UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO FÍSICA

Efecto Magnetocalórico en una Monocapa y Bicapa de Grafeno

María Esperanza Benavides Vergara

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

Agosto 2022
Valparaíso, Chile

Profesor Guía: Francisco Peña

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi profesor guía, Francisco Peña, que a pesar de las inseguridades por parte de ambos sobre este trabajo, logró orientarme de manera exitosa en este proyecto.

A mi familia, que nunca dejó de preocuparse ni de apoyarme en este proceso, aun en los momentos más difíciles.

Dar las gracias a mis compañeros, los que estuvieron desde un inicio y los que llegaron después, por hacer esta experiencia en la universidad mucho más grata.

Finalmente, agradecer el apoyo financiero de los siguientes proyectos: Fondecyt, Iniciación en Investigación 2020 Grant No. 11200032 y "Millennium Nucleus in NanoBioPhysics" proyecto NNBP # 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 amigables con el medio ambiente, 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, 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 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. Este comportamiento encontrado a baja temperatura 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

1. Introducción **2**

2. Conceptos Previos **3**
2.1. Efecto Magnetocalórico 3
2.2. Trabajo Magnético 5
2.3. Termodinámica del MCE 9
2.4. Convención de signos 11

3. Grafeno **12**

4. Niveles de Landau **16**
4.1. Niveles de Landau del electrón libre 16
4.2. Nieveles de Landau en Grafeno 17

5. Monocapa de Grafeno **20**
5.1. Cálculo de la función de partición 20
5.2. Cantidades termodinámicas 22

6. Bicapa de Grafeno **28**

7. Comparación entre Monocapa y Bicapa de Grafeno **33**

8. Conclusiones **35**

Referencias **36**

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. De esta forma 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 (LieS) [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 unos de los materiales más fuertes y mejores conductores [7]. Por todas las características antes mencionadas, sumado a que los métodos de su producción son amigables con el medio ambiente [8], lo hacen un material bastante atractivo cuando se trata de su estudio y aplicaciones.

Capítulo 2

Conceptos Previos

2.1. Efecto Magnetocalórico

Cuando un cambio de temperatura, en un material, se da al exponer este material a un campo magnético externo variable [9], 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:

$$\triangle S = \frac{\triangle Q}{T} \tag{2.1}$$

De donde:

$$\triangle Q = T \triangle S \tag{2.2}$$

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

$$S = S(T, H) \tag{2.3}$$

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 [9]:

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

Donde $S_{red}(T, H)$ está relacionada a la red cristalina, $S_{elect}(T, H)$ está

relacionada con la distribución eletrónica 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 [10], 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 esto 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:

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

En la Figura 2.1.1 tenemos un ejemplo de un diagrama T-S de un sistema expuesto a los campos magneticos H_0 y H_1 [11]. 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:

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

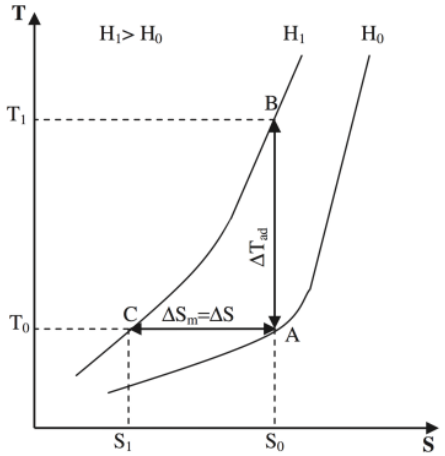

Figura 2.1.1: Esbozo de la dependencia térmica de la entropía para un sistema en presencia de dos campos externos.

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:

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

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:

$$U = U(S, V, N, M) \tag{2.8}$$

Con M la magnetización, donde suponemos que :

$$\vec{M} = M\hat{e} \tag{2.9}$$

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

$$\vec{M} = \int_V \vec{\mathcal{M}}\, d^3r \tag{2.10}$$

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

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + dW_M \tag{2.11}$$

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 [12]. 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 solo lleva corriente I proporcionada por esta batería.

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

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{j} \tag{2.12}$$

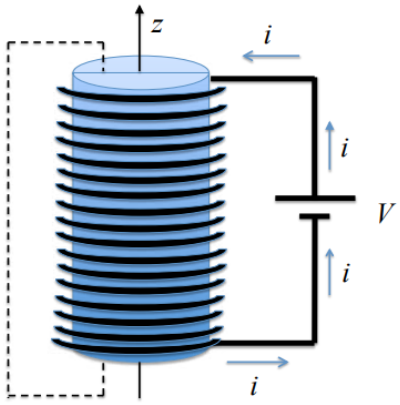

Figura 2.2.1: Material magnético de forma cilíndrica de longitud L y área transversal A, rodeado por un solenoide de $\mathcal{N}$ vueltas.

Integramos la ecuación sobre el área demarcada por las líneas punteadas (ver Figura 2.2.1 [12]), con $\hat{n}$ la normal:

$$\int \nabla \times \vec{H} \cdot \hat{n} dA = \frac{4\pi}{c} \int \vec{j} \cdot \hat{n} dA \tag{2.13}$$

Lo que nos da:

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = \frac{4\pi}{c} \cdot \mathcal{N} \cdot I \tag{2.14}$$

El resultado del lado derecho 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 $\vec{H} = 0$, mientras que dentro del material $\vec{H} = H\hat{z}$, con H constante. Luego, nuestra ecuación (2.14) queda:

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

De donde podemos despejar la magnitud de H:

$$H = \frac{4\pi}{c} \cdot \frac{\mathcal{N} \cdot I}{L} \tag{2.16}$$

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 $\vec{M}$, es decir, la misma dirección que $\vec{\mathcal{M}} = \mathcal{M}\hat{z}$. Además, es importante notar que, habrá un campo de inducción magnética en el material de la forma:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \cdot \mathcal{M} \tag{2.17}$$

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 $\vec{H}$ y por tanto un cambio en $\vec{B}$, o sea que, $d\vec{B}/dt \neq 0$, lo que nos generará un cambio de flujo de inducción. Con esto, podemos hacer uso de la ecuación de Faraday:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{B} \tag{2.18}$$

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 $\hat{z}$:

$$\int_A \nabla \times \vec{E} \cdot \hat{z} dA = -\frac{1}{c}\int_A \frac{\partial}{\partial t}\vec{B} \cdot \hat{z} dA \tag{2.19}$$

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

$$\oint \vec{E} \cdot \vec{dl} = -\frac{1}{c}A\frac{dB}{dt} \tag{2.20}$$

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

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

Donde ε_{ind} corresponde a la fuerza electromotriz inducida en todo el solenoide. Aquí, estamos suponiendo que $I = q/\triangle t$, con q la carga que pasa por el cable en un tiempo $\triangle t$. Si ahora hacemos un cambio $\triangle q \approx dq$, y de acuerdo a la ley de Faraday, se genera un campo eléctrico que se opone al cambio, es decir, se genera una fuerza electromotriz ε 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 $\vec{E}$ hace sobre una carga $\triangle q$ entre los puntos 1 y 2 en el espacio:

$$\triangle W_{ext} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{l} = \triangle q \int_1^2 \vec{E} \cdot d\vec{l} = \triangle q \cdot \mathcal{V} = \triangle q \cdot \varepsilon \tag{2.22}$$

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

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

$$dW = \varepsilon dq = \frac{\mathcal{N}}{c} A \frac{dB}{dt} dq = \frac{\mathcal{N}}{c} A \frac{dB}{dt} \frac{dq}{dt} dt = \frac{\mathcal{N}}{c} AIdB \tag{2.23}$$

Donde $I = dq/dt$.

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

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

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

$$dW = \frac{\mathcal{N}}{c} AdB \cdot \frac{HcL}{4\pi\mathcal{N}} = \frac{LA}{4\pi} HdB \tag{2.25}$$

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

$$dB = dH + 4\pi d\mathcal{M} \tag{2.26}$$

Luego:

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

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

Si 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:

$$dW = HdM \tag{2.28}$$

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:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + HdM \tag{2.29}$$

Y si asumimos que N es constante, entonces:

$$dU = TdS - PdV + HdM \tag{2.30}$$

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 [13], G queda:

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

De donde:

$$dG = dU - SdT - TdS + VdP + PdV - HdM - MdH \tag{2.32}$$

Usando la ecuación (2.30) dG queda:

$$dG = VdP - SdT - MdH \tag{2.33}$$

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

$$dG = -SdT - MdH \tag{2.34}$$

De donde podemos obtener la siguiente relación de Maxwell:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Con:

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

2.4. Convención de signos

De (2.41) tenemos que:

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

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

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

Pero de (2.42), sabemos que:

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

Luego,

$$\triangle T_{ad} \sim \frac{T}{C_H} \left(-\triangle S_{isot}\right) \tag{2.47}$$

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

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

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 3.0.1. La estructura de panal de abeja [14, 15] consiste en una red hexagonal, con una base de dos átomos, etiquetados como A y B, en cada punto de red.

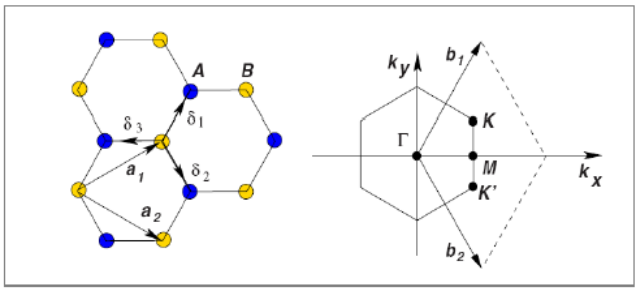

Figura 3.0.1: Red tipo panal de abeja y la zona de Brillouin. Izquierda: Estructura de red del grafeno, con $\vec{a_1}$ y $\vec{a_2}$ como los vectores de red unitarios correspondintes. δ_i, $i = 1, 2, 3$ son los vectores de los primeros vecinos. Derecha: La zona de Brillouin (BZ) correspondiente. Los conos de Dirac están localizados en los puntos K y K' [16].

Si se utilizan coordenadas cartesianas con x e y, los vectores primitivos de la red hexagonal de Bravais (3.0.1), son $\vec{a_1}$ y $\vec{a_2}$ donde

$$\vec{a_1} = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}\right); \qquad \vec{a_2} = \left(\frac{a}{2}, \frac{-\sqrt{3}a}{2}\right) \tag{3.1}$$

y $a = |\vec{a_1}| = |\vec{a_2}|$ es la constante de red. En el grafeno, $a = 2.46$Å [14]. La constante de red es la distancia que hay entre celdas unitarias, mientras que, entre los átomos de carbono es la distancia carbono-carbono $a_{C-C} = a/\sqrt{3} = 1.42$Å. 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 $\vec{R} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2}$ donde n_1 y n_2 son enteros.

Los vectores de la red recíproca $\vec{b_1}$ y $\vec{b_2}$ que satisfacen $\vec{a_1} \cdot \vec{b_1} = \vec{a_2} \cdot \vec{b_2} = 2\pi$ y $\vec{a_1} \cdot \vec{b_2} = \vec{a_2} \cdot \vec{b_1} = 0$ están dados por:

$$\vec{b_1} = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right); \qquad \vec{b_2} = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \tag{3.2}$$

La representación de la red recíproca es presentada en la Figura (3.0.1), que es una red hexagonal de Bravais, como la indicada en la zona conformada por los vectores $\vec{b_1}$ y $\vec{b_2}$ y la zona punteada en la Figura (3.0.1).

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

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right); \qquad \vec{K'} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \tag{3.3}$$

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

$$\vec{\delta_1} = \frac{a}{2}\left(1, \sqrt{3}\right) \qquad \vec{\delta_2} = \frac{a}{2}\left(1, -\sqrt{3}\right) \qquad \vec{\delta_3} = -a\,(1, 0) \tag{3.4}$$

Mientras que los segundos vecinos cercanos están localizados en $\vec{\delta'_1} = \pm\vec{a_1}$, $\vec{\delta'_2} = \pm\vec{a_2}$, $\vec{\delta'_3} = \pm\left(\vec{a_2} - \vec{a_1}\right)$. El Hamiltoniano de tight-binding para electrones en grafeno puede ser truncado hasta primeros y segundos vecinos más cercanos, siendo expresado como:

$$H = -t \sum_{\langle i,j,\sigma \rangle} \left(a^{\dagger}{}_{\sigma,i} b_{\sigma,j} + H.c\right) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle,\sigma \rangle} \left(a^{\dagger}{}_{\sigma,i} a_{\sigma,j} + b^{\dagger}{}_{\sigma,i} b_{\sigma,j} + H.c\right) \tag{3.5}$$

Donde $a_{i,\sigma}$ ($a^{\dagger}_{i,\sigma}$) aniquila (crea) un electrón con spin $\sigma(\uparrow,\downarrow)$ en el sitio $\vec{R_i}$ 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* [17] 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 (3.5) tienen la forma [18]

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm\sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \tag{3.6}$$

Donde se tiene que:

$$f(\vec{k}) = 2\cos\left(\sqrt{3}k_y a\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \tag{3.7}$$

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

$$g(\vec{k}) = \sum_{l=1}^{3} e^{i\cdot\delta_l} = 1 + 2e^{\frac{3iak_x}{2}}\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \tag{3.8}$$

Con

$$|g(\vec{k})|^2 = 3 + 2\cos\left(\sqrt{3}k_y a\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) = 3 + f(\vec{k}) \tag{3.9}$$

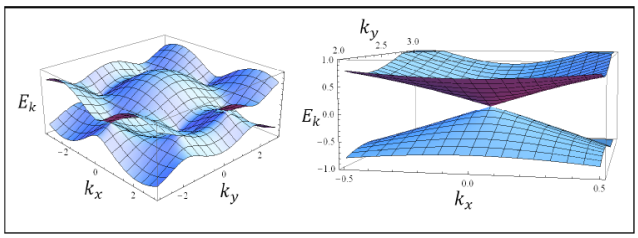

Figura 3.0.2: Izquierda: Dispersión electrónica (3.6), con $t' = 0$, $t = 1$ y $a = 1$ por simplicidad. Derecha: Zoom en las bandas cerca de uno de los puntos de Dirac.

El signo positivo de la Ec. (3.6) implica la banda superior (π^*) y el signo negativo la banda inferior (π). Es claro, de la Ec. (3.7) 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 π y π' se vuelven asimétricas. En la Figura 3.0.2 [19], 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 3.0.2 [19] puede

ser obtenida expandiendo la estructura de bandas completa, (3.7), cerca del vector $\vec{K}$ (o $\vec{K'}$), (3.3), como $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, con $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm v_F |\vec{q}| + O\left[(q/K)^2\right] \tag{3.10}$$

Donde $\vec{q}$ 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.

Capítulo 4

Niveles de Landau

4.1. Niveles de Landau del electrón libre

En un campo magnético externo asociado a un potencial vector $\vec{A}$, el hamiltoniano no relativista correspondiente a un electrón "libre" es:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 \tag{4.1}$$

El campo magnético vendrá dado por $\vec{B} = \bigtriangledown \times \vec{A} = B\hat{k}$, donde se ha impuesto el gauge de Landau $A_y = -Bx$, con $A_x = A_z = 0$. Aquí, nuestro hamiltoniano no depende ni de y ni de z, por lo que los operadores p_y y p_z conmutan con el hamiltoniano, es decir:

$$\left[\hat{H}, p_y\right] = 0; \qquad \left[\hat{H}, p_z\right] = 0 \tag{4.2}$$

Luego, estos operadores comparten autofunciones ψ con el hamiltoniano:

$$\hat{H}\psi = E\psi; \quad p_y\psi = |p_y|\psi = \hbar k_y\psi \quad p_z\psi = |p_z|\psi = \hbar k_z\psi \tag{4.3}$$

Con esto obtenemos:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left[{p_x}^2 + \left(|p_y| - \frac{eB}{c}\,x\right)^2 + |p_z|^2\right] \tag{4.4}$$

Con esto entonces, la ecuación de Schrödinger nos queda:

$$\hat{H}\psi = \frac{1}{2m}\left[{p_x}^2 + \left(|p_y| - \frac{eB}{c}\,x\right)^2 + |p_z|^2\right]\psi = E\psi \tag{4.5}$$

Proponemos como solución la siguiente función:

$$\psi_{k_y,k_z}(\vec{r}) = e^{i(k_y y + k_z z)}\varphi(x) \tag{4.6}$$

Luego, usando las ecuaciones (4.3) y (4.6), la ecuación de Schrödinger (4.5) nos queda:

$$\frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2} + \left(\hbar k_y - \frac{eB}{c}\,x\right)^2 + \hbar k_z\right]\varphi(x) = E\varphi(x) \tag{4.7}$$

Arreglando la ecuación anterior, obtenemos:

$$\left[\frac{1}{2m}{p_x}^2 + \frac{1}{2}m{\omega_0}^2(x - k_y {l_B}^2)^2\right]\varphi(x) = E'\varphi(x) \tag{4.8}$$

Con

$$l_B \equiv \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}; \qquad E' \equiv E - \frac{\hbar^2 {k_z}^2}{2m} \tag{4.9}$$

Y donde $\omega_0 \equiv \frac{eB}{mc}$ es la frecuencia ciclotrónica que corresponde a las órbitas circulares clásicas de una masa m con carga e bajo un campo B uniforme. Así entonces, tenemos que la ecuación (4.8) es la ecuación de un oscilador armónico, con solución:

$$E' = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{4.10}$$

Donde los autovalores de $\hat{H}$ son los niveles de Landau

$$E = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 {k_z}^2}{2m}, \qquad (n = 0, 1, 2, ...) \tag{4.11}$$

4.2. Nieveles de Landau en Grafeno

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

$$\hat{H} = \hbar\nu\left(k_x\sigma_x + k_y\tau_z\sigma_y\right) \tag{4.12}$$

Donde k_x y k_y representan a los momentums, σ_x y σ_y son las matrices de Pauli y τ_z vendría a ser ± 1. Aquí el signo $+$ o el signo $-$ de τ_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:

$$\hat{k} = \hat{k} + \frac{e}{\hbar}\vec{A} \tag{4.13}$$

Con $\vec{A}$ el vector potencial. Así, la ecuación (4.12) nos queda:

$$\hat{H} = \hbar\nu \left[\left(k_x + \frac{e}{\hbar}A_x \right) \sigma_x + \left(k_y + \frac{e}{\hbar}A_y \right) \tau_z \sigma_y \right] \tag{4.14}$$

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

$$\hat{H} = \hbar\nu \left[k_x \sigma_x + \left(k_y + \frac{e}{\hbar}Bx \right) \tau_z \sigma_y \right] \tag{4.15}$$

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

Podemos escribir (4.15) de una forma más conveniente, usando el siguiente "cambio de variable":

$$\tilde{x} = x + \frac{\hbar}{eB}k_y \tag{4.16}$$

Así, el hamiltoniano queda:

$$\hat{H} = \hbar\nu \left[k_x \sigma_x + \tau_z \sigma_y \frac{e}{\hbar} B\tilde{x} \right] \tag{4.17}$$

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

$$\hat{H} = \hbar\nu \left[k_x \sigma_x + \frac{\tau_z \sigma_y}{{l_B}^2} \tilde{x} \right] \tag{4.18}$$

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:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & k_x - i\tau_z \frac{\tilde{x}}{{l_B}^2} \\ k_x + i\tau_z \frac{\tilde{x}}{{l_B}^2} & 0 \end{pmatrix} \tag{4.19}$$

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:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\tilde{x}}{l_B} + il_B k_x\right) \tag{4.20}$$

Donde $\left[a, a^\dagger\right] = 1$, 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 $a^\dagger$:

$$\hat{H} = \frac{\sqrt{2}\hbar\nu}{l_B}\begin{pmatrix} 0 & -ia \\ ia^\dagger & 0 \end{pmatrix} \tag{4.21}$$

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

$$|\psi_n\rangle = \begin{pmatrix} A_n\,|n-1\rangle \\ B_n\,|n\rangle \end{pmatrix}; \qquad n \neq 0 \tag{4.22}$$

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 (4.21) y 4.22), tenemos la ecuación de autoestados, recordando que $a\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$:

$$\hat{H}\,|\psi_n\rangle = \frac{\hbar\nu}{l_B}\sqrt{2n}\begin{pmatrix} -iB_n\,|n-1\rangle \\ iA_n\,|n\rangle \end{pmatrix} = E_n\,|\psi_n\rangle \tag{4.23}$$

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

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2}}; \qquad B_n = \pm\frac{i}{\sqrt{2}} \tag{4.24}$$

Finalmente, tendremos nuestros autoestados y las autonergías:

$$\left|\psi_{\pm|n|}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} |n-1\rangle \\ \pm i\,|n\rangle \end{pmatrix}; \qquad E_n = \pm\frac{\hbar\nu}{l_B}\sqrt{2|n|} \tag{4.25}$$

Con ν la velocidad de Dirac.

Capítulo 5

Monocapa de Grafeno

5.1. Cálculo de la función de partición

Para nuestro problema, la función de partición [20] del sistema estará dada, de manera general, por la siguiente expresión:

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

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:

$$g_0^M = g_n^M = 4 \tag{5.2}$$

De esta manera, nuestra función de partición queda:

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

Usando que $E_0 = 0$, tenemos:

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

Con

$$E_n = \frac{\sqrt{2}\hbar\nu}{l_B}\sqrt{n} = \alpha_B\sqrt{n}; \qquad l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \tag{5.5}$$

Por lo tanto:

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

Definimos:

$$x_n = n\beta^2{\alpha_B}^2; \qquad \sqrt{x_n} = n\beta\alpha_B \tag{5.7}$$

Luego,

$$\triangle\, x_n = x_{n+1} - x_n = \beta^2{\alpha_B}^2 \tag{5.8}$$

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

$$Z = 4 + \frac{4}{\triangle x}\sum_{n=1}^{\infty} \triangle x e^{-\beta\alpha_B\sqrt{n}} = 4 + \frac{4}{\beta^2{\alpha_B}^2}\sum_{n=1}^{\infty} \triangle x e^{-\beta\alpha_B\sqrt{n}} \tag{5.9}$$

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

$$\begin{gathered} \triangle x \to dx \\ x_n \to x \end{gathered} \tag{5.10}$$

Así, entonces:

$$Z \cong 4 + \frac{4}{\beta^2{\alpha_B}^2}\underbrace{\int_0^{\infty} e^{-\sqrt{x}}dx}_{2} \tag{5.11}$$

$$Z = 4 + \frac{8}{\beta^2{\alpha_B}^2} \tag{5.12}$$

Trabajamos un poco en la expresión obtenida:

$$\begin{gathered} Z = 4\left(1 + \tfrac{2{k_B}^2T^2{l_B}^2}{2\hbar^2\nu^2}\right) \\ Z = 4\left(1 + \tfrac{{k_B}^2T^2}{\hbar^2\nu^2}\tfrac{\hbar}{eB}\right) \\ Z = 4\left(1 + \tfrac{{k_B}^2T^2}{\hbar\nu^2 e}\tfrac{1}{B}\right) \end{gathered} \tag{5.13}$$

Y finalmente, obtenemos:

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

5.2. 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:

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \tag{5.15}$$

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

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

La entropía por su parte, estará definida como:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z \tag{5.17}$$

De aquí, obtenemos:

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

Luego, el calor específico, definido como:

$$c_B = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B \tag{5.19}$$

Vendrá dado por:

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

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

$$M = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \tag{5.21}$$

Luego, obtenemos que la magnetización nos queda:

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

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

$$\lim_{T\to 0} U = \lim_{T\to 0} \frac{2{k_B}^3 T^3}{Be\nu^2 \hbar \left(1 + \frac{{k_B}^2 T^2}{Be\nu^2 \hbar}\right)} = 0 \tag{5.23}$$

Cuando $T \to \infty$, tenemos:

$$\begin{aligned} \lim_{T\to\infty} \frac{2{k_B}^3 T^3}{Be\nu^2 \hbar \left(1 + \frac{{k_B}^2 T^2}{Be\nu^2 \hbar}\right)} &= \lim_{T\to\infty} \frac{2{k_B}^3 T^3}{{k_B}^2 T^2 (1 + \frac{Be\nu^2 \hbar}{{k_B}^2 T^2})} \\ &= \lim_{T\to\infty} \frac{2k_B T}{(1 + \frac{Be\nu^2 \hbar}{{k_B}^2 T^2})} \sim 2k_B T \end{aligned} \tag{5.24}$$

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:

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0} \frac{2{k_B}^3 T^2}{Be\nu^2 \hbar \left(1 + \frac{{k_B}^2 T^2}{Be\nu^2 \hbar}\right)} + k_B \ln\left[4\left(1 + \frac{{k_B}^2 T^2}{Be\nu^2 \hbar}\right)\right] = k_B \ln 4 \tag{5.25}$$

$$\lim_{T\to\infty} S = \infty \tag{5.26}$$

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:

$$\lim_{T\to 0} c_B = 0 \tag{5.27}$$

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

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 $T \to \infty$, obtendremos:

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

Finalmente, para la magnetización, tenemos:

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

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

Así tenemos que, para bajas temperaturas la magnetización es 0, y para altas temperaturas tiene un valor $M \sim -\frac{k_BT}{B}$. 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 5.2.1 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 a bajas temperaturas, la energía interna tiene un valor de 0 meV,

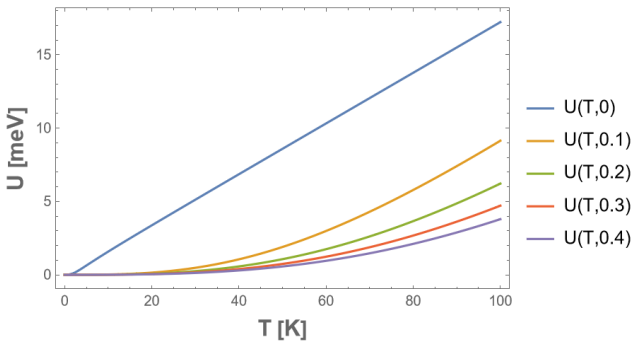

Figura 5.2.1: Energía interna (en unidades de mili electronvolt) como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0 T (línea azul), 0.1 T (línea amarilla), 0.2 T (línea verde), 0.3 T (línea roja). y 0.4 T (línea morada)

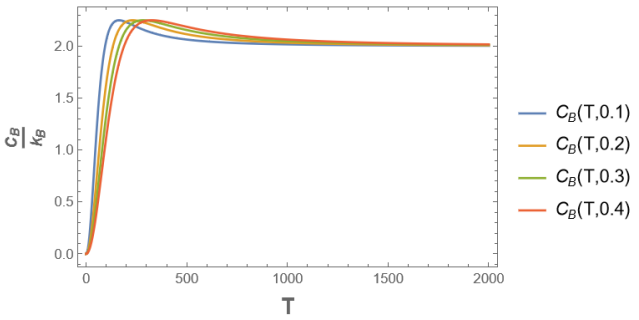

Figura 5.2.2: Calor específico como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0.1 T (línea azul), 0.2 T (línea amarilla), 0.3 T (línea verde) y 0.4 T (línea roja).

mientras que a altas temperaturas, la energía interna tiende a infinito.

En la Figura 5.2.2 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 tempratura, 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 [21] , 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 $U \sim 2k_BT$, como se ha mostrado en los límites asintóticos de la energía.

Ahora en la Figura 5.2.3 está representada la entropía para distintos valores de campo magnético, el cual varía de 0 T a 0.4 T. De aquí se observa que, a

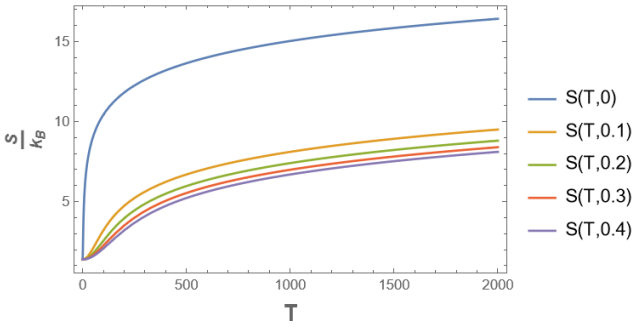

Figura 5.2.3: Entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0 T (línea azul), 0.1 T (línea amarilla), 0.2 T (línea verde), 0.3 T (línea roja) y 0.4 T (línea morada).

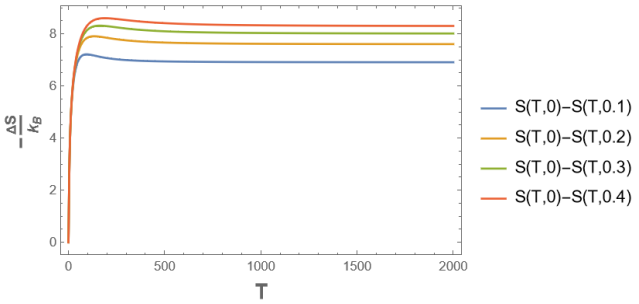

Figura 5.2.4: Variación de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0.1 T (línea azul), 0.2 T (línea amarillo), 0.3 T (línea verde) y 0.4 T (línea roja).

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, mientras que, a altas temperaturas la entropía tiende al infinito, tal como se puede apreciar al analizar los límites asintóticos de la entropía.

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

En la Figura 5.2.4 se representa la variación de entropía para distintos valores de campo magnético. Aquí, se observa que a bajas temperaturas no existe una diferencia entre los valores de $\triangle S$, pero al aumentar la temperatura si se puede ver una diferencia entre los valores, lo cual se muestra con más detalle en la Figura 5.2.5. Además que, para cada caso de campo magnético, $\triangle S$ alcanza un máximo, para luego volverse constante a cierto valor. Es importante notar que, $(-\triangle S)$ nos dio un valor positivo, lo cual nos dice 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

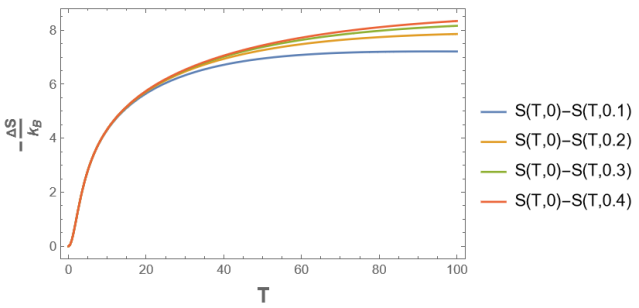

Figura 5.2.5: Variación de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para valores de campo de 0.1 T (línea azul), 0.2 T (línea amarillo), 0.3 T (línea verde) y 0.4 T (línea roja), para temperaturas más bajas.

de entropía es mayor.

Por último, en la Figura 5.2.5 está representada la variación de entropía para los distintos valores de campo magnético, pero para temperaturas más bajas. Aquí, se puede ver en más detalle que a bajas temperaturas no exite realmente una diferencia entre los valores de $\triangle S$, pero a partir de 35 K aproximádamente, si se puede observar esta diferencia entre los valores de $\triangle S$.

Capítulo 6

Bicapa de Grafeno

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, estudiaremos la termodinámica de una bicapa de grafeno.

En los sistemas multicapas de grafeno las hojas de cristal son puestas una sobre otras y son conectadas a través de fuerzas débiles de Van der Waals con diferentes configuraciones de apilamiento [22]. Para un sistema bicapa, el acoplamiento más estable corresponde al apilamiento de Bernal o también comunmente llamado apilamiento AB [22]. Este básicamente consiste en poner los átomos A de la capa superior sobre los átomos B de la capa inferior. 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 [22]. 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 [22, 23]:

$$E_n = \pm\hbar\omega_c\sqrt{n(n+1)},\ n = -1, 0, 1, 2, .. \tag{6.1}$$

Donde $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ corresponde a la frecuencia ciclotrónica. El valor de la masa efectiva en nuestros cálculos es $m^* \sim (0.039 \pm 0.002)m_e$ [22], donde m_e es la masa del electrón. Notar que, la Ec. (6.1) tiene 2 niveles de energía cero, correspondientes a $n = -1$ y $n = 0$ [23]. 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 [22]. 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 [22]. Esto es apoyado por las medidas de conductividad Hall realizadas en el grafeno bicapa [22] y en coherencia con los dos ceros encontrados por la fórmula analítica de la Ec. (6.1) (para los estados $n = -1, n = 0$ [23]).

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

$$\mathcal{Z} = 4\mathcal{N} + \sum_{n=1}^{\infty} 4\, e^{-\beta E_n}, \tag{6.2}$$

Donde $\mathcal{N} = 2$ 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:

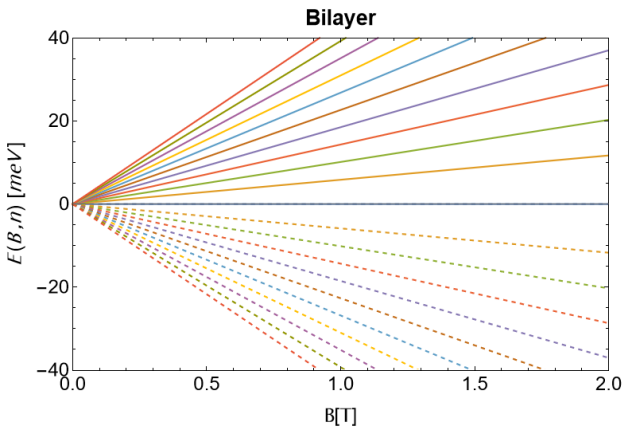

Figura 6.0.1: Espectro de energía en función del campo magnético para distintos niveles de Landau $n \in [0, 10]$

En la Figura 6.0.1 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 6.0.2 se muestra la energía interna en meV, como función de la temperatura para una bicapa de grafeno. Los colores cercanos al azul representan energías para campos magnéticos más pequeños, y los colores

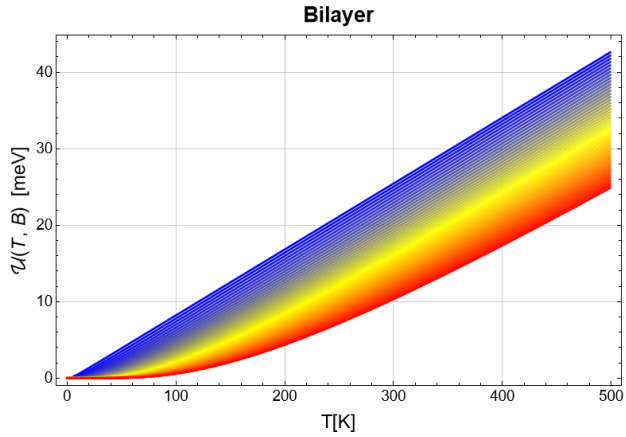

Figura 6.0.2: Energía interna (en unidades de mili electronvolt) como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, para una bicapa de grafeno

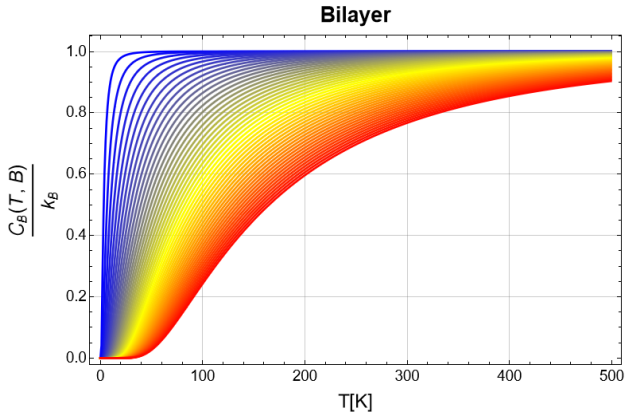

Figura 6.0.3: Calor específico como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, para una bicapa de grafeno

cercanos al rojo representan energías para campos más grandes. Al igual que en el caso de una monocapa de grefeno, vemos que a bajas temperaturas, la energía tiende a 0, mientras que, a altas temperaturas, la energía tiende a infinito.

En la Figura 6.0.3 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

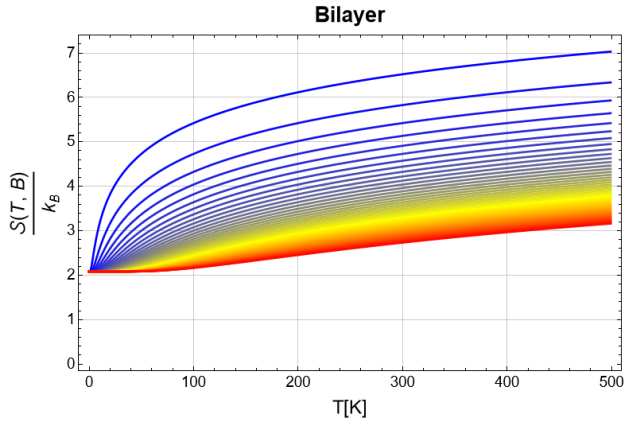

Figura 6.0.4: Entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, en una bicapa de grafeno

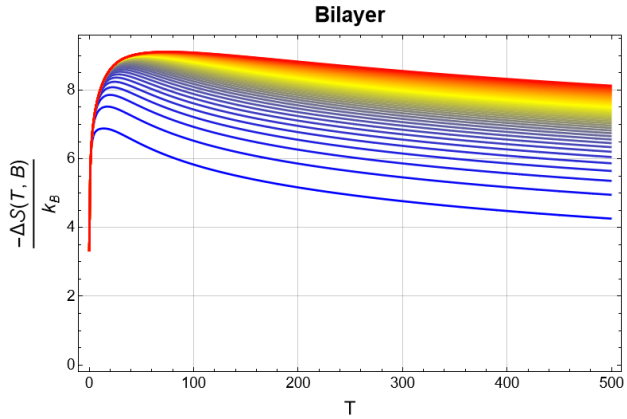

Figura 6.0.5: Variación de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para distintos valores de campo magnético, entre 0.1 T (azul) y 5 T (rojo), en intervalos de 0.1 T, para una bicapa de grafeno

específico parece converger al valor de k_B para cada valor del 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 6.0.4 está representada la entropía como función de la temperatura para distintos valores de campo magnético. Nuevamente los colores 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, a altas temperaturas, se observa que la entropía tiende al infinito.

Por último, en la Figura 6.0.5 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 $\triangle S$, pero se comienzan a apreciar diferencias al aumentar un poco la temperatura. Además, note que, $\triangle S$ alcanza valores máximos para luego disminuir y volverse constante. Como $(-\triangle S)$ 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.

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 monocapa y la bicapa de grafeno, para un campo de 0.2 T. Aquí, se puede observar que a muy bajas temperaturas, $\frac{-\triangle S}{N_L}$, es decir, la variación de entropía dividida por el número de capas, es mucho más beneficiosa en una bicapa, o sea 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

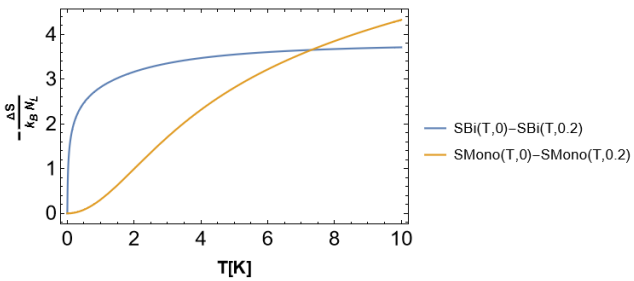

Figura 7.0.1: Diferencia de entropía como función de la temperatura (en unidades de Kelvin) para la monocapa (naranjo) y la bicapa (azul), con un campo de 0.2 T

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, o sea que ambas van a converger a un valor fijo, correspondiente al límite de altas temperaturas. Esto hace que tenga una mejor respuesta comparada a la bicapa.

Capítulo 8

Conclusiones

Como se mencionó anteriormente, dependiendo de la región de temperatura en la cual trabajemos la monocapa de grafeno tiene una mejor respuesta térmica en comparación con la bicapa, lo cual se da al estar en altas tempertauras. No obstante, al estar en bajas temperaturas, es la bicapa quien supera a la monocapa en respuesta, al aplicarle un campo magnético. Obtener estos resultados fue el propósito de esta investigación al calcular y estudiar la variación de entropía, $\triangle S$, o más específicamente $(-\triangle S)$. Note que, esto último no es arbitrario, debido a que, $(-\triangle S)$ es directamente proporcional a $\triangle T$, por lo tanto, es $(-\triangle S)$ quien nos dará el "signo" y nos indicará si el material entrega calor, como es el caso en nuestra investigación, o actua como refrigerante.

Sin embargo, hace falta un estudio más completo sobre el tema, ya que, aún se debe analizar si lo encontrado presenta una ventaja a bajas o altas temperaturas, dependiendo del caso que uno encuentre mejor, considerando las respuestas térmicas analizadas en ambos casos. Además, podemos agregar el cálculo de Fermi-Dirac del sistema, así como también mejorar el modelo utilizando la teoría de bandas ampliando de esta manera el estudio más allá de los puntos K y K' en el grafeno.

Por último, con el fin de mejorar los resultados encontrados, hace falta estudiar el sistema en más capas de grafeno y observar si el comportamiento encontrado a baja o a alta temperatura, dependiendo de lo que se encuentre mejor, como ya se mencionó, 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] VK Pecharsky, KA Gschneidner Jr, AO Pecharsky, and AM Tishin. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Physical review B*, 64 (14):144406, 2001.

[10] Aleksandr M Tishin and Youry I Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*. CRC Press, 2016.

[11] Oscar Andres Negrete Sarraf. Propiedades altamente frustradas con estructuras tipo fe2-p. Master's thesis, Universidad Técnica Federico Santa María, 2018.

[12] Víctor Romero Rochín. Termodinámica de sistemas magnéticos, 2014.

[13] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.

[14] G Dresselhaus, Mildred S Dresselhaus, and Riichiro Saito. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.

[15] N.W Ashcroft and N.D Mermin. *Solid-State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

[16] 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.

[17] Stephanie Reich, Janina Maultzsch, Christian Thomsen, and Pablo Ordejon. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3):035412, 2002.

[18] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical review*, 71 (9):622, 1947.

[19] Francisco Peña Recabarren. *Máquinas Cuánticas Térmicas*. PhD thesis, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2015.

[20] Francisco Peña Recabarren. Dirac 2-d, finite magnetic field. First Homework of Latex Francisco Peña, 2014.

[21] Kerson Huang. *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 2008.

[22] 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.

[23] Hongki Min and Allan H MacDonald. Electronic structure of multilayer graphene. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 176:227–252, 2008.

[24] Jishad Kumar, PA Sreeram, and Sushanta Dattagupta. Low-temperature thermodynamics in the context of dissipative diamagnetism. *Physical Review E*, 79(2):021130, 2009.

[25] 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.