para distintos niveles de Landau,  $n \in [0, 10]$ , en los dos puntos de Dirac  $K$  (parte positiva del gráfico) y  $K'$  (parte negativa del gráfico).

Luego, en la Figura 6.1.2 se muestra la energía interna en meV, como función de la temperatura, para una bicapa de grafeno. Los colores cercanos al

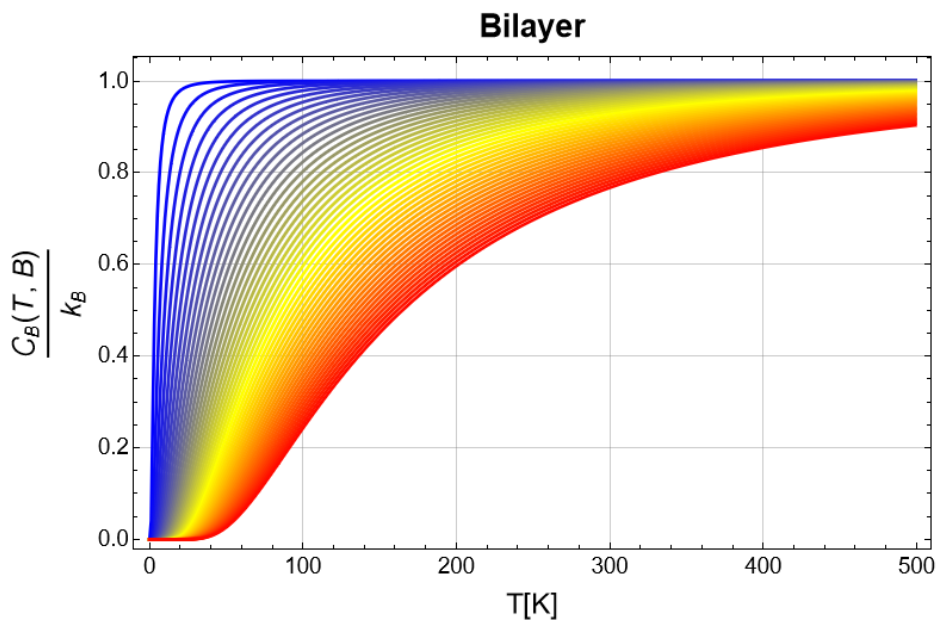


**Figura 6.1.2:** Energía interna (en unidades de mili electronvolt) como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, para una bicapa de grafeno

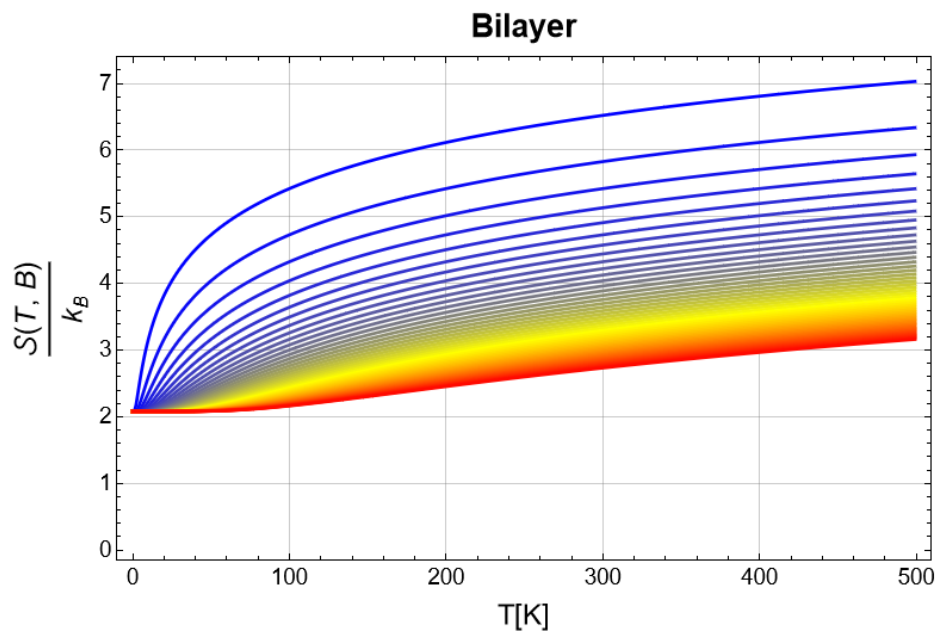
azul representan energías con campos magnéticos más pequeños, y los colores cercanos al rojo representan energías con campos más grandes. Al igual que en el caso de una monocapa de grafeno, vemos que, al aumentar la temperatura, la energía interna aumenta, pero en el caso contrario, esta disminuye al ir aumentando el campo magnético.

En la Figura 6.1.3 tenemos el calor específico como función de la temperatura para distintos valores de campo magnético, donde los colores cercanos al azul hacen referencia a campos más pequeños mientras que, los cercanos al rojo se refieren a campos más grandes. Aquí, se puede ver que, a bajas temperaturas, el máximo del calor específico no supera el valor de  $k_B$  y al aumentar el campo magnético, menor es este máximo. Por otra parte, a altas temperaturas, el calor específico parece converger al valor de  $k_B$  para cada valor de campo magnético. Note que, en este caso, es decir, para una bicapa de grafeno, el calor específico obtuvo un valor de  $k_B$ , a diferencia del caso de una monocapa, donde se obtuvo un valor para el calor específico de  $2k_B$ .

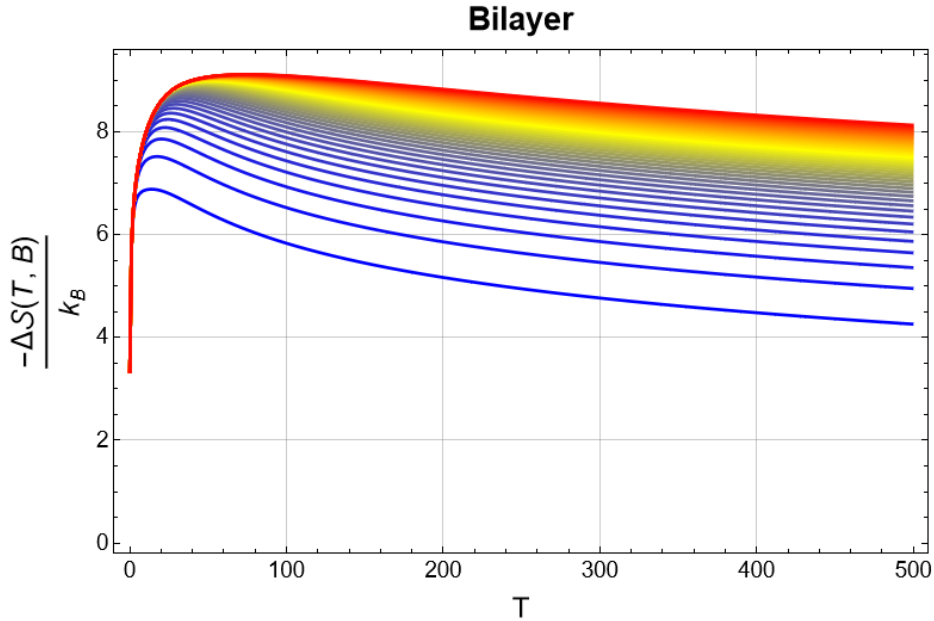
En la Figura 6.1.4 se nos presenta a la entropía como función de la temperatura para distintos valores de campo magnético. Nuevamente los colores



**Figura 6.1.3:** Calor específico como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, para una bicapa de grafeno



**Figura 6.1.4:** Entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, en una bicapa de grafeno



**Figura 6.1.5:** Variación de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, para una bicapa de grafeno

cercanos al azul representan campos magnéticos pequeños mientras que, los cercanos al rojo representan campos más grandes. Se observa que, a medida que aumenta el campo, disminuye la entropía. Note que, a bajas temperaturas la entropía tiende a un valor de aproximadamente  $k_B \ln 8$ , considerando que ahora tendremos 8 grados de degeneración, para el estado cero de energía. Por otro lado, similar al caso de una monocapa, en temperaturas altas, la entropía aumenta.

Por último, en la Figura 6.1.5 se muestra la variación de entropía como función de la temperatura para distintos valores de campo magnético, los cuales van aumentando, siguiendo la gama de colores, desde el azul, para valores más pequeños, hasta el rojo, para valores más grandes. Se observa que, a bajas temperaturas no hay diferencia entre los valores de  $\Delta S$ , al igual que sucede para una monocapa, pero se comienzan a apreciar diferencias al aumentar un poco la temperatura. Además, note que,  $\Delta S$  alcanza valores máximos para luego disminuir y volverse constante. Como  $(-\Delta S)$  es positivo, el material entrega calor, es decir, se calienta, y a campos cada vez más grandes, mayor es la magnitud de la variación de entropía.

## 6.2. Estadística de Fermi

De forma análoga a lo realizado para una monocapa, ahora podremos analizar el problema usando el punto de vista de la estadística de Fermi-Dirac. Pero debido a que el procedimiento es casi el mismo no entraremos en demasiados detalles sobre este mismo.

Ya sabemos que para poder calcular las cantidades termodinámicas que nos interesan, primero que todo debemos calcular el número de estados, para lo cual usaremos la aproximación de la densidad de estados. Por lo tanto, usando esta aproximación, el número de estados, o bien, la densidad electrónica viene dada por:

$$\eta \equiv \frac{N}{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi n_f(\varepsilon, \mu, T) \cdot D(\xi) \quad (6.3)$$

Luego, de (5.38) sabemos que la densidad de estados vendrá dada por:

$$D(\xi) = \frac{1}{A} 4(N_c - 1) \delta(\varepsilon - 0) + \frac{1}{A} 4 \sum_{n=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (6.4)$$

Donde  $N_c$  corresponde al número de capas y se ha considerado la degeneración por valle y por spin.

De esta forma, tenemos:

$$\eta = \sum_{n=0}^{\infty} \left( 4(N_c - 1) \cdot n_f(0, \mu, T) + 4 \cdot n_f(\varepsilon_n, \mu, T) \right) \quad (6.5)$$

Con

$$n_f(0, \mu, T) = \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} + 1}; \quad n_f(\varepsilon_n, \mu, T) = \frac{1}{\mathcal{Z}^{-1} e^{\beta \varepsilon_n} + 1}; \quad \mathcal{Z} = e^{\mu/k_B T}$$

Sin embargo, para una bicapa de grafeno debemos tener ciertas consideraciones. La densidad de estados dada por la ecuación (6.4) se puede extender de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
D(\xi) &= \frac{1}{A} 4 \delta(\varepsilon - 0) + \frac{1}{A} 4 \sum_{n=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \\
&= \frac{1}{A} 4 \delta(\varepsilon - 0) + \frac{1}{A} 4 \delta(\varepsilon - 0) + \frac{1}{A} 4 \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \\
&= \frac{1}{A} 8 \delta(\varepsilon - 0) + \frac{1}{A} 4 \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n)
\end{aligned}$$

Donde se ha usado  $N_c = 2$  para una bicapa.

Así, nuestra densidad electrónica estará dada por:

$$\eta = \sum_{n=0}^{\infty} \left( 8 \cdot n_f(0, \mu, T) + 4 \cdot n_f(\varepsilon_n, \mu, T) \right) \quad (6.6)$$

Lo que concuerda con la degeneración óctuple del estado fundamental en una bicapa de grafeno.

En este caso, la energía obtenida en la sección 4.2.3, puede escribirse como:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega_c \sqrt{n(n-1)} = \hbar \frac{eB}{m^*} \sqrt{n(n-1)} = Cte \cdot B \cdot \sqrt{n(n-1)} \quad (6.7)$$

Nuevamente, el campo estará en unidades de Tesla, por lo que al calcular la constante, esta nos da  $Cte \approx 3.85884$ . Así, la expresión de la energía que se usará para los cálculos, vendrá dada por:

$$\varepsilon_n = (3.85884) \cdot B \cdot \sqrt{n(n-1)} \text{ [meV]} \quad (6.8)$$

Por otra parte, para calcular la energía interna, ocuparemos la siguiente expresión [19]:

$$U = \sum_n \varepsilon_n n_f(\varepsilon_n, \mu, T); \quad \mu \equiv \mu(T, B)$$

Donde la energía que usaremos, al estar en una bicapa, será la que viene dada por la ecuación (6.8). De esta forma, teniendo la energía interna podremos calcular otras cantidades termodinámicas como el calor específico y la entropía, los cuales vendrán dados por las siguientes expresiones:

$$C_B = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_B ; \quad S \simeq 4k_B \sum_n \mathcal{L}(\varepsilon_n, \mu, T) \quad (6.9)$$

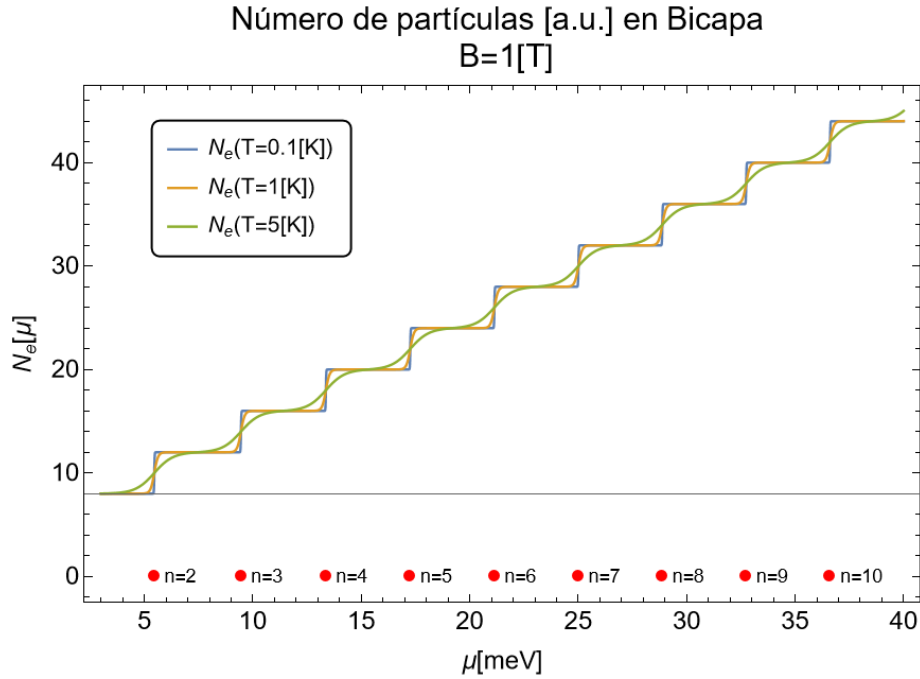
Donde

$$\mathcal{L}(\varepsilon_n, \mu, T) = \frac{C}{e^{\left(\frac{|\varepsilon_n - \mu|}{2k_B T}\right)^{3/2}} + 1}; \quad C = 1.4$$

Luego, una vez que obtenemos lo necesario, podemos graficar las cantidades termodinámicas que nos interesan. Sin embargo, al igual que en el caso de la monocapa, primero graficaremos el número de partículas en función de la temperatura y el potencial químico, tal como se puede ver en la Figura 6.2.1. En esta imagen podemos ver el número de partículas cuando variamos la temperatura en 0.1 K, 1 K y 5 K, y mantenemos el campo fijo en 1 T. Aquí, tenemos que, para cada curva, se produce un aumento en el número de partículas a medida que el potencial químico aumenta. Además, nuevamente tenemos presentes los escalones de Landau, los cuales al ir aumentando la temperatura estos son menos definidos, situación atribuible a la distribución de Fermi-Dirac, como antes se ha mencionado. Note que, los puntos rojos presentes en la gráfica, representan los niveles de Landau, que en esta ocasión van desde  $n = 2$  hasta  $n = 10$ .

Por otra parte, también podemos graficar el número de partículas cuando se varía el campo y se mantiene fija la temperatura. En la Figura 6.2.2 se puede ver el número de partículas cuando variamos el campo magnético externo en 2 T, 4 T y 7 T, con una temperatura fija de 5 K. Producto del aumento del campo magnético el número de partículas va disminuyendo. De manera contraria, al ir aumentando el potencial químico, el número de partículas va aumentando. Por otra parte, cuando aumentamos el campo magnético, los escalones de Landau están más dilatados, por lo que se necesitaría un mayor incremento de  $\mu$  para ir agregando el mismo número de partículas. Esto último es la misma discusión que se hace para una monocapa.

Con las Figuras 6.2.1 y 6.2.2 podemos ver el comportamiento de las partículas, por lo tanto, con la Figura 6.2.3 podremos ver el número de partículas que necesitaremos para encontrar el potencial químico. De esta forma, tendremos el número de partículas en función de la temperatura y el potencial químico para cuando tenemos valores de campo magnético de 0.5 T (6.2.3a), 1 T (6.2.3b),

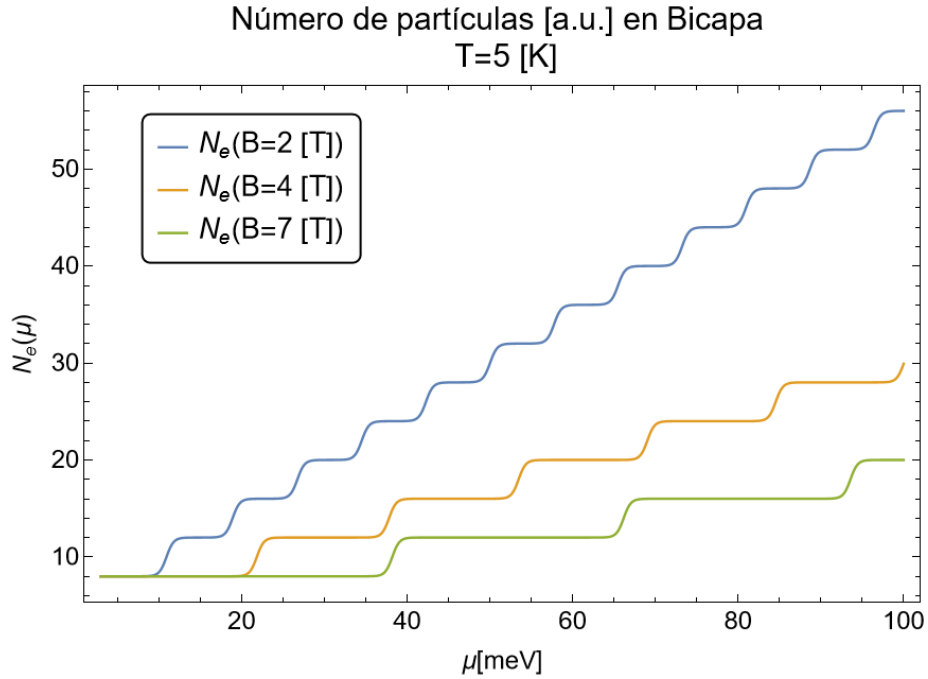


**Figura 6.2.1:** Número normalizado de partículas, en función del potencial químico, sometido a un campo magnético externo fijo de 1 T, cuando se varía la temperatura

1.5 T (6.2.3c) y 2 T (6.2.3d). Claramente, podemos ver que, a valores de  $\mu$  más grandes, más cantidad de partículas o electrones tendremos, cantidad que depende del valor de  $B$ . Además, algo importante a notar es que, en los cuatro casos estudiados, vemos que a bajas temperaturas el número de electrones varía más respecto a cuando estamos a altas temperaturas. Esto último se puede ver en las líneas de contorno, donde a bajas temperaturas son más curvas en comparación a los contornos en altas temperaturas, donde son casi horizontales.

Por otra parte, al igual que como lo hicimos para una monocapa de grafeno, podemos obtener el número de partículas en función del campo magnético y el potencial químico, cuando fijamos una temperatura de 50 K, como se ve en la Figura 6.2.4. Tanto para el potencial químico como para el campo magnético el número de electrones aumenta. Además, las líneas de contorno presentan un comportamiento casi lineal, demostrando la clara influencia que tienen  $B$  y  $\mu$  sobre  $N_e$ .

Ahora que ya tenemos el número de partículas para fijar nuestro  $N$  y encontrar así el potencial químico  $\mu$ , podemos graficar cantidades termodinámicas como el calor específico, el cual se muestra en la Figura 6.2.5.

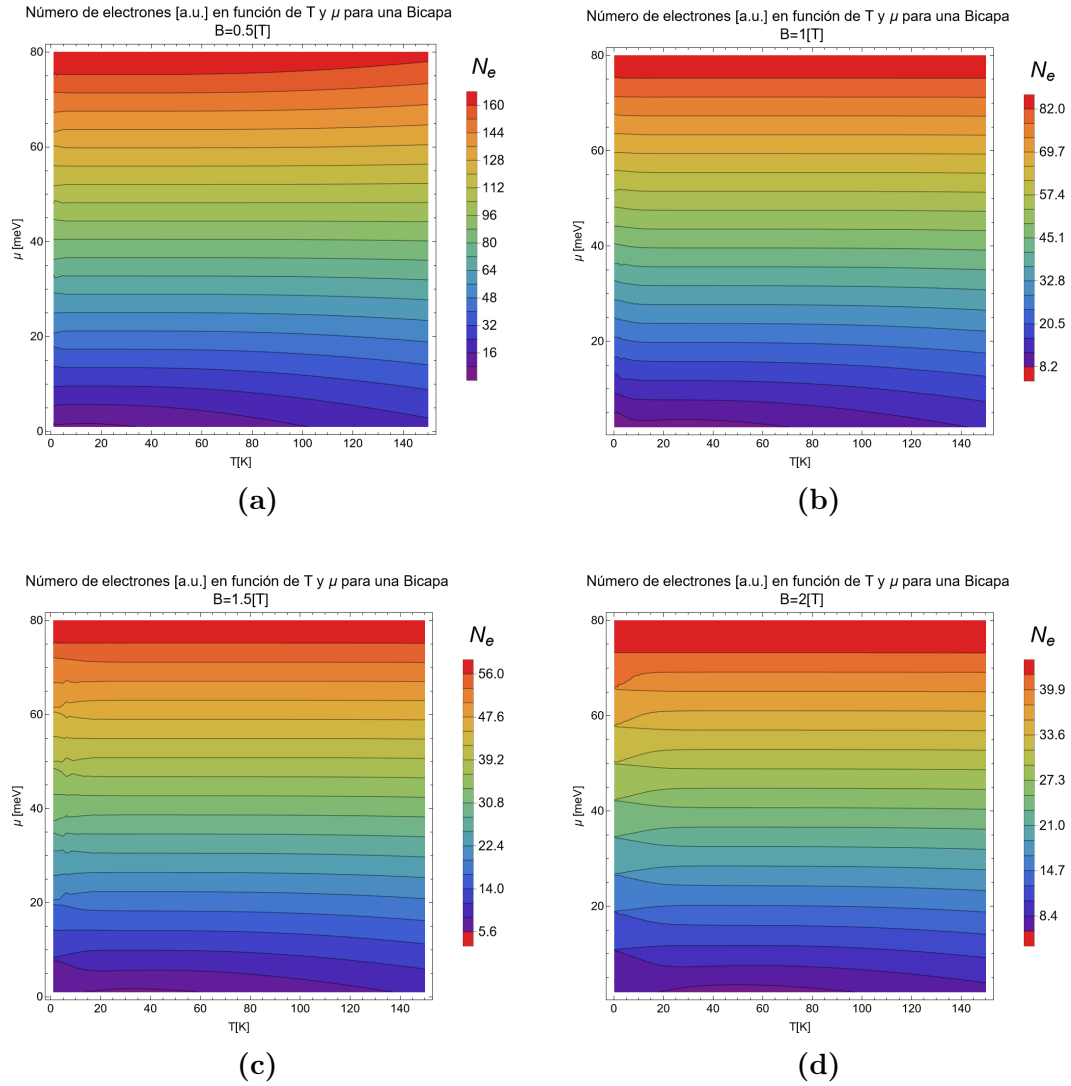


**Figura 6.2.2:** Número normalizado de partículas, en función del potencial químico, sometido a una temperatura fija de 5 K, cuando se varía el campo magnético.

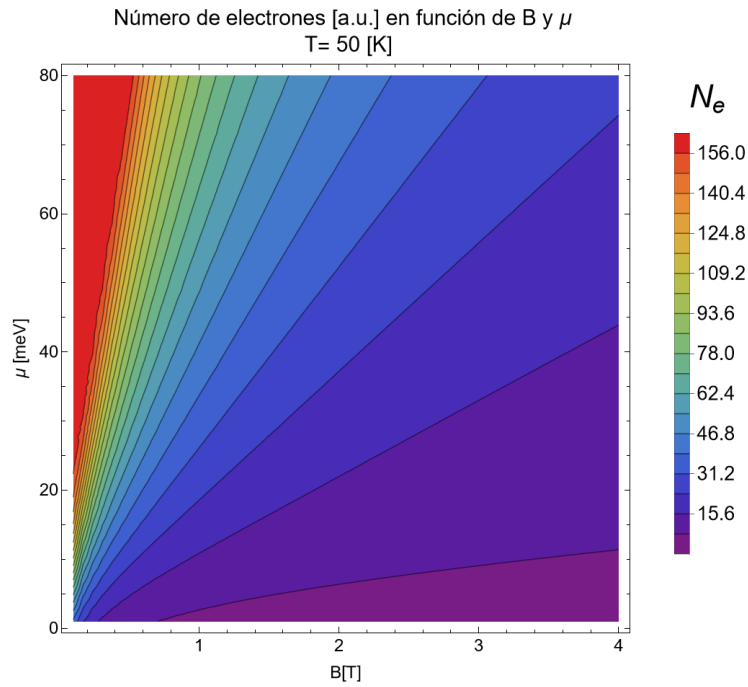
Aquí podemos ver cómo se comporta  $C_B$  en función de la temperatura, para cuando tenemos distintos valores de campo magnético. Tenemos un aumento en el calor específico, en todas las curvas, a medida que aumenta la temperatura, sin embargo, se observa que la curva que tiene un campo  $B = 0.5$  T tiene un mayor aumento respecto a las otras, por lo que podemos concluir que al aumentar el campo disminuye el calor específico. Este comportamiento es el mismo que se puede apreciar al estar en una monocapa de grafeno, descrita en la sección 5.2.

La entropía es otra cantidad termodinámica que nos es de interés. La gráfica de esta se presenta en la Figura 6.2.6, donde podemos ver como la entropía se comporta de manera inversamente proporcional al campo magnético, pues este al aumentar hace que disminuya  $S$ . A su vez, la entropía tiene un comportamiento directamente proporcional con la temperatura, es decir,  $S$  aumenta si la temperatura aumenta.

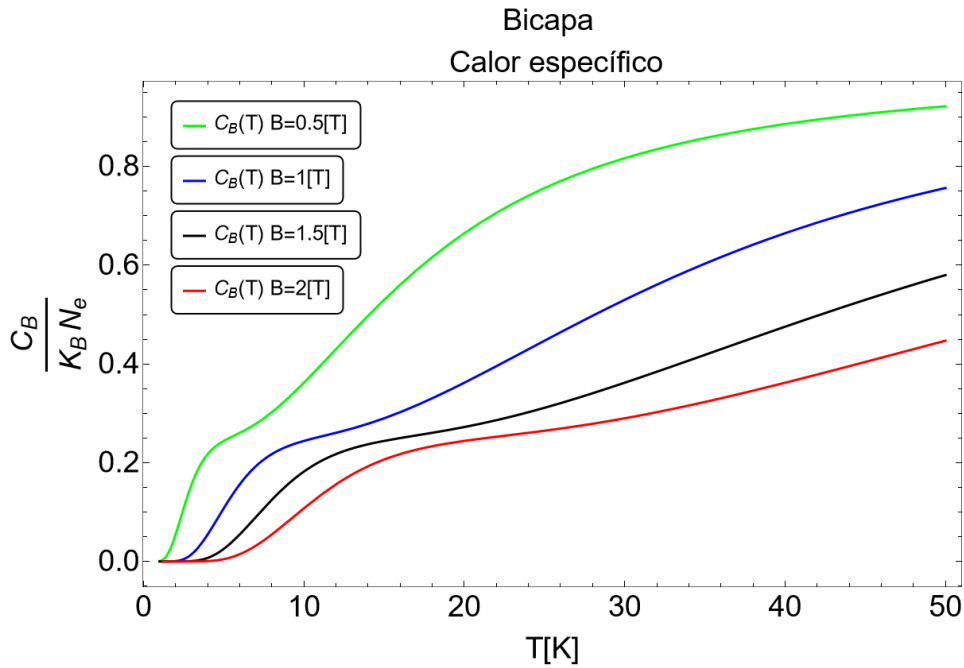
Una vez que tenemos la entropía, podemos obtener nuestro  $\Delta S$ . La variación de entropía, para distintos valores de  $B$ , se muestra en la Figura 6.2.7, en donde, si bien se observa que en todas las curvas tenemos un aumento de la variación a



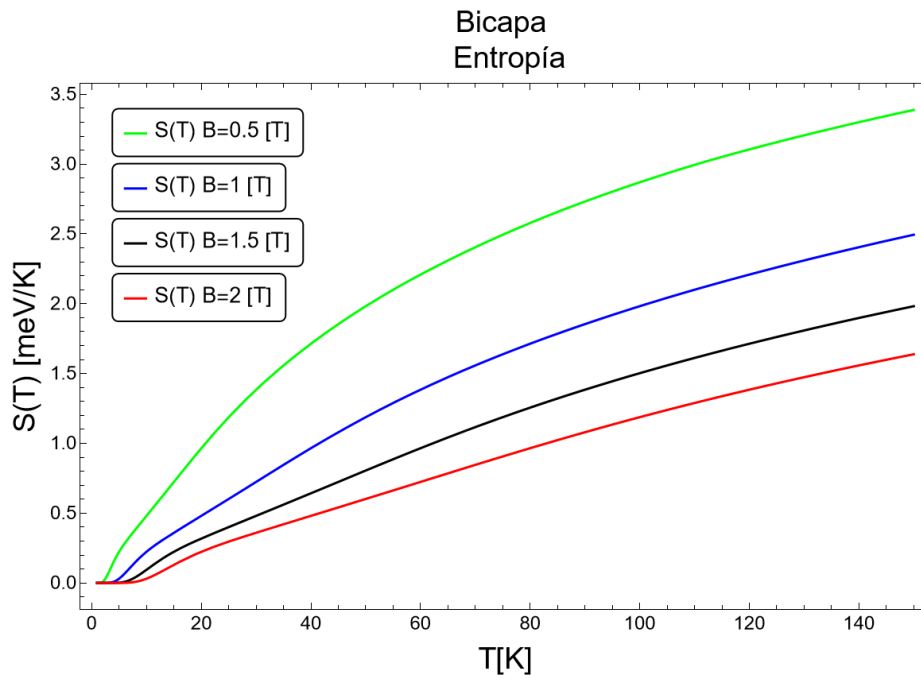
**Figura 6.2.3:** Número de electrones en función de la temperatura y el potencial químico: (a) Número de electrones sometidos a un campo de 0.5 T, (b) Número de electrones sometidos a un campo de 1 T, (c) Número de electrones sometidos a un campo de 1.5 T, (d) Número de electrones sometidos a un campo de 2 T.



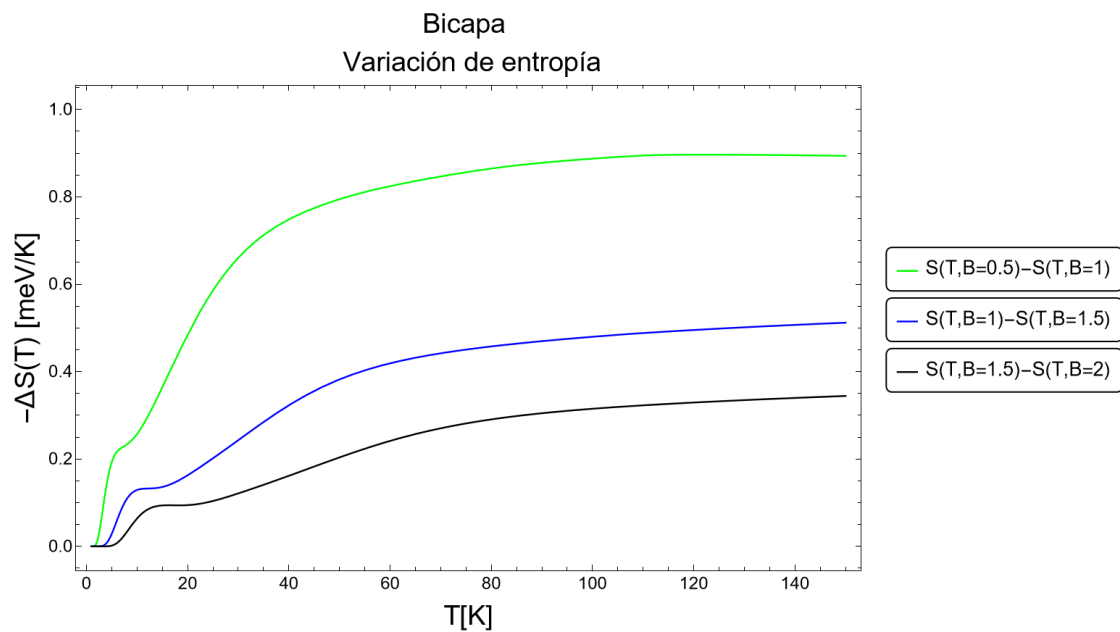
**Figura 6.2.4:** Número de partículas, en función del campo magnético y el potencial químico, sometido a una temperatura fija de 50 K, para una bicapa.



**Figura 6.2.5:** Calor específico en función de la temperatura sometido a un campo magnético externo de 0.5 T (verde), 1 T (azul), 1.5 T (negro) y 2 T (rojo).



**Figura 6.2.6:** Calor específico en función de la temperatura sometido a un campo magnético externo de 0.5 T (verde), 1 T (azul), 1.5 T (negro) y 2 T (rojo).



**Figura 6.2.7:** Variación de entropía en función de la temperatura con campo magnético externo variable, para una bicapa de grafeno.

medida que aumentamos la temperatura, la diferencia de la curva verde, entre los campos  $B = 0.5 \text{ T}$  y  $B = 1 \text{ T}$ , es mayor en comparación a las otras. Lo mismo ocurre con la curva azul respecto a la curva negra. Nuevamente, si nos fijamos, nuestro  $-\Delta S$  es positivo, por lo que nuestro material está entregando calor, siguiendo la tendencia de los otros casos estudiados en las secciones anteriores.

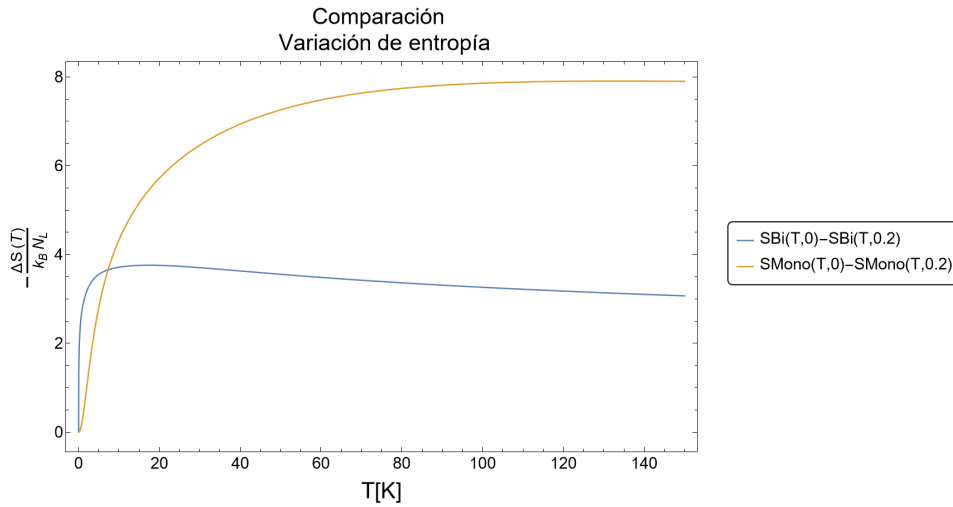
## Capítulo 7

# Comparación entre Monocapa y Bicapa de Grafeno

Una vez que ya hemos estudiado tanto la monocapa como la bicapa, podemos hacer una comparación entre ambas para determinar cuál tiene una mejor respuesta térmica.

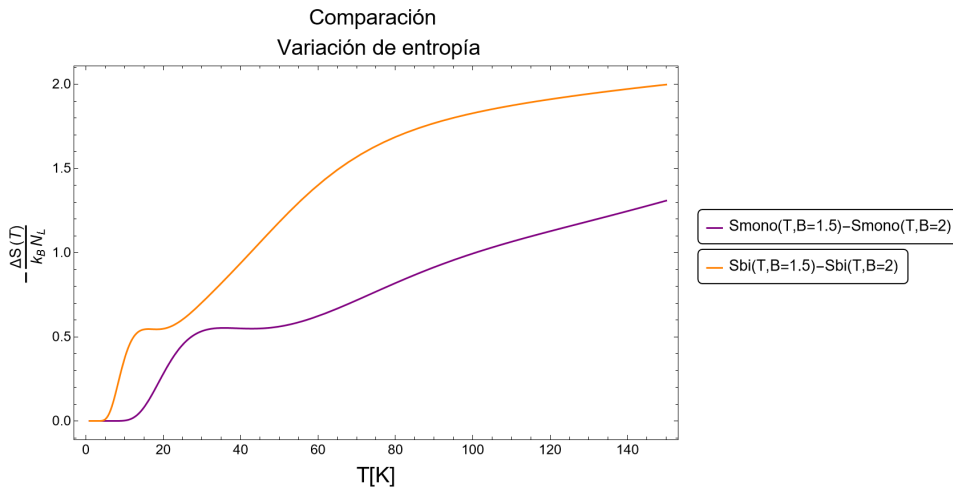
En la Figura 7.0.1 se muestra la comparación entre la variación de entropía para una monocapa y una bicapa de grafeno, con campos de 0 T y 0.2 T. Aquí, se puede observar que a muy bajas temperaturas,  $\frac{-\Delta S}{N_L}$ , es decir, la variación de entropía dividida por el número de capas, es mucho más beneficiosa en una bicapa, es decir, tiene una mejor respuesta. Sin embargo, a altas temperaturas, sobre los 10 K, la monocapa supera a la bicapa en respuesta. La razón de esto se explica en el comportamiento de la monocapa y bicapa al comparar cada una por separado cuando tenemos un campo de 0 T y otro de 0.2 T. En una bicapa, la entropía a un campo bajo (campo de 0 T) satura muy rápido a bajas temperaturas, es decir, alcanza un valor constante bastante rápido, mientras que, en el caso de un campo de 0.2 T, la entropía tarda un poco más en saturar, pero no solo eso, sino que esto hará que la diferencia que existe entre la entropía a campo 0 T y 0.2 T decrezca, haciendo que la respuesta de la bicapa sea menor después de cierta temperatura.

Por otra parte, en una monocapa, la entropía de referencia no se satura incluso después de una alta temperatura como lo es 500 K. Como la entropía no satura, la diferencia entre la de 0 T y 0.2 T va creciendo hasta llegar a un valor constante, es decir, ambas van a converger a un valor fijo, correspondiente al límite de altas temperaturas. Esto hace que tenga una mejor respuesta



**Figura 7.0.1:** Diferencia de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) entre una monocapa (naranja) y una bicapa (azul), con campos de 0 T y 0.2 T.

comparada a la bicapa.



**Figura 7.0.2:** Diferencia de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) entre una monocapa (morado) y una bicapa (naranja), con campos de 1.5 T y 2 T.

Si ahora consideramos la estadística de Fermi-Dirac, al hacer la comparación entre una monocapa y bicapa de grafeno, para saber en cuál caso se tiene una mejor respuesta térmica, obtenemos lo que se puede apreciar en la Figura 7.0.2. Aquí se hace una comparación entre ambos casos, cuando tenemos campos de 1.5 T y 2 T. Es importante notar que, tanto a bajas como a altas temperaturas, es la bicapa quien supera a la monocapa en respuesta, es decir, la bicapa mantiene

una mayor variación de entropía, por sobre la monocapa, independiente de la zona en la que se esté estudiando, ya sea a bajas o altas temperaturas. Para explicar el por qué sucede esto, debemos fijarnos en los gráficos de la entropía, cuando tenemos los campos de 1.5 T y 2 T, tanto para la monocapa como para la bicapa. Al analizar los gráficos nos damos cuenta de que en el caso de la bicapa de grafeno, esta satura bastante rápido a bajas temperaturas respecto al caso de la monocapa, pero no solo eso, sino que, a altas temperaturas, la monocapa aún no es capaz de alcanzar la saturación que ya tiene la bicapa en ese mismo punto. Es por esta razón que la bicapa se mantendrá por sobre la monocapa en todo el rango de temperatura.

# Capítulo 8

## Conclusiones

En esta tesis se ha investigado el efecto magnetocalórico utilizando como sustancia de trabajo grafeno y sus sistemas multicapas. Específicamente, nuestro estudio se ha centrado en los sistemas monocapa y bicapa de grafeno, desde dos puntos de vista estadístico. Primero, se ha utilizado la estadística de Boltzmann y analizado los sistemas descritos tratándolos como sistemas clásicos. Esto restringe nuestro estudio a sólo considerar los estados de cero energía y positivos para el cálculo de la función de partición canónica evitando de esta manera los estados negativos provenientes de la ecuación de Dirac que llevan a una divergencia en el cálculo de la función de partición. Posteriormente, hemos realizado un análisis usando la estadística de Fermi-Dirac, en donde se trata a los sistemas propuestos como algo meramente cuántico al estar trabajando con fermiones y flexibiliza, a través del cálculo de la densidad de estados del sistema, la inclusión de los estados negativos de energía. En ambos enfoques estadísticos hemos presentado los cálculos de las cantidades termodinámicas más relevantes como lo son la energía interna y la entropía.

Una utilidad de la termodinámica previamente calculada corresponde a comprender la respuesta térmica que presentan estos sistemas a las variaciones del campo magnético externo aplicado sobre ellas. Nuestros resultados indican que, en la estadística de Boltzmann, a bajas temperaturas es la bicapa quien supera a la monocapa en respuesta, para luego ser superada por esta misma al estar a altas temperaturas. Por otra parte, usando la estadística de Fermi-Dirac, la respuesta térmica de la bicapa supera a la de la monocapa tanto a bajas como a altas temperaturas. Ambos resultados son ampliamente discutidos en el Capítulo 7.

Los hallazgos que encontramos nos hacen plantearnos dos escenarios, uno es si quisiéramos trabajar en la estadística de Boltzmann, entonces, dependerá de la región de temperatura en la que queramos trabajar para saber cuál configuración ocupar, pues, como ya se mencionó, un sistema supera al otro según se trabaje a bajas o altas temperaturas. El otro escenario que se nos plantea, es si decidimos trabajar con la estadística de Fermi-Dirac, en cual caso resulta más que evidente que conviene trabajar con una bicapa de grafeno ya que esta presenta una mejor respuesta térmica, es decir, una mayor variación de entropía, en todo momento.

Los resultados obtenidos cumplen con el propósito de esta investigación, el cual es calcular y estudiar la variación de entropía, pues esto último no es algo arbitrario. Debido a que  $(-\Delta S)$  es directamente proporcional a  $\Delta T$ , será  $(-\Delta S)$  quien nos entregará el “signo” y nos indicará si el material entrega calor, como es el caso en nuestra investigación, o actúa como refrigerante. Lo cual nos ayudará a definir si el grafeno es apto o no para aplicaciones como la refrigeración magnética.

Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos, aún hace falta un estudio más completo sobre el tema, ya que, aún se debe analizar si lo encontrado, trabajando en la estadística de Boltzmann, presenta una ventaja, tanto si estamos trabajando a bajas como a altas temperaturas, todo dependiendo del caso que uno encuentre más conveniente, considerando las respuestas térmicas analizadas en ambos casos. Además, al estar en la estadística de Fermi-Dirac, hacen aparición los llamados “huecos”, que en simples palabras corresponden a la ausencia de electrones. Entonces, hace falta estudiar estos sistemas cuando estamos en presencia de huecos, y analizar cómo y qué es lo que cambia en nuestros resultados ya obtenidos, así como también se podría estudiar qué es lo que sucede cuando tenemos un desbalance en la cantidad de electrones y huecos.

Por último, y con el fin de mejorar los resultados encontrados, hace falta estudiar el sistema en más capas de grafeno y observar si el comportamiento encontrado, en las dos estadísticas estudiadas, se potencia o no con el número de capas haciendo de este sistema un foco atractivo para los fenómenos calóricos.

# Bibliografía

- [1] Emil Warburg. Magnetische untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249(5): 141–164, 1881.
- [2] Peter Debye. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Annalen der Physik*, 386(25):1154–1160, 1926.
- [3] WF Giauque. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. *Journal of the American Chemical Society*, 49(8):1864–1870, 1927.
- [4] GV Brown. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47(8):3673–3680, 1976.
- [5] Vitalij K Pecharsky and Karl A Gschneidner Jr. Giant magnetocaloric effect in gd 5 (si 2 ge 2). *Physical review letters*, 78(23):4494, 1997.
- [6] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306 (5696):666–669, 2004.
- [7] Santosh K Tiwari, Sumanta Sahoo, Nannan Wang, and Andrzej Huczko. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1):10–29, 2020.
- [8] JI Paredes, S Villar-Rodil, MJ Fernández-Merino, L Guardia, A Martínez-Alonso, and JMD Tascón. Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 21(2):298–306, 2011.
- [9] Long-Jing Yin, Ke-Ke Bai, Wen-Xiao Wang, Si-Yu Li, Yu Zhang, and Lin He. Landau quantization of dirac fermions in graphene and its multilayers. *Frontiers of Physics*, 12(4):1–37, 2017.
- [10] Chiun-Yan Lin, Jhao-Ying Wu, Yih-Jon Ou, Yu-Huang Chiu, and Ming-Fa Lin. Magneto-electronic properties of multilayer graphenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(39):26008–26035, 2015.
- [11] Hongki Min and Allan H MacDonald. Electronic structure of multilayer graphene. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 176:227–252, 2008.

- [12] Ilya G Kaplan. Pauli exclusion principle and its theoretical foundation. *arXiv preprint arXiv:1902.00499*, 2019.
- [13] MO Goerbig. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Reviews of Modern Physics*, 83(4):1193–1243, 2011.
- [14] Yafis Barlas, Kun Yang, and AH MacDonald. Quantum hall effects in graphene-based two-dimensional electron systems. *Nanotechnology*, 23(5):052001, 2012.
- [15] VK Pecharsky, KA Gschneidner Jr, AO Pecharsky, and AM Tishin. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Physical review B*, 64(14):144406, 2001.
- [16] Aleksandr M Tishin and Youry I Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*. CRC Press, 2016.
- [17] Oscar Andres Negrete Sarraf. Propiedades altamente frustradas con estructuras tipo fe2-p. Master’s thesis, Universidad Técnica Federico Santa María, 2018.
- [18] Víctor Romero Rochín. Termodinámica de sistemas magnéticos, 2014.
- [19] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [20] Frederick Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press, 2009.
- [21] R.K. Pathria and Paul D. Beale. *Statistical Mechanics*. Elsevier, 4th edition, 2021.
- [22] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, eighth edition, 2004.
- [23] Ronald N. Bracewell. *The Fourier Transform and Its Applications*. McGraw-Hill, 2000.
- [24] N.W Ashcroft and N.D Mermin. *Solid-State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [25] G Dresselhaus, Mildred S Dresselhaus, and Riichiro Saito. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [26] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [27] Stephanie Reich, Janina Maultzsch, Christian Thomsen, and Pablo Ordejon. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3):035412, 2002.

- [28] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical review*, 71(9):622, 1947.
- [29] Francisco Peña Recabarren. *Máquinas Cuánticas Térmicas*. PhD thesis, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2015.
- [30] Alexandr Vladimirovich Rozhkov, AO Sboychakov, AL Rakhmanov, and Franco Nori. Electronic properties of graphene-based bilayer systems. *Physics Reports*, 648:1–104, 2016.
- [31] J-C Charlier, J-P Michenaud, and Xavier Gonze. First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite. *Physical Review B*, 46(8):4531, 1992.
- [32] NB Brandt, SM Chudinov, and Ya G Ponomarev. Modern problems in condensed matter sciences. *Agranovich and AA Maradudin: North-Holland, Am-sterdam*, 20, 1988.
- [33] Mildred S Dresselhaus and Gene Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in physics*, 51(1):1–186, 2002.
- [34] RS Deacon, K-C Chuang, RJ Nicholas, KS Novoselov, and AK Geim. Cyclotron resonance study of the electron and hole velocity in graphene monolayers. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76(8):081406, 2007.
- [35] Edward McCann. Electronic properties of monolayer and bilayer graphene. In *Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications*, pages 237–275. Springer, 2012.
- [36] Edward McCann and Mikito Koshino. The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in physics*, 76(5):056503, 2013.
- [37] Edward McCann and Vladimir I Fal’ko. Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Physical review letters*, 96(8):086805, 2006.
- [38] Francisco Peña Recabarren. Dirac 2-d, finite magnetic field. First Homework of Latex Francisco Peña, 2014.
- [39] Kerson Huang. *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 2008.
- [40] Jishad Kumar, PA Sreeram, and Sushanta Dattagupta. Low-temperature thermodynamics in the context of dissipative diamagnetism. *Physical Review E*, 79(2):021130, 2009.
- [41] Francisco J Peña, Oscar Negrete, Gabriel Alvarado Barrios, David Zambrano, Alejandro González, Alvaro S Nunez, Pedro A Orellana, and Patricio Vargas. Magnetic otto engine for an electron in a quantum dot: Classical and quantum approach. *Entropy*, 21(5):512, 2019.

- [42] Mikhail Iosifovich Katsnelson, Konstantin Sergejevic Novoselov, and Andre Konstantin Geim. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature physics*, 2(9):620–625, 2006.