



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"PROPIEDADES ELECTRÓNICAS,
TOPOLÓGICAS Y TERMOELÉCTRICAS DE
SISTEMAS BASADOS EN GRAFENO/ Bi_2Se_3 "**

TESIS

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

PRESENTA
ALEJANDRA DE JESÚS DE LA ROSA JASSO

DIRECTORES DE TESIS
DRA. LILIA MEZA MONTES
DR. ULISES SALAZAR KURI

No. de CVU: 222470400

OCTUBRE DE 2024

©2024 - Fís. Alejandra de Jesús de la Rosa Jasso

Derechos Reservados

Agradecimientos

Espero que estas líneas me sean suficientes para agradecerle principalmente a Dios y a mis padres por el apoyo otorgado incondicionalmente, apoyándome siempre en mis decisiones y en el camino profesional que elegí, pero, principalmente quiero agradecer a mi Madre por siempre estar ahí cuando la necesitaba, por acompañarme en días malos y en los buenos en el teléfono. También a mi hermano Gael y hermanas Maribel y Cassandra que son parte indispensable en mi vida, así como a mis sobrinas y sobrino Grecia, Abi y Mateo.

También quiero agradecer el apoyo y paciencia que me otorgaron mis asesores, la Dra. Lilia Meza Montes y el Dr. Ulises Salazar Kuri, ya que sin el apoyo y guía esto no hubiera sido posible; he aprendido mucho, de manera profesional y personal, son personas que tienen mi admiración, siendo un ejemplo para mí en el camino científico. De igual manera reconocerle y agradecerle al Dr. Juan Hernández Tecorralco por su asesoría y ayuda en toda la parte teórica, sin él este proyecto no habría sido posible. Al Dr. Fernando Cervantes de la Universidad Autónoma de Yucatán por la mediciones térmicas de las muestras. A mi Comité de seguimiento durante el trascurso del desarrollo de mi tesis, Dra. Ana Lilia González Ronquillo, Dr. Jesús Arriaga Rodríguez y Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández por sus preguntas, observaciones y aportaciones.

De igual manera a mis profesores del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por su apoyo durante mi estancia de Maestría, así como a todos mis compañeros y amigos del Instituto con los que tuve oportunidad de compartir agradables momentos.

A CONAHCYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría. A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por la beca para finalizar mis estudio de maestría y con recursos diversos a través del proyecto “Heteroestructuras de van der Walls: Teoría y experimento”, así también al Instituto de Física por el apoyo de movilidad que me permitió asistir al Congreso internacional de Investigación en Materiales y al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste, donde se realizaron gran parte de los cálculos numéricos.

Finalmente y no menos importante quiero agradecer a todos mis amigos, principalmente a Erika, al equipo de Atletismo Lobos Buap, al coach Jerónimo que es más que entrenador un amigo, a Dali, Francisco, Andrea y Jorge Luis por acompañarme a la distancia.

Dedicado a mis padres y familia.

“Each metal acquired its own face... its Fermi surface... it is the stage on which the drama of the life of the electron is played out” (1, p. 4; 2, p. 906).

Moisei Isaakovich Kaganov.

Propiedades Electrónicas, Topológicas y Termoeléctricas de sistemas basados en Grafeno/ Bi_2Se_3

Resumen

El grafeno y los aislantes topológicos como el Bi_2Se_3 son materiales bidimensionales con propiedades electrónicas, termoeléctricas y topológicas únicas que los hacen prometedores para diversas aplicaciones. Investigamos a nivel teórico estas propiedades en heteroestructuras de grafeno con 1 y 3QLs Bi_2Se_3 utilizando cálculos de primeros principios. Nuestros resultados muestran que la formación de heteroestructuras permite explorar fenómenos novedosos que surgen de su interacción, lo que conduce a una transferencia de carga, alineación de bandas electrónicas, aparición de mini-gaps; además, surgen desdoblamientos de bandas del tipo Rashba. El análisis del invariante \mathbb{Z}_2 reveló que las heteroestructuras tienen naturaleza de metal topológico, presentando puntos de Dirac por debajo del nivel de Fermi, por lo que se esperarían estados de borde protegidos topológicamente. También analizamos cómo los efectos de proximidad influyen en la conductividad eléctrica y figura de mérito termoeléctrica (ZT).

En la parte experimental, se logró la síntesis de nano-placas y hojas de Bi_2Se_3 y se preparó un compuesto con grafeno. Se realizó la caracterización estructural y morfológica de los materiales por DRX, SEM y AFM. En cuanto a las propiedades térmicas, se encontró que la difusividad y conductividad térmica del Bi_2Se_3 permanecen constantes en el rango de temperatura explorado, mientras que en el compuesto, resultó una disminución de estas con el aumento de la temperatura debida a la diferencia en las frecuencias fonónicas del grafeno y Bi_2Se_3 .

Estos resultados ofrecen una visión integral de las complejas interacciones electrónicas, topológicas y térmicas en heteroestructuras basadas en Bi_2Se_3 , resaltando su potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos y térmicos avanzados.

Electronic, Topological and Thermoelectric Properties of Graphene/ Bi_2Se_3 -based Systems

Abstract

Graphene and topological insulators such as Bi_2Se_3 are two-dimensional materials with unique electronic, thermoelectric, and topological properties that make them promising for various applications. We theoretically investigate these properties in graphene heterostructures with 1 and 3 QLs of Bi_2Se_3 using first-principles calculations. Our results demonstrate that the formation of heterostructures enables the exploration of novel phenomena arising from their interaction, leading to charge transfer, electronic band alignment, the emergence of mini-gaps, and Rashba-type band splitting. The analysis of the \mathbb{Z}_2 invariant revealed that the heterostructures exhibit the nature of a topological metal, presenting Dirac points below the Fermi level, and suggesting the presence of topologically protected edge states. We also analyzed how proximity effects influence the electrical conductivity and the thermoelectric figure of merit (ZT).

In the experimental part, we successfully synthesized Bi_2Se_3 nanosheets and nanoplatelets and prepared a composite with graphene. Structural and morphological characterization of the materials was performed using XRD, SEM, and AFM. Regarding thermal properties, it was found that the thermal diffusivity and conductivity of Bi_2Se_3 remain constant within the explored temperature range, whereas in the composite these properties decrease with increasing temperature due to the mismatch in phonon frequencies between graphene and Bi_2Se_3 .

These results provide a comprehensive view of the complex electronic, topological, and thermal interactions in Bi_2Se_3 -based heterostructures, highlighting their potential for applications in advanced electronic and thermal devices.

Participación en eventos

- “Estudio de las propiedades electrónicas de la heteroestructura Bi_2Se_3 /Grafeno usando cálculos de primeros principios”. Alejandra de Jesús de la Rosa Jasso, Ricardo Alessandro Martinez, Juan Hernández Tecorralco, Lilia Meza Montes. XI Reunión Anual de la División de Estado Sólido. SMF. Xicotepec, Puebla, Mexico, Mayo del 2023.
- “Study of the electronic properties of the bismuth selenide/graphene heterostructure using first principles calculations”. Alejandra de Jesús de la Rosa Jasso, Ricardo Alessandro Martinez, Juan Hernández Tecorralco, Lilia Meza Montes. 31st International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, Agosto del 2023.
- “Electronic properties of van der Waals heterostructures of graphene/bismuthene and graphene/ Bi_2Se_3 ”, L. Meza-Montes, Alejandra de Jesús de la R. Jasso, Ricardo Alessandro Acosta, Juan Hernández-Tecorralco, APS March Meeting USA, Minneapolis, marzo del 2024.

Contenido

Resumen	vii
Abstract	viii
1 Introducción	1
2 Antecedentes	4
3 Marco teórico y metodología	11
3.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	12
3.2 Aproximación de Hartree-Fock (HF)	14
3.3 Teoría Funcional de la Densidad	16
3.3.1 Aproximación de Kohn y Sham	17
3.3.2 Funcional de energía	19
3.3.3 Quantum Espresso, ondas planas y pseudopotenciales	20
3.4 Teoría de Boltzmann: Ecuaciones Semi-clásicas	22
3.4.1 Código BoltzTraP	25
3.5 La Física de Materiales Cuánticos Topológicos	25
3.5.1 Efecto Hall Cuántico Entero	26
3.5.2 Dinámica de electrones en un sólido cristalino bajo campos externos eléctricos	29
3.5.3 Fase de Berry	30
3.5.4 Número de Chern	32
3.5.5 Efecto Hall Cuántico de Espín	33
3.5.6 Invariante topológico \mathbb{Z}_2	35
3.5.7 Código \mathbb{Z}_2 Pack	36
3.6 Síntesis de los materiales	37
3.6.1 Método solvotermal	37
3.6.2 Síntesis	38
3.7 Técnicas de Caracterización	41
3.7.1 Difracción de rayos X	41
3.7.2 Microscopia electrónica de barrido	42
3.7.3 Microscopia de fuerza atómica	44
3.7.4 Medidas de difusividad térmica (Método Angstrom)	46

4	Resultados y Discusión	48
4.1	Resultados teóricos	48
4.1.1	Propiedades electrónicas y topológicas	49
4.1.2	Propiedades termoeléctricas	66
4.2	Resultados experimentales	72
4.2.1	Caracterización morfológica y estructural de nano-hojas de Bi_2Se_3	72
4.2.2	Caracterización estructural y morfológica del compuesto grafeno/ Bi_2Se_3	75
4.2.3	Resultados de microscopia de fuerza atómica (AFM)	78
4.2.4	Resultados de difusividad térmica	81
5	Conclusiones	87
A		90
A.1	Teoría adicional	90
A.1.1	Demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn-DFT	90
A.1.2	Fase de Berry	92
A.1.3	Simetría de inversión temporal	92
A.1.4	Acoplamiento Espín-Órbita	93
A.1.5	Desajustes de los parámetros de red (<i>Mismatch</i>)	94
B		95
B.1	Resultados adicionales	95
B.1.1	Gráficas de convergencia de energía	95
B.1.2	Gráficas de bandas completas	97
	Bibliografía	102

Capítulo 1

Introducción

La invención y desarrollo de componentes optoelectrónicos y microelectrónicos rápidos basados en estructuras semiconductoras en capas, conocidas como heteroestructuras semiconductoras, llevaron a que Zhores I. Alferov y Herbert Kroemer recibieran el Premio Nobel de Física en el año 2000, esta invención ha impulsado el crecimiento de la microelectrónica, convirtiéndola en la base de toda la tecnología moderna [1]. En su forma más simple, la cohesión de dos materiales semiconductores distintos se conoce como “heterounión”, el considerar diversos tipos de materiales lleva al término más general de heteroestructura [2]. Las capas que forman estas heteroestructuras convencionales tienen grosores que van desde decenas hasta cientos de nanómetros. La búsqueda de reducir las dimensiones de los dispositivos condujo al descubrimiento del primer material 2D, el grafeno, que ha ganado relevancia en las últimas décadas por sus propiedades y aplicaciones. Fue obtenido por primera vez en 2004 por Geim y Novoselov por medio de exfoliación mecánica, exhibiendo propiedades electrónicas características de semimetal [3, 4] y dando paso a la formación de heteroestructuras con materiales 2D unidos por medio de fuerzas de **van der Waals (vdW)**, evolucionando así las convencionales hechas en bulto. Por otra parte, la Topología es una rama de las matemáticas que captura las propiedades invariantes de los objetos geométricos bajo transformaciones continuas. Los objetos que pertenecen a la misma clase topológica pueden deformarse continuamente unos en otros. Esta característica compartida se expresa a través de invariantes topológicos. Ahora, un aislante topológico (TI, por sus siglas en inglés) puede describirse simplemente como un material que presenta la estructura electrónica en el volumen de un aislante mientras tiene una superficie conductora. Este descubrimiento ha atraído considerable atención principalmente debido al hecho

de que los estados superficiales metálicos están protegidos topológicamente y, como tal, son insensibles a bajas densidades de defectos no magnéticos. Sin embargo, la pregunta sin respuesta sigue siendo ¿cuáles son los límites de la protección topológica de la estructura electrónica superficial del TI?, además de que algunos materiales de este tipo en el bulto tienen buenas propiedades termoeléctricas. Estas dos propiedades son debidas a la alta masa atómica que tienen y que, con ello, dan lugar a un acoplamiento espín-órbita grande lo que da las propiedades topológicas. Un aspecto de este problema se investiga aquí para las superficies de 1 y 3QLs de seleniuro de bismuto, Bi_2Se_3 (1QL es el sistema que consta de 5 mono-capas de Bi y Se apiladas químicamente en el orden Se–Bi–Se–Bi–Se). Este trabajo se centrará en la evolución de la estructura electrónica al formar heteroestructuras con el grafeno, sus propiedades topológicas con el invariante \mathbb{Z}_2 , además de las propiedades termoeléctricas para 1 y 3QLs del Bi_2Se_3 . La unión con grafeno hace a este tipo de sistemas asimétricos en la capa superficial y su impacto en la estructura de bandas es de gran interés para la búsqueda de materiales con propiedades novedosas, que combinan las propiedades de sus componentes. En este caso, la combinación de un material de alta conductividad como el grafeno con el Bi_2Se_3 que posee propiedades en el bulto y buenas propiedades termoeléctricas. Algunas de las aplicaciones de este tipo de sistemas se pueden encontrar en las tecnologías a nanoescala, como la nanoelectrónica, la optoelectrónica, espintrónica o la computación cuántica.

El objetivo de esta tesis es contribuir al entendimiento, por medio de cálculos de primeros principios, de las propiedades electrónicas, termoeléctricas y la caracterización de las propiedades topológicas con el invariante \mathbb{Z}_2 en el grafeno, 1 y 3 QLs de Bi_2Se_3 y los sistemas en heteroestructuras de grafeno con 1 y 3 QLs de Bi_2Se_3 , con dos tipos de apilamiento. Resaltamos el efecto del acoplamiento espín-órbita comparando resultados con y sin él. La tesis contempla una parte experimental con el objetivo de sintetizar nano-hojas de Bi_2Se_3 , por el método solvotérmico y caracterizar su estructura cristalina y morfología así como sus propiedades de transporte térmico. Además, se estudian las propiedades térmicas de estas nano-hojas empastilladas, solas y en combinación con nano-hojas de grafeno. Es importante mencionar que esto es un primer paso para sintetizar y estudiar este tipo de materiales con las capacidades que se tienen en el IFUAP, diferente a lo comúnmente reportado por técnicas de depósito de películas delgadas como son CVD, MBE y CBD.

La estructura de esta tesis se desglosa a continuación. En el capítulo 1 se presenta la introducción, en el capítulo 2 los antecedentes de los materiales de estudio, se hace una

descripción estructural del Bi_2Se_3 en bulto, 1QL y grafeno prístino, así como las propiedades electrónicas, características topológicas y propiedades termoeléctricas que se presentan en cada uno de los materiales individuales, así como en la formación de heteroestructuras. También, se describen brevemente algunas técnicas de crecimiento de materiales 2D para espesores de algunos nanómetros. En el capítulo 3, se realiza una descripción de los conceptos fundamentales detrás de la teoría funcional de la densidad, así como una descripción de los funcionales y del código *Quantum Espresso* utilizado para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, en la aproximación de pseudopotenciales y ondas planas, para la parte electrónica. Así mismo, contiene una exposición de la teoría de Boltzmann para la determinación de propiedades termoeléctricas implementada en el código *BolzTraP2*, además, de un análisis de la teoría detrás de la física de materiales cuánticos topológicos, que es esencial para entender la caracterización mediante el invariante \mathbb{Z}_2 . Adicionalmente, respecto a la parte experimental, se presenta una descripción del método de síntesis utilizado para el crecimiento de las nano-hojas y nano-placas de Bi_2Se_3 y el compuesto Bi_2Se_3 con grafeno, así como una descripción de las técnicas de caracterización de los materiales obtenidos. Por último, en el capítulo 4, se muestran los resultados y su discusión. Los resultados teóricos se presentan iniciando por las propiedades electrónicas de los materiales individuales y de las 4 heteroestructuras formadas, haciendo un análisis orbital que contribuye al entendimiento del \mathbb{Z}_2 ; así mismo, se analizan las propiedades termoeléctricas. Por último, en este mismo capítulo se muestran los resultados experimentales de las caracterizaciones hechas por SEM y DRX de las nano-hojas y nano-placas de Bi_2Se_3 y el compuesto de grafeno/ Bi_2Se_3 . Se muestra que el método solvotermal funciona para sintetizar polvos formados por nano-hojas y nano-placas de Bi_2Se_3 y así poder formar compósitos con grafeno. Además, por exfoliación mecánica con cinta adhesiva de acrílico se lograron aislar las nano-hojas del material, lo que se corroboró con estudios de AFM. Se formaron también pastillas de los materiales y se midieron las propiedades de transporte térmico por medio del método Angstrom. Finalmente, en el capítulo 5, se muestran las conclusiones de esta investigación.

Capítulo 2

Antecedentes

El grafeno y multicapas de Bi_2Se_3 son los materiales de interés para formar las heteroestructuras a estudiar en este proyecto, por lo que daremos sus características relevantes. Algunos de los materiales termoeléctricos buenos y bien establecidos, como el Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 también pertenecen a una nueva clase de materiales cuánticos denominada aislantes topológicos (TI) tridimensionales (3D). Es conveniente describir la estructura cristalina del Bi_2Se_3 en bulto en términos de una capa cuántuple (QL), que es una secuencia de cinco capas atómicas, *i.e.*, Se-Bi-Se-Bi-Se. Por lo tanto, las QLs apiladas a lo largo de la dirección perpendicular a los planos atómicos (eje *c*) dan lugar a una estructura cristalina romboédrica con el grupo espacial $R\bar{3}m$. La unión química entre los átomos en las capas atómicas dentro de una QL es de tipo covalente-iónica con un carácter predominantemente covalente. Las QLs adyacentes están débilmente unidas a través de enlaces Se-Se por fuerzas de van der Waals, permitiendo una fácil división del Bi_2Se_3 en el plano de la superficie Se (111) [5]. Los calcogenuros de bismuto Bi_2X_3 (X=S, Se) tienen una gran importancia debido a sus propiedades electrónicas, topológicas y termoeléctricas en el bulto [6].

Por otra parte, recientemente, el tema de los aislantes topológicos invariantes bajo inversión temporal ha atraído gran atención en la física de la materia condensada. Los aislantes topológicos en dos o tres dimensiones son aislantes en el volumen y presentan estados de conducción en el borde o superficie que están protegidos por la simetría de inversión temporal. Los estados de superficie de un aislante topológico 3D consisten en un número impar de conos de Dirac con electrones de masa efectiva nula, siendo un solo cono de Dirac el caso más simple. La existencia de un número impar de conos de Dirac sin masa en

la superficie está asegurada por el invariante topológico \mathbb{Z}_2 del volumen. Además, debido al teorema de Kramers, ninguna perturbación invariante bajo inversión temporal puede abrir una brecha energética prohibida en el punto de Dirac de la superficie. Sin embargo, un aislante topológico puede volverse totalmente aislante tanto en el volumen como en la superficie si se introduce una perturbación que rompa la inversión temporal en la superficie; el estudio de tales estados fue inspirado originalmente por la robustez frente a la dispersión de los estados de borde conductores en los sistemas de efecto Hall cuántico [7].

El Bi_2Se_3 es considerado un aislante topológico con una brecha energética de banda prohibida de 0.3 eV obtenida teóricamente, mientras que experimentalmente se han reportado valores en el rango de 0.2-0.3 eV [7, 8]. Los estados superficiales topológicos (TSS, por sus siglas en inglés) se originan como consecuencia de la simetría de inversión temporal y de la inversión (anti-cruce) de las bandas de conducción y valencia del volumen en el punto Γ , debido al acoplamiento espín-órbita (SOC) fuerte [9]. Estos estados de superficie han sido visualizados mediante técnicas experimentales como ARPES, (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo) [10] y teóricamente se han podido obtener mediante cálculos *ab initio*, utilizando la función de Wannier máximamente localizada (MLWF) a partir del método desarrollado por Marzari y sus colaboradores [7]. Estos TSS pueden ser observados en la figura 2.1. El mapa de ARPES en la figura 2.1a) muestra los TSS del Bi_2Se_3 , que se manifiestan como bandas con dispersión lineal entre los estados de valencia y de conducción del volumen. La presencia de estados ocupados de la banda de conducción del volumen son revelados como la característica parabólica englobada por las bandas de dispersión lineal entre 0.26 y 0.46 eV; resalta el dopaje intrínseco degenerado de tipo n de la muestra, que se cree que proviene de defectos en la estructura cristalina, como vacancias de selenio [11]. En la figura 2.1b) los estados superficiales se pueden observar claramente alrededor del punto Γ como líneas rojas que se dispersan en la brecha de banda prohibida del volumen [7].

Por otra parte, las propiedades del Bi_2Se_3 en bulto cambian cuando es exfoliado a un número N de QLs. Para 1QL, con grupo espacial $P\bar{3}m1$, presenta propiedades electrónicas semiconductoras con una brecha de energía prohibida indirecta de 0.89 y 0.48 eV sin y con SOC, respectivamente, como se muestra en la figura 2.2a) [12], sin presentar propiedades topológicas. Al aumentar el número de QLs la brecha de banda prohibida tiende a cero como se muestra en la figura 2.2b).

Agregado a lo anterior, el Bi_2Se_3 en bulto es considerado un buen material ter-

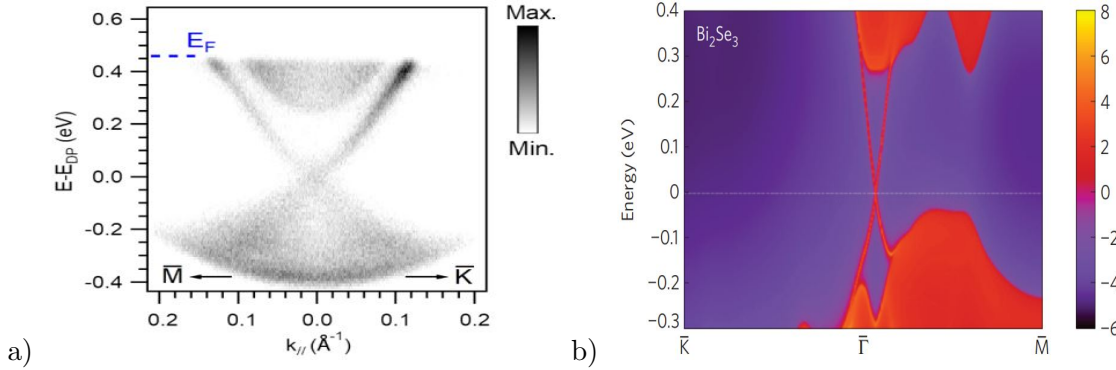


Figura 2.1: a) Mapa de ARPES a lo largo de las direcciones M- Γ -K, b) dependencia de la energía y el momento de la densidad de estados locales (LDOS) calculados para el Bi₂Se₃. Imágenes tomadas de [7, 11], respectivamente.

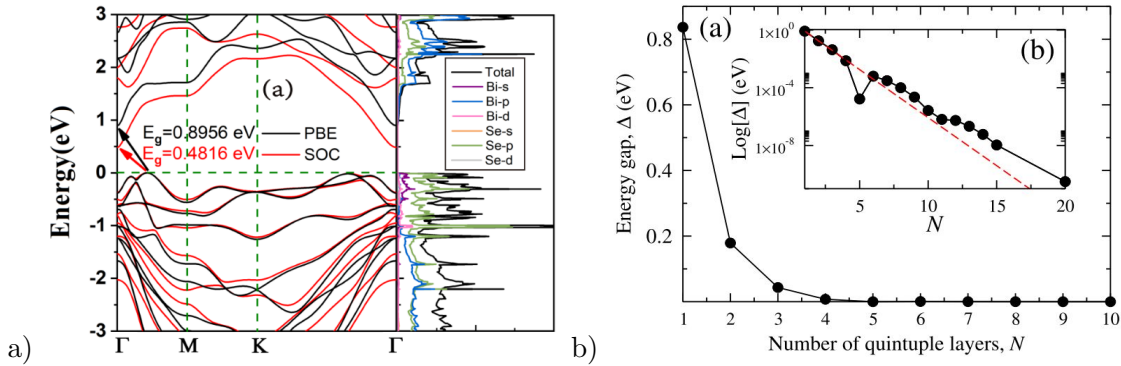


Figura 2.2: a) Estructura de bandas electrónicas de 1QL considerando un funcional PBE con y sin SOC, b) dependencia de la brecha energética prohibida con el número de QLs de Bi₂Se₃. Imágenes tomadas de [5, 12], respectivamente.

moeléctrico. La utilidad de este tipo de materiales radica en la capacidad de convertir directamente el calor residual en energía eléctrica, por lo que pueden ser la solución a la crisis ambiental porque no se produce energía residual durante la operación. El rendimiento termoeléctrico de este tipo de materiales se evalúa mediante la figura de mérito adimensional definida por la ecuación $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$, donde S es el coeficiente Seebeck o termo-potencia, σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura y κ es la conductividad térmica. Si el rendimiento ZT de los dispositivos termoeléctricos alcanza un valor de 2 o 3, se considera un buen termoeléctrico [13]. A finales de la década de 1950, los materiales termoeléctricos basados en aleaciones tales como Bi₂Te₃, PbTe, SiGe, exhibieron un valor de $ZT \sim 0.5$ inicialmente y, después de aproximadamente una década de investigación, alcanzaron valores

de $ZT \leq 1$ (figura 2.3) [14]. Yulong Kang *et al.* crecieron muestras policristalinas de Bi_2Se_3

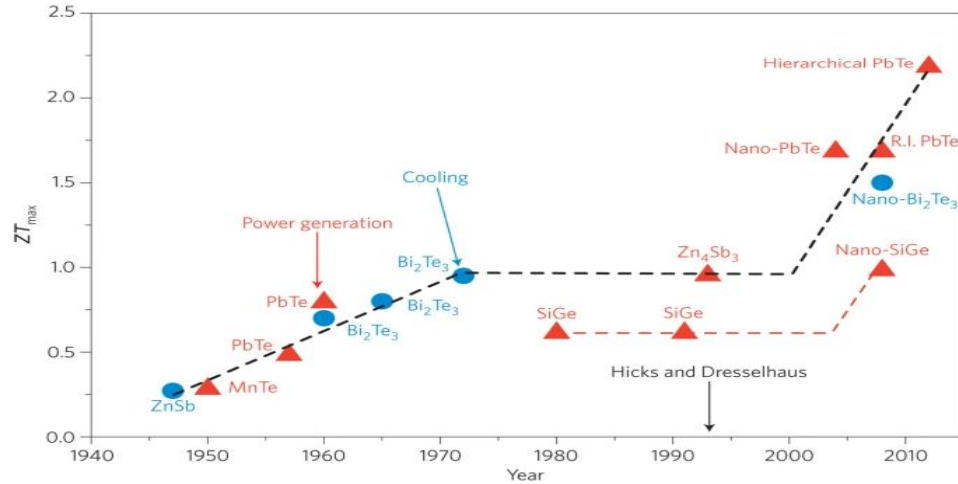


Figura 2.3: Evolución del ZT máximo a lo largo del tiempo. Imagen tomada de [14].

que presentaron valores de resistividad eléctrica a temperatura ambiente de $17.7 \mu\Omega\text{m}$ para mediciones en la dirección perpendicular al plano (111) y de $19.3 \mu\Omega\text{m}$ para la dirección paralela, con una conductividad térmica de $1.53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (\perp) y $1.19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (\parallel) y valores de ZT a temperatura ambiente de 0.12 y 0.14, respectivamente, alcanzando un valor máximo de 0.37 a 560 K [15]. Por otro lado, Patil *et al.*, reportan una de las termopotencias más altas que el Bi_2Se_3 ha alcanzado, con un valor de $556 \mu\text{V/K}$, en muestras obtenidas por medio del depósito de películas delgadas. Debido a la baja conductividad eléctrica de $187.7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, el ZT es de 0.033, un valor bajo [16]. El informe experimental de Kushi *et al.* muestra un ZT igualmente bajo de 0.02 debido a la baja conductividad eléctrica de valor 5.200 S/cm [17]. Por medio de cálculos de DFT se han encontrado valores del ZT entre 0.6 y 1.1 para diferentes valores de temperatura (300, 400 y 500 K) del bulto. Se han realizado muchas modificaciones para aumentar el valor del ZT; por ejemplo, con dopaje en este mismo sistema y a las mismas temperaturas se tienen valores del $ZT > 0.9$ para un dopaje tipo p mientras que, para un dopaje tipo n, $ZT > 1$ [18]. También hay modificaciones mediante nanoestructuración, como nanoplacas y nanohojas de Bi_2Se_3 , que han aumentado el rendimiento a 0.14 y 0.17, respectivamente. Según el modelo de Hicks-Dresselhaus S^2 , para estructuras de pozos cuánticos, aumenta linealmente con la disminución del grosor debido al efecto de confinamiento cuántico. De esta manera, se midieron experimentalmente las propiedades termoeléctricas de 1QL de Bi_2Se_3 presentando un ZT en un rango de valores

de 0.12 a 0.36 de 300 a 400 K [19]. Jinghua Liang *et al.* realizaron cálculos teóricos reportando valores de ZT para 1 y 2 QLs de Bi_2Te_3 , los valores son 0.5 y 1.1, respectivamente, utilizando un dopaje tipo p en ambos sistemas se tiene una mejora en los valores alcanzando los valores ya mencionados. También se analiza el caso de 3QLs considerando las contribuciones del bulto, la superficie y la total (suma de las anteriores) con respecto a una razón de tiempo de relajación, la razón la toman respecto a los tiempos de relajación del bulto y la superficie, con valores de 22×10^{-15} s y 550×10^{-15} s, respectivamente. Los ZT obtenidos considerando que la contribución de bulto toma un valor máximo de 0.8, mientras que la de la superficie y la total alcanzan un máximo por arriba de 1.6, cuando la razón entre los tiempos se va haciendo mayor [20]. Mohamed Ait Tamerd *et al.* formaron heteroestructuras de 1QL de Bi_2Se_3 y una mono-capa de Sb por medio de cálculos teóricos utilizando la teoría de transporte de Boltzmann (sin especificar un tiempo de relajación), a temperatura ambiente y a un potencial químico de -0.05 y 0.05 Ry el valor de ZT electrónico es 10 para la heteroestructura, mientras que para la QL de Bi_2Se_3 y la mono-capa de Sb a un potencial químico de -0.05 Ry es de 0.9 y 1.0, respectivamente, a este valor de potencial químico presenta los valores más altos, de esta manera se puede observar una mejora considerable en el ZT al formar la heteroestructura [21].

Por otro lado, el grafeno tiene una celda tipo panal de abeja, la cual contiene dos átomos de carbono no-equivalentes que pueden etiquetarse como A y B, como se muestra en la figura 2.4a). Los vectores de la red \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 tienen una longitud $a = 2.46 \text{ \AA}$. La celda hexagonal formada por los vectores \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 en el espacio recíproco, figura 2.4b), representa la primera zona de Brillouin (ZB), donde Γ indica el centro de la BZ, mientras que M y K son puntos de alta simetría en la frontera [22]. El grafeno es el sistema bidimensional más simple con una brecha de energía prohibida predicha teóricamente al incluir el SOC, siendo demasiado pequeña para ser detectable experimentalmente [23]. Si el SOC se elimina, la estructura de bandas del grafeno no tiene brecha y los conos de Dirac centrados en los puntos K y K' de la ZB se tocan, como se observa en la figura 2.4c). El SOC abre una brecha en la banda, pero no induce cambios en la paridad de los estados propios o inversiones de banda en los puntos Γ y M [24], por lo que al estar en proximidad con un material con un SOC fuerte -como el Bi_2Se_3 - se puede inducir el efecto Hall cuántico de espín y dar lugar a un sistema topológico sin necesidad de campo magnético externo. Además, esta singularidad en su carácter electrónico permite el estudio de fenómenos físicos, tal como el efecto Hall cuántico entero anómalo (IQHE, por sus siglas en inglés), en presencia de

campos magnéticos fuertes [25].

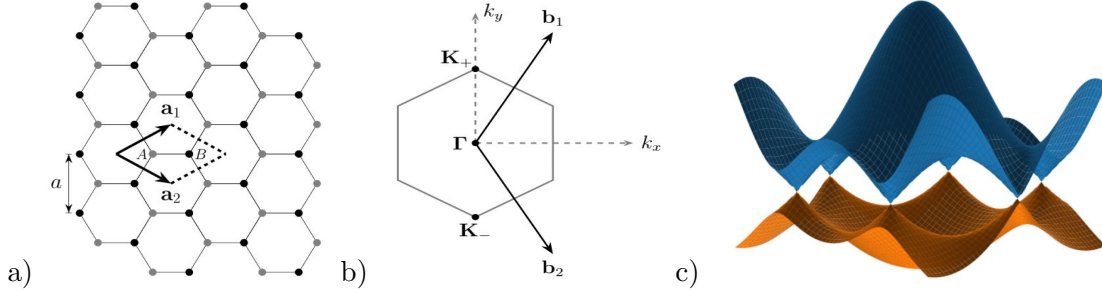


Figura 2.4: Grafeno. Representación de: a) celda unitaria en el espacio real, b) primera zona de Brillouin en el espacio recíproco y c) Estructura de bandas, los conos de Dirac aparecen en los punto K y K'. Imágenes tomadas de [22].

Por añadidura, las propiedades de transporte no se ven afectadas por el débil SOC que posee, ya que experimentalmente el grafeno muestra una excelente conductividad eléctrica a temperatura ambiente debido a su alta movilidad de $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [26]. Estudios experimentales recientes han informado que los valores de conductividad térmica en el plano, para el grafeno suspendido, caen en el rango de 2000 a $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 300 K ; que se reduce al aumentar la temperatura, alcanzando aproximadamente $700\text{-}1500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 500 K [27]. Pero, como vimos anteriormente en relación al ZT, al tener una alta contribución térmica debida a los fonones, en un rango de temperatura de 200 a 500K , por cálculos de primeros principios se tiene un ZT de 1.9×10^{-2} a 4.0×10^{-2} en el grafeno prístino, considerando un tiempo de relajación de $\tau = 3.0 \times 10^{-13}\text{s}$ [28]. Es por ello que el grafeno no es considerado un buen termoelectrico. Una de las maneras de mejorar el ZT en grafeno es creando nanocintas de grafeno (GNRs), cintas diseñadas que reduzcan la conductancia térmica de los fonones sin afectar significativamente la conductancia electrónica [29].

Ahora, las heteroestructuras formadas por grafeno y Bi_2Se_3 han sido exploradas recientemente, en particular sus propiedades electrónicas para estudiar el efecto de proximidad. En los estudios más recientes se puede encontrar, por medio de cálculos de primeros principios de Klaus Zollner *et al.* en 2019, que la estructura electrónica de heteroestructuras formadas por grafeno prístino sobre 1, 2 y 3 QLS de Bi_2Se_3 , muestra una transferencia de carga del grafeno hacia las QLS, como se puede observar en la figura 2.5. El cono de Dirac del grafeno aparece en K y desplazado por encima del nivel de Fermi [30]. Estos mismos resultados son presentados en [31]. Sin embargo, no han sido caracterizadas con el invariante Z_2 para conocer sus propiedades topológicas; empero, en esta tesis se aborda,

además de que se hace un análisis detallado de las bandas cerca del nivel de Fermi para dos diferentes apilamientos con números de QLs distintos. También se reporta un estudio teórico de las propiedades termoeléctricas de estas heteroestructuras formadas por 1QL de Bi_2Se_3 con grafeno. Hasta donde sabemos, no se han reportado resultados de propiedades termoeléctricas de compósitos de grafeno con Bi_2Se_3 , por lo que nuestros resultados experimentales de este sistema son relevantes pues se combina el buen comportamiento termoeléctrico del compuesto de seleniuro de bismuto con la alta movilidad del grafeno.

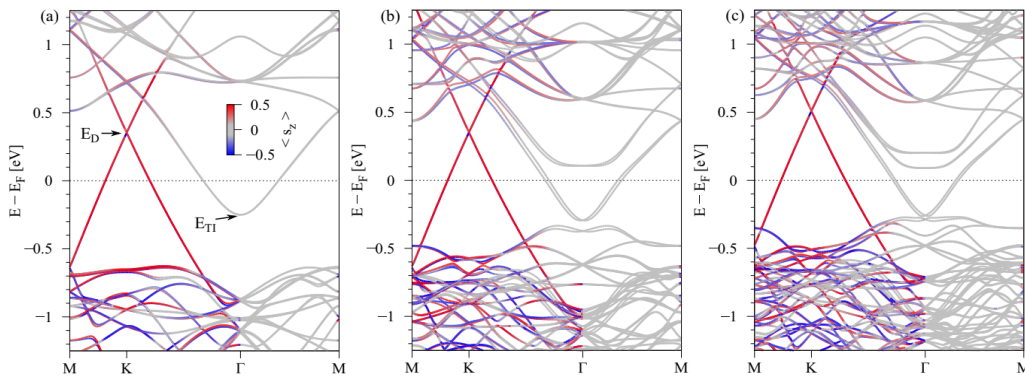


Figura 2.5: Estructura electrónica de bandas calculadas para una capa de grafeno sobre a) una, b) dos y c) tres QLs de Bi_2Se_3 , donde E_D es la energía de punto de Dirac y E_{TI} es la energía de dopaje al Bi_2Se_3 . Imágenes tomadas de [30].

Capítulo 3

Marco teórico y metodología

En este capítulo se presenta una recopilación de los conceptos importantes abordados en esta investigación, junto con las definiciones y el desarrollo teórico necesarios.

En la física de la materia condensada se enfrenta el desafío fundamental de comprender los sistemas de muchos cuerpos, donde los electrones y los núcleos atómicos que los forman interactúan de manera compleja. El hamiltoniano de muchos cuerpos describe matemáticamente estas interacciones, encapsulando la totalidad de las fuerzas que actúan dentro de un material. Sin embargo, resolver directamente la ecuación de Schrödinger para estos sistemas es impráctico debido a la inmensa complejidad computacional involucrada. Para superar esta barrera, se han desarrollado métodos aproximados que permiten abordar estas complejidades de manera efectiva. Uno de los avances más significativos en este campo es la teoría del funcional de densidad (DFT), que reformula el problema de muchos cuerpos en términos de la densidad electrónica en lugar de las funciones de onda individuales de cada partícula. La DFT ha demostrado ser una herramienta poderosa y necesaria para el estudio de las propiedades de los materiales.

El hamiltoniano \hat{H} de muchos cuerpos independiente del tiempo que describe la interacción que ocurre entre los electrones e iones de un sólido aparece de la siguiente manera en la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (3.1)$$

El hamiltoniano se divide en dos partes: las energías cinéticas de electrones e iones \hat{T} , y la energía potencial debido a las interacciones coulombianas \hat{V} , de modo que

$$\hat{H}(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \hat{T} + \hat{V}. \quad (3.2)$$

Se considera que en el sólido se etiquetan con I a los iones y con i a los electrones, localizados por \mathbf{R} y \mathbf{r} , respectivamente, los iones con masa M_I y carga $Z_I e$ y los electrones con masa m y carga $-e$. Así, la energía cinética total de todos los iones y electrones del sólido queda como

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 = \hat{T}_n + \hat{T}_e, \quad (3.3)$$

mientras la energía potencial total está dividida en tres contribuciones:

1. Energía potencial coulombiana de atracción entre un electrón de carga $-e$ en la posición \mathbf{r}_i y cada ion en la posición \mathbf{R}_I , dada como

$$V_{ne} = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}.$$

2. Energía de repulsión coulombiana entre los electrones en las posiciones \mathbf{r}_i y $\mathbf{r}_{i'}$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}.$$

3. Energía de repulsión entre los iones en las posiciones \mathbf{R}_I y $\mathbf{R}_{I'}$

$$V_{nn} = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|}.$$

El factor de $1/2$ en las últimas dos sumas es para eliminar el doble conteo. De esta manera el hamiltoniano total queda como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|}, \quad (3.4)$$

para resolverlo se ha propuesto la siguiente aproximación realizada por Born-Oppenheimer [32].

3.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) es utilizada para resolver la ecuación de Schrödinger total (3.4) y consiste en considerar el hecho de que la masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones, lo que hace que los electrones se muevan mucho más

rápido en comparación con los iones. Esto permite que los electrones respondan instantáneamente al movimiento de los iones, separando así la ecuación de Schrödinger en dos partes: movimiento electrónico e iónico; la primera contiene las variables electrónicas que dependen del grado de libertad \mathbf{r}_i y la segunda las variables iónicas, es decir, que dependen del grado de libertad \mathbf{R}_I . De modo que

$$\hat{H} = \hat{H}_R^{ele}(\mathbf{r}) + \hat{H}^{ion}(\mathbf{R}),$$

$$\hat{H}_R^{ele}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}, \quad (3.5)$$

$$\hat{H}^{ion}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|}. \quad (3.6)$$

Como resultado de la aproximación de BO la función de onda puede escribirse como el producto de dos funciones

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}) \Psi_R(\mathbf{r}), \quad (3.7)$$

una describe los grados de libertad de los iones $\Phi(\mathbf{R})$ y la otra las posiciones electrónicas $\Psi_R(\mathbf{r})$ que dependen paramétricamente de las posiciones iónicas, con los núcleos considerados estáticos. Esto convierte el término V_{nn} del hamiltoniano en una constante. De esta manera

$$\hat{H}^T(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = E^T \Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \rightarrow \hat{H}^T(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \Phi(\mathbf{R}) \Psi_R(\mathbf{r}) = E^T \Phi(\mathbf{R}) \Psi_R(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

Aplicando el método de separación de variables, obtenemos que

$$\frac{\hat{T}_n \Phi(\mathbf{R})}{\Phi(\mathbf{R})} + \frac{\hat{T}_e \Psi_R(\mathbf{r})}{\Psi_R(\mathbf{r})} + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} = E^T, \quad (3.9)$$

identificando la solución para la parte electrónica del sistema

$$\frac{\hat{T}_e \Psi_R(\mathbf{r})}{\Psi_R(\mathbf{r})} + V_{ne} + V_{ee} = E_R^{ele}(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

que considera la energía cinética de los electrones \hat{T}_e , un potencial de repulsión entre electrones V_{ee} y un término efectivo de atracción núcleo-electrón V_{ne} , el cual depende paramétricamente de las coordenadas nucleares \mathbf{R} , al cual más adelante se considerará como un potencial externo. La solución final depende de la forma de los potenciales. Esta aproximación ayuda a resolver de manera completa el átomo de hidrógeno solamente. De ahora en adelante se tendrá presente esta aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger con diferentes métodos y aproximaciones.

3.2 Aproximación de Hartree-Fock (HF)

En la metodología de resolución de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, fue fundamental la combinación lineal de orbitales atómicos (aproximación de electrones independientes) introducida por Douglas Hartree en 1928 para escribir la función de onda electrónica. El método es conocido como el método de campo auto-consistente (SCF por sus siglas en inglés, *Self-Consistent-Field*). En 1930 Vladimir Fock incluyó el potencial de intercambio a esta solución, por lo que esta aproximación ahora se conoce como la aproximación de Hartree-Fock [33], de la que hablaremos más adelante.

En el **método de Hartree** se considera que la función de onda para muchos cuerpos tiene la forma de la ecuación (3.11), en la que explícitamente se ignora el principio de exclusión de Pauli

$$\Psi^H(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N), \quad (3.11)$$

el índice i va sobre todos los electrones y $\psi_i(\mathbf{r})$ es la función de onda de la i -ésima partícula, considerada ortonormal respecto a las otras y que se determinan mediante el método variacional. En la energía de Hartree, ecuación (3.12), las contribuciones son la energía cinética de los electrones, el potencial debido a la interacción coulombiana ion-electrón y el de electrón-electrón

$$E^H = \sum_i \langle \psi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ne} | \psi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_i \psi_j \rangle. \quad (3.12)$$

Por otro lado, la aproximación de **Hartree-Fock** [34] es una técnica avanzada en la teoría cuántica que permite abordar de manera adecuada la naturaleza *fermiónica* de los electrones en sistemas de muchos cuerpos, como átomos y moléculas, asegurando que la función de onda resultante sea *antisimétrica* y refleje correctamente las propiedades fundamentales de los electrones. Para formar una función de onda antisimétrica para el sistema, se utiliza el determinante de *Slater*, ecuación (3.13), introducido por *J.C.Slater* en 1929. Este determinante combina las funciones de onda tipo *Hartree*; en particular, un determinante de *Slater* incorpora una correlación de intercambio, lo que significa que el movimiento de los electrones con espines iguales está correlacionado, mientras que para espines opuestos no lo

está. El determinante de Slater se escribe como

$$\Psi^{HF}(\{\mathbf{r}\}) = S[\{\psi_j(\mathbf{r}_i)\}] = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdot & \cdot & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdot & \cdot & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdot & \cdot & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

La propiedad de antisimetría está incluida ya que el intercambiar la posición de dos electrones equivale a intercambiar las columnas correspondientes, lo que cambia su signo. La energía total de Hartree-Fock se puede escribir como

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + 1/2 \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.14)$$

donde el primer término H_i corresponde a la energía cinética y potencial de atracción hacia el núcleo, el segundo J_{ij} a la interacción coulombica presente en la teoría de *Hartree* y el último término K_{ij} es el término de intercambio para un electrón en el estado ψ_i , que surge de la propiedad antisimétrica del determinante de *Slater*. Entonces, el operador de Fock trae consigo la cancelación de los efectos de autointeracción, es decir, las integrales de Coulomb e intercambio para la interacción de un electrón consigo mismo (J_{ij} , K_{ij}) se anulan de manera exacta, por lo que se puede definir el operador de Fock donde el término de la suma es definido como el *potencial de Hartree-Fock*, $V^{HF} = \sum_j [J_j(\mathbf{r}_1) - K_j]$

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = H_i + \sum_j [J_j(\mathbf{r}_1) - K_j(\mathbf{r}_1)] \therefore \hat{f}|\psi_i\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle. \quad (3.15)$$

Las ecuaciones de HF (3.15) son no lineales y no cumplen con el principio de superposición, por lo que se resuelven numéricamente utilizando funciones de prueba según el principio variacional. Estas funciones forman la matriz de Slater, que se usa para construir la matriz de Fock, $\langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle$. Esta se diagonaliza para obtener las energías ϵ_i , que se minimizan de acuerdo al principio variacional, para encontrar las funciones de onda óptimas de un electrón. El proceso es iterativo y autoconsistente, repitiéndose hasta que las funciones de onda converjan dentro de un margen de error aceptable. Cuando se trabajan estructuras o moléculas grandes este proceso se vuelve tedioso y computacionalmente pesado, por lo que surge una nueva teoría que ayuda a simplificar el problema, la DFT.

3.3 Teoría Funcional de la Densidad

Esta teoría transforma la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, a través de una formulación exacta, a un hamiltoniano de partículas no interactuantes donde la variable fundamental es la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Esto elimina la necesidad de especificar $\Psi(\mathbf{r})$ como en aproximaciones anteriores. Desde los años 20, la teoría de Thomas-Fermi abordó los sistemas electrónicos como un líquido clásico, centrando la formulación en la densidad electrónica, pero sin considerar las energías de correlación e intercambio. Posteriormente, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac mejoró este enfoque al describir la energía total de sistemas de muchos electrones en un potencial externo $V(r)$ [32]. Tiempo después la teoría del funcional de la densidad, propuesta por P. Hohenberg y W. Kohn en 1964, describe el estado fundamental de un gas de electrones interactuantes en un potencial externo $V(\mathbf{r})$. Definen una función de onda $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ para N electrones, que es antisimétrica para fermiones con espín $1/2$ y un operador de densidad, $n(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2$, que se asocia con la probabilidad de encontrar una partícula en una posición determinada. Para N partículas, el operador se generaliza con $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, considerando la segunda variable como una posición arbitraria en el espacio, tomando la forma

$$N(\mathbf{r}) = \sum_1^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_i),$$

con $\mathbf{r}'_i = 1, \dots, N$, siendo las variables que describen las posiciones de las partículas. El valor esperado de este operador en la función de onda de muchas partículas proporciona la densidad de partículas en \mathbf{r}

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | N(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (3.16)$$

En 1964, Hohenberg y Kohn (HK) postulan dos teoremas importantes¹ [36]: el teorema de existencia de un funcional universal y el uso del principio variacional para dichos funcionales.

Teorema 1: “El potencial externo $V(\mathbf{r})$ es determinado, hasta una constante, por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.” Este primer teorema prueba que existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo V y la densidad $n(\mathbf{r})$ del estado fundamental. Como resultado de la demostración, dos potenciales diferentes no pueden dar como resultado la

¹Las demostraciones se encuentran en el apéndice A.

misma densidad de estado base. De tal manera que la densidad electrónica determina el potencial externo dentro de la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano $\hat{H} = \hat{F} + V$ de la que será solución; a su vez \hat{F} es un funcional universal de la densidad porque sólo contiene términos comunes a todos los sistemas y por ello este funcional, a través la función de onda, depende únicamente de la densidad electrónica. Por lo tanto, la energía total del sistema es un funcional de la densidad y está dada por

$$\varepsilon[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \mathbf{F}[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

de esta manera en principio es posible obtener todas las propiedades del estado fundamental del sistema si se conoce dicha densidad del estado base.

Teorema 2: “Principio variacional. Podemos deducir que este funcional universal alcanza su mínimo para la densidad correcta $n(\mathbf{r})$ correspondiente a $V(\mathbf{r})$, ya que para un $V(\mathbf{r})$ dado y cualquier otra densidad $n'(\mathbf{r})$ de prueba que satisface las condiciones de frontera; $n'(\mathbf{r}) > 0$ y $\int n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, se cumple:

$$\varepsilon[n(\mathbf{r})] < \varepsilon[n'(\mathbf{r})].”$$

Después de establecer que el potencial externo $V(\mathbf{r})$ determina la densidad de manera única y que hay una energía funcional de la densidad que tiene su valor más bajo para la densidad correcta, el funcional $\mathbf{F}[n(\mathbf{r})]$ es un funcional universal, que no depende del potencial externo, pero considera la contribución de la energía cinética y potencial debido a la interacción entre electrones y, aunque los teoremas de HK establecen el uso de la densidad como variable fundamental, sigue siendo imposible determinar las propiedades del sistema de forma exacta debido a que no se conoce la forma que tiene este funcional universal $\mathbf{F}[n(\mathbf{r})]$ [35, 36].

3.3.1 Aproximación de Kohn y Sham

En 1965, Kohn y Sham abordaron el problema de la forma precisa del funcional $\mathbf{F}[n(\mathbf{r})]$ de Hohenberg-Kohn [37], presentando una aproximación para este. Este método reformula el problema de N partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ en términos de un sistema artificial de partículas no interactuantes bajo un potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$, que tiene la misma densidad de carga $n(\mathbf{r})$ que el sistema real. La energía total se expresa utilizando los estados de una sola partícula ϕ_i , representando el sistema mediante

un determinante de Slater, ya que estas partículas también son independientes. La matriz de una sola partícula se expresa como:

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}').$$

De esta manera el funcional universal se puede expresar como:

$$F[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + K[\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')], \quad (3.18)$$

se separan los términos en uno que involucra explícitamente la densidad $n(\mathbf{r})$ y que representa la repulsión electrostática de Coulomb entre electrones y en otro de muchas partículas llamado K , en el que combinamos todos los demás términos que implican $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y que dividimos en dos partes (ecuación 3.19) [32, 38], tal que

$$K[\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = K^S[n(\mathbf{r})] + \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.19)$$

El término K^S no es una aproximación adecuada, ya que sólo considera la contribución de la energía cinética de partículas ficticias independientes, similar a la de un sistema de partículas libres. El término ε^{XC} es la corrección a esta aproximación, ya que incluye los términos de correlación e intercambio. Suponiendo a la energía total del sistema como un funcional de densidad por la ecuación (3.17) de Hohenberg-Kohn, podemos escribir ahora el funcional de la energía total del sistema de Kohn-Sham como

$$\varepsilon^{KS}[n(\mathbf{r})] = K^S[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

y de manera explícita:

$$\varepsilon^{KS}[n(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \phi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.20)$$

Los orbitales ϕ_i de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones íntegro-diferenciales que generarán la energía del estado fundamental. Para encontrarlo necesitamos minimizar este funcional con respecto a los orbitales ϕ_i . Mediante este argumento llegamos a las siguientes ecuaciones

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.21)$$

donde el potencial efectivo es el potencial de Kohn-Sham efectivo:

$$V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V(\mathbf{r}) + \frac{\delta \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = V^H + V_{ext} + V^{XC}, \quad (3.22)$$

con

$$V^{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.23)$$

Por lo tanto, el potencial de Kohn-Sham efectivo incorpora los efectos de la interacción entre los electrones, incluyendo el potencial intercambio-correlación y también los de un posible potencial externo de confinamiento $V(\mathbf{r})$ (por ejemplo, el potencial atractivo del núcleo atómico sobre los electrones).

3.3.2 Funcional de energía

Hasta este punto el funcional de energía universal descrito en la ecuación (3.18) contiene todas las energías de interacción de un sistema, pero, su forma exacta se desconoce debido al término de la energía de correlación-intercambio ε^{XC} , este funcional se determina a partir de diferentes aproximaciones, entre ellas la Aproximación de Densidad Local, LDA (por sus siglas en inglés, *Local Density Approximation*) y la Aproximación de Gradiente Generalizado, GGA (por sus sigla en inglés, *Generalized Gradient Approximation*) [39], que describimos brevemente a continuación.

- **Aproximación de Densidad Local (LDA).** Considera que las contribuciones de correlación-intercambio dependen sólo de la densidad que a su vez depende de la posición en la que se mida, por lo que el valor de esta energía depende de la densidad sólo en ese punto. La forma del funcional propuesto es

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.24)$$

en el que ε_{xc} es la energía de intercambio y correlación por electrón del gas de electrones uniforme no polarizado de densidad $n(\mathbf{r}) = 3/[4\pi(r_s a_B)^3]$, a_B es el radio de Bhor y el parámetro r_s es el radio de Wigner-Seitz. Este parámetro se define como el radio de una esfera que contiene en promedio un electrón. Funciona bien para sólidos (reproduce distancias interatómicas $\approx 2\%$), pero no para moléculas pues subestima las distancias interatómicas un 10 %.

- **Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).** Considera que las contribuciones de correlación-intercambio dependen no sólo de la densidad sino también de su gradiente en cada punto, figura 3.1. Esta aproximación en general resulta ser mejor a

la LDA, ya que agrega el gradiente lo que resulta mejor para sistemas no homogéneos, así

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.25)$$

Se obtienen mejores resultados para las energías y longitudes de enlace de las moléculas.

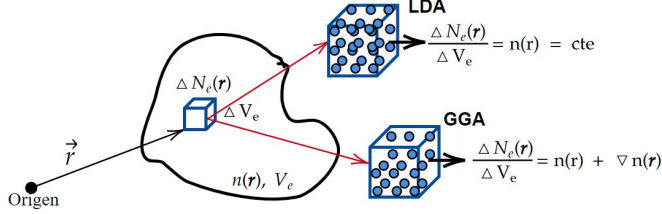


Figura 3.1: Representación de las aproximaciones de los funcionales universales.

3.3.3 Quantum Espresso, ondas planas y pseudopotenciales

Quantum Espresso es un *software* utilizado para realizar cálculos de primeros principios basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), teoría ya explicada anteriormente. Este permite estudiar las propiedades electrónicas de materiales utilizando una base ortonormal de **ondas planas** (PW), para representar las funciones de onda de los electrones. Al aplicar esta teoría a sólidos es necesario utilizar el teorema de Bloch, ya que tendremos potenciales y funciones de onda periódicas que, utilizando el teorema de Fourier, se pueden escribir como $\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_G e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, que nos definirán la ecuación de Schrödinger-Bloch de la siguiente manera

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{G}} V_G e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right] \sum_{\mathbf{G}} c_G e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{G}} c_G e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.26)$$

Esto significa que la función de onda electrónica se expande en una serie de ondas planas donde c_G son los coeficientes de la expansión en PW, las que son soluciones naturales de la ecuación de Schrödinger en el espacio libre; de manera práctica el tamaño de la base debe truncarse con el fin de tener un número finito de ondas planas. Esto se puede realizar definiendo una energía de corte de la energía cinética definida como $\frac{1}{2}(k + G)^2 \leq E_{\text{corte}}$. El problema de cómo tratar el potencial de todos los electrones se aborda utilizando pseudopotenciales que consideran únicamente a los electrones de valencia, mientras que mantienen congelados a los electrones cercanos al núcleo para modelar las interacciones

entre electrones y núcleos proporcionando información detallada sobre la estructura y comportamiento electrónico de los materiales. Así, los cálculos son obtenidos mediante cálculos auto-consistentes, como se muestra en la figura 3.2 [40], donde f_i es la ocupación del orbital i , es decir, la densidad electrónica es una suma ponderada de las densidades de probabilidad de los orbitales electrónicos individuales.

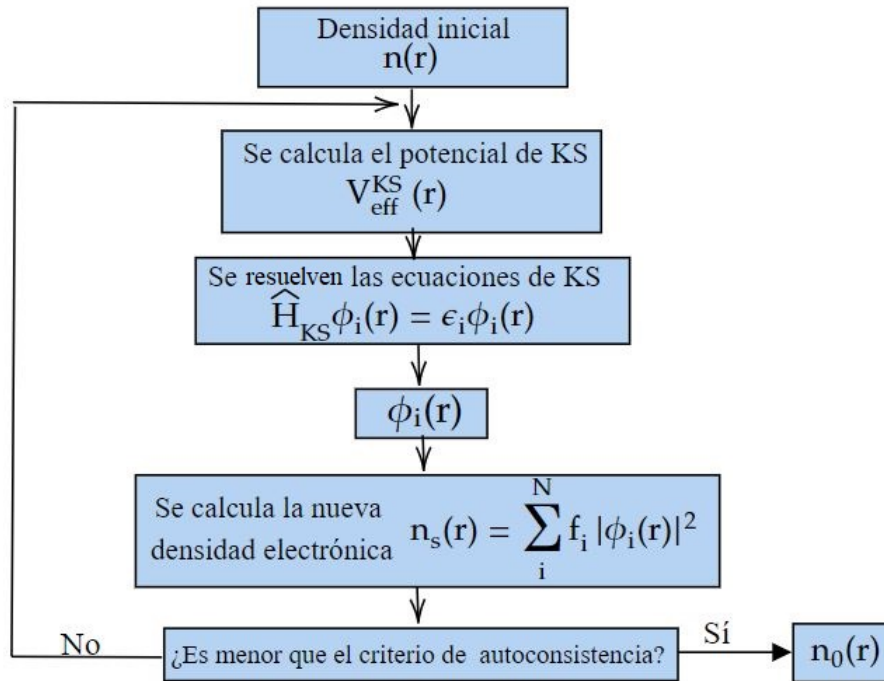


Figura 3.2: Diagrama del cálculo auto-consistente.

La estructura electrónica se obtiene de esta manera: primero, para un parámetro de red inicial -usualmente tomado de la literatura- se hacen cálculos de convergencia de energía respecto al número de ondas planas dado por el valor de $ecut$ ($= E_{corte}$) y al mallado de puntos \mathbf{k} que muestrean el espacio recíproco de la estructura, después se realiza la optimización del parámetro de red. Con los valores obtenidos de estos pasos, se hace un cálculo de *relajación*, que arroja el valor de las posiciones ya relajadas del sistema, *i.e.* aquellas que minimizan la energía total del sistema con los parámetros de convergencia elegidos. Finalmente, se hace el cálculo de la estructura electrónica y densidad de estados.

3.4 Teoría de Boltzmann: Ecuaciones Semi-clásicas

En el año 1821, T. J. Seebeck observó que al someter a una diferencia de temperatura a dos conductores unidos en uno de sus extremos se producía una corriente eléctrica, este fenómeno fue llamado efecto Seebeck. Más tarde en 1834, J. Peltier constató el efecto inverso (efecto Peltier) en el que al hacer circular una corriente eléctrica a través de los materiales se manifestaba una diferencia de temperatura [41, 42]. Los dispositivos que funcionan en base a estos dos fenómenos son llamados termoeléctricos. La eficiencia de estos dispositivos se expresa en términos del factor llamado figura de mérito ZT . Actualmente este factor tiene valores alrededor de uno y los dispositivos están basados en materiales semiconductores, figura 3.3; sin embargo, para que estos dispositivos resulten competitivos con los actuales generadores de energía eléctrica es necesario alcanzar valores aproximados a tres para ZT [43, 44].

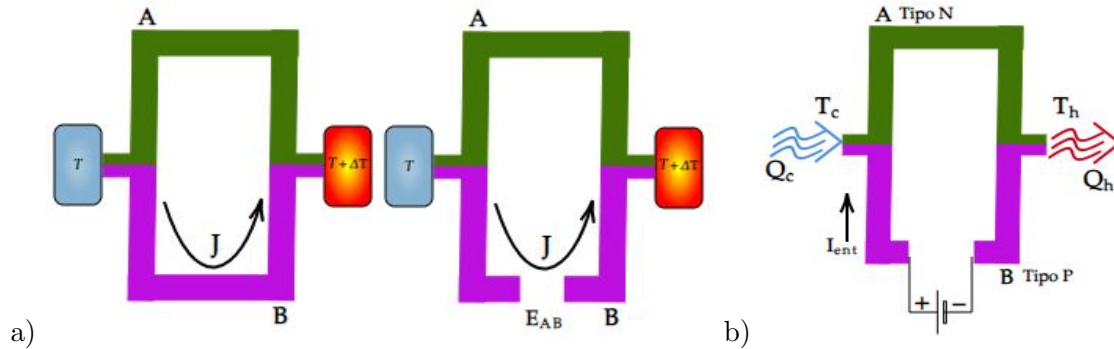


Figura 3.3: a) Esquema del efecto Seebeck, se genera un voltaje E_{AB} debido a la diferencia de temperaturas. b) Esquema del efecto Peltier, el cual es el efecto inverso. Imagen adaptada de [43, 44].

La figura de mérito se expresa en función del coeficiente de Seebeck S , la conductividad electrónica σ , la conductividad térmica κ y la temperatura T (temperatura promedio entre el lado caliente y el lado frío del dispositivo) mediante la fórmula

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}. \quad (3.27)$$

Lo que implica que para aumentar el valor de ZT se debe tener una conductividad alta debida a los electrones, y una conductividad térmica baja. El coeficiente de Seebeck, junto con la conductividad eléctrica y la conductividad térmica electrónica de la ecuación (3.27), pueden derivarse de la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE) [45, 46]. En términos

generales, es una ecuación que describe los cambios en la distribución de electrones por campos aplicados, gradientes de temperatura y dispersiones.

Si se considera una banda electrónica, la probabilidad de que un estado con vector \mathbf{k} esté ocupado en un tiempo t está dada por $f(\mathbf{k}, t)$, que representa la función de distribución de Fermi-Dirac para un sólido que está en equilibrio térmico $f(\mathbf{k}, t) = f_0$ y que depende sólo de la energía. Ahora, se tratará de encontrar una ecuación que nos permita calcular cómo varía la función de distribución de Fermi-Dirac $f(\mathbf{k}, t)$ en presencia de campos exteriores, por lo que tenemos

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{campos}} + \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{disper}}. \quad (3.28)$$

Las fuerzas que influyen en el sistema se clasifican en dos tipos principales: fuerzas externas y fuerzas internas. Las fuerzas externas varían de manera gradual, causando cambios suaves en la posición y velocidad de las partículas. En contraste, las fuerzas internas resultan de las perturbaciones en la periodicidad de la red cristalina, como defectos, impurezas y vibraciones de la red. Estas fuerzas internas originan mecanismos de dispersión, además, si consideramos gradientes de temperatura estos producen cambios en f debido a que los electrones se difunden de regiones de menor a mayor temperatura, por lo que la BTE, bajo la aproximación del tiempo de relajación, es

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{e}{h} \vec{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f - \vec{v} \cdot \nabla f - \frac{f - f_0}{\tau}, \quad (3.29)$$

donde \vec{v} es la velocidad del electrón, \vec{E} el campo eléctrico y τ el tiempo de relajación (tiempo promedio entre colisiones sucesivas de los electrones con las imperfecciones del cristal, fonones, otros electrones o impurezas en el material). Para resolverla se propone $f = f_0 + f_1$ y se puede demostrar que, bajo un campo eléctrico y un gradiente de temperatura

$$f_1(\mathbf{k}) = \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{v} \cdot \left[e \vec{E} + \nabla T \left(\frac{\epsilon}{T} + T \frac{d}{dT} \frac{\mu}{T} \right) \right], \quad (3.30)$$

μ es el potencial químico y ϵ es la energía del electrón. La densidad de corriente \vec{j} y el flujo de calor \vec{Q} a través de un dispositivo termoeléctrico a partir de este formalismo está dado por las siguientes ecuaciones (3.31), donde V , es el volumen de la muestra,

$$\begin{aligned} \vec{j} &= -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \vec{v}(\mathbf{k}) = \mathcal{G}^{(0)} \vec{E} + \frac{\mathcal{G}^{(1)}}{eT} (-\nabla T), \\ \vec{Q} &= \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \vec{v}(\mathbf{k}) = \frac{\mathcal{G}^{(1)}}{e} \vec{E} + \frac{\mathcal{G}^{(2)}}{e^2 T} (-\nabla T). \end{aligned} \quad (3.31)$$

Aquí se han introducido los coeficientes termoeléctricos $\mathcal{G}^{(\alpha)}$

$$\mathcal{G}^{(\alpha)} = e^2 \int \sigma(\epsilon) (\epsilon - \mu)^\alpha \left(-\frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon, \quad (3.32)$$

y la función de distribución de transporte en términos de la energía electrónica es

$$\sigma(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} |\vec{v}_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) \tau(\epsilon). \quad (3.33)$$

Bajo la suposición de circuito abierto ($I = 0$), podemos encontrar el coeficiente de Seebeck $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ y la conductividad electrónica como

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\mathcal{G}^{(1)}}{\mathcal{G}^{(0)}} \quad (3.34)$$

y

$$\sigma = \mathcal{G}^0, \quad (3.35)$$

respectivamente. Considerando el mismo sistema, ahora se determinará el coeficiente de Peltier y la conductividad térmica por electrones aplicando una diferencia de potencial, lo que hará que el sistema presente una diferencia de temperatura; el coeficiente de Peltier es entonces

$$\Pi = \frac{1}{e} \frac{\mathcal{G}^{(1)}}{\mathcal{G}^{(0)}} = ST, \quad (3.36)$$

y la conductividad térmica por electrones

$$\kappa_e = \frac{1}{e^2 T} \left[\frac{(\mathcal{G}^{(1)})^2}{\mathcal{G}^{(0)}} - \mathcal{G}^{(2)} \right]. \quad (3.37)$$

Ahora, la cantidad importante por determinar es la figura de mérito que es la que caracteriza los materiales termoeléctricos, considerando conocidas las conductividades térmicas, partiendo de la ecuación (3.37) y sustituyendo la ecuación del coeficiente de Seebeck dos veces, tenemos que

$$1 + \frac{\mathcal{G}^{(2)}}{\kappa_e} = \frac{S^2 T \mathcal{G}^{(0)}}{\kappa_e} = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa_e}, \quad (3.38)$$

por lo que podemos escribir

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa_e}, \quad (3.39)$$

el factor de potencia está determinado por

$$PF = \frac{S^2}{\rho}, \quad (3.40)$$

con $\frac{1}{\rho} = \sigma$, entonces, un buen material termoeléctrico se caracteriza por tener altos valores para su coeficiente Seebeck, lo cual implica la generación de grandes diferencias de potencial por pequeños gradientes térmicos y una baja resistividad eléctrica que permite minimizar las pérdidas por calentamiento Joule [47].

3.4.1 Código BoltzTraP

Para calcular las propiedades termoeléctricas, se utilizó el código *BoltzTraP* (*Boltzmann Transport Properties*), que proporciona los coeficientes de transporte termoeléctrico en función de la temperatura en la aproximación de banda rígida, esto es, supone que la estructura electrónica no cambia por gradientes de temperatura o dopajes en el sistema. El cálculo en *BoltzTraP2* está dividido en 4 partes. En la primera, mediante un cálculo de DFT se obtiene la energía $\varepsilon(k)$, con valores en el mallado grande de puntos \mathbf{k} . El segundo paso usa un algoritmo de *interpolación* suavizada de Fourier para las bandas electrónicas obtenidas del cálculo de DFT, manteniendo el grupo espacial mediante funciones “estrella”, Λ . Estas funciones permiten ajustar las energías de banda calculadas para obtener una representación analítica de la estructura de bandas, esencial para calcular propiedades dependientes de dicha estructura, de modo que

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \sum_{R \in \Lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (3.41)$$

$$\nabla \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \sum_{R \in \Lambda} R e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (3.42)$$

En el tercer paso se obtiene la representación analítica de la estructura de bandas, que se puede graficar y comparar con las obtenidas en el paso 1. Para el cuarto y último paso, se calculan las cantidades dependientes de la estructura de bandas con las ecuaciones semi-clásicas de Boltzmann expuestas en el sección 2.4 [46, 48].

3.5 La Física de Materiales Cuánticos Topológicos

En la última década, se ha avanzado significativamente en la comprensión de cómo los efectos cuánticos sutiles controlan el comportamiento macroscópico de diversos materiales. Recientemente, los materiales topológicos se han clasificado como materiales cuánticos, destacándose por sus propiedades novedosas. La topología es una rama de las matemáticas que estudia las propiedades de los objetos que permanecen invariantes ante deformaciones

suaves. Análogamente, las características de los materiales que son invariantes bajo transformaciones suaves de algún parámetro se denominan propiedades topológicas. Por ejemplo, los aislantes topológicos (TI) son materiales que actúan como aislantes en su interior pero permiten la conducción en su superficie.

En esta sección se estudiará la dinámica de los electrones en los sólidos, es decir, cómo se mueven bajo la influencia de campos electromagnéticos externos. Las fases topológicas más simples, que se basan en la geometría de las funciones de onda de un solo electrón, han tenido gran relevancia en la última década. El ancestro de estas fases es el efecto Hall cuántico entero (IQHE) descubierto en 1980: los sistemas de electrones bidimensionales en campos magnéticos fuertes pueden mostrar una cuantización increíblemente precisa en sus propiedades de transporte. Resulta que, además de la imagen estándar del IQHE, que se basa en los niveles de Landau (los estados propios de un electrón moviéndose en un campo magnético en el espacio libre), otra imagen fue desarrollada al mismo tiempo por Thouless, Kohmoto, Nightingale y den Nijs (TKNN) que es más directamente relevante para un electrón moviéndose en un cristal [49]. Este trabajo explica cómo el efecto Hall cuántico entero está asociado con propiedades topológicas no triviales (números de Chern) de los estados de Bloch de los electrones en un cristal y nos permite ejemplificar el comportamiento de estos sistemas.

3.5.1 Efecto Hall Cuántico Entero

Antes del efecto Hall cuántico entero recordemos lo que es el efecto Hall clásico, para entender cómo los electrones se comportan en la presencia de campos electromagnéticos. Este efecto sucede cuando los electrones están confinados en un plano (x, y) 2D, en presencia de un campo eléctrico $(E\hat{x})$ en la dirección x , y un campo magnético $(B\hat{z})$ en la dirección z , perpendicular al plano, como se muestra en la figura 3.4. Sobre los electrones se produce una fuerza Lorentz (ecuación 3.43) que contiene la fuerza de arrastre que experimentarán debido a la dispersión, que es proporcional a su velocidad, siendo $\overline{m}\eta$ el coeficiente de arrastre y \overline{m} la masa efectiva de los electrones

$$\overline{m}\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}^{Lorentz} = -e\mathbf{E} - \frac{e}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B} + \overline{m}\eta\mathbf{v}, \quad (3.43)$$

los portadores de carga se agrupan en una región del material suponiendo que el ancho A de la muestra es mucho menor que su dimensión longitudinal L ($A \ll L$), lo que ocasiona

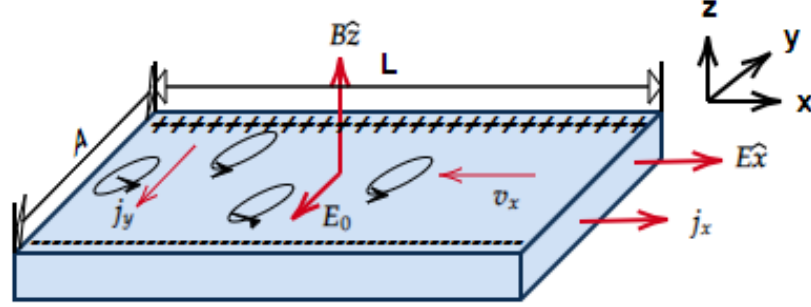


Figura 3.4: Efecto Hall clásico. Imagen adaptada de [32].

la aparición de un voltaje de Hall, V_H y la resistencia de Hall, R_H [32], dados por

$$V_H = E_y A \rightarrow R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{E_y A}{j_x A} = \rho_{yx} = \frac{B}{nec}, \quad (3.44)$$

entonces,

$$V_H = IR_H = \frac{IB}{nec} \sim \text{dependencia lineal con B.} \quad (3.45)$$

En 1980, Klaus von Klitzing llevó a cabo los primeros experimentos sobre el efecto Hall cuántico, logrando un descubrimiento trascendental: la cuantización de la resistividad de Hall, en un gas de electrones de un semiconductor a bajas temperaturas y campos magnéticos fuertes (Si-MOSFET). Este hallazgo innovador es el llamado **Efecto Hall Cuántico Entero** y le valió el prestigioso Premio Nobel de Física en 1985 [50]. Ahora, consideramos un conductor bidimensional en presencia de un campo magnético $\vec{B} = B\hat{z}$ y los campos eléctricos son \vec{E}_x y \vec{E}_0 , el potencial tiene la siguiente forma $V(r) = eE_0y$, con $A \ll L$. La interacción correspondiente en el hamiltoniano que describe el sistema, es

$$\hat{H} = \frac{1}{2\bar{m}} \left(\hat{p} + \frac{e}{c} \hat{A}(r) \right)^2 + eE_0y = \frac{1}{2\bar{m}} \left[\left(p_x - \frac{eBy}{c} \right)^2 + p_y^2 \right] + eE_0y, \quad (3.46)$$

para resolver la ecuación de Schrödinger se propone una función $\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{l}} e^{ik_x x} \phi_{k_x}(y)$, con $k_x = \frac{2\pi k}{l}$, $k \in \mathbb{Z}$, y al sustituirla en $\hat{H}\psi(x, y) = \epsilon\psi(x, y)$ se reduce a la ecuación del oscilador armónico, desplazado por la cantidad \bar{y} dada por

$$\bar{y} = \frac{\hbar k_x c}{eB} + \frac{\bar{m}c^2 E_0}{eB^2}. \quad (3.47)$$

Los valores de energía son los **niveles de Landau**, ecuación (3.48), que se pueden ver como niveles de osciladores armónicos a lo largo de y centrados en diferentes puntos \bar{y} del sistema,

como se muestra en la figura 3.5

$$\epsilon_{k_x}^j = \left(j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{\bar{m}c^2}{2} \left(\frac{E_0}{B}\right)^2 - eE_0\bar{y} = \left(j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - \frac{\bar{m}c^2}{2} \left(\frac{E_0}{B}\right)^2 - \hbar k_x c \frac{E_0}{B}. \quad (3.48)$$

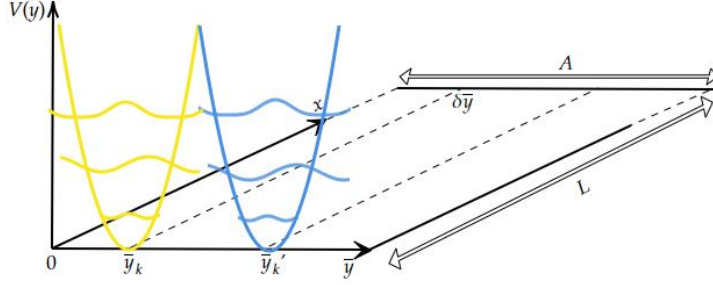


Figura 3.5: Representación de los potenciales armónicos desplazados por \bar{y} y \bar{y}' . Imagen adaptada de [32].

Para determinar la cantidad de niveles presentes, notamos que \bar{y} varía en incrementos discretos de unidad debido a la dependencia de k_x , de la ecuación (3.47) obtenemos

$$\delta\bar{y} = \frac{\hbar c}{eB} \delta k_x = \frac{\hbar c}{eB} \frac{2\pi}{L} \delta k = \frac{\hbar c}{eBL}; \quad \delta k = 1. \quad (3.49)$$

La cantidad de estados posibles en el ancho A de la muestra, es

$$N_L = \frac{A}{\delta\bar{y}} = \frac{eB}{\hbar c} (AL) = \frac{eB}{\hbar c} a,$$

donde a es el área de la muestra; entonces, la densidad de estados de Landau por unidad de área es

$$n_L = \frac{N_L}{a} = \frac{eB}{\hbar c}. \quad (3.50)$$

Siendo un gas de electrones bidimensional con una estructura de bandas parabólicas, cada electrón ocupa un estado energético antes de exponer la muestra al campo magnético externo. Por consiguiente, la densidad electrónica n es igual a la densidad de estados bidimensional, $n = n_{2D} = \frac{\bar{m}}{\hbar^2\pi}$. Para obtener el número de niveles de Landau ocupados, se define el llamado factor de llenado ν

$$\nu = \frac{n}{n_L} = \frac{\hbar c n}{eB} \longrightarrow n = \frac{eB}{\hbar c} \nu, \quad (3.51)$$

este factor no es necesariamente un número entero, a menos que la cantidad de niveles de Landau ocupados sea un número entero. Por otro lado, cuando no están completamente

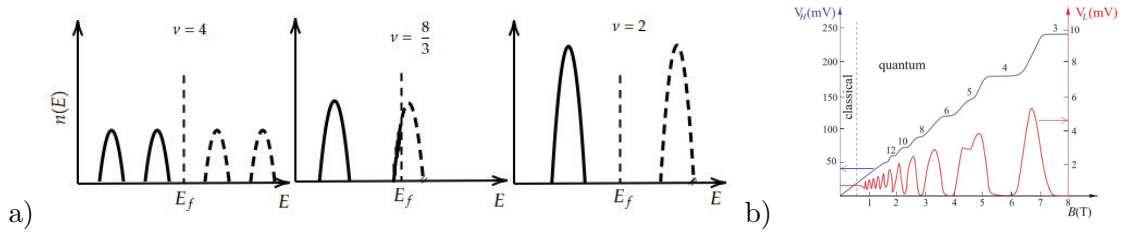


Figura 3.6: a) Representación del factor de llenado ν , al aumentar la intensidad del campo magnético (curvas de líneas continuas son las ocupadas) y b) Gráfica de los valores del voltaje de Hall, dada su continuación del efecto Hall cuántico para distintos valores de campo magnético B . Imagen a) adaptada y b) tomada de [32].

lentos, indica una transición hacia el siguiente valor de resistencia, como se muestra en la figura 3.6a) [53].

Sustituyendo la ecuación (3.51) en el resultado de la ecuación (3.44), se obtiene

$$R_H = \frac{B}{nce} = \frac{h}{e^2\nu} = \frac{h/e^2}{\nu}. \quad (3.52)$$

Lo que establece que la resistividad está cuantizada y toma valores que son fracciones enteras de h/e^2 , figura 3.6b), no depende de la forma del material ni de la forma considerada para definir sus regiones de contacto [52]; a medida que se incrementa el campo magnético, los intervalos en los cuales los niveles de Landau están completamente llenos corresponden a valores constantes de R_H .

Los materiales que exhiben el IQHE generalmente son aislantes de Hall, debido a la separación de cargas en el volumen del material, como consecuencia de la fuerza de Lorentz en presencia del campo magnético \vec{B} . Esta condición provoca que la corriente se concentre exclusivamente en los bordes del material, el movimiento de los electrones es robusto, ya que los electrones no experimentan dispersión debido a impurezas no magnéticas (figura 3.4). Esta robustez es una característica inherente de los materiales topológicos.

3.5.2 Dinámica de electrones en un sólido cristalino bajo campos externos eléctricos

Hasta este punto, los electrones se han tratado como un gas bidimensional, la interacciones que experimentan reflejadas en la masa efectiva (\bar{m}). Ahora, es relevante estudiar su dinámica (posición, velocidad y aceleración) a través de operadores dependientes del tiempo, ($\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{v}(t)$, $\mathbf{a}(t)$). Consideremos que los electrones son afectados por potenciales

periódicos debido a la cristalinidad del material, esto permite utilizar el teorema de Bloch para describir estos electrones junto con la condición de ortonormalidad de las funciones $\langle u_k^{(n)} | u_k^{(n)} \rangle = 1$, de modo que

$$\psi_k^{(n)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k^{(n)}(\mathbf{r}), \quad \hat{H}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_k^{(n)}(\mathbf{r}) = \epsilon_k u_k^{(n)}(\mathbf{r}). \quad (3.53)$$

Bajo la presencia de un campo eléctrico externo $\vec{E} = E_0 \hat{E}$, el potencial que lo genera es

$$\vec{E} = -\nabla_r \Phi(\mathbf{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (3.54)$$

Para que el campo eléctrico \vec{E} sea constante en el espacio, el potencial $\Phi(\mathbf{r})$ debe variar linealmente en el espacio por lo tanto $\vec{E}(\mathbf{r}) = \nabla_r \Phi(\mathbf{r})$, lo que resultaría en una ruptura de la periodicidad del sistema. Esto posibilita describir la perturbación únicamente en términos del potencial vectorial \vec{A} el cual modifica el hamiltoniano, de manera que

$$\hat{H}_k(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m_e} \left[\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \frac{e}{c} \vec{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + V(\mathbf{r}) = \hat{H}_k(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \hat{H}'(t). \quad (3.55)$$

Utilizando teoría de perturbaciones en la variable tiempo y la función de onda $|u_k^{(n)}\rangle$, se puede obtener que el valor esperado de la velocidad mostrado en [32] es

$$\langle \mathbf{v}_k(t) \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon_k^{(n)} - i \left[\langle \nabla_k u_k^{(n)} | \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial t} \rangle - \langle \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial t} | \nabla_k u_k^{(n)} \rangle \right], \quad (3.56)$$

usualmente sólo se tiene el primer término, por su aparición al segundo término se le conoce como *velocidad anómala*, es también conocido como la curvatura de Berry (Ω) evaluada en dos variables independientes (\mathbf{k}, t) . Haciendo un cambio de variable $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k} + \frac{e}{c} \vec{A}$, se puede demostrar que

$$\langle \mathbf{v}_k(t) \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon_k^{(n)} + \frac{e}{\hbar} \vec{E} \times \vec{\Omega}^{(n)}(\mathbf{k}). \quad (3.57)$$

Así, el término de velocidad anómala es directamente proporcional a la curvatura de Berry y brinda información detallada de las fuerzas externas (campo eléctrico externo), en analogía con la segunda ley de Newton ($\vec{F} = m\vec{a}$) muestra cómo actúan fuerzas externas en un sólido cristalino [32].

3.5.3 Fase de Berry

La mayoría de los sistemas son invariantes a un cambio de fase ϕ en su función de onda ψ , esta transformación toma la forma

$$|\psi\rangle \longrightarrow e^{i\phi} |\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle, \quad (3.58)$$

de modo que el valor esperado de un observable \hat{O} no cambia por la acción de la fase ϕ

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \hat{O} | \tilde{\psi} \rangle. \quad (3.59)$$

Esta expresión no es válida para algunos observables de sistemas con alguna *dependencia paramétrica* en el hamiltoniano. En estos casos, la fase ϕ es relevante al medir los valores esperados de ciertos operadores. En un sólido cristalino, el hamiltoniano y la función de onda de un electrón en la banda n se describe mediante el teorema de Bloch, ecuación (3.53). La dependencia del hamiltoniano con el parámetro \mathbf{k} es clara, y la fase de la función de onda varía con el parámetro ($\phi(k)$), debido a la estructura cristalina. Al cambiar de \mathbf{k} a $\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}$, el cambio de fase $d\phi$ es,

$$d\phi = i \langle u_k^{(n)} | \nabla_k u_k^{(n)} \rangle \cdot d\mathbf{k}. \quad (3.60)$$

Con esta relación se define la *fase de Berry* (γ) como el cambio de fase ϕ a lo largo de una trayectoria cerrada C en el espacio recíproco (espacio de momento \mathbf{k}),

$$\gamma = \oint_C d\phi = i \oint_C \langle u_k^{(n)} | \nabla_k u_k^{(n)} \rangle \cdot d\mathbf{k}. \quad (3.61)$$

La fase de Berry es un invariante ante transformaciones de norma, es decir, la fase γ es igual antes y después de hacer una transformación².

Con esto se puede definir una nueva cantidad \mathcal{A} , llamada *conexión de Berry*, ecuación (3.62), definida como un vector con componentes en el espacio \mathbf{k}

$$\mathcal{A} = i \langle u_k^{(n)} | \nabla_k u_k^{(n)} \rangle, \quad (3.62)$$

sustituyendo la ecuación (3.62) en (3.61) y aplicando el teorema de Stokes, donde \mathbf{s} , es la superficie encerrada por la trayectoria cerrada C , tenemos

$$\gamma = \oint_C \mathcal{A} \cdot d\mathbf{k} = \iint_s \nabla_k \times \mathcal{A} \cdot d\mathbf{s} = \iint_s \vec{\Omega} \cdot d\mathbf{s}. \quad (3.63)$$

donde

$$\vec{\Omega} = \nabla_k \mathcal{A} = i \langle \nabla_k u_k^{(n)} | \times | \nabla_k u_k^{(n)} \rangle, \quad (3.64)$$

es decir, también se puede definir la *curvatura de Berry* en términos de \mathcal{A} como

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{\partial \mathcal{A}_\beta}{\partial k_\alpha} - \frac{\partial \mathcal{A}_\alpha}{\partial k_\beta} = i \left[\left\langle \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial k_\alpha} \middle| \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial k_\beta} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial k_\beta} \middle| \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial k_\alpha} \right\rangle \right], \quad (3.65)$$

²Demostración en Apéndice A

donde $\Omega_{\alpha\beta}$ es un tensor de 2do orden; en términos de las componentes de un tensor de 1er orden Ω , con la ayuda del tensor Levi-Cevita se asocian como $\Omega_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma}\Omega_\gamma$.

La fase de Berry tiene muchas aplicaciones en la física, ya que describe la fase adquirida bajo un ciclo adiabático. Ejemplos de su uso es en el efecto Aharonov-Bohm, así como en la descripción de la polarización de los cristales debido a la distribución de cargas. Además, es una cantidad clave al momento de estudiar la teoría de bandas en materiales topológicos, ya que se utiliza para describir los electrones de un cristal bajo un campo eléctrico externo [32].

3.5.4 Número de Chern

El famoso número de Thouless-Kohmoto-Nightingaleden-Nijs (TKNN) describe la conductividad Hall entera en sistemas espaciales bidimensionales y es válido para todo tipo de estructuras de bandas que desprecian las interacciones entre electrones [54,55]. Retomando el sistema de la figura 3.4 para definir el primer número de Chern, bajo la existencia de un campo eléctrico constante $\vec{E} = E_x\hat{x}$ que está aplicado a un sistema bidimensional tal que el vector de onda es $\mathbf{k}=(k_x, k_y)$, se tiene que la ecuación (3.64) da lugar a la curvatura de Berry dada por $\vec{\Omega} = \Omega_{xy}^{(n)}(\mathbf{k})\hat{z}$. La densidad de corriente \vec{j} del sistema por unidad de volumen V es

$$\vec{j} = -en\mathbf{v} = -e \sum_{k \in ZB} \frac{1}{V} \langle \mathbf{v}_k(t) \rangle, \quad (3.66)$$

donde, de la ecuación (3.57)

$$\langle \mathbf{v}_k(t) \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon_k^{(n)} - \frac{e}{\hbar} E_x \Omega_{xy}^{(n)}(\mathbf{k}) \hat{y}, \quad (3.67)$$

y sustituyéndola en (3.66)

$$\vec{j} = -\frac{e}{\hbar V} \sum_{k \in ZB} \nabla_k \epsilon_k^{(n)} + \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k \in ZB} \frac{1}{V} E_x \Omega_{xy}^{(n)}(\mathbf{k}) \hat{y} = \frac{e^2}{\hbar} E_x \iint_{ZB} \Omega_{xy}^{(n)}(\mathbf{k}) \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} \hat{y} = \vec{j}_y, \quad (3.68)$$

el primer término se va a cero porque representa las contribuciones a la velocidad del sistema sin perturbar, al tener bandas simétricas la sumatoria de las velocidades en la zona de Brillouin se anula. Con la densidad de corriente \vec{j} y utilizando la ley de Ohm se encuentra la resistencia Hall del sistema,

$$\boldsymbol{\rho} \cdot \vec{j} = \vec{E} \implies \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \end{pmatrix} \implies \rho_{xy} = \frac{E_x}{j_y},$$

despejando de la ecuación (3.68) el término E_x se encuentra que

$$\rho_{xy} = R_H = \frac{h/e^2}{\frac{1}{2\pi} \iint \Omega_{xy}^{(n)}(\mathbf{k}) dk_x dk_y} = \frac{h/e^2}{C_1^{(n)}} \quad o \quad \sigma_{xy} = C_1^{(n)} \frac{e^2}{h}. \quad (3.69)$$

De la ecuación (3.52), resultado que da la resistencia de Hall cuantizada y de la ecuación (3.69), $C_1^{(n)}$ es definido como el primer número de Chern, y el valor que tomaba ν lo toma $C_1^{(n)}$. A partir de la ecuación (3.69) $C_1^{(n)}$ queda como

$$C_1^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \iint_{ZB} \vec{\Omega}^{(n)}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{s}. \quad (3.70)$$

Al comparar las ecuaciones (3.63) de la fase de Berry y (3.70) del primer número de Chern notamos la relación $2\pi C_1^{(n)} = \gamma$, deduciendo que $C_1^{(n)}$ es un invariante ante transformaciones de las funciones de onda por pequeños cambios adiabáticos en el hamiltoniano, por lo que se introduce la definición de **invariantes topológicos**, como números enteros invariantes a pequeñas perturbaciones al sistema. Ahora, si $C_1^{(n)}$ es invariante, existen diferentes valores de la resistencia R_H al aumentar el campo B , esto sucede cuando existe alguna discontinuidad producida en el espacio de momentos \mathbf{k} , al aumentar B cambiará la forma de la estructura electrónica de bandas del sistema, haciendo que algunas bandas se crucen en ciertos puntos, creando así estados degenerados para electrones con diferentes momentos angulares (puntos de Weyl). Estos puntos hacen que la fase de Berry no esté definida, induciendo una transición al siguiente valor de $C_1^{(n)}$ [56].

3.5.5 Efecto Hall Cuántico de Espín

El efecto Hall cuántico resulta de la presencia de estados de borde topológicamente protegidos bajo un campo magnético externo. Sin embargo, surge una pregunta intrigante: ¿existen estos estados de borde no disipativos también en ausencia de un campo magnético externo? En 1988, Haldane hizo un avance significativo al reconocer que la clave para lograr el efecto Hall cuántico reside en la ruptura de la simetría de **inversión temporal**³ y desarrolló un modelo de enlace fuerte basado en una red bidimensional hexagonal, donde cada celda unitaria presenta un flujo magnético posicionado adecuadamente. A través de este modelo, derivó la correspondiente banda de energía y la función de onda, lo que llevó a predecir que la conductividad Hall cuántica también puede obtenerse en ausencia de un campo magnético. Este fenómeno se conoce como el **efecto Hall anómalo cuántico**

³Se aborda en el Apéndice A.

(EHQA) y está asociado con un aislante topológico que no tiene simetría de inversión temporal, también conocido como aislante de Chern.

Posteriormente, la conjetura teórica del efecto Hall cuántico se amplió aún más a sistemas con invariancia de inversión temporal, de esta manera ambos estados de espín presentan degeneración de Kramers, lo que permite el movimiento simultáneo de los electrones con su valor de espín (s_{\downarrow} o s_{\uparrow}) a través de los mismos estados de borde sin tener efectos de dispersión. En lo particular, estos sistemas requieren la inclusión de elementos pesados con una interacción de **acoplamiento espín-órbita**⁴ significativo. En un aislante bidimensional con SOC fuerte, este actúa como un campo magnético efectivo dependiente del espín, dando lugar a estados de borde conductores estables en el límite del material, este fenómeno es conocido como **efecto Hall cuántico de espín** (EHQS), figura 3.7a). En particular, estos estados de borde exhiben un comportamiento en la estructura electrónica en el que los electrones de espín ascendente viajan en una dirección mientras que los electrones de espín descendente viajan en la dirección opuesta. Este movimiento dependiente del espín conduce a la formación de dos curvas de dispersión dentro de la banda prohibida, como se muestra en la figura 3.7b) [56].

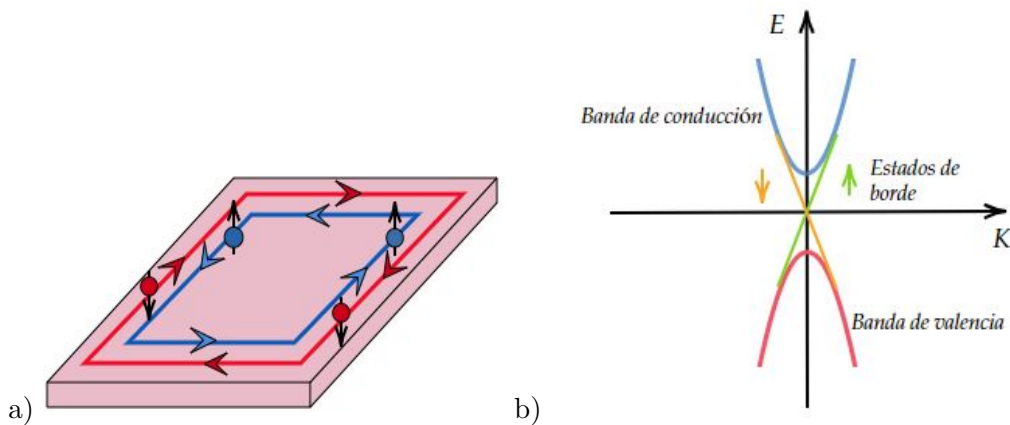


Figura 3.7: Estados de borde del efecto Hall de espín cuántico en sistemas electrónicos bidimensionales. (a) Imagen espacial. (b) Imagen de banda de energía [56].

La presencia de estados de borde ofrece un medio directo para distinguir un aislante Hall de espín cuántico de un aislante trivial, ya que estos estados se manifiestan como dos canales conductores unidimensionales para ambos valores de espín, cada uno contribuyendo con una conductividad cuantizada de e^2/h . De la siguiente manera podemos definir la

⁴Idem.

conductividad de Hall (σ_{xy}) y la conductividad de Hall de espín (σ_{xy}^s)

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= \frac{1}{2}(\sigma_{xy}^\uparrow + \sigma_{xy}^\downarrow) = \frac{C^\uparrow + C^\downarrow}{2} \frac{e^2}{h} = 0 \\ \sigma_{xy}^s &= \frac{1}{2}(\sigma_{xy}^\uparrow - \sigma_{xy}^\downarrow) = \frac{C^\uparrow - C^\downarrow}{2} \frac{e^2}{h} = C_s \frac{e^2}{h}.\end{aligned}\quad (3.71)$$

La conductividad de Hall se anula debido a la simetría quiral del QHSE pero, se encuentra una nueva fase topológica gracias a la conductividad de Hall de espín σ_{xy}^s y descrita por un nuevo invariante topológico C_s . A este tipo de sistemas también se les conoce como aislante de espín-Hall cuántico. Este comportamiento es una característica del efecto Hall del espín cuántico. Mientras la invariancia de inversión temporal del sistema permanezca inalterada por la ausencia de un campo magnético o dispersiones de impurezas magnéticas, la influencia del SOC seguirá dominando el comportamiento de los estados de borde topológicos [56, 57].

Hasta ahora, los efectos de QHE (Efecto Hall Cuántico) y QHSE (Efecto Hall Cuántico de Espín) han mostrado que los estados topológicos provocan que el movimiento de los electrones ocurra principalmente en los bordes del material, conocidos como estados de borde. Haldane en 1988 introduce términos adicionales en el hamiltoniano del sistema para estudiar el caso especial en el que el sistema no presenta simetría de inversión temporal y que afecta la simetría del parámetro \mathbf{k} en el espacio recíproco, provocando que $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ y rompiendo así las condiciones de simetría de inversión temporal. El estudio de las nano-cintas Zig Zag (NCZZ) sin simetría temporal revela un comportamiento especial. En el espacio recíproco, la falta de simetría de inversión hace que los puntos K y K' ya no sean equivalentes, resultando en funciones de onda para los estados de borde con valores de energía no degenerados. Esto genera una brecha de energía en las bandas de estos estados, con dos estados cruzando la brecha, lo que confiere un carácter metálico a un sistema que normalmente sería aislante, denominado **aislante topológico**. En el Efecto Hall Cuántico (QHE), estos estados de borde confieren un movimiento robusto a los electrones, insensibles al desorden, concentrando la corriente en los bordes del sistema sin dispersión significativa. Este análisis puede extenderse a sistemas metálicos en el bulto, lo que conduce a la clasificación de estos materiales con estados de borde como **materiales topológicos** [32].

3.5.6 Invariante topológico \mathbb{Z}_2

Kane y Mele introdujeron un nuevo índice topológico \mathbb{Z}_2 para describir este estado de borde de espín, diferenciándolo de los estados aislantes triviales. Los sistemas que exhiben

Efecto Hall Cuántico (QHE) y Efecto Hall de Espín Cuántico (QHSE) se caracterizan por invariantes topológicos, específicamente $C_1^{(n)}$ y C_s , relacionados con la fase de Berry. En topología matemática, las superficies 2D se clasifican por el *genus* (g), que cuenta los “huecos”. De manera similar, un número de Chern $C_1^{(n)} = 0$ indica un aislante trivial sin QHE, mientras que $C_1^{(n)} = 1$ indica un aislante topológico con QHE y estados de borde metálicos. Para QHSE, cada espín tiene su propio número de Chern, y la cantidad C_s define los estados de borde quirales. Por lo tanto, todos los aislantes bidimensionales que preservan la simetría de inversión temporal cumplen que $C_s = 1$ produce estados de borde robustos, pero $C_s = 2$ lleva a una dispersión no robusta. Así, con base en C_s para indicar un aislante trivial, se define el invariante \mathbb{Z}_2 como $C_s \bmod 2$, distinguiendo aislantes triviales ($\mathbb{Z}_2 = 0$) de aislantes topológicos ($\mathbb{Z}_2 = 1$) [58]. Con esta misma descripción y análisis también se puede caracterizar a los metales topológicos (TMs, por sus siglas en inglés) siendo materiales metálicos especiales caracterizados por una topología no trivial, en particular, por sus estados superficiales protegidos topológicamente. Dependiendo de la presencia de una “brecha” en el nivel de Fermi de su estructura de bandas electrónicas, se clasifican en dos categorías amplias:

1. Los TMs con una brecha de banda directa continua en todos los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin (ZB), que también exhiben un invariante topológico \mathbb{Z}_2 no trivial, se denominan TMs \mathbb{Z}_2 .
2. Los TMs con cruces de bandas topológicamente no triviales cerca del nivel de Fermi se denominan semimetales nodales o semimetales topológicos con electrones relativistas sin masa análogos a los tridimensionales del grafeno. Estos sistemas se conocen como semimetales de Weyl (a través de los cuales las bandas electrónicas se dispersan linealmente a lo largo de las tres direcciones del momento) y se predice que tienen una gama de propiedades de transporte exóticas y estados de superficie [59].

Debido a sus novedosas propiedades cuánticas, que son de interés tanto para la física fundamental como para aplicaciones tecnológicas, los TMs han estado a la vanguardia de la investigación en materiales cuánticos [60].

3.5.7 Código \mathbb{Z}_2 Pack

Ya se ha definido el número de Chern y cómo se puede calcular teóricamente en los temas anteriores de la sección 2.5, ahora se verá cómo se puede aplicar este conocimiento en

la práctica. Se dará una breve descripción del código \mathbb{Z}_2 Pack. Para calcular el número de Chern con \mathbb{Z}_2 Pack, se necesitan dos entradas: una descripción del material (sistema) y una parametrización de la superficie sobre la cual se debe calcular el invariante. Estas entradas se pasan a una función que calcula la evolución del centro de carga de Wannier híbrido a través de la superficie. Las funciones de Wannier son una representación alternativa de las funciones de onda en un cristal, que son localizadas en el espacio real en lugar del espacio recíproco; se utiliza *Wannier90* para transformar las funciones de Bloch en funciones de Wannier localizadas y para interpolar las bandas electrónicas en una malla densa de puntos k . Después se calculan las conexiones y fases de Berry necesarias para el análisis topológico. Por último, se integran las fases de Berry y se calcula el índice \mathbb{Z}_2 para clasificar el material [61].

3.6 Síntesis de los materiales

El método solvotermal fue usado para la síntesis de las nano-hojas de Bi_2Se_3 y la formación del compuesto Grafeno/ Bi_2Se_3 , ya que es un método accesible y económico para obtener este tipo de materiales.

3.6.1 Método solvotermal

El desarrollo del proceso solvotermal está vinculado estrechamente con el desarrollo de nanomateriales. El término “proceso solvotermal” se define como la realización de reacciones químicas en disolventes contenidos en recipientes sellados en los que la temperatura de los disolventes puede ser llevada alrededor de los puntos críticos. En cuanto se sobrepasa el denominado “punto crítico”, (figura 3.8), el comportamiento del disolvente será como el de un fluido supercrítico (distinto tanto del vapor como del líquido) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. El objetivo de la técnica es lograr una mejor disolución de los reactivos de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales.

Factores en el método solvotermal

Los factores que influyen en los resultados de la síntesis en este método pueden separarse en dos grupos:

Factores químicos. La naturaleza química del solvente y propiedades fisicoquímicas, la composición, estructura y propiedades del precursor.

Factores termodinámicos. Temperatura a la que se calienta el solvente, presión adquirida por la interacción y calentamiento entre el solvente y el precursor en el sistema cerrado, además del tiempo de reacción.

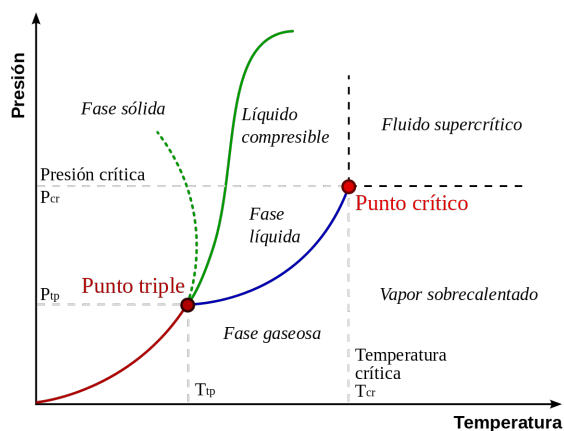


Figura 3.8: Diagrama de fases de una sustancia pura. Imagen tomada de [62].

3.6.2 Síntesis

La figura 3.9 ilustra el proceso de obtención de los diferentes materiales esquemáticamente. La síntesis de los materiales de interés fue guiada por la reportada por Kadel *et al.* en [63] con algunas optimizaciones en el tiempo de reacción y utilizando una rampa de calentamiento, a través de los siguientes pasos:

Paso 1. Se pesaron y mezclaron los precursores, 0.182g de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich $\leq 99.99\%$) y 0.045g de selenio (Se, Sigma-Aldrich $\leq 99.9\%$); se colocaron en un revestimiento de teflón, luego se agregaron 0.059g de hidróxido de sodio (NaOH, J.T.Baker $\leq 98.0\%$) como agente controlador y reductor de pH y 0.219 g de ácido etilendiaminotetraacético ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, J.T.Baker $\leq 99.4\%$) como agente quelante y estabilizador. Posteriormente se colocaron 15 ml de demetilformamida (DMF $\leq 99.8\%$) como solvente. Después, el revestimiento de teflón con los precursores fue colocado en baño ultrasónico por 30 min para tener una mezcla uniforme de los precursores.

Paso 2. El revestimiento de teflón después de la sonicación es colocado en el

autoclave.

Paso 3. El autoclave se llevó al horno el cual se fue calentando en una rampa de 4 bloques de calentamiento de 30 min cada uno para llegar primero de temperatura ambiente a 50 °C, luego a 100 °C, 150 °C y 200 °C donde se mantuvo una isoterma por 12 h para finalmente enfriar a temperatura ambiente (figura 3.10). Este procedimiento optimizado permitió obtener nano-hojas y nano-barras del material deseado como se mostrará más adelante.

La reacción química propuesta es la siguiente:



donde el EDTA funciona como agente quelante para formar las estructuras entre los iones de bismuto y selenio [64].

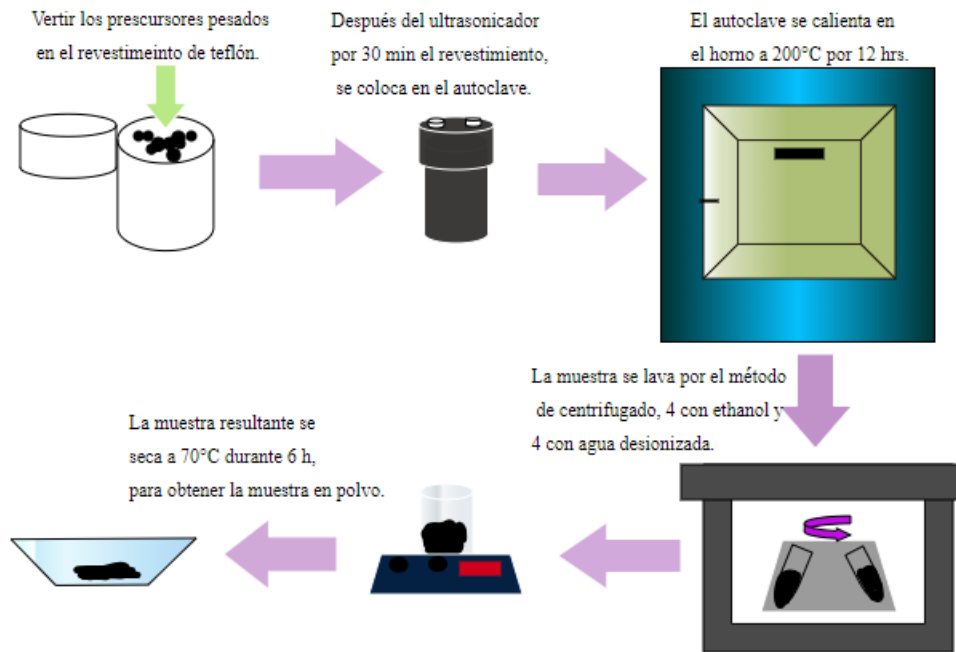


Figura 3.9: Visualización general de la síntesis de las nano-hojas y compósito.

Paso 4. El producto obtenido se filtra por decantación y se lava 4 veces con etanol y 4 con agua desionizada por medio de centrifugación. Entre cada lavado la muestra permanece en el baño ultrasónico por 3 minutos.

Paso 5. Por último, las muestras lavadas se vierten en un vaso de precipitado para secarse a 70 °C durante 5h y así obtener muestras de Bi_2Se_3 en forma de polvo.

Para la síntesis del nano-compósito se empleó esta misma metodología. Sólo que para este compósito, se introdujo grafeno de 15 micras de Sigma-Aldrich junto con los precursores en una proporción en porcentaje en peso respecto al producto de Bi_2Se_3 obtenido en etapas anteriores, asegurando una relación 50-50 % de cada componente (0.0895g de grafeno).

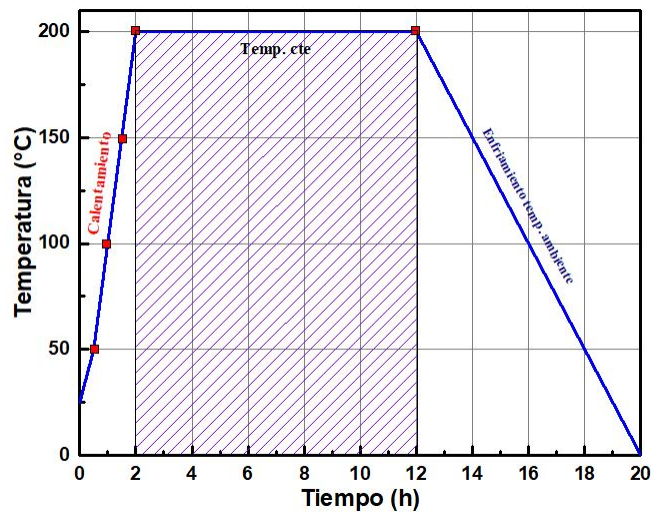


Figura 3.10: Rampa de calentamiento para la síntesis.

Para realizar mediciones de propiedades térmicas (difusividad térmica), ver más abajo, se necesitan pastillas de 3 mm de grosor por 8 mm de diámetro de las nano-hojas de Bi_2Se_3 , grafeno y del compósito conformado por nano-hojas de Grafeno/ Bi_2Se_3 . Las pastillas se forman con la empastilladora CARVER (modelo: 4350.L S/N 4350-1380 del Lab. de Química del IFUAP-CU), con una presión de 0.5 toneladas, como se muestra en las figuras 3.11.

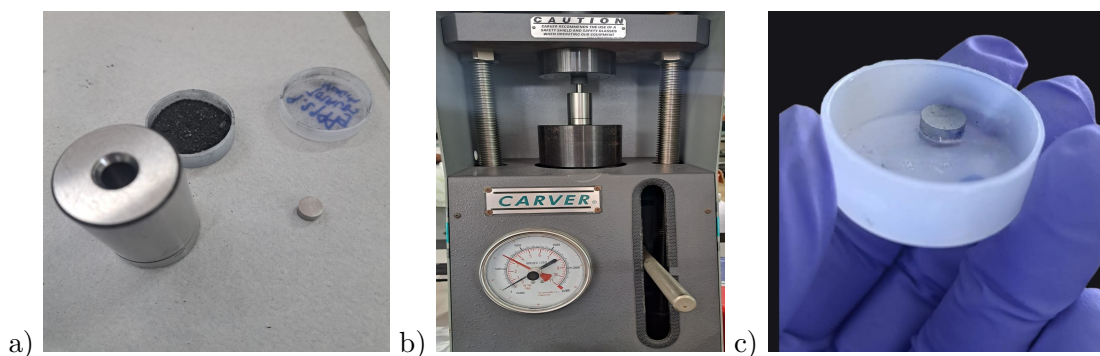


Figura 3.11: a) Muestra en polvo, b) empastillado y c) pastilla resultante.

3.7 Técnicas de Caracterización

La caracterización constituye un paso esencial en la investigación de materiales, abarcando la evaluación detallada y la descriptiva de las diversas propiedades físicas, químicas, mecánicas y estructurales de los materiales. Este procedimiento resulta vital para comprender el comportamiento del material en diferentes situaciones y para determinar sus aplicaciones. En este trabajo se realizó la caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX), morfológica, por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), y de difusividad térmica utilizando el método de Angstrom.

3.7.1 Difracción de rayos X

Las propiedades y funciones de los materiales dependen de su estructura cristalina. Esta se puede estudiar a través de la técnica de difracción de rayos X en polvos. La difracción depende de la estructura cristalina y de la longitud de onda con la cual se genera la difracción. Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda en el orden de los 0.1 nm (la longitud de onda utilizada en el laboratorio es de 0.1789 nm). Como el nombre lo dice esta técnica esta basada en el fenómeno de difracción (o interferencia) de ondas electromagnéticas [65].

Difracción de las ondas

Dos ondas de luz con la misma longitud de onda y viajando en la misma dirección pueden tener interferencia constructiva o destructiva entre sí, dependiendo de su diferencia

de fase. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda$ (n es un número entero), llamada "en fase", ocurre una interferencia constructiva; sin embargo, cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda/2$, llamada "completamente fuera de fase", ocurre una interferencia completamente destructiva, como se ilustra en la Figura 3.12 [66].

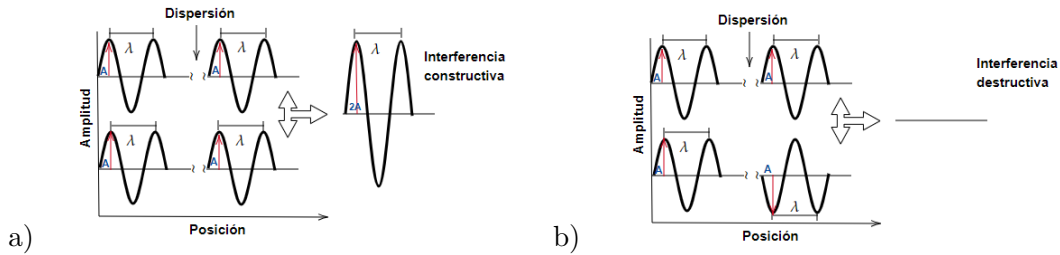


Figura 3.12: Ilustración de la interferencia de ondas.

Cuando dos ondas de rayos X inciden en un sólido en fase, λ_1 y λ_2 , son dispersadas por dos planos cristalográficos (1 y 2) como se muestra en la figura 3.13. Las ondas dispersadas, están completamente en fase si se satisface la ley de difracción o también llamada *Ley de Bragg*, ecuación (3.72), donde n es un número entero,

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.72)$$

Esta ecuación se puede derivar al obtener la diferencia de camino, x , la cual depende del ángulo θ y la distancia de separación d entre los dos planos paralelos como se muestra en la figura 3.13, para que en los haces difractados exista interferencia constructiva, se debe de cumplir la ecuación (3.73) que corresponde a la *ley de Bragg*, es decir,

$$2x = n\lambda \rightarrow n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.73)$$

Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando el difractómetro de polvos Panalytical EMPYREAN con radiación $K\alpha$ de Co = 0.179026 Å, a temperatura ambiente, en el laboratorio de Difracción de Rayos X del IFUAP-CU.

3.7.2 Microscopia electrónica de barrido

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó para analizar la morfología de las muestras tanto del material de Bi_2Se_3 como del compuesto Grafeno/ Bi_2Se_3 . En la técnica de SEM, se producen varios procesos importantes que permiten la caracterización detallada de muestras [67,68]. Los procesos clave son:

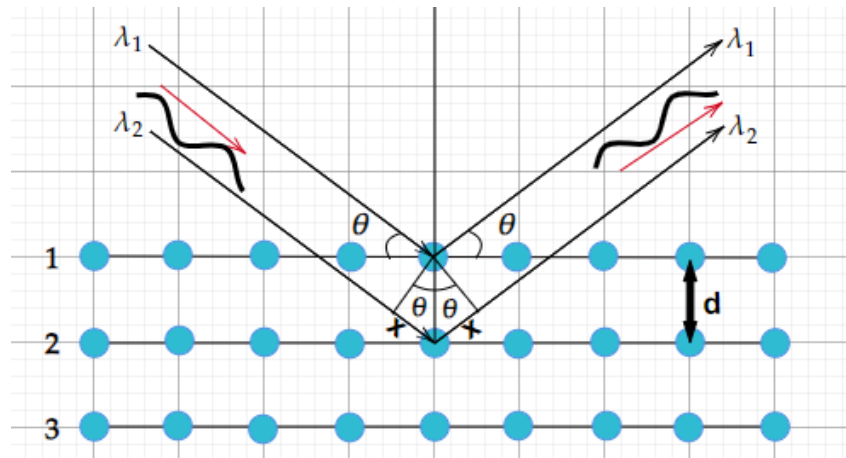


Figura 3.13: Difracción de Bragg por planos cristalinicos. Imagen adaptada de [66].

Generación del haz de electrones: En un Microscopio electrónico de barrido, se genera un haz de electrones utilizando un cañón de electrones, que puede ser termoiónico o de campo. Este haz de electrones se enfoca y se dirige hacia la muestra que se va a analizar.

Interacción con la muestra: Cuando el haz de electrones llega a la muestra, estos electrones interactúan con los átomos o iones de la muestra. Estas interacciones incluyen la dispersión elástica e inelástica de los mismos, con la emisión de electrones retrodispersados y secundarios, respectivamente.

Emisión de electrones secundarios (SE): Son aquellos que son expulsados de la superficie de la muestra como resultado de la interacción de los electrones del haz primario con los átomos de la muestra. Estos proporcionan información sobre la topografía de la superficie de la muestra.

Emisión de electrones retrodispersados (BSE): Son aquellos que experimentan una desviación significativa de su trayectoria original debido a interacciones de dispersión elástica con los átomos de la muestra. La intensidad de estos electrones está relacionada con la densidad y el número atómico de los elementos presentes en la muestra, lo que proporciona información sobre la composición elemental.

Detectores y formación de imágenes: Los electrones secundarios y retrodispersados son recogidos por diferentes detectores en el microscopio electrónico de barrido. Estos detectores convierten las señales de electrones en imágenes que presentan la información de la muestra. Las imágenes se forman mediante un barrido de la muestra en una cuadrícula,

donde la posición del haz se combina con la intensidad de las señales detectadas para generar una imagen.

En conclusión, los elementos que conforman el microscopio electrónico de barrido se muestran en la figura 3.14.

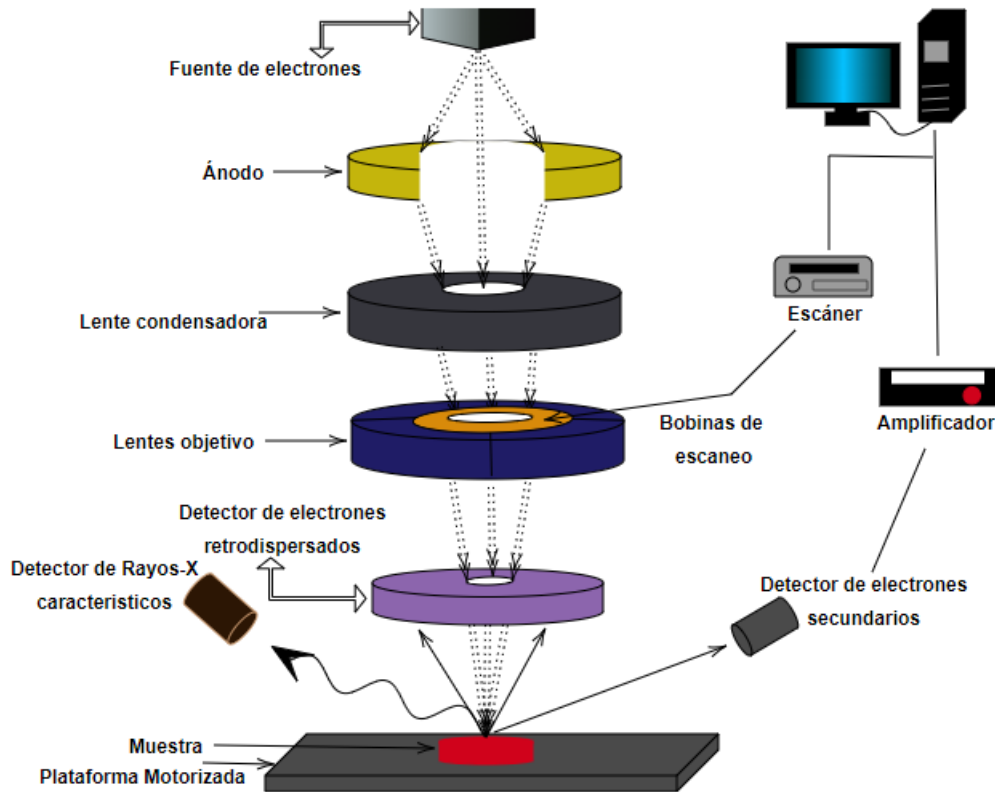


Figura 3.14: Configuración básica de los elementos en un microscopio de barrido electrónico. Imagen adaptada de [66,67].

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS) de los polvos de las muestras de Bi_2Se_3 y del compuesto fueron obtenidas utilizando el microscopio de emisión de campo JSM-7800 (Jeol), con el sistema X-Max del laboratorio de análisis de superficies del IFUAP-CU.

3.7.3 Microscopía de fuerza atómica

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía que permite obtener imágenes y medir propiedades a escala nanométrica

de superficies, utiliza una sonda muy fina para explorar la superficie de la muestra que a diferencia de otras técnicas de microscopia, como la óptica o la electrónica, el microscopio de fuerza atómica no depende de lentes para formar una imagen.

Opera mediante la interacción entre una punta muy afilada (generalmente hecha de silicio o nitruro de silicio) montada en el extremo de un cantiléver flexible y la superficie de la muestra, como se muestra en la figura 3.15. La punta tiene un radio de curvatura de unos pocos nanómetros, lo que le permite resolver características de tamaño atómico.

El cantiléver se mueve en las tres direcciones sobre la muestra: en dirección horizontal (x e y) para barrer la superficie y en dirección vertical (z) para detectar variaciones en la altura de la superficie.

Existen varios modos de operación en el microscopio de fuerza atómica, entre los más comunes son el modo de contacto, modo de no contacto y el modo de contacto intermitente o *tapping*. Este mide la deflexión del cantiléver que ocurre debido a las diferentes fuerzas que actúan sobre la punta, como la fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, magnéticas y las capilares [69].

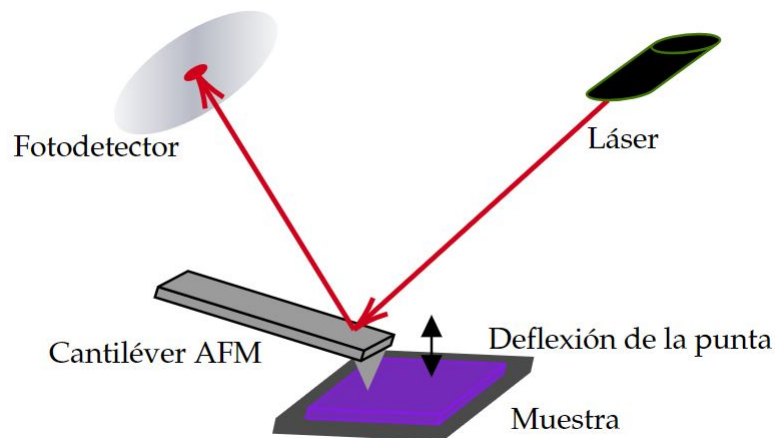


Figura 3.15: Esquema del microscopio de fuerza atómica en modo contacto. Imagen adaptada de [70].

El grosor de las nano-hojas obtenidas por medio de la técnica de exfoliación se determinó utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica Bruker, modelo Dimensión Edge del laboratorio de análisis de superficies del IFUAP-CU.

3.7.4 Medidas de difusividad térmica (Método Angstrom)

Los coeficientes de transporte pueden ser determinados por diferentes técnicas, la difusividad es de nuestro interés para obtener la conductividad térmica y por medio de la Ley de Wiedemann-Franz (como una primera aproximación) obtener la conductividad eléctrica. La **Difusividad térmica** describe cómo el calor se propaga en un material, evaluando la diferencia de temperatura entre un punto y su entorno cercano. Según la segunda ley de la termodinámica, el calor fluye de regiones más calientes a más frías, y la rapidez de este flujo depende de la diferencia de temperaturas y la conductividad térmica del material. De esta manera la difusividad refleja la capacidad de un material para igualar las diferencias de temperatura en su interior, en otras palabras es la velocidad a la que la temperatura cambia dentro de un material [71]. Angstrom presentó un enfoque novedoso para evaluar la difusividad térmica en materiales sólidos con forma de barra, introduciendo el concepto de ondas térmicas. Este método implica someter un extremo de una barra a calentamiento periódico mientras el otro se enfría, permitiendo la propagación de la onda térmica a lo largo de la muestra. La medición se basa en la amplitud y el perfil de fase de la temperatura en puntos específicos de la barra. Para obtener mediciones precisas, es esencial que los sensores de temperatura tengan sensibilidades uniformes. Por consiguiente, se prefiere analizar el retardo de fase del perfil térmico [72]. Usualmente, la relación entre el retardo de fase y la distancia recorrida por la onda térmica se emplean para calcular la difusividad térmica, utilizando la ecuación

$$\alpha = \left(\frac{d}{\Delta\varphi} \right)^2 \pi f, \quad (3.74)$$

donde d es la distancia entre los dos sensores de temperatura, $\Delta\varphi$ es el retardo de fase de ambas señales y f es la frecuencia de modulación de la fuente de calor. Al aplicar esta fórmula, se toman en consideración las siguientes tres suposiciones:

- La conductividad térmica, la conductancia superficial y el calor específico deben ser independientes de la temperatura en el rango estudiado.
- El flujo de calor es sustancialmente paralelo al eje de la muestra.
- El borde de la barra, lejos de la fuente de calor, permanece a una temperatura constante.

En la figura 3.16 se muestra el diagrama esquemático del montaje experimental de las mediciones de difusividad térmica de las pastillas montado en el laboratorio de Materiales del CINVESTAV de Mérida, Yucatán. Las componentes que lo conforman son: un dispositivo Peltier (PD, por sus siglas en inglés) de 4 cm por lado, para calentar y enfriar la muestra de forma periódica, un termostato PID (SRS-PTC10) para controlar el PD y un disipador de calor de aluminio unido a una de las caras del PD que asegura su correcto funcionamiento. Se utilizan capas delgadas de grasa térmica para mejorar el contacto térmico entre las diferentes partes donde sea necesario.

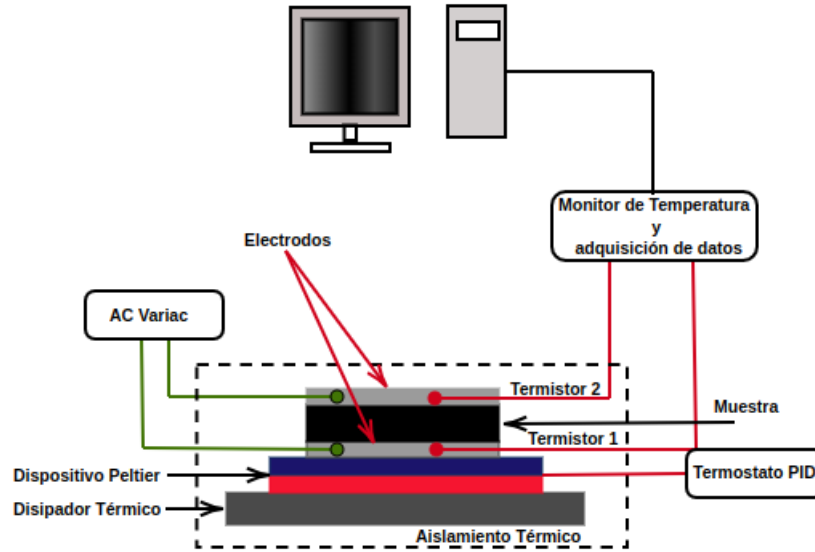


Figura 3.16: Configuración experimental del método Angstrom, utilizada para medir la difusividad térmica de las pastillas de Bi_2Se_3 , grafeno y del compuesto garafeno/ Bi_2Se_3 [72].

De los valores obtenidos de la difusividad térmica, α , se puede estimar la conductividad térmica (κ), conociendo el valor de la capacidad calorífica específica de los materiales (C_p) y la densidad de las pastillas (ρ), utilizando la fórmula de la difusividad térmica dada por:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C_p}, \quad (3.75)$$

donde podemos despejar κ para obtener la ecuación (3.76) que se utilizará más adelante para obtener la conductividad térmica de las muestras en forma de pastillas

$$\kappa = \alpha \rho C_p. \quad (3.76)$$

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Resultados teóricos

Los cálculos se realizaron en el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste. Usamos la Teoría Funcional de la Densidad implementada en el código *Quantum Espresso*, utilizando *pseudopotenciales GGA - full relativista* e incluyendo las correcciones DFT-D3 para incluir las interacciones de van der Waals (fuerzas de dispersión) que normalmente no están bien descritas por la DFT estándar. Estas correcciones son necesarias porque las interacciones de van der Waals son de naturaleza no local y, por lo tanto, no están correctamente capturadas por los funcionales, como el utilizado GGA. Las fuerzas que las correcciones DFT-D3 tratan de capturar son las fuerzas de dispersión, que son de tipo London (inducidas por correlaciones electrónicas a largo alcance). Este tipo de fuerzas resulta particularmente importante en sistemas donde hay interacciones no covalentes, como en materiales apilados por ejemplo, en las heteroestructuras formadas por grafeno/Bi₂Se₃ y moléculas grandes. Se hicieron cálculos de optimización (número de ondas planas PW y número de puntos \mathbf{k}) para determinar la estructura electrónica y la densidad de estados de los diferentes sistemas de estudio, en los casos con y sin SOC, en los cuales para todos el nivel de Fermi está en $E = 0$.

Por medio del cálculo del invariante \mathbb{Z}_2 de los materiales individuales y las heteroestructuras con el programa \mathbb{Z}_2 Pack, que utiliza la metodología desarrollada en toda la Sección 3.5, a partir de la estructura de bandas se determina la presencia del EHQS caracterizado con el invariante topológico. Para hacer una caracterización correcta de la fase topológica (aislantes, semimetales de Weyl o TMs), es necesario hacer un análisis

profundo de la estructura electrónica de bandas en la ZB, que está fuera de los objetivos de la tesis, así como de las capacidades de cómputo, por lo que se tomará el resultado del \mathbb{Z}_2 para determinar la presencia o ausencia de estados de bordes, clasificados en trivial, no trivial, para los aislantes (presentan brecha de energía prohibida) o metales topológicos, respectivamente.

Además, utilizando la teoría de Boltzmann mediante el código *BolzTrap2* se estudiaron las propiedades termoeléctricas. El cálculo de la contribución fonónica está fuera del alcance de este proyecto de tesis.

A continuación se muestran las propiedades electrónicas, topológicas y termoeléctricas de los distintos sistemas de estudio: grafeno en una supercelda de $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$, una capa quintuple (1QL) y 3 capas quintuples (3QL) de Bi_2Se_3 , así como los sistemas heteroestructurados como lo son: grafeno/ Bi_2Se_3 (1QL) con apilamiento **AA** y **AB**, grafeno/ Bi_2Se_3 (3QL) con apilamiento **AA** y **AB**. El ajuste en los parámetros de red de los diferentes sistemas considerados fue polinomial, un polinomio de grado 3, del cual se obtuvo una función numérica que fue minimizada para obtener el valor del parámetro de red en el que el sistema encuentra un mínimo estable de energía. Las gráficas correspondientes se encuentran en el Apéndice B. Las gráficas que muestran la convergencia de la energía a un valor de 10^{-4} eV con respecto a los puntos \mathbf{k} y la energía de corte de ondas planas para los sistemas también se encuentran en dicho Apéndice. Estos valores son importantes ya que son los parámetros que se utilizan para los cálculos de la estructura electrónica y la caracterización de los invariantes topológicos \mathbb{Z}_2 , donde si el valor es 0, tenemos un aislante trivial, pero si el valor del \mathbb{Z}_2 es 1 este es un material topológico, como mencionamos anteriormente.

4.1.1 Propiedades electrónicas y topológicas

Propiedades del grafeno supercelda de $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$

Para los cálculos anteriores de las heteroestructuras, se consideró al grafeno con parámetro de la supercelda $\sqrt{3}a$, (figura 4.1a)), donde $a = 2.46 \text{ \AA}$ (parámetro de red de grafeno prístino). En los casos sin y con SOC, los valores de parámetro de red, optimizados en ambos casos, son $\sqrt{3}a = 4.27 \text{ \AA}$ (figura B.1a), es decir, el SOC no modifica esta cantidad. Para el cálculo de las propiedades electrónicas se utilizaron 60 Ry en energía de corte de PW y un mallado de $24 \times 24 \times 1$ de puntos \mathbf{k} , las gráficas de convergencia de energía respecto a estos parámetros se encuentran en la figura B.3.

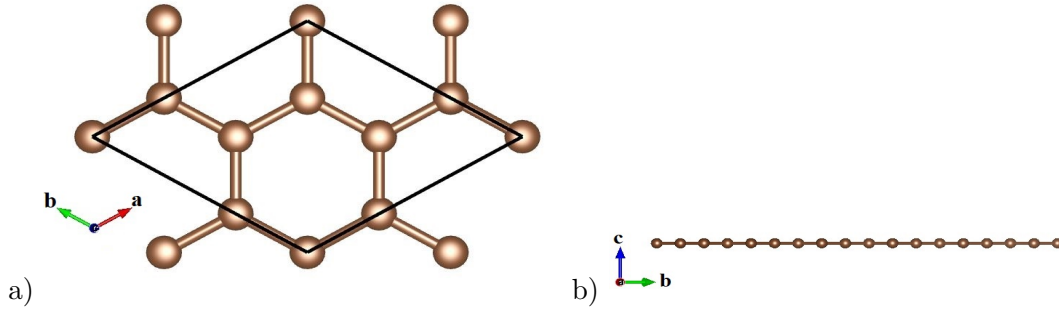


Figura 4.1: a) Vista superior y b) vista lateral del grafeno con supercelda de $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ remarcada con las líneas negras que contiene 6 átomos.

La estructura electrónica de bandas y la densidad de estados, (figura 4.2), no muestran ningún cambio considerando SOC respecto al cálculo que no lo considera, esto debido a que el valor del SOC en el grafeno es muy pequeño, de 0.039 eV, debido a la baja masa atómica del carbono [23]. El recorrido del cálculo en las bandas es $\mathbf{K}-\Gamma-\mathbf{M}-\mathbf{K}$, donde podemos observar el característico cono de Dirac en el punto Γ conservando sus propiedades de semimetal. El que el cono de Dirac esté en el punto Γ es debido al doblamiento de las bandas, ya que al considerar un parámetro de celda mayor, la ZB original en el espacio recíproco se reduce en tamaño y esto hace que los puntos \mathbf{K} de alta simetría del grafeno prístino se mapeen a los nuevos puntos de alta simetría en la ZB reducida, que corresponden al punto Γ de la supercelda considerada y, como se espera, la creación de la supercelda no induce cambios electrónicos, coincidiendo con resultados del grafeno prístino ya presentados [22, 23].

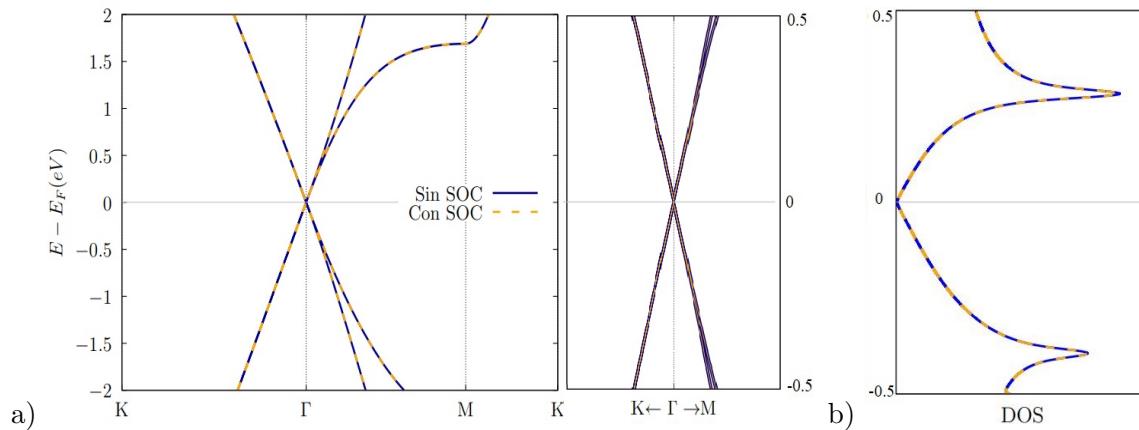


Figura 4.2: a) Estructura de bandas electrónicas y b) Densidad de estados electrónicos sin y con SOC de grafeno.

Ahora, al hacer la caracterización de las propiedades topológicas con el \mathbb{Z}_2 , tenemos para el grafeno un $\mathbb{Z}_2 = 0$ que corresponde a un aislante trivial, confirmando que el grafeno intrínsecamente no presenta el EHQ o el EHQS, ya que estos sólo aparecen en presencia de campos magnéticos fuertes mayores a 0.5T o, si el grafeno tuviese un SOC fuerte lo cual no es el caso como ya se mencionó en los Antecedentes.

Propiedades de una capa quintuple de Bi_2Se_3

El sistema consta de mono-capas de Bi y Se apiladas químicamente en el orden Se–Bi–Se–Bi–Se, unidas por enlaces covalentes, la estructura se puede observar en la figura 4.3a). Esta unidad estructural se denomina capa quintuple (QL). Las QL's en el bulto interactúan entre sí a través de fuerzas de van der Waals. Para una QL de Bi_2Se_3 , se realizó la optimización de parámetros de red obteniendo valores de 4.19 Å sin SOC y de 4.22 Å con SOC. La diferencia en el valor del parámetro de red se debe a la interacción adicional del SOC, que altera las energías y posiciones de equilibrio de los átomos, resultando en un ajuste de las distancias interatómicas y, por ende, en un parámetro de red distinto. El Bi_2Se_3 presenta valores altos de SOC debido a la alta masa atómica de sus componentes. El ancho de 1QL es de 7.0 Å, como se puede observar en la figura 4.3b).

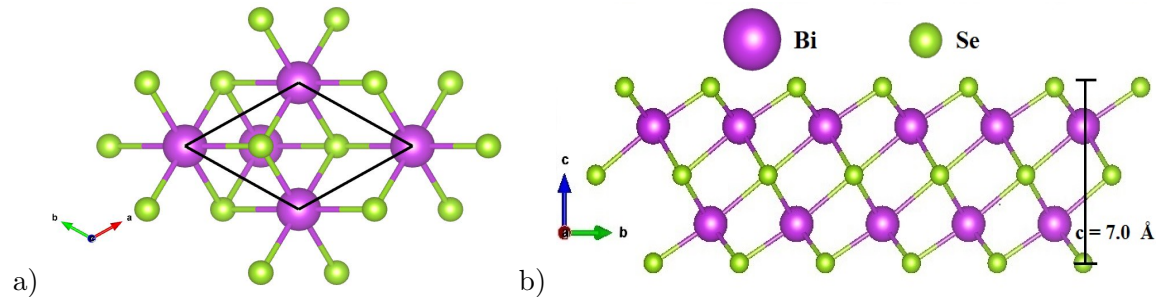


Figura 4.3: a) Vista superior y b) vista lateral de 1QL de Bi_2Se_3 , las líneas negras remarcan la celda unitaria, de 5 átomos.

Las propiedades electrónicas se calcularon en el mismo recorrido que el cálculo anterior ($\mathbf{K} - \Gamma - \mathbf{M} - \mathbf{K}$) ya que nos interesa saber qué es lo que pasa en el punto Γ que, como sabemos de los Antecedentes, resulta ser interesante por la formación de conos de Dirac. Se utilizaron 85 Ry en energía de corte de PW y un mallado de $24 \times 24 \times 1$ de puntos \mathbf{k} . Las estructuras electrónicas de bandas de la 1QL Bi_2Se_3 se muestran en la figura 4.4a), la línea naranja considera el SOC y la azul sin SOC, donde se pueden observar

las propiedades de semiconductor con una brecha energética prohibida indirecta con valor de 0.799 eV, la cual se reduce un 45.8% al considerar SOC lo que nos da 0.366 eV, este comportamiento también se puede observar en la densidad de estados en la figura 4.4b), los resultados obtenidos son congruentes con la literatura [12].

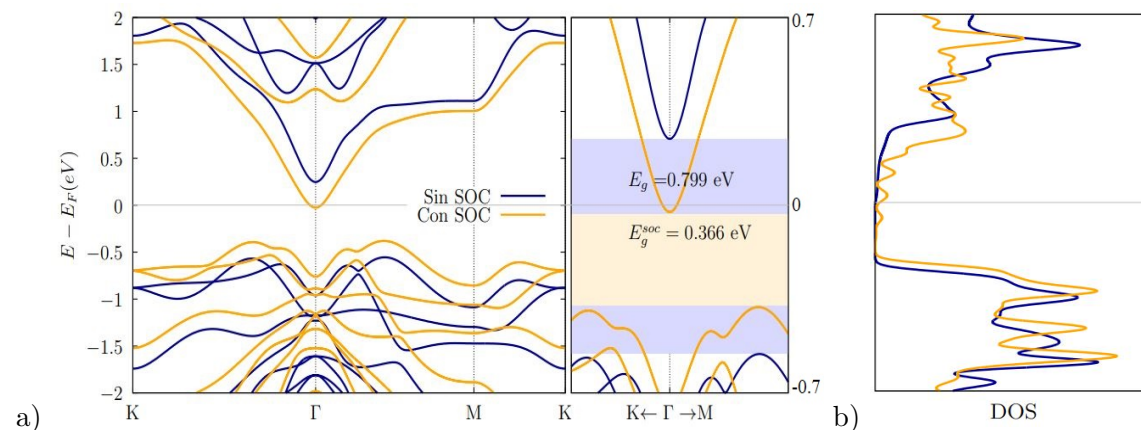


Figura 4.4: a) Estructura de bandas electrónicas y b) Densidad de estados electrónicos, sin y con SOC de 1QL de Bi_2Se_3 .

Al realizar la caracterización topológica \mathbb{Z}_2 , nos da un $\mathbb{Z}_2 = \mathbf{0}$, lo que revela ser un aislante trivial como el grafeno. Es interesante este resultado ya que como se mencionó en los Antecedentes, el Bi_2Se_3 es un aislante topológico en el bulto, mostrando que esta propiedad depende del grosor de la muestra y resaltando cómo las propiedades cambian según sea la dimensionalidad del sistema.

Propiedades de tres capas quintuples de Bi_2Se_3

Este sistema consta de tres capas quintuples (3QLs) que interactúan entre sí a través de fuerzas de van der Waals, formadas por 15 mono-capas de Bi y Se unidas por enlaces covalentes, como se puede observar en la figura 4.5. Estas capas quintuples no son idénticas entre sí y sus parámetros fueron obtenidas a partir del material en bulto de una base de datos [74]. El parámetro de red utilizado es el mismo que el material tiene en bulto experimentalmente, para cada caso, con y sin SOC, con un valor de 4.14 Å para ambos casos [75]. Para obtener la estructura de bandas energéticas, se utilizaron las posiciones no relajadas, ya que al relajar el sistema de tres capas, la estructura sufre deformaciones en todas las distancias de enlace. Estas deformaciones afectan la convergencia y por ende el

tiempo computacional, por esta razón, las bandas se obtienen con las posiciones no relajadas. Los cambios en los valores de las distancias de los enlaces de la estructura relajada respecto al bulto se presentan en la Tabla 4.1 y en la figura 4.5b se encuentran enumerados los átomos. Es importante señalar que estas posiciones resultan no ser muy diferentes a las que M. Hermanowicz *et al.* encuentran ya relajadas [76]. Comparando con las del bulto, las longitudes de enlaces entre Bi y Se notamos que son 0.165 \AA menores que las que ellos reportan y las distancias de separación entre Se y Se (entre 1QL y otra) son 0.198 \AA mayores.

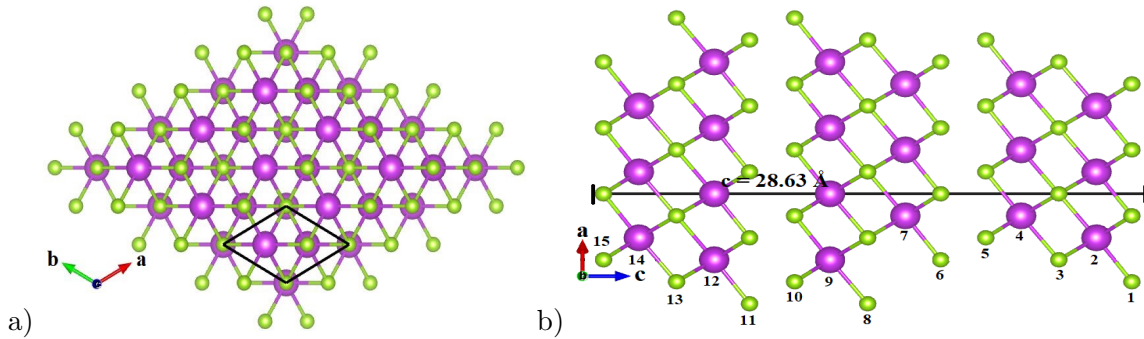


Figura 4.5: a) Vista superior y b) vista lateral de la tri-capa de Bi_2Se_3 con valores de red experimentales $a = b = 4.14 \text{ \AA}$ y $c = 28.63 \text{ \AA}$.

El cálculo de la estructura electrónica se realizó utilizando 80 Ry de energía de corte de PW y 225 puntos \mathbf{k} , distribuidos a lo largo de las direcciones de alta simetría $\mathbf{K} - \Gamma - \mathbf{M} - \mathbf{K}$ de la ZB. La estructura electrónica calculada sin SOC, (figura 4.6a), revela una brecha de energía prohibida de 0.366 eV , mientras que la calculada con SOC (figura 4.6b) muestra un sistema metalizado donde el cono de las bandas de conducción se desplaza a -0.3205 eV con respecto al nivel de Fermi, mostrando una pequeña brecha de energía prohibida de 0.0306 eV ; la principal diferencia entre las estructuras electrónicas sin SOC y con SOC es el desplazamiento de las bandas de valencia y conducción cerca del nivel de Fermi, además de la participación de más bandas electrónicas. Shan *et al.* [77] han demostrado que, mientras que el número de capas (QLs) mantenga la simetría de inversión espacial y sea suficientemente gruesa, los estados de la superficie forman un cono de Dirac sin brecha. Sin embargo, al disminuir el grosor, debería inducirse la brecha de energía y esta debería incrementar a lo largo del proceso debido a que la hibridación entre las superficies opuestas se vuelve más significativa. Esto es válido para las que contienen sólo QLs completas, como es este caso. El valor de la brecha inducida es de 0.0306 eV , y podemos comprobar que lo anterior se cumple ya que es mayor para 1 QL, la que además

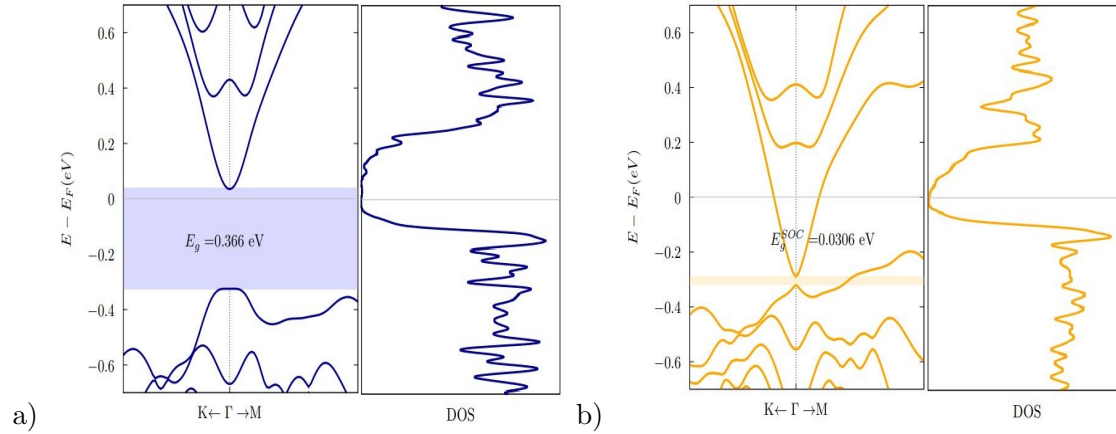


Figura 4.6: Estructura de bandas electrónicas y densidad de estados de las 3 QL's de Bi_2Se_3 a) sin y b) con SOC.

presenta menos bandas en la estructura electrónica.

Tabla 4.1 Longitud de enlace (Å) y porcentaje de deformación			
Enlaces	Bulto [74]	Relajada	Porcentaje (%) de la diferencia
Se ₁ - Bi ₂	1.69	1.82	7.7
Bi ₂ - Se ₃	1.80	2.25	25
Se ₃ - Bi ₄	1.80	2.30	27
Bi ₄ - Se ₅	1.69	0.84	50
Se ₅ - Se ₆	2.15	2.81	30.7
Se ₆ - Bi ₇	1.69	0.84	50
Bi ₇ - Se ₈	1.80	2.31	28.3
Se ₈ - Bi ₉	1.80	2.31	28.3
Bi ₉ - Se ₁₀	1.69	0.84	50
Se ₁₀ - Se ₁₁	2.15	2.81	30.7
Se ₁₁ - Bi ₁₂	1.69	0.84	50
Bi ₁₂ - Se ₁₃	1.80	2.30	27
Se ₁₃ - Bi ₁₄	1.80	2.25	25
Bi ₁₄ - Se ₁₅	1.69	1.82	7.7

Tabla 4.1: Porcentaje de deformación en los enlaces de la 3QL debido a la relajación.

El valor obtenido de la caracterización de las propiedades topológicas, para este sistema, nos arrojó un valor de $\mathbb{Z}_2 = 1$, evidenciando que este sistema presenta estados de borde protegidos por topología, pero cae en la descripción de metales topológicos caracterizados con este invariante. Un análisis más detallado esta fuera del enfoque de esta

tesis.

Propiedades de las heteroestructuras grafeno/ Bi_2Se_3 (1QL) con diferentes apilamientos

El objetivo de estudiar una supercelda de grafeno adquiere relevancia al situarla en proximidad con las QLs de Bi_2Se_3 para formar heteroestructuras, de modo que la discrepancia o *mismatch*¹ entre los parámetros de red de los sistemas aislados en la supercelda elegida sean mínimos, *i.e.*, no mayores al 5%. Entonces, el *mismatch* entre los parámetros de red de los dos sistemas individuales con respecto a sus valores optimizados sin SOC es de 1.87% y con SOC es de 1.17%, respectivamente, siendo el valor más realista si consideramos el SOC.

Para las heteroestructuras formadas, se consideraron dos tipos de apilamiento con el objetivo de encontrar cual de ellas presenta una mayor energía de formación. Este análisis permite entonces predecir, a priori, cuál de estos apilamientos sería más estable a nivel experimental y podría obtenerse mediante técnicas de crecimiento sofisticadas como lo son el crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) o depósito por vapor químico (CVD), además de obtener su estructura electrónica mediante ARPES. Los dos apilamientos son denotados como AA y AB, el AA es aquel en el que los átomos de carbono están sobre los átomos de bismuto y selenio como se muestra en la figura 4.7a), mientras que en el AB los átomos de bismuto y selenio están en los centros de los hexágonos formados por los átomos de grafeno como se muestra en la figura 4.7b). En estos sistemas debido al grafeno, se introduce una asimetría de inversión según M. Hermanowicz *et al.* [76]. La optimización de los parámetros de red para ambos apilamientos se muestra en las gráficas de las figuras B.2, en el Apéndice B. Los valores obtenidos para ambos apilamientos son 4.25 Å y 4.26 Å sin y con SOC, respectivamente.

Energía de formación

Para obtener la energía de formación de las dos heteroestructuras con y sin SOC, se utiliza la siguiente fórmula

$$E_F = E_{HvdW} - (E_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} + E_{\text{Graf}}), \quad (4.1)$$

de los valores reportados en la Tabla 4.2 se puede observar que el apilamiento AB es el más estable considerando el SOC.

¹Descrito en el apéndice A

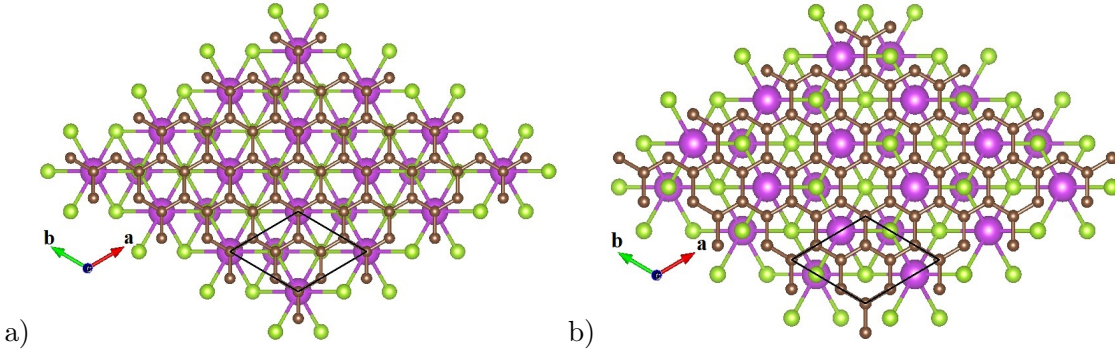


Figura 4.7: Vistas superior de los apilamientos a) AA y b) AB de las heteroestructuras grafeno/ Bi_2Se_3 .

Sistemas	con SOC	sin SOC
G/ Bi_2Se_3 -AA	-0.1950 eV	-0.1950 eV
G/ Bi_2Se_3 -AB	-0.2121 eV	-0.2033 eV

Tabla 4.2: Energía de formación para las heteroestructuras.

Las posiciones relajadas revelan una distancia de separación entre el grafeno y la QL de Bi_2Se_3 , para el apilamiento AA (AB) sin y con SOC son 3.544 \AA (3.485 \AA) y 3.540 \AA (3.477 \AA), figuras 4.7 a) y b), respectivamente. El apilamiento AB tiene una distancia más pequeña la cual, además de la energía de formación, también es un parámetro para confirmar que la heteroestructura AB es más estable.

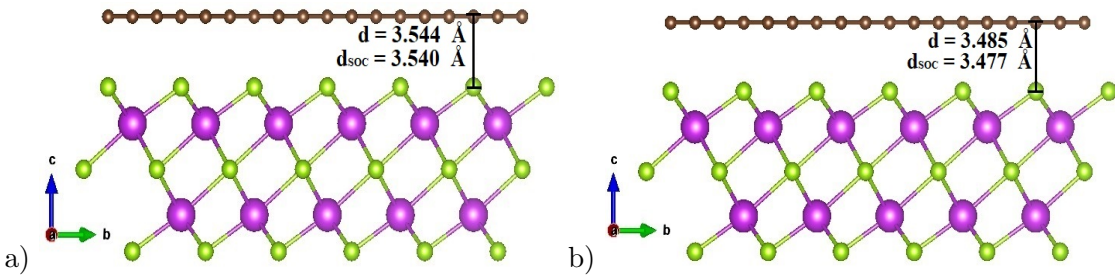


Figura 4.8: Vista lateral de las heteroestructuras grafeno/ Bi_2Se_3 y las distancias de separación de los apilamientos a) AA y b) AB.

Las estructuras de bandas electrónicas se calculan en un recorrido de $\mathbf{K}-\Gamma-\mathbf{M}-\mathbf{K}$ en la 1ra ZB con 100 Ry de energía de corte de PW y un mallado de puntos \mathbf{k} de $27 \times 27 \times 1$, para ambos apilamientos; sin y con SOC, se muestran en las figuras 4.9 y 4.10 a) y b),

respectivamente. Encontramos que ambos sistemas presentan un carácter metálico, además que en el grafeno hay un movimiento de carga hacia la QL de Bi_2Se_3 , ya que el cono de Dirac se desplaza aproximadamente 0.35 eV y 0.42 eV por encima del nivel de Fermi con y sin SOC, lo que induce un dopaje tipo p en grafeno; lo contrario ocurre al Bi_2Se_3 ya que sus bandas de conducción se desplazan quedando bajo el nivel de Fermi, induciendo un dopaje tipo n (comparar con la figura 4.3). Este movimiento de carga es debido al efecto de proximidad entre los materiales, es congruente con análisis hechos anteriormente [30]. Además, podemos observar un desdoblamiento de las bandas al considerar el SOC, ya que se rompe la degeneración de los estados, figuras 4.9 y 4.10 b.

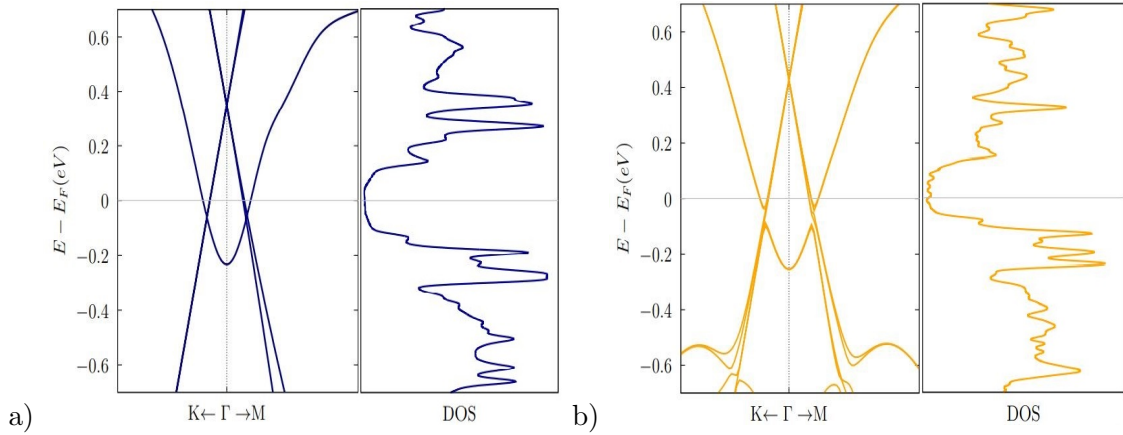


Figura 4.9: Estructura de bandas electrónicas y densidad de estados de la capa de grafeno sobre 1QL a) sin y b) con SOC, apilamiento AA.

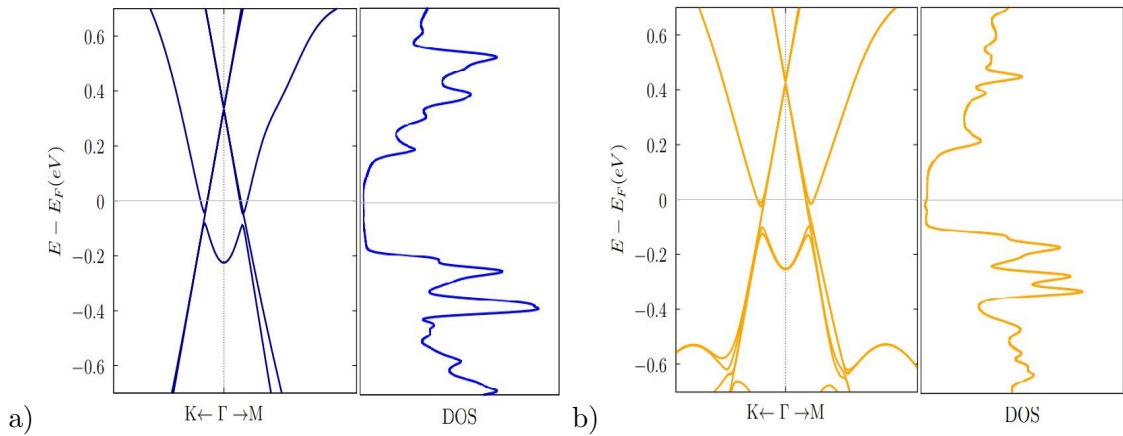


Figura 4.10: Estructura de bandas electrónicas y densidad de estados de la capa de grafeno sobre 1QL a) sin y b) con SOC, apilamiento AB.

Para confirmar la transferencia de la carga, se ha hecho un análisis de la distribución de la densidad electrónica sin y con SOC, la cual se muestra en las figuras 4.11 y 4.12, se obtuvo mediante la diferencia de las densidades de carga dada por:

$$\Delta\rho = \rho_{HvdW} - [\rho_{Bi_2Se_3} + \rho_{Graf}].$$

donde los colores fríos (azulados) reflejan ausencia (una disminución) de electrones y los colores cálidos (rojizos) representan la presencia mayoritaria de electrones. Sin considerar el SOC, podemos observar que la carga se va mayormente a los átomos de Se de la superficie de la QL que está en proximidad con el grafeno y también al Bi cercano. Ahora, para el otro caso considerando SOC, el movimiento de la carga es hacia los átomos de selenio de la superficie y una carga mucho menor a los átomos de bismuto, para el caso del apilamiento AA; sucede exactamente lo mismo con el apilamiento AB, sólo que ahora la transferencia de carga es un poco mayor como se puede observar en la figura 4.12. Esta transferencia del grafeno hacia la QL también puede observarse mediante un análisis de la estructura electrónica por carácter atómico.

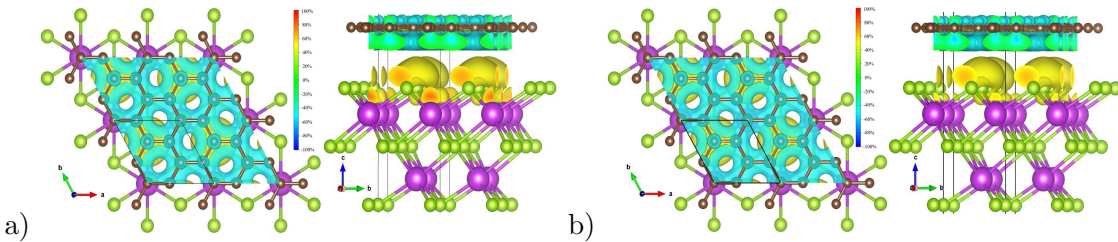


Figura 4.11: Distribución de carga electrónica, vista superior y lateral a) sin SOC y b) con SOC, apilamiento AA.

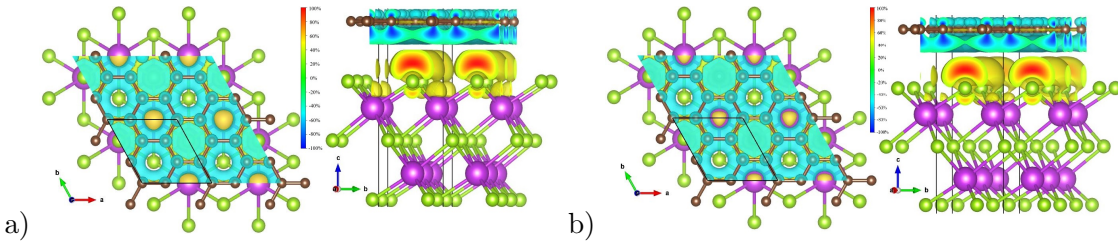


Figura 4.12: Distribución de carga electrónica, vista superior y lateral a) sin SOC y b) con SOC, apilamiento AB.

En las figuras 4.13 y 4.14 observamos efectivamente el desdoblamiento de los estados, debido a que se rompe la degeneración y se pueden observar más bandas de energía

cuando se considera el SOC en ambos apilamientos, alrededor de un rango de energía entre -0.5 y -1.0 eV. Además, en el punto Γ , en un rango de energía entre -1.0 y -1.5 eV, aparecen hibridaciones de las bandas del grafeno y Bi_2Se_3 . Es visible que la carga del grafeno se va a los átomos del Bi_2Se_3 , ya que las bandas de conducción del Bi_2Se_3 tiene estados ocupados por electrones, ubicados debajo del nivel de Fermi mientras que el grafeno por arriba de este, con estados desocupados (huecos). Considerando el SOC ocurre exactamente lo mismo en ambos apilamientos con las bandas de valencia, sin embargo, en las bandas de conducción tenemos una combinación de las del Bi y Se, lo cual es congruente con las imágenes de la distribución de carga, donde con SOC la carga está mayormente concentrada en el Se, por lo que las bandas de conducción se perciben de un color más rojizo. Además, en estas mismas figuras de estructura electrónica, con y sin SOC, podemos observar la formación de mini-gaps (marcados con flechas negras en las figuras 4.13 y 4.14), debido a las difracciones de Bragg que ocurren cuando las bandas de la supercelda cruzan puntos o planos de alta simetría de la ZB ya sea del grafeno o del Bi_2Se_3 , correspondientes a la capa y QL individuales; también ocurre que la interacción entre los materiales puede acoplar orbitales atómicos resultando en mini-gaps, conocidos como gaps de cruce evitado, que pueden ocurrir en cualquier punto de la ZB [78]. En las bandas con SOC, también son atribuidos al desdoblamiento de los estados debido al efecto Rashba que surge en sistemas donde existe una asimetría de potencial en la dirección perpendicular al plano del material, como en estructuras heterogéneas que es nuestro caso. Esta asimetría rompe la simetría de inversión espacial y genera un campo eléctrico interno, lo que genera estos mini-gaps [79].

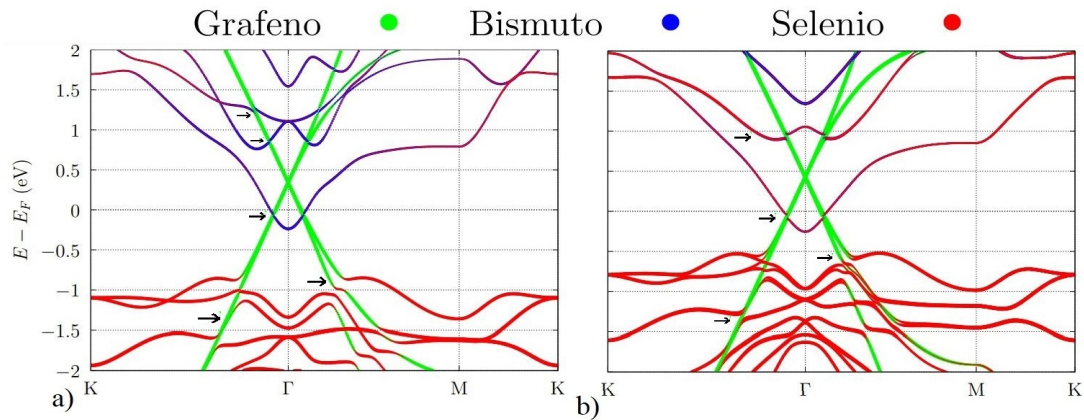


Figura 4.13: Estructura de bandas electrónicas separadas por contribución atómica, a) sin y b) con SOC, apilamiento AA.

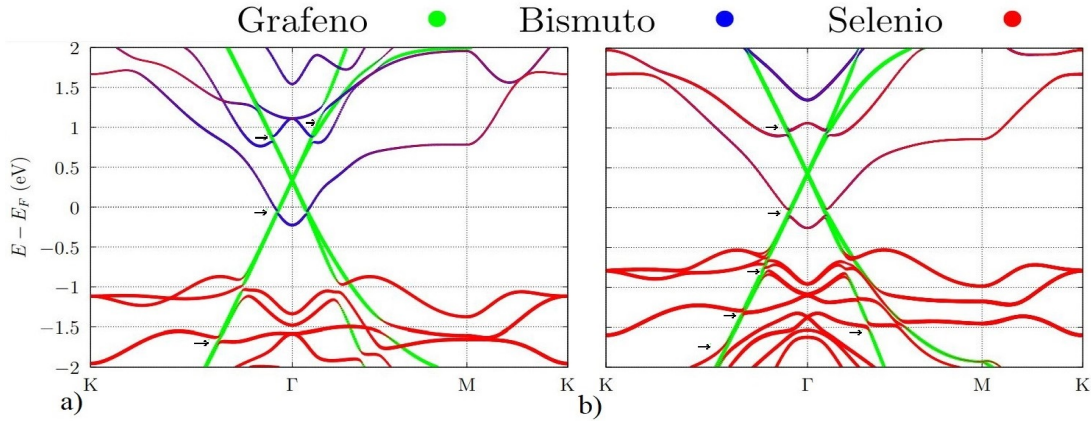


Figura 4.14: Estructura de bandas electrónicas separadas por contribución atómica, a) sin y b) con SOC, apilamiento AB.

Los orbitales que tienen una mayor participación en la transferencia de carga cerca del nivel de Fermi en un rango de energía entre -3 a 3 eV, son de carácter p_z del grafeno y bismuto sin SOC, con SOC también participan los orbitales p_z y p_x del selenio como se puede observar en la figura 4.15. El grafeno presenta una hibridación orbital $sp^2 + p_z$, lo que hace que la red en forma de panal de abeja esté unida por los enlaces covalentes mediante la hibridación sp^2 , por lo que los orbitales p_z quedan sueltos o deslocalizados sin hibridar y disponibles para la formación de un enlace π ; similarmente, el Bi_2Se_3 siendo un aislante topológico en el bulto presenta un cono de Dirac en el punto Γ con una hibridación $sp^3 d^2$ y al ser un compuesto de QLs unidas por fuerzas de vdW, los átomos de selenio cerca de la brecha de vdW tienen tres electrones desapareados de carácter p en la interfaz de la brecha. Entonces, al tener una QL en proximidad con el grafeno, estos electrones desapareados quedarán expuestos en la superficie de modo que son estabilizados. De esta manera, la transferencia de carga y estabilización del nivel de Fermi se da entre los enlaces de carácter p , como se puede apreciar en los orbitales p_z del selenio de color rojo con SOC. Las bandas con y sin en ambos apilamientos son similares mostrando la formación de mini-gaps en las bandas de conducción del Bi_2Se_3 , lo que difiere es el tamaño de estos gaps siendo más grandes en el apilamiento AB con y sin SOC, debido a que el efecto de repulsión electrostática en el AA es mayor ya que los orbitales p_z del grafeno y del selenio se encuentran directamente, mientras que en el AB no lo están lo que hace la interacción atractiva más intensa, como consecuencia se tiene una distancia de separación menor (como ya se vio anteriormente) entre los materiales que forman la heteroestructura.

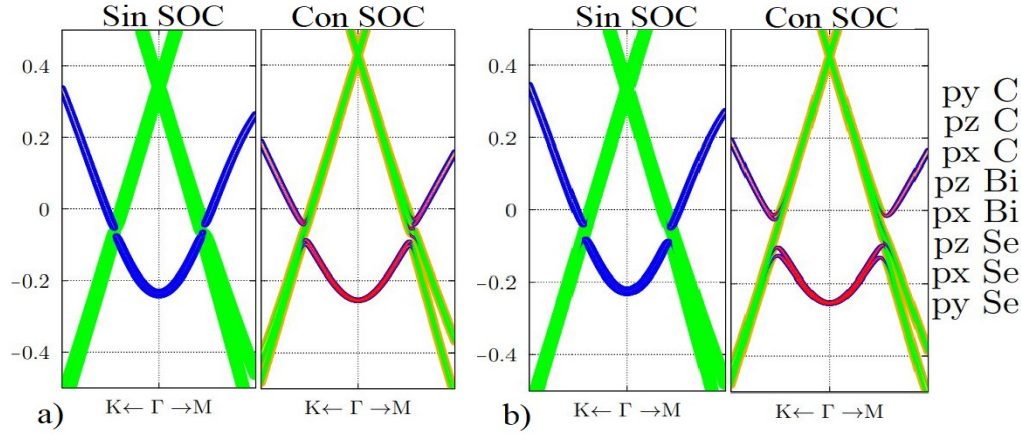


Figura 4.15: Estructura de bandas electrónicas separadas por contribución orbital de los apilamientos a) AA y b) AB.

A partir de las figuras con SOC de 4.13 y 4.14 b), notamos que existe una brecha de energía directa continua en toda la ZB, entre la banda de valencia y la de conducción, excepto en el punto Γ . Como resultado, la heteroestructura de grafeno/ Bi_2Se_3 puede considerarse un semimetal, para el cual también es aplicable la clasificación de los aislantes de banda en tres dimensiones (3D), basada en los invariantes topológicos \mathbb{Z}_2 . Desde el punto de vista topológico, dicha identificación es posible ya que sus bandas pueden deformarse continuamente en las de un sistema aislante, caracterizado por una brecha completa en toda la ZB [80]. Los valores del invariante topológico para estos sistemas son presentados en la Tabla 4.1.1, con $\mathbb{Z}_2 = 1$, por lo que se evidencia el carácter de metal topológico \mathbb{Z}_2 , además, en las bandas con SOC de ambos apilamientos se forman conos de Dirac de borde protegidos topológicamente. Según Ghosh *et al.* [81] un número impar de ellos refleja el número impar de inversiones de banda en masa, lo que confirma la naturaleza topológica metálica \mathbb{Z}_2 , como en nuestro caso.

Valores obtenidos del cálculo \mathbb{Z}_2		
Material	No. de bandas	Valor \mathbb{Z}_2
G/ Bi_2Se_3 - AA	102	1
G/ Bi_2Se_3 -AB	102	1

Tabla 4.3: Valores del invariante topológico (\mathbb{Z}_2), para los diferentes apilamientos AA y AB con 1 QL de Bi_2Se_3 , calculado a un número de bandas al nivel de Fermi.

Propiedades de la heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 (3QLs) con apilamiento AA, AB

La descripción de los apilamientos es exactamente el mismo que los anteriores, la vista superior de los apilamientos AA y AB se puede ver en las figuras 4.16 y 4.17, respectivamente. Los parámetros utilizados en estos sistemas son 4.25 \AA y 4.26 \AA , sin y con SOC, respectivamente. La distancia entre las 3QLs de Bi_2Se_3 y grafeno es de 3.5 \AA , para ambos sistemas se utilizaron 80 Ry de energía de corte de PW, con un mallado de puntos \mathbf{k} de 625 puntos distribuidos en las direcciones de alta simetría de la ZB ($\mathbf{K} - \Gamma - \mathbf{M} - \mathbf{K}$), en los dos apilamientos.

Estos sistemas al igual que los formados por 1QL de Bi_2Se_3 con grafeno, son asimétricos ya que el grafeno introduce una asimetría de inversión espacial (las 3QLs de Bi_2Se_3 tienen simetría de inversión espacial ya que las 3QLs están completas, como vimos anteriormente).

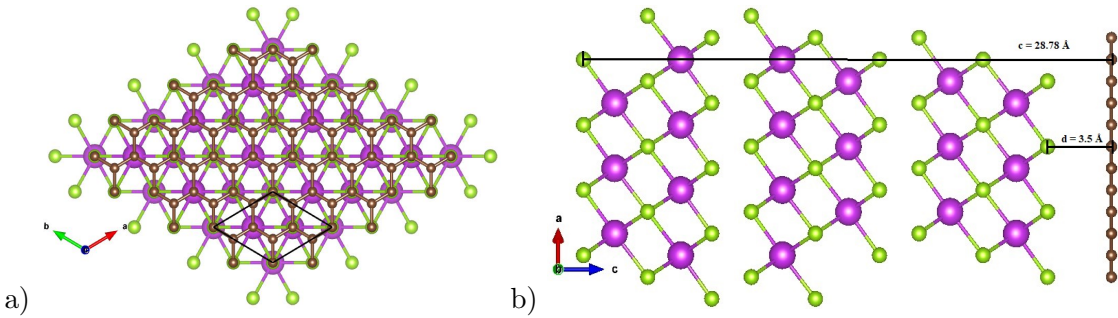


Figura 4.16: a) Vista superior y b) vista lateral de la heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 tri-cap, con apilamiento AA.

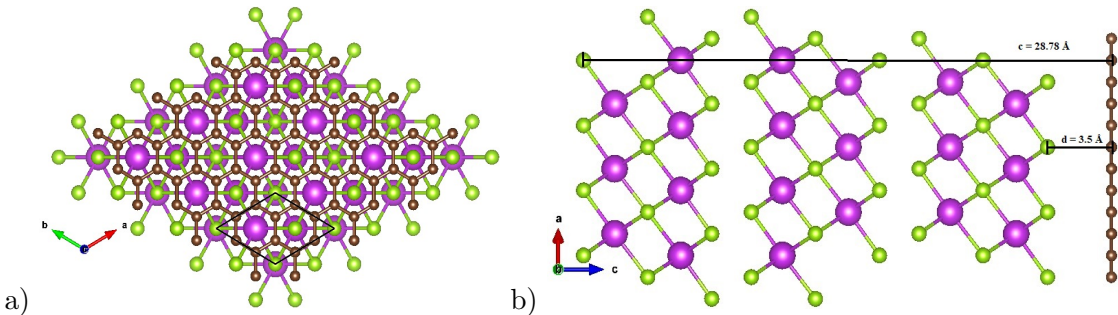


Figura 4.17: a) Vista lateral y b) vista superior de la Heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 tri-cap, con apilamiento AB.

Las estructuras electrónicas y densidad de estados de los dos apilamientos con y

sin SOC, mostrados en las figuras 4.18 y 4.19 no muestran cambios entre sí, en ambos casos tenemos semimetales, donde las bandas de conducción del Bi_2Se_3 cruzan el nivel de Fermi en dos puntos, mismos que atraviesan las bandas de valencia del grafeno cerca del punto Γ , mientras que en todas las direcciones de la ZB presentan un brecha de energía prohibida. Ahora, el análisis de la estructura electrónica sin considerar el SOC muestra que existe un desplazamiento del cono de Dirac perteneciente al grafeno por arriba del nivel de Fermi como en los casos de las heteroestructuras anteriores. Pero se diferencian en el número de bandas que aparecen en el mismo rango de energía, siendo más en los sistemas de 3QLs con grafeno debido al número de átomos que conforman los sistemas, este desplazamiento de los conos de Dirac del grafeno es aproximadamente 0.405 y 0.45 eV por encima del nivel de Fermi, sin y con SOC, respectivamente para ambos apilamientos. Para observar este efecto de proximidad, en la figura B.6 del Apéndice **B.1.2**, se observan las bandas de los materiales sobrepuestas y después los sistemas ya interaccionando.

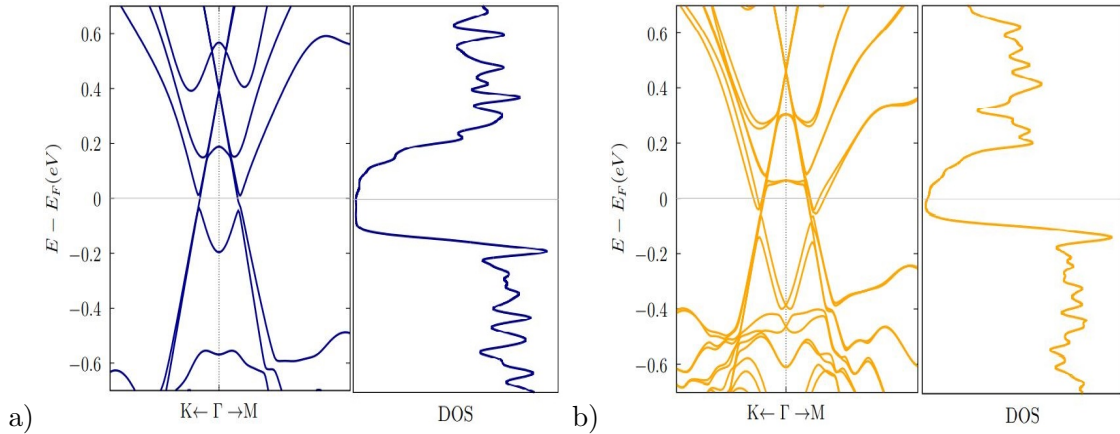


Figura 4.18: Estructura de bandas electrónicas y densidad de estados de una capa de grafeno sobre 3QLs a) sin y b) con SOC, apilamiento AA.

Al analizar la estructura electrónica por contribución orbital, mostrada en la figura 4.20, sin SOC los orbitales que tienen una mayor participación cerca del nivel de Fermi son los p_z del grafeno, bismuto y selenio, a diferencia de 1QL en el que no participan. Ahora, con SOC participan los orbitales p_z , p_y del grafeno, p_z del bismuto y los p_z , p_y y p_x del selenio. Similar a los casos anteriores se pueden observar la formación de mini-gaps, además en las bandas con SOC se puede observar el corrimiento de las bandas del tipo Rashba-Edelstein [82] alrededor de -0.4 eV y el rompimiento de la degeneración de los estados

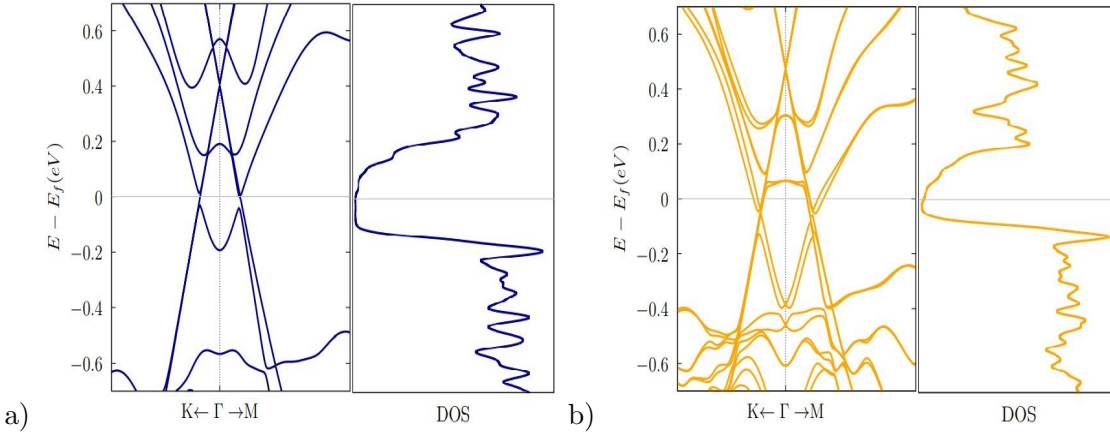


Figura 4.19: Estructura de bandas electrónicas y densidad de estados de una capa de grafeno sobre 3QLs a) sin y b) con SOC, apilamiento AB.

electrónicos debido a este.

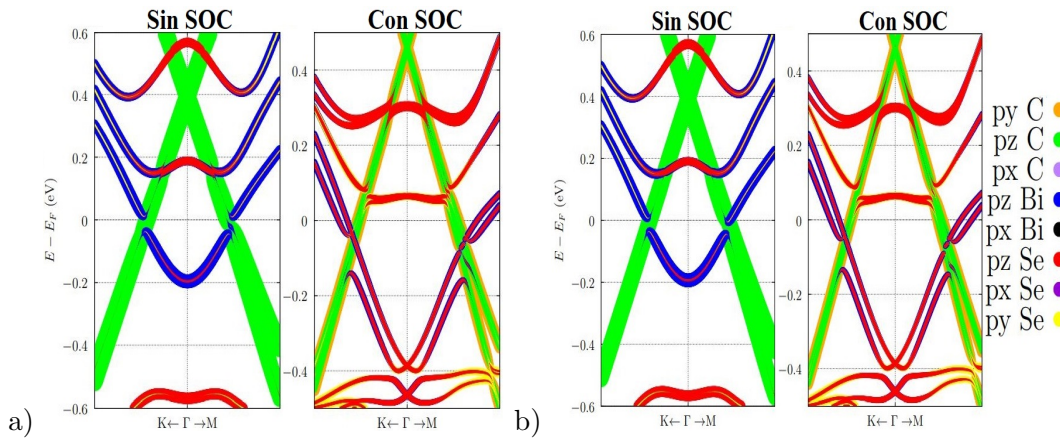


Figura 4.20: Estructura de bandas electrónicas y densidad de estados de la capa de grafeno sobre 3QLs separadas por contribución orbital a) AA y b) AB, respectivamente.

Entonces, discutiendo un poco más el movimiento de la carga electrónica notamos los resultados de Biswas [83], quien analizó el movimiento de cargas de los átomos componentes respecto a su electronegatividad para el caso 2QL de Bi_2Se_3 y modificando la terminación en Se o Bi en proximidad con una mono-capa de oxígeno. Al pertenecer Se y O al mismo grupo en la tabla periódica, el O tiene una mayor electro-negatividad que Se y Bi. Encuentran un dopaje electrónico efectivo en la banda de conducción indicando una transferencia de carga hacia el oxígeno. Por otro lado, en la superficie terminada en Bi se aprecia una mayor localización de carga en la vecindad de los oxígenos, reduciendo

el volumen de la superficie de Fermi que corresponde a un escenario de dopaje efectivo de huecos debido a la transferencia de carga del Bi_2Se_3 al oxígeno. Este criterio no es aplicable a nuestros sistemas, puesto que los átomos de carbono que forman el grafeno tienen un valor de electronegatividad de 2.5, los átomos de bismuto 1.9 y los de selenio de 2.4 en la escala de Pauling, como estos valores son muy parecidos entre el Se y C, queda descartado.

La transferencia de los electrones del grafeno a las QLs de Bi_2Se_3 favorece la estabilización del nivel de Fermi (mecanismo en la figura 4.21). Cuando el cono de Dirac del grafeno se desplaza por encima del nivel de Fermi del semiconductor, indica que el grafeno está cediendo electrones al semiconductor. Esto resulta en la creación de huecos en el grafeno, lo que es característico de un comportamiento de tipo p en el grafeno (como ya se mencionó anteriormente). Este fenómeno se debe a la diferencia en los niveles de Fermi entre el semimetal (grafeno) y el semiconductor, lo que provoca un ajuste en las bandas de energía, por lo que se puede considerar un contacto tipo Schottky. En un contacto Schottky típico, se forma una barrera de potencial en la interfaz metal-semiconductor debido a la transferencia de portadores de carga (electrones en este caso) desde el metal al semiconductor. En este caso, el grafeno que actúa como un “metal” debido a su alta conductividad, presenta una función trabajo de 4.25 eV [84], el movimiento de electrones hacia el semiconductor el cual tiene una función trabajo experimental de 5.6 eV [85], crea una región de carga espacial como se pudo observar en las figuras 4.11 y 4.12 y un doblamiento de las bandas en el semiconductor como en la figura 4.21.

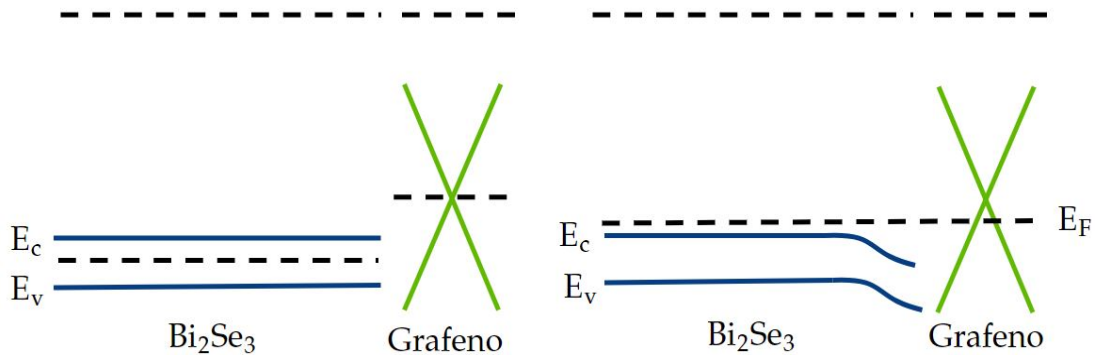


Figura 4.21: Movimiento del nivel de Fermi en la unión de la heteroestructura. Imagen adaptada de [84].

En la caracterización de las propiedades topológicas por medio del invariante \mathbb{Z}_2 ,

los valores obtenidos son presentados en la Tabla 4.4. Para los dos sistemas con las 3QLs el invariante topológico es no trivial ya que $\mathbb{Z}_2 = \mathbf{1}$, por lo que pertenecen a la categoría de metales topológicos como los sistemas anteriores. En ambos apilamientos también observamos la formación de puntos de Dirac y la restauración de electrones de Dirac sin masa en la superficie de las 3QLs de Bi_2Se_3 por debajo del nivel de Fermi, en un rango de energía entre -0.3 y -0.5 eV de la figura 4.20 con SOC. Estas características han sido reportadas por M. Hermanowicz *et al.* [76] en sistemas de 3QLs con mono-capas de selenio y bismuto, quienes en la superficie encuentran estos puntos de Dirac que pueden atribuirse a los nuevos estados topológicos en las superficies distorsionadas creadas por exfoliación con lo que se introduce asimetría de inversión de los sistemas.

Valores obtenidos del cálculo \mathbb{Z}_2		
Material	No. de bandas	Valor \mathbb{Z}_2
G/3 Bi_2Se_3 -AA	258	1
G/3 Bi_2Se_3 -AB	258	1

Tabla 4.4: Valores del \mathbb{Z}_2 , para los diferentes apilamientos AA y AB con 3 QLs de Bi_2Se_3 .

4.1.2 Propiedades termoeléctricas

Motivados por los interesantes resultados electrónicos y topológicos que se encontraron en la sección anterior, hemos investigado la combinación de cálculos teóricos de primeros principios junto con el formalismo de las ecuaciones de transporte de Boltzmann (implementada en el código *BolzTraP2*) para correlacionar la estructura electrónica con las propiedades termoeléctricas del grafeno, 1QL de Bi_2Se_3 y la heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 en apilamiento AB, la que demostramos anteriormente es energéticamente estable. Así, determinamos la variación de las propiedades termoeléctricas como la conductividad eléctrica (σ), la conductividad térmica electrónica (κ_e), el coeficiente Seebeck (S) y la figura de mérito electrónica (ZT_e) en función del potencial químico (μ), que va de -1.5 a 1.5 eV a 300 K. Los resultados se muestran en la figura 4.25.

Para garantizar la precisión en estos cálculos realizados con SOC, fue necesario utilizar un mallado denso en la ZB. En el caso del grafeno, con celda ($\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$), se utilizó un mallado de $150 \times 150 \times 21$ puntos \mathbf{k} en la ZB y una energía de corte de 70 Ry. Para el sistema de 1 QL de Bi_2Se_3 y la heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 , se emplearon mallados de $100 \times 100 \times 14$ puntos \mathbf{k} en la ZB y energías de corte de 85 y 100 Ry, respectivamente.

Es importante destacar que los cálculos se realizaron tras la optimización del malla de puntos \mathbf{k} en la ZB. Siguiendo la metodología descrita en la sección **2.4.1**, el código *BoltzTraP2* toma los datos de energía en los puntos \mathbf{k} calculados mediante DFT y los transforma a una representación en el espacio recíproco mediante una serie de Fourier para realizar la interpolación. Se llevaron a cabo diversas interpolaciones, utilizando factores de interpolación de 2, 4, 6, 8 y 10 para el grafeno, y de 4, 6 y 10 para 1 QL de Bi_2Se_3 . Con esta representación interpolada, se estimaron los valores de energía en una malla más densa de puntos \mathbf{k} para cada sistema y se compararon con las obtenidas mediante DFT. Los resultados de esta comparación se presentan en el Apéndice **B.1.3**, para las bandas del grafeno y el Bi_2Se_3 , figuras B.7 y B.9, respectivamente, donde se observa una buena coincidencia en todos los casos. Por su parte, las propiedades termoeléctricas calculadas no mostraron variaciones en función de estos parámetros como se puede observar en las figuras B.8 y B.10 para el grafeno y Bi_2Se_3 , respectivamente, por lo que se eligió una interpolación de 8 para el grafeno y 10 para los otros 2 sistemas.

Como se revisó en la sección **2.4**, las coeficientes de transporte (σ , κ_e) en el modelo semi-clásico de Boltzmann dependen del tiempo de relajación (τ), para el grafeno se utilizó $\tau = 3 \times 10^{-13}$ s según [28], para 1 QL de Bi_2Se_3 $\tau = 1.52 \times 10^{-13}$ s según [86] y para la heteroestructura se hizo un promedio entre los dos anteriores, para obtener un valor representativo que refleje el comportamiento del sistema compuesto, lo que resultó en $\tau = 2.26 \times 10^{-13}$ s.

Para la capa de grafeno, el comportamiento del coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica (σ) en función de μ es diferente a la de un semiconductor tradicional debido a su estructura electrónica, que presenta una dispersión lineal cerca de los puntos de Dirac. Situando el nivel de Fermi en el punto de Dirac ($E = 0$), la densidad de estados es mínima en ese punto y la conductividad también lo es. Los electrones (para μ positivos) como los huecos (para μ negativos) contribuyen a la conductividad de manera casi simétrica como se puede observar en la figura 4.22. Entonces, conforme μ toma valores positivos (semiconductor tipo n) o negativos (semiconductor tipo p) respecto al punto de Dirac, la densidad de estados aumenta, lo que genera un incremento casi lineal en la conductividad tomando valores máximos de alrededor de $18.70 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ en esta región de μ .

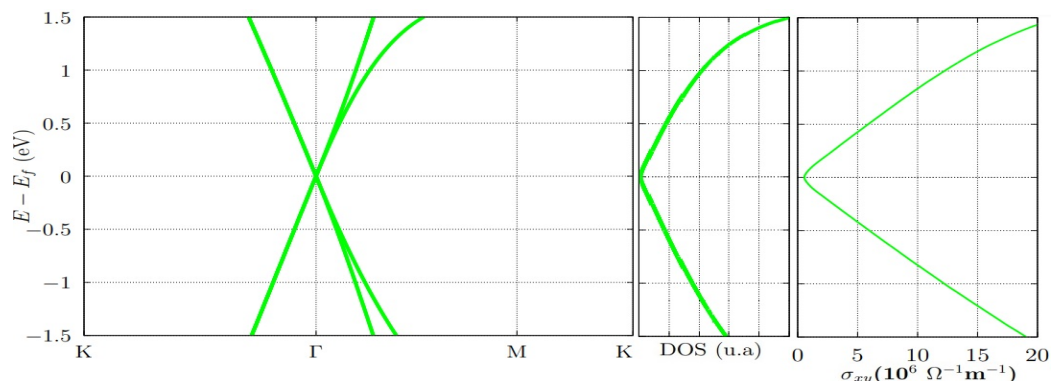


Figura 4.22: Bandas electrónicas, densidad de estados y conductividad eléctrica (σ) de la capa de grafeno a 300 K.

El coeficiente de Seebeck en el grafeno también es influenciado por esta simetría de los portadores. Cerca del punto de Dirac, donde la densidad de portadores es baja, tiende a ser elevado debido a que los portadores disponibles que resultan ser excitados térmicamente tienen una energía mucho mayor, lo que provoca un gran gradiente de energía y, por ende, un valor alto del coeficiente de Seebeck de $62.7 \mu\text{V}/\text{K}$. Para μ positivos o negativos, tiende a disminuir, ya que la densidad de portadores aumenta teniendo más portadores de carga distribuidos en niveles de energía cercanos al nivel de Fermi. En consecuencia, el coeficiente de Seebeck se reduce a medida que la conductividad aumenta como se puede observar en la figura 4.25b) (línea color verde). Estos resultados resultan ser compatibles con [87].

Ahora, para el caso de 1Q de Bi_2Se_3 , que es un semiconductor con una brecha de energía prohibida indirecta de 0.366 eV , el comportamiento de Seebeck y la conductividad eléctrica (σ) en función de μ son dependientes de la concentración de portadores. En este caso, para la región del gap podemos observar que presenta una conductividad cero, el máximo de conductividad está en niveles de energía más bajos que el nivel de Fermi, para $\mu = -0.75 \text{ eV}$ tomando un valor de $10.48 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, por lo que la conducción está dominada por huecos en un sistema dopado de tipo p. Para $\mu = 1.16 \text{ eV}$ el sistema presenta un segundo máximo de conductividad de $8.23 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ en cual es menor que el primero, esto debido a que al incrementar la energía (haciendo μ menos negativo), la concentración de portadores (huecos) disminuye, reduciendo la conductividad, que ahora está dominada por electrones en un sistema dopado de tipo n, como se puede observar en la figura 4.23.

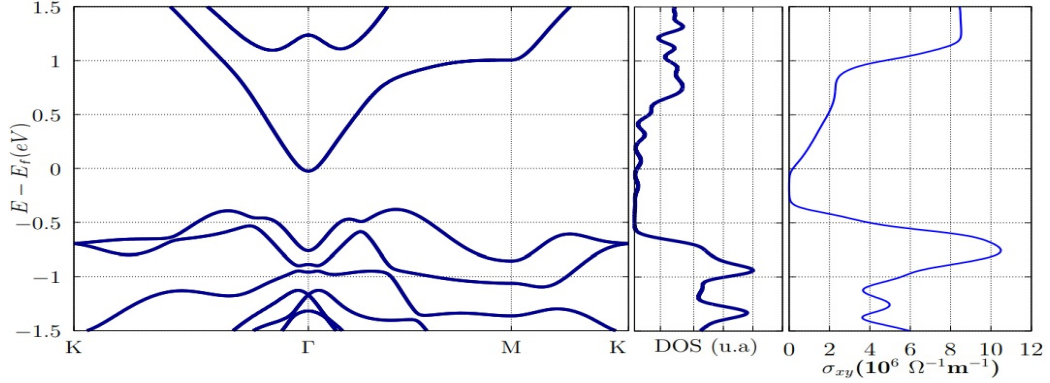


Figura 4.23: Bandas electrónicas, densidad de estados y conductividad eléctrica (σ) de 1QL de Bi_2Se_3 a 300 K.

El coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica presentan un comportamiento inverso. En la banda prohibida, donde la densidad de portadores es baja, la conductividad eléctrica también lo es, sin embargo, la sensibilidad de estos pocos portadores a la temperatura es alta, lo que genera un mayor coeficiente de Seebeck. A $\mu = -0.22$ eV el coeficiente de Seebeck es positivo con un valor alto de $623.4 \mu\text{V/K}$, para $\mu = -0.121$ eV el coeficiente de Seebeck es negativo y menor de $455.7 \mu\text{V/K}$ como se puede observar en la figura 4.25b) (línea azul), debido a que los huecos son los portadores mayoritarios (en un sistema de semiconductor tipo p) tenemos un mayor Seebeck en μ negativos, los resultados son congruentes con [21].

Para la heteroestructura, como vimos en las secciones pasadas, tenemos un sistema metalizado, presenta mini-gaps y debido al SOC presenta desdoblamiento de bandas tipo Rashba. En la figura 4.24 podemos observar las bandas y densidad de estados por contribución atómica, en la región de -0.5 a 0.5 eV observamos que la densidad de estados no es cero, pero no es muy alta, lo cual se ve reflejado en la conductividad eléctrica, en -0.5 eV σ es $7.63 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ y para 0.5 eV σ toma un valor de $4.38 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, resulta interesante observar que en -0.07 eV aparece un mini-gap en las bandas de conducción del Bi_2Se_3 y la conductividad toma un valor mínimo de $2.64 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. La conductividad en -0.94 eV tiene un valor de $25.99 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ siendo los huecos los portadores mayoritarios (en un sistema tipo p). De 0.5 eV hacia arriba se observa una conductividad alta debido a la alta movilidad de los electrones en la banda de conducción. Comparando la conductividad eléctrica con la de los máximos de los sistemas individuales, ésta es mayor, lo que permite el paso de la corriente eléctrica con mayor facilidad ya que los metales tienen más

electrones que pueden moverse con facilidad y generar mayor flujo de corriente, haciendo estos sistemas compuestos más eficientes para aplicaciones en donde se requiere transportar electricidad.

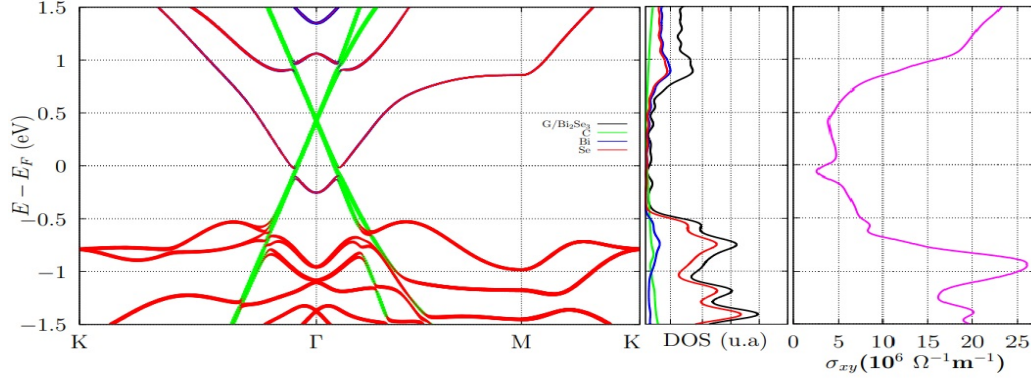


Figura 4.24: Bandas electrónicas, densidad de estados y conductividad eléctrica (σ) de la heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 a 300 K.

El coeficiente de Seebeck para este sistema en comparación con los sistemas individuales es menor debido a que su conductividad en esta región es mayor, originado por la interacción entre los estados del Bi_2Se_3 y el grafeno, lo que reduce la eficiencia con la que los portadores contribuyen al transporte térmico.

Analizando las conductividades térmicas electrónicas (κ_e), podemos observar un comportamiento cualitativo similar a las conductividades electrónicas. Se asume ampliamente que la mayor parte de la conducción térmica en grafeno y metales es realizada por los fonones y que la contribución electrónica es despreciable, con experimentos que sugieren que la conductividad térmica electrónica κ_e , obtenida a partir de la conductividad eléctrica medida aplicando la ley de Wiedemann-Franz, podría ser tan baja como el 1 % de la conductividad térmica total [88, 89]. La κ_e obtenida para los tres sistemas con el formalismo de Boltzmann es ilustrada en la figura 4.25 c), recordemos que de esta cantidad nos interesan las regiones donde los valores son mínimos que se verán reflejados en los máximos de la figura de mérito termoeléctrica que es inversamente proporcional ($ZT_e = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e}$), ver la figura 4.25 d) y d'). Para la capa de grafeno tenemos un $ZT_e = 0.14$, para la QL de Bi_2Se_3 en la región de la brecha energética κ_e cero, y tenemos dos ZT_e , para $\mu = -0.26$ donde el S es positivo y mayor (sistema tipo p) se tiene $ZT_e = 20$ y el otro para $\mu = -0.09$ donde el S es negativo y menor (sistema tipo n), $ZT_e = 7.9$. Para la heteroestructura observamos que en ninguna región existe una conductividad térmica electrónica cero, pero, entre ± 0.5

eV se observa la menor contribución y el máximo ZT_e alcanzado es 0.09. Estos resultados sugieren que, aunque la heteroestructura ofrece ventajas en la conductividad eléctrica, su capacidad para aplicaciones termoeléctricas es limitada.

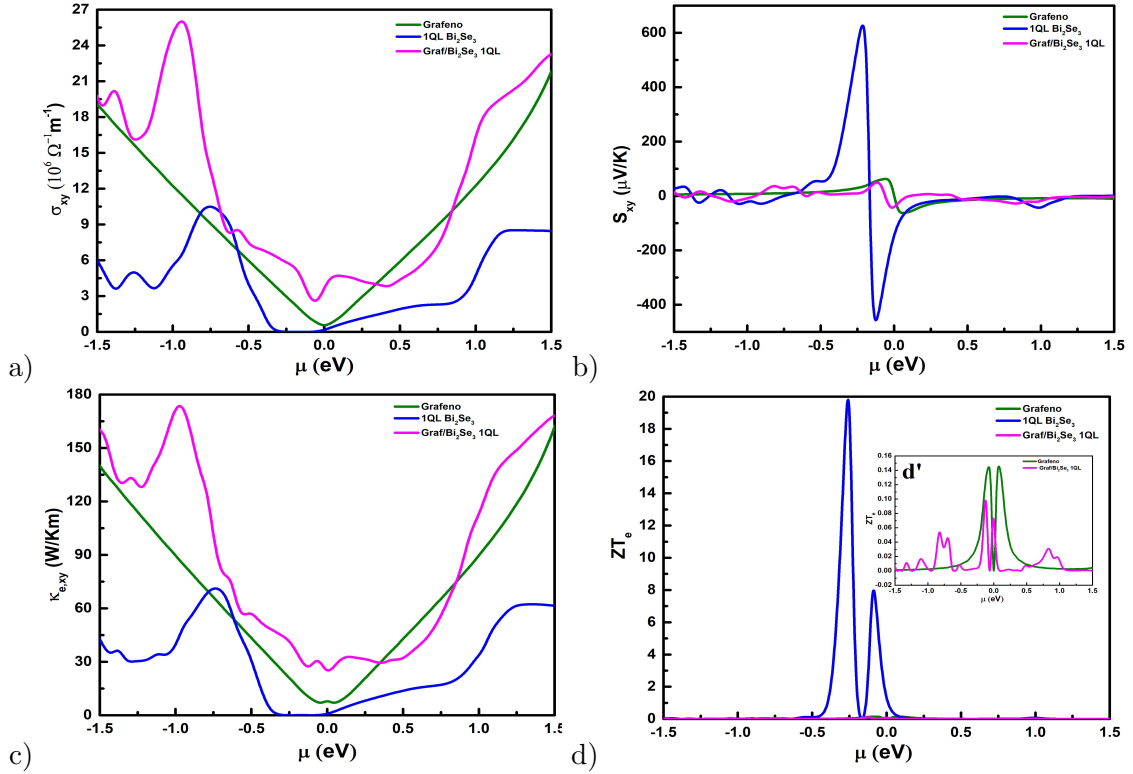


Figura 4.25: a) Conductividad eléctrica (σ), b) coeficiente de Seebeck (S), c) conductividad térmica electrónica (κ_e), y d) figura de mérito electrónica (ZT_e) como función del potencial químico para la capa de grafeno, 1QL de Bi_2Se_3 y la heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 a 300 K.

4.2 Resultados experimentales

En esta sección se presenta un análisis detallado de las caracterizaciones morfológicas y estructurales de las muestras en polvo y en pastilla de los materiales sintetizados mediante el método solvotérmico, donde se puede confirmar la obtención de materiales nanoestructurados mediante esta técnica. Además, se incluye una caracterización adicional del transporte térmico de las pastillas de Bi_2Se_3 y del compuesto grafeno/ Bi_2Se_3 , sintetizadas durante 12 horas a 200 °C con una rampa de calentamiento controlada, como se describió en la Sección 3.6.2.

4.2.1 Caracterización morfológica y estructural de nano-hojas de Bi_2Se_3

Difracción de rayos X

En la figura 4.26 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las muestras en polvo y en pastilla de Bi_2Se_3 . Estos patrones muestran picos asociados a la fase hexagonal del Bi_2Se_3 , con grupo espacial $R\bar{3}m$ y parámetros de celda $a = b = 4.1355\text{Å}$ y $c = 28.6150\text{Å}$. El indexado de los picos se realizó comparando los patrones de difracción con la Ficha PDF: 01-0783528.

Para el caso del polvo, en esta fase cristalina los picos de mayor intensidad son los asociados a los planos (0006), $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}5)$, $(10\bar{1}10)$, $(11\bar{2}3)$ y $(11\bar{2}6)$. Al formar la pastilla, la mayoría de las nano-hojas y nano-placas se unen y orientan. Esta orientación se observa en el aumento en la intensidad de los picos correspondientes a los planos (0006) y $(11\bar{2}6)$, y una disminución en la intensidad de los planos $(01\bar{1}5)$ y $(10\bar{1}10)$ en comparación con el polvo. Esto se debe a que al empastillar, las nano-hojas o nano-placas se comprimen con el área mayor paralela entre sí, la cual corresponde al plano cristalográfico (0006).

En la figura 4.27 se presentan los planos cristalinos preferentes en el patrón de difracción en las muestras en polvo y en pastilla. Este análisis permite visualizar la disposición estructural de las muestras cuando se someten a una presión de 0.5 toneladas. En el estado de polvo, el plano de mayor intensidad es el $(01\bar{1}5)$, el cual corresponde a un corte diagonal de la celda unitaria que atraviesa átomos de bismuto.

Al formar la pastilla, que denominamos “bulto” en comparación con las nano-hojas y nano-placas individuales en el polvo, se observa una reorientación significativa. En este caso, el plano predominante es paralelo a los ejes ab que atraviesa una mono-capa que

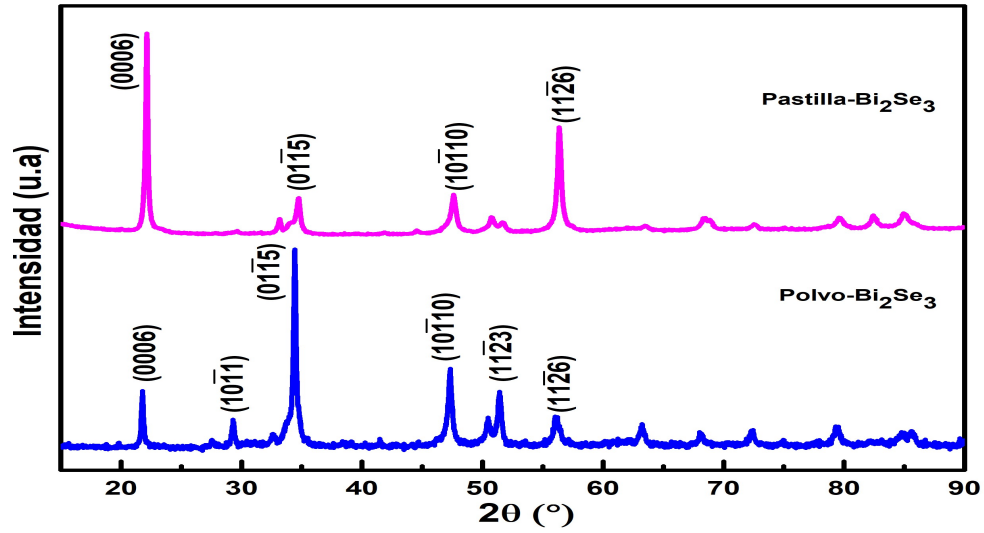


Figura 4.26: Difractograma correspondiente al polvo y pastilla de nano-hojas de Bi_2Se_3 .

contiene átomos de selenio, pero siguen estando los otros picos aunque con menor intensidad, lo que muestra que se mantiene la estructura cristalina.

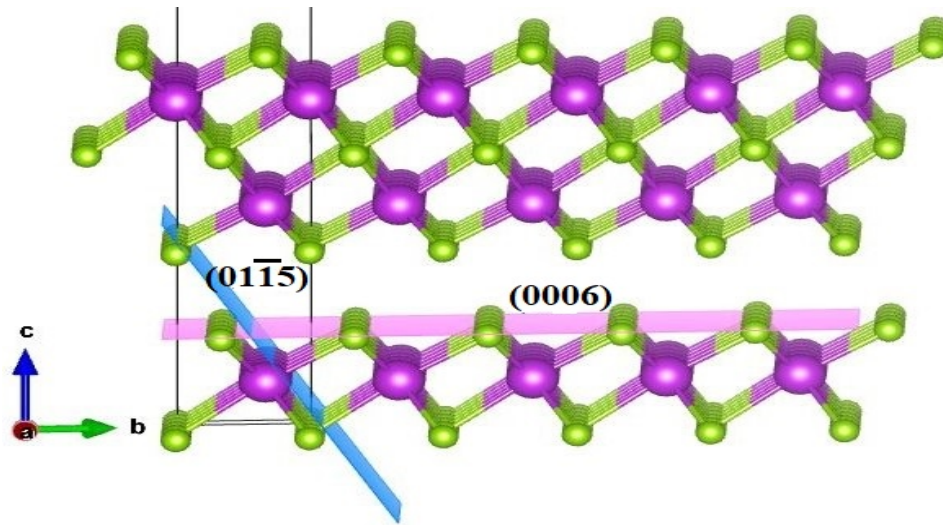


Figura 4.27: Planos cristalográficos de mayor intensidad en los difractogramas de polvo y pastillas formados por Bi_2Se_3 , las líneas negras a lo largo del eje c representan la celda unitaria.

A partir de estas observaciones, concluimos que el material en polvo está orientado al azar, por la estructura cristalina que se tiene se observa que el pico de mayor intensidad es

el $(01\bar{1}5)$. Sin embargo, al compactarse en forma de pastilla, las nano-hojas y placas adoptan una estructura como se muestra en el esquema de la figura 4.28. En esta configuración, las nano-hojas y nano-placas están orientadas preferentemente en el plano (0006) , que está compuesto por átomos de selenio como se muestra en la figura 4.27.



Figura 4.28: Representación esquemática de la forma del apilamiento las nano-hojas y placas en la formación de la pastilla, imagen propuesta a partir de los difractogramas.

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 4.29 se presentan las micrografías obtenidas para la muestra de Bi_2Se_3 en polvo. En la imagen a), con una amplificación de 5,000X, se observan aglomeraciones de material que incluyen una combinación de nano-hojas y nano-placas de Bi_2Se_3 . Estas estructuras muestran formas regulares con morfología de placa hexagonal, con dimensiones laterales que varían aproximadamente entre 135 y 183 μm . Las nano-hojas son estructuras bidimensionales que tienen un grosor de solo unos pocos nanómetros, pero pueden extenderse en longitud y ancho más allá de la escala nanométrica, por otro lado las nano-placas también son estructuras bidimensionales, pero su grosor es generalmente mayor en comparación con las nano-hojas. Pueden tener dimensiones que no necesariamente están restringidas a la escala nanométrica en longitud y ancho.

Al aumentar la amplificación a 10,000X en la imagen b), se puede apreciar que las nano-placas presentan diferentes orientaciones pero mantienen una morfología uniforme. Estas imágenes fueron obtenidas utilizando electrones secundarios. La forma extendida de placa se puede atribuir a los enlaces covalentes más fuertes a lo largo de las direcciones ab , en comparación con las débiles fuerzas de van der Waals a lo largo de la dirección Z .

Para conocer la composición química elemental del material, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X (EDS). Este análisis se llevó a cabo en

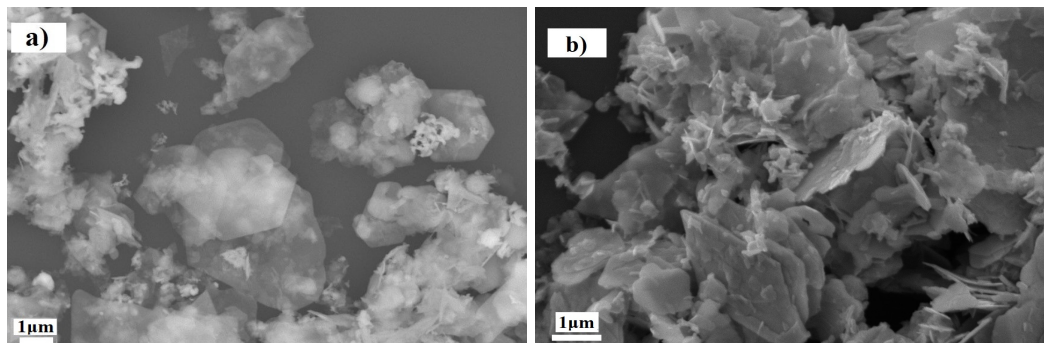


Figura 4.29: Micrografías de las nano-hojas y placas formadas de Bi_2Se_3 .

6 zonas representativas distintas del material. En la tabla 4.5 se presentan los porcentajes atómicos de cada elemento químico presente, confirmando que las hojas o placas están compuestas por Bi_2Se_3 .

La figura 4.30 presenta la morfología de la superficie y el espectro elemental de las nano-placas y nanohojas de Bi_2Se_3 . La medición del análisis EDS de la muestra en seis diferentes puntos reveló que los porcentajes atómicos de Bi y Se son en promedio 37.72% y 44.98%, respectivamente. Comparando estos valores con los teóricos tenemos que para el Bi se tiene un déficit del 2.28%; para el selenio un déficit mayor con un valor del 15.02%, esto debido a que el selenio no se está incorporando completamente al compuesto, lo que era apreciable a simple vista después de la síntesis ya que se observaba una capa plateada encima del material al terminar la reacción, que DRX mostró era selenio (no se muestra aquí) y que en el proceso de lavado se iba perdiendo. Las señales de Si y F se deben a impurezas generadas en el ambiente por la actividad volcánica.

4.2.2 Caracterización estructural y morfológica del compuesto grafeno/ Bi_2Se_3 .

Difracción de rayos X

Para las muestras del compuesto, los difractogramas de polvo y pastilla se muestran en la figura 4.31. Al igual que en el caso anterior, los picos de mayor intensidad y definición corresponden a los planos (0006), (10 $\bar{1}$ 1), (01 $\bar{1}$ 5), (10 $\bar{1}$ 10), (11 $\bar{2}$ 3) y (11 $\bar{2}$ 6); sin embargo, se observa la presencia de grafeno con un pico asociado al plano (0002) del carbono hexagonal, en concordancia con la ficha PDF:01-071-3739. Esto confirma la formación de un compuesto

Datos obtenidos con análisis EDS para las nano-hojas y placas		
No. de Mediciones	% Atómico de Bi	% Atómico de Se
1	39.71	50.40
2	44.08	55.92
3	19.04	20.20
4	48.54	51.46
5	30.05	36.87
6	44.94	55.06
Promedio	37.73 ± 4.55	44.98 ± 5.69
Valor teórico	40	60

Tabla 4.5: Análisis EDS de las nano-hojas-placas de Bi_2Se_3 .

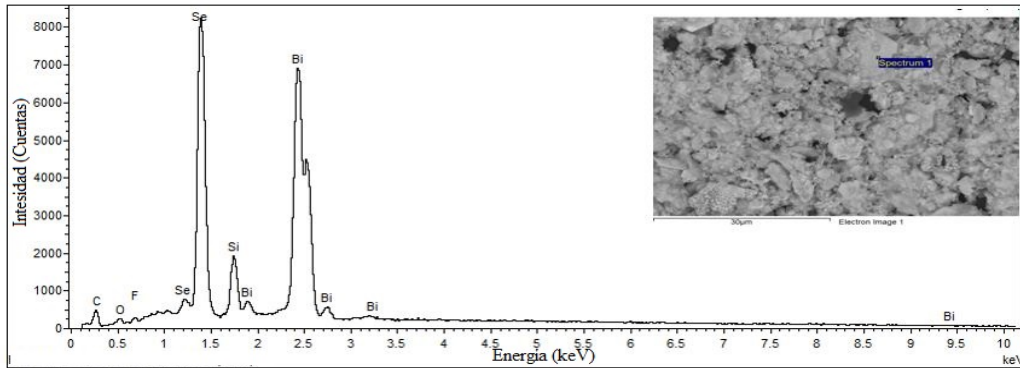


Figura 4.30: Espectros elementales de las muestras de nano-placas Bi_2Se_3

ya que las fases del Bi_2Se_3 y del grafeno están formadas y no hay picos extras asociados a alguna aleación o formación de otro compuesto.

Al compactar el polvo con 0.5 toneladas y formar la pastilla, se observa un aumento en la intensidad del pico correspondiente al grafeno, así como un incremento en los picos de los planos (0006) y (11 $\bar{2}$ 6), en comparación con el difractograma del compuesto en polvo. Esto debido a la orientación de los materiales sobre los planos de mayor área de las placas y las hojas.

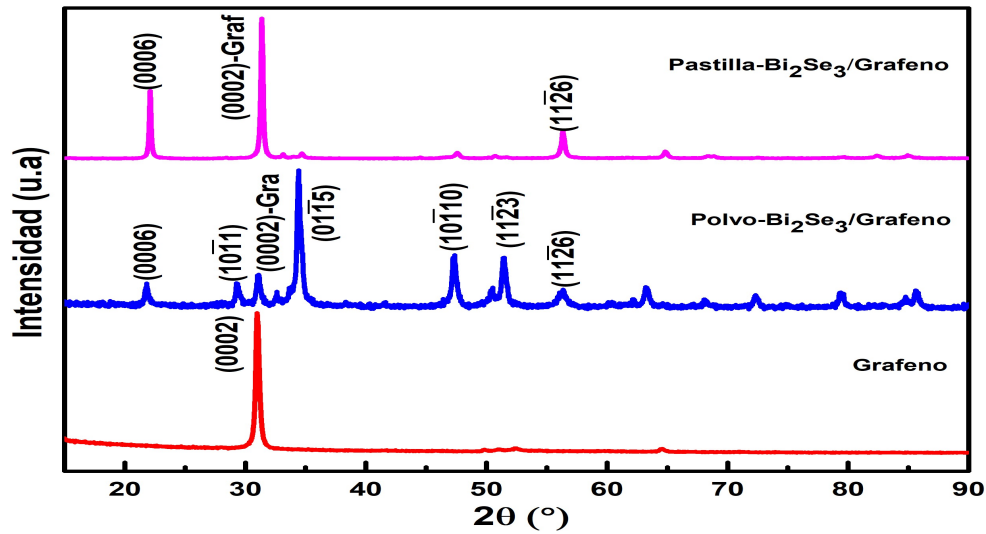


Figura 4.31: Difractograma correspondiente al polvo y pastilla del compuesto de nano-hojas de grafeno/Bi₂Se₃. Se muestra también el difractograma del grafeno Sigma.

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 4.32 se muestran las microfotografías del compuesto grafeno/Bi₂Se₃ en polvo, en la imagen a) a una amplificación de 50,000X. Se puede observar una aglomeración de barras y hojas de diferentes tamaños y formas. En la figura 4.32b, se muestra una amplificación a 75,000X en otra región de la muestra. Se observa la formación de nano-hojas y nano-placas de diferentes tamaños. A estas mismas regiones se les hizo EDS para conocer la composición elemental de la muestras la cual se muestra en la tabla 4.6. Nuevamente se tiene un déficit de Se. Desafortunadamente las imágenes SEM no permiten discriminar a las hojas formadas por Bi₂Se₃ y las formadas por grafeno. Sin embargo, los espectros EDS de la figura 4.33 muestran picos de carbono que no se observaron en la figura 4.30 indicando la posible formación del compuesto. Además, al comparar los picos del espectro elemental de la figura 4.33a) y b) en diferentes puntos de una misma región de la muestra, se observa que Bi y Se alcanzan intensidades por arriba de los 1400 conteos en la figura 4.33a), mientras que en la figura 4.33b) los conteos están alrededor de 1200 o por debajo. En ambas regiones el pico de carbono se mantiene alrededor de 650 conteos, sugiriendo el punto medido en la hoja de la figura 4.33b) es de grafeno.

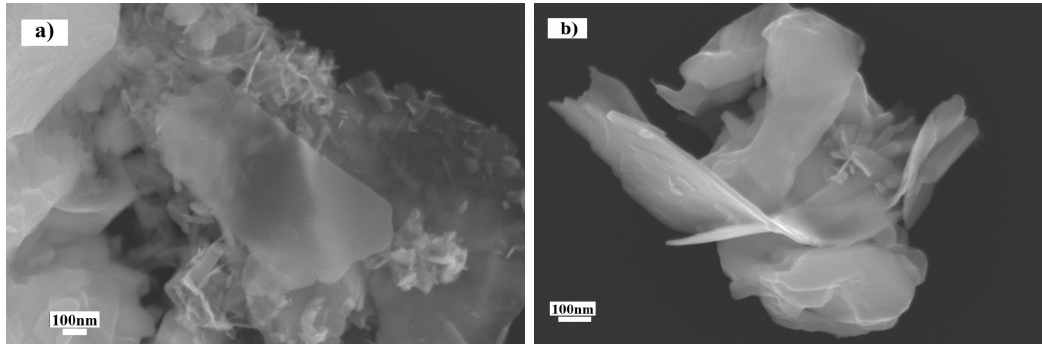


Figura 4.32: Micrografías de las nano-hojas y placas formadas de grafeno/ Bi_2Se_3 .

Datos obtenidos con análisis EDS para el compuesto		
No. de Mediciones	% Atómico de Bi	% Atómico de Se
1	53.52	46.48
2	39.40	60.60
3	49.52	50.48
4	44.63	55.37
5	58.69	41.31
6	63.59	36.41
Promedio	51.56 ± 3.65	48.44 ± 3.65
Valor teórico	40	60

Tabla 4.6: Análisis de EDS del compuesto de grafeno/nano-hojas de Bi_2Se_3 .

4.2.3 Resultados de microscopía de fuerza atómica (AFM)

Con el propósito de utilizar en investigaciones futuras nano-hojas en lugar de nano-placas, se utilizó una técnica de exfoliación mecánica para obtener mono-hojas de Bi_2Se_3 por medio de AFM medir su espesor. Para llevar a cabo la exfoliación se utilizó cinta adhesiva especial de acrílico NITTO SPV224. La exfoliación mecánica se basa en la idea de que ciertos materiales tienen una estructura laminar, como es el caso en la presente investigación donde las capas están unidas entre sí por fuerzas de van der Waals relativamente débiles. Entonces, al aplicar una fuerza mecánica adecuada, es posible superar estas fuerzas y separar las capas individuales.

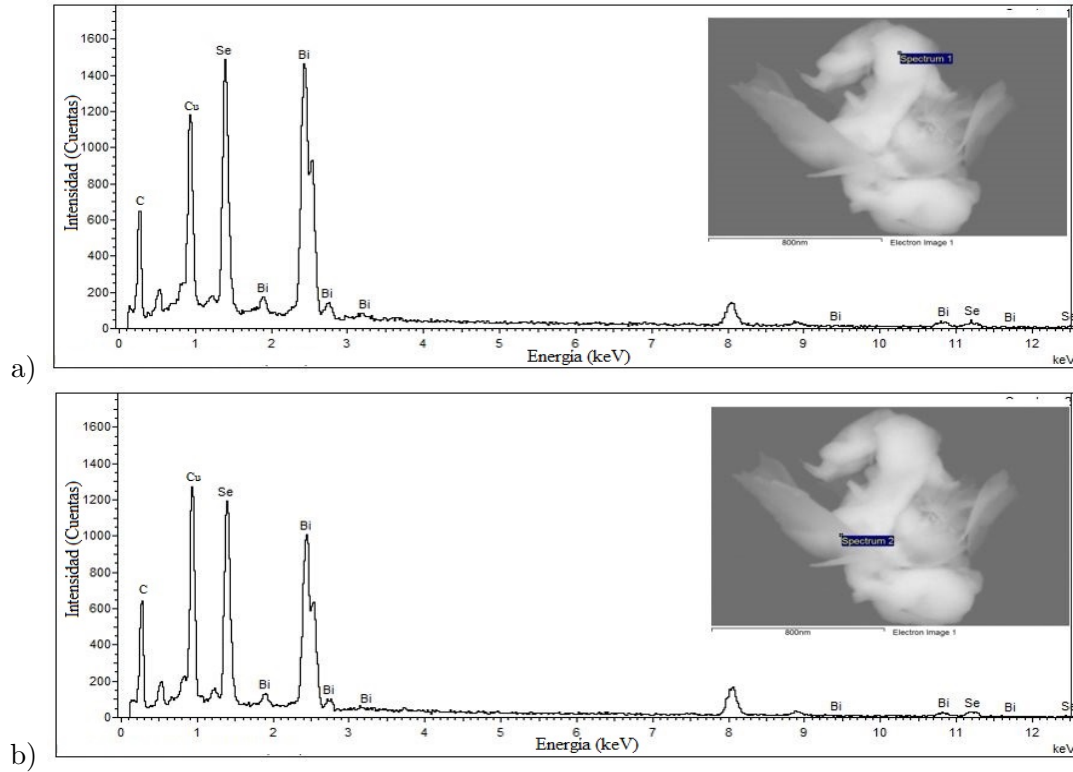


Figura 4.33: Espectros elementales de las muestras de las nano-hojas-placas del compuesto.

Proceso de Exfoliación Mecánica

- Una pequeña cantidad de Bi_2Se_3 en polvo se coloca sobre la cinta adhesiva (cinta 1). Sobre este pedazo de cinta donde se encuentra el polvo se une otro pedazo de cinta (cinta 2) y se despegó. La cinta 2 que se pegó y despegó queda con una cantidad de polvo menor que la cinta 1 donde se depositó el polvo originalmente. Después, a la cinta 2 se le pega un nuevo trozo de cinta (cinta 3), que nuevamente se pega y despegó. El proceso se repite aproximadamente 9 veces más hasta que en la superficie de la cinta visualmente ya no se observa prácticamente nada de polvo, como se muestra en la imagen de la figura 4.34. Esto debido a que el mismo polvo se va perdiendo, pero también a que las capas más externas del Bi_2Se_3 se van separando.
- Posteriormente, la cinta con el material exfoliado se presiona sobre un sustrato (una oblea de silicio cristalino) y se despegó, dejando sobre este sustrato a las nano-hojas de Bi_2Se_3 . En este paso, es crucial mantener la integridad estructural del material exfoliado.

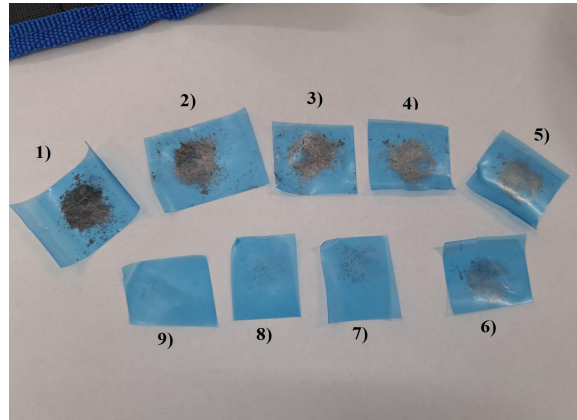


Figura 4.34: Exfoliación mecánica de nano-hojas y nano-placas de Bi_2Se_3

Las capas exfoliadas se analizaron mediante AFM para obtener el grosor de las láminas. Como se puede observar en la figura 4.35, se obtuvieron algunas nano-hojas del material con espesores medidos de 1.54 y 1.16 nm; valores hasta 50 veces menos a lo observado por SEM. Recordemos que el espesor de 1QL es de aproximadamente es de 7 Å teóricamente, por lo que en los grosores obtenidos por AFM se tendrían en teoría de 1 a 2 QLs lo que confirma que se puede obtener el Bi_2Se_3 de pocas QLs de espesor por métodos de síntesis accesibles.

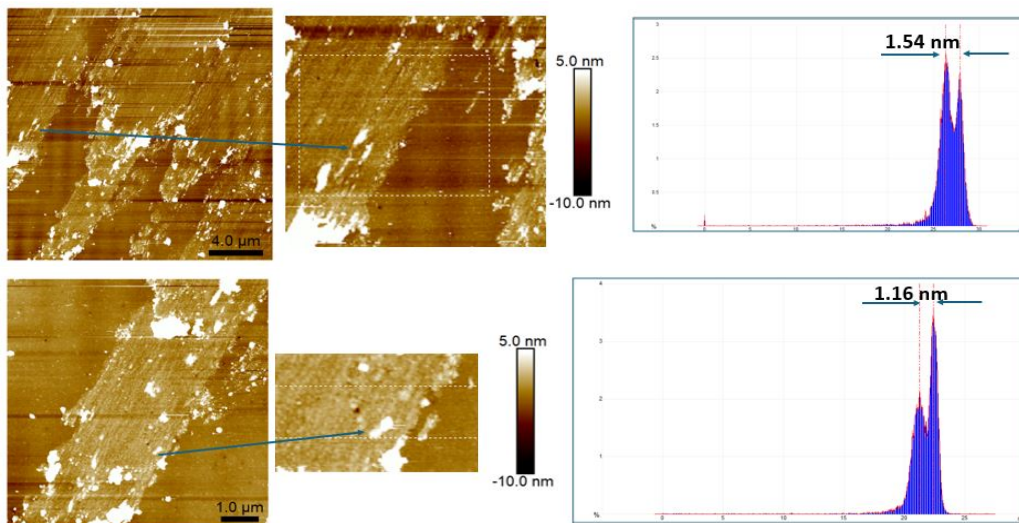


Figura 4.35: Imágenes de microscopia de fuerza atómica y mediciones del grosor promedio de nano-hojas de Bi_2Se_3 .

4.2.4 Resultados de difusividad térmica

Uno de los objetivos específicos de este trabajo fue sintetizar nano-hojas y nano-placas de Bi_2Se_3 y de su compuesto con grafeno. Además, como se ha reportado, el Bi_2Se_3 presenta un buen comportamiento termoeléctrico [90, 91], por lo que resulta interesante la caracterización de difusividad térmica. Para las mediciones de las propiedades termoeléctricas es conveniente tener los materiales en forma de pastilla, como se mencionó en la sección de la metodología. Las características físicas de las pastillas con un diámetro de 8.12×10^{-3} m, se muestran en la siguiente Tabla 4.7. Para obtener el valor de la densidad de las dos pastillas se utilizó el método de Arquímedes.

Pastilla	Espesor (m)	Peso (kg)	Densidad (kg/m^3)
Bi_2Se_3	2.35×10^{-3}	4.39×10^{-4}	3613.56
Grafeno	3.73×10^{-3}	2.81×10^{-4}	1957.54
Grafeno/ Bi_2Se_3	3.3×10^{-3}	5.30×10^{-4}	3103.23

Tabla 4.7: Valores de la densidad de las pastillas obtenidos mediante el método de Arquímedes.

Caracterización térmica de las pastillas

Las gráficas de la difusividad térmica en el rango de temperatura que va de los 303 a 388 K de las tres pastillas, de los materiales individuales Bi_2Se_3 y Grafeno y otra del compuesto grafeno/ Bi_2Se_3 , se muestran en la figura 4.36. Se puede observar que la difusividad térmica de la pastilla de Bi_2Se_3 (línea color negro) tiene un comportamiento casi constante entre valores de $1.7 \pm 0.09 \times 10^{-7}$ y $1.93 \pm 0.17 \times 10^{-7}$ m^2/s . En resultados de difusividad térmica de cristales de Bi_2Se_3 dopados con diferentes concentraciones de Te, mostrado por S. D. George *et al.* [91], tenemos que para un dopaje de 0 % la difusividad es $3.12 \pm 0.002 \times 10^{-5}$ m^2s^{-1} , al tener dopajes de 1 a 8 % presenta una disminución a valores de 7.0 ± 0.001 - $4.1 \pm 0.004 \times 10^{-6}$ m^2s^{-1} , respectivamente. Comparando estos valores con los nuestros se observa una disminución drástica debido a que nuestro material es un policristal en forma de pastilla que, como se identificó en los análisis previos, se encontró un déficit significativo de selenio en la composición química del material, esto ocasiona vacancias de selenio que no se incorpora completamente, generando centros de dispersión de fonones lo que ocasiona una mala eficiencia de conducción de calor.

Por otro lado, la difusividad térmica de la pastilla de grafeno (figura 4.36 línea color

azul) tiene valores de un orden de magnitud mayor que la pastilla del Bi_2Se_3 , la difusividad es $4.24 \pm 2.88 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a 303 K, $3.0 \pm 2.47 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a 363 K y $3.92 \pm 2.47 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a 388 K. En resultados de láminas de grafito Yuan Zhu [92] muestra valores de $2.54 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; en mediciones hechas en pastillas de nano-placas de grafeno por M. Potenza *et al.* [93] para diferentes densidades $103.1 \pm 1.7 \leq \rho \leq 908 \pm 18 \text{ kg}\cdot\text{ms}^{-3}$, reportan valores en un rango de $355 \pm 92 \times 10^7 - 37.5 \pm 1.5 \times 10^7 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; los valores reportados por Yuan Zhu para láminas de grafito son los más altos, lo que puede deberse a la alta calidad cristalina y pureza de las muestras. Por otra parte, los valores de M. Potenza *et al.* en nano-placas son diferentes en un orden de magnitud en comparación con los nuestros, lo que puede asociarse a diferencias en la densidad, porosidad, defectos, etc. De esta manera nuestros valores son consistentes con los reportados en la literatura para grafeno y sus derivados. Las diferencias con estos trabajos es atribuible a las variaciones en las características de las muestras.

Comparando la difusividad térmica del Bi_2Se_3 y grafeno con la del compuesto (línea roja), se observa que existe un aumento de un orden de magnitud en comparación con la pastilla de Bi_2Se_3 , y una disminución drástica con respecto a la de grafeno, la difusividad del compuesto alcanza el valor más alto a 303 K de $10.61 \pm 0.22 \times 10^{-7}$, mientras que el mínimo a 388 K es de $7.69 \pm 0.56 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. El grafeno es un buen material térmico por sus altos valores en movilidad térmica y de difusividad, lo que ayuda a aumentar la difusividad térmica del compuesto; aunque, al aumentar la temperatura, decrece debido a que la transferencia de calor asistido por fonones, se ve disminuida debido a que la longitud de camino medio libre de los fonones y por ende de la difusividad en el compuesto, además de la presencia del Bi_2Se_3 .

La gráfica de la figura 4.37 muestra las conductividades térmicas de las pastillas en función de la temperatura, calculadas a partir de la ecuación 3.76 usando los valores de la figura 4.36 y los valores de C_p del Bi_2Se_3 y grafeno reportados a temperatura ambiente de $160 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $700 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente [94, 95]. Para el compuesto se usó el valor promedio de los valores de C_p de los dos materiales presentes, lo que da $430 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Por otra parte, la densidad de las pastillas se encuentra en la tabla 4.7.

Cualitativamente se observa un comportamiento similar al de la difusividad térmica, lo cual que era de esperarse ya que son cantidades que están relacionadas por una ecuación que las hace directamente proporcionales. En el rango de temperaturas de 303 a 388 K, la conductividad térmica constante del Bi_2Se_3 sugiere que los mecanismos de transporte térmico no cambian significativamente con la temperatura. Esto podría indicar una dis-

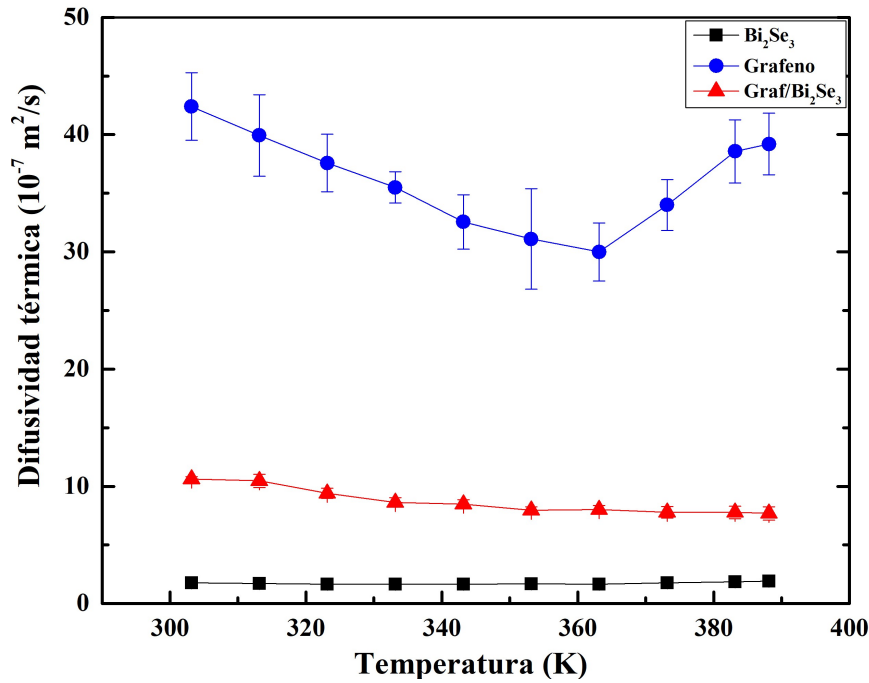


Figura 4.36: Gráfica de la difusividad térmica en función de la temperatura para la pastilla de Bi_2Se_3 , grafeno y del compuesto grafeno/ Bi_2Se_3 .

persión fonónica relativamente constante y una estructura cristalina estable en este rango de temperatura. Los fonones, que son los principales portadores de calor en un semiconductor como el Bi_2Se_3 , no experimentan un aumento significativo en la dispersión por defectos o impurezas en este rango de temperatura, manteniendo así una conductividad térmica constante en este rango de temperatura similar a lo reportado por Vipin K. E. *et al.* en [96] para nanocristales de Bi_2Se_3 . Para la pastilla de grafeno cualitativamente se observa una tendencia similar a la de difusividad, que está vinculada a la interacción entre los portadores de carga y los fonones, así como a posibles transiciones estructurales en la pastilla, dado que en materiales como el grafeno los fonones juegan un papel crucial en la conducción térmica. A temperatura ambiente, la difusividad térmica es alta porque los fonones se propagan con poca dispersión. Sin embargo, al aumentar la temperatura, las interacciones fonón-fonón se intensifican, lo que reduce la difusividad. Luego, a una temperatura más alta, otros modos de fonones o la activación de nuevos portadores térmicos pueden aumentar la difusividad nuevamente y por ende la conductividad, como se puede observar.

Por otro lado, el compuesto grafeno/ Bi_2Se_3 muestra una conductividad térmica

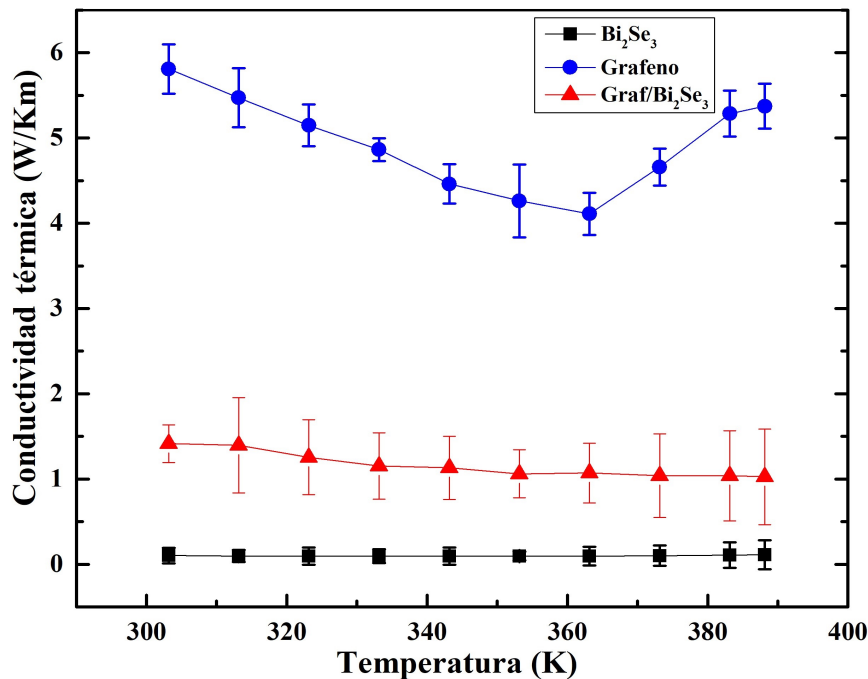


Figura 4.37: Gráfica de la conductividad térmica en función de la temperatura para la pastilla de Bi₂Se₃, grafeno y del compuesto de grafeno/Bi₂Se₃.

mayor respecto a la pastilla de Bi₂Se₃ sola, ahora, la conductividad térmica del compuesto disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura. Esto puede atribuirse a varios factores: la adición de grafeno introduce interacciones interfaciales adicionales, lo que podría favorecer la dispersión de fonones a medida que la temperatura sube, y resulta en una disminución de la eficiencia del transporte térmico, además el grafeno y el Bi₂Se₃ tienen diferentes espectros de frecuencias fonónicas, los modos vibracionales simétricos del Bi₂Se₃ dentro y fuera del plano son 73.2, 132.7 y 175.8 cm⁻¹ [90] los cuales son significativamente diferentes de los modos acústicos y ópticos dominantes en el grafeno, como el modo ZA (simétrico, acústico) ~ 0.001033 cm⁻¹ [97] y el modo G (antisimétrico u óptico) ~ 1580 cm⁻¹ [98]. Estas diferencias crean un desajuste de espectros de fonones que resulta en una mayor dispersión en la interfaz. A temperaturas más altas, las interacciones entre los fonones del Bi₂Se₃ y del grafeno pueden causar una dispersión adicional, reduciendo la conductividad térmica del compuesto. Aunque el grafeno tiene una alta conductividad térmica a temperaturas bajas, su comportamiento cambia cuando se encuentra en un compuesto y sometido a un cambio de temperatura. La interacción entre los fonones del grafeno y del

Bi_2Se_3 puede no ser eficiente. Por último, el acoplamiento térmico entre los materiales puede ser más eficiente a temperaturas más bajas, pero a medida que la temperatura aumenta, la resistencia térmica en las interfaces puede incrementarse, disminuyendo así la conductividad térmica global del compuesto.

Por medio de la Ley de Wiedemann-Franz ecuación 4.2, la conductividad eléctrica a una primera aproximación se presenta en la gráfica de la figura 4.38, esta ley relaciona la conductividad térmica κ y eléctrica σ de manera proporcional por un factor que contiene la temperatura T y la constante de Lorenz L que tiene un valor de $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ para un gas de electrones libres, de modo que

$$\kappa = TL\sigma \rightarrow \sigma = \frac{\kappa}{TL}. \quad (4.2)$$

Observamos que la conductividad eléctrica determinada con la Ley Wiedemann-Franz introduce un error en el valor real, para las pastillas son valores grandes de 80×10^4 ($1/\Omega\text{m}$), pero se puede destacar cualitativamente que presenta un parecido cualitativo con la conductividad térmica, los valores de la pastilla de Grafeno/ Bi_2Se_3 superan por 18 unidades los valores de la pastilla de Bi_2Se_3 , pero es casi 60 veces menor que la de grafeno, estos valores pueden no ser asertivos ya que son obtenidos como una primera aproximación para tener visión de los posibles valores que se pudieran obtener en mediciones. La correspondencia no sería un indicativo de la validez de la ley de Wiedemann-Franz para este material.

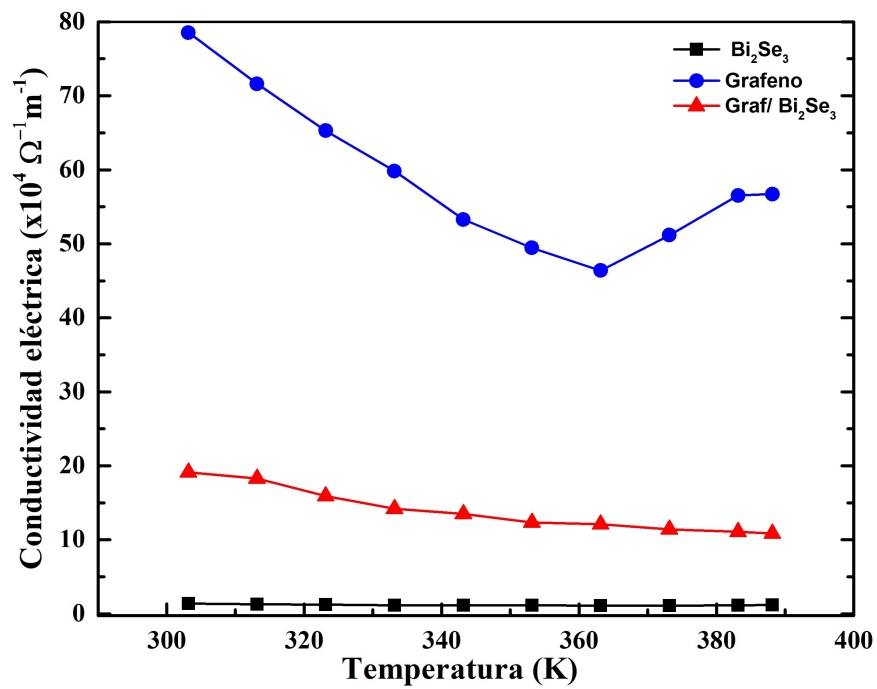


Figura 4.38: Gráfica de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para la pastilla de Bi₂Se₃, grafeno y del compuesto de grafeno/Bi₂Se₃ por medio de la Ley de Wiedemann-Franz.

Capítulo 5

Conclusiones

Con el interés de analizar teóricamente las propiedades electrónicas, topológicas y termoeléctricas de las heteroestructuras de 1 y 3QL de Bi_2Se_3 y grafeno, así como de los sistemas aislados, se calcularon las estructuras de bandas electrónicas con y sin SOC. Se pudo observar que para los sistemas aislados (grafeno, 1 y 3QL de Bi_2Se_3) se reproducen las estructuras electrónicas ya reportadas.

Se ha explorado con detalle la estructura de bandas electrónicas del semiconductor de 1QL de Bi_2Se_3 , mientras que para 3QL el sistema se metaliza. En ambos casos la inclusión del SOC reduce la brecha de energía prohibida en el punto Γ y genera una mayor cantidad de bandas en la estructura electrónica para el caso de 3QL. Este fenómeno resalta el papel crucial del SOC en la modulación de las propiedades electrónicas de estos materiales.

El análisis topológico basado en el invariante \mathbb{Z}_2 revela que, mientras el grafeno y la 1QL no se clasifican como aislantes topológicos, el sistema 3QL se categoriza como un metal topológico. Estos resultados indican que la variación en el número de capas en Bi_2Se_3 tiene un impacto significativo en sus propiedades topológicas, sugiriendo la posibilidad de diseñar materiales con características electrónicas específicas a través del control del número de QLs.

En el estudio de heteroestructuras formadas por grafeno y 1 y 3QLs de Bi_2Se_3 , se observó la disminución de la brecha energética y la aparición de más bandas, además, se encontraron mini-gaps en la estructura electrónica. Estos mini-gaps son atribuidos por una parte a la nueva periodicidad inducida en la heteroestructura y por otra a cruces evitados generados por las interacciones en la heteroestructura. También se encuentran desdoblamientos de bandas tipo Rashba, ocasionados por la asimetría del potencial en la

dirección perpendicular al plano del material, característica de las heteroestructuras.

El análisis topológico mediante el invariante \mathbb{Z}_2 muestra que estos sistemas presentan propiedades de metales topológicos, lo cual se confirma con la presencia de puntos de Dirac por debajo del nivel de Fermi. Adicionalmente, se ha observado un dopaje de huecos en la capa de grafeno y de electrones en las 1 y 3QLs. Estos resultados no solo destacan la rica variedad de fenómenos electrónicos presentes en estas heteroestructuras de grafeno con Bi_2Se_3 , si no que además sugieren que estos sistemas pueden ser diseñados para aplicaciones en dispositivos electrónicos avanzados donde las propiedades topológicas y los efectos de SOC son de interés, así como aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos donde las propiedades de los contactos son cruciales para el rendimiento del dispositivo.

El estudio de las propiedades termoeléctricas del grafeno, 1QL de Bi_2Se_3 y su heteroestructura reveló importantes diferencias que pueden aprovecharse en aplicaciones tecnológicas específicas. La heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 , aunque presenta una conductividad eléctrica elevada, tiene un valor de ZT_e menor (0.09), lo que limita su eficiencia termoeléctrica. Sin embargo, su capacidad para transportar corriente de manera eficiente sugiere aplicaciones en sistemas que requieren estabilidad eléctrica a altas temperaturas o en condiciones extremas, como sensores o dispositivos electrónicos en entornos industriales.

En esta tesis no solo se realizaron estudios teóricos, sino que también se lograron grandes avances en la síntesis de materiales. Mediante el método solvotérmico, se consiguieron formar nano-placas y nano-hojas de Bi_2Se_3 , así como un compuesto con grafeno, lo cual fue confirmado por difracción de rayos X (DRX), (SEM), (EDS), (AFM).

El análisis de DRX, mostró la formación de Bi_2Se_3 y de su compuesto con grafeno. No se detectaron fases contaminantes ni formación de aleaciones.

El análisis de EDS confirma que las nano-hojas y nano-placas obtenidas están compuestas principalmente por Bi y Se, lo cual es consistente con la estructura prevista del material. Esto valida el éxito del proceso de síntesis en términos de composición química elemental. Se observó un déficit en los porcentajes atómicos tanto de bismuto (2.28%) como de selenio (15.02%) en comparación con los valores teóricos. Este déficit sugiere que, durante la síntesis, no todos los átomos de selenio se integraron en la estructura del compuesto, lo que podría influir en las propiedades del material; la observación de una capa blanca que, según el DRX corresponde a selenio, indica que parte del selenio no se integró en la estructura del Bi_2Se_3 y permaneció en forma elemental.

Del análisis de EDS del compuesto, junto con las micrografías obtenidas se confirma

que se formó efectivamente un compuesto de grafeno con Bi_2Se_3 . Esto se evidencia por la presencia de picos altos de carbono en el espectro elemental, lo que indica la formación del compuesto.

Por otra parte, el experimento de exfoliación mecánica utilizando cinta adhesiva especial demuestra que es una técnica efectiva para obtener nano-hojas de Bi_2Se_3 con espesores extremadamente finos, llegando a valores de 1.54 y 1.16 nm. Esto sugiere que es posible obtener capas individuales de este material. De esta manera se confirma que el Bi_2Se_3 posee una estructura laminar donde las capas están unidas por fuerzas de van der Waals relativamente débiles, crucial para poder obtener QL o pocas QLs, lo cual es esencial para aplicaciones en las que se requieren propiedades específicas de materiales bidimensionales. El hecho de que se hayan podido obtener capas tan finas mediante un método accesible y relativamente sencillo, abre la puerta a su uso en investigaciones futuras donde se requieren nano-hojas en lugar de nano-placas.

Por otro lado, la metodología empleada basada en múltiples ciclos de adhesión y despegue de la cinta para reducir progresivamente el grosor del material, es un proceso reproducible. La confirmación mediante AFM de los espesores obtenidos refuerza la confiabilidad del método.

Además, la caracterización del transporte térmico de las pastillas reveló que la difusividad y conductividad térmica del Bi_2Se_3 permanecieron constantes al variar la temperatura de 303 a 388 K. En el compuesto se tiene un aumento en estas dos cantidades debido a la presencia del grafeno, pero, a altas temperaturas disminuyeron la difusividad y conductividad térmica, lo que se atribuye a que el acoplamiento de los fonones del grafeno y del Bi_2Se_3 no es completamente eficiente debido a la gran diferencia entre sus valores de fonones de resonancia.

Estos hallazgos muestran que las propiedades electrónicas y topológicas como las características térmicas de los materiales sintetizados, pueden ser modificados sugiriendo un gran potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos y térmicos. Además, plantea nuevos temas de investigación en la parte teórica y experimental con este tipo de sistemas.

Apéndice A

A.1 Teoría adicional

A.1.1 Demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn-DFT

En 1964, Hohenberg y Kohn postulan dos teoremas importantes [36]: el teorema de existencia de un funcional universal y el uso del principio variacional para dichos funcionales.

Teorema 1: “El potencial externo $V(\mathbf{r})$ es determinado, hasta una constante, por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.”

La demostración de este teorema es por reducción al absurdo. Suponiendo dos potenciales externos denotados por V y V' que difieren entre ellos por no más de una constante, para cada potencial se tienen los hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' cuyas densidades electrónicas $n(\mathbf{r})$ son iguales para el estado base de cada sistema Ψ y Ψ' . Se tienen entonces que $\hat{H} = \hat{F} + V$ y $\hat{H}' = \hat{F} + V'$, donde \hat{F} contiene los términos de energía cinética y repulsión clásica del hamiltoniano. Si tomamos Ψ' como la función prueba de \hat{H} , sabiendo que Ψ es el estado base de este, entonces, la energía obtenida será mayor que E_0

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{F} + V + V' - V' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + V - V' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle \\ &E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

ahora, hacemos el otro caso Ψ con \hat{H}' , se tiene que:

$$E'_0 < E_0 - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Sumando los resultados de la ecuaciones (A.1) y (A.2), tenemos que

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 + \langle \Psi' | (V - V') | \Psi' \rangle - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle \quad (\text{A.3})$$

los últimos dos términos se hacen cero, puesto que asumimos que las densidades para los dos potenciales es la misma

$$\int n'(\mathbf{r})(V - V')d\mathbf{r} - \int n(\mathbf{r})(V - V')d\mathbf{r} = 0,$$

esto implica que:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (\text{A.4})$$

lo cual es una contradicción. Por lo tanto, hay una correspondencia uno a uno entre el potencial externo y la densidad $n(\mathbf{r})$. Pero el potencial externo determina la función de onda, por lo que la función de onda depende de la densidad electrónica. Cuando calculamos el valor esperado del operador \hat{F} , tenemos que

$$\langle \Psi | (\hat{H} - V) | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{F} + V - V) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \mathbf{F}[n(\mathbf{r})], \quad (\text{A.5})$$

es un funcional universal de la densidad, porque, como argumentamos anteriormente, solo contiene términos comunes a todos los sistemas y por lo tanto este funcional, a través de su dependencia en la función de onda, depende únicamente de la densidad electrónica. Por ello la energía total del sistema es un funcional de la densidad y está dada por

$$\varepsilon[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \mathbf{F}[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (\text{A.6})$$

Teorema 2: “Principio variacional. Podemos deducir que este funcional alcanza su mínimo para la densidad correcta $n(\mathbf{r})$ correspondiente a $V(\mathbf{r})$, ya que para un $V(\mathbf{r})$ dado y cualquier otra densidad $n'(\mathbf{r})$ de prueba que satisface las condiciones de frontera; $n'(\mathbf{r}) > 0$ y $\int n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, se cumple:

$$\varepsilon[n(\mathbf{r})] < \varepsilon[n'(\mathbf{r})].”$$

La demostración también es rápida e intuitiva, sea

$$\varepsilon[n'(\mathbf{r})] = \mathbf{F}[n'(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle > \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \varepsilon[n(\mathbf{r})],$$

por lo tanto:

$$\varepsilon[n(\mathbf{r})] < \varepsilon[n'(\mathbf{r})].$$

(A.7)

Después de establecer que el potencial externo determina la densidad de manera única y que hay una energía funcional de la densidad que tiene su valor más bajo para la densidad correcta, el funcional $\mathbf{F}[n(\mathbf{r})]$ es un funcional universal, ya que no depende del potencial externo, pero no se conoce la forma que tiene este funcional [35, 36].

A.1.2 Fase de Berry

Para demostrar la invariancia de la fase de Berry, consideramos la función de onda $u_k^{(n)}$ y su transformación con la forma:

$$|\tilde{u}_k^{(n)}\rangle = e^{i\phi}|u_k^{(n)}\rangle$$

De la ecuación 3.61, calculamos la fase de Berry para $\tilde{u}_k^{(n)}$:

$$\tilde{\gamma} = i \oint \langle \tilde{u}_k^{(n)} | \nabla_k \tilde{u}_k^{(n)} \rangle \cdot d\mathbf{k}. \quad (\text{A.8})$$

Aplicando el gradiente con respecto a \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} |\nabla_k \tilde{u}_k^{(n)}\rangle &= \nabla_k e^{i\phi} |u_k^{(n)}\rangle = i \nabla_k \phi(k) e^{i\phi} |u_k^{(n)}\rangle + e^{i\phi} |\nabla u_k^{(n)}\rangle \\ &= i \nabla_k \phi(k) |\tilde{u}_k^{(n)}\rangle + e^{i\phi} |\nabla u_k^{(n)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Sustituyendo la ecuación A.9 en A.8, obtenemos:

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma} &= i \oint_C \langle \tilde{u}_k^{(n)} | \left[i \nabla_k \phi(k) |\tilde{u}_k^{(n)}\rangle + e^{i\phi} |\nabla u_k^{(n)}\rangle \right] \cdot d\mathbf{k} \\ &= - \oint_C \nabla_k \phi(k) \langle \tilde{u}_k^{(n)} | \tilde{u}_k^{(n)} \rangle \cdot d\mathbf{k} + i \oint_C \langle u_k^{(n)} | e^{-i\phi} e^{i\phi} |\nabla u_k^{(n)}\rangle \cdot d\mathbf{k} \\ &= - \oint_C \nabla_k \phi(k) \cdot d\mathbf{k} + i \oint_C \langle u_k^{(n)} | \nabla u_k^{(n)} \rangle \cdot d\mathbf{k} = i \oint_C \langle u_k^{(n)} | \nabla u_k^{(n)} \rangle \cdot d\mathbf{k} = \gamma, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde la última integral se anula ya que estamos considerando una curva cerrada en el espacio de momento \mathbf{k} .

A.1.3 Simetría de inversión temporal

En sistemas de electrones cristalinos con campos electromagnéticos dependientes del tiempo, puede manifestarse la simetría de inversión temporal, representada por la operación \mathcal{T} , que transforma $t \rightarrow -t$. En esta simetría, la posición, la energía y los campos eléctricos permanecen invariantes, mientras que el espín, momento lineal, momento angular y campo magnético se invierten.

Para electrones con espín $s = 1/2$ en un medio periódico, descritos por funciones de onda $\psi_{k,s}(\mathbf{r}, t)$ y un hamiltoniano \hat{H} , la acción de \mathcal{T} es:

$$\mathcal{T}\psi_{k,s\uparrow}(\mathbf{r}, t) = \psi_{-k,s\downarrow}(\mathbf{r}, -t) \quad (\text{A.11})$$

En sistemas cristalinos con simetría de inversión temporal, \hat{H} y \mathcal{T} conmutan, $[\hat{H}, \mathcal{T}] = 0$, lo que significa que un estado $\psi_{k,s}$ con energía $\epsilon_{k,s}$ tiene un estado transformado $\psi_{-k,-s}$ con la misma energía, $\epsilon_{k,s} = \epsilon_{-k,-s}$. Esto se conoce como **degeneración de Kramers** [32].

A.1.4 Acoplamiento Espín-Órbita

El acoplamiento Espín-órbita surge de la interacción del electrón de carga (-e), vector de espín \vec{S} y un momento angular \vec{L} con el campo magnético orbital generado por el núcleo. Entonces, considerando el marco de referencia del núcleo tenemos una carga (-e) orbitando alrededor de este (figura A.1a)), el electrón sólo es afectado por el potencial creado por la carga estática; ahora desde el marco de referencia del electrón, tenemos que el núcleo (con carga Ze) se encuentra orbitando a su alrededor a una velocidad (\vec{v}) (figura A.1b)), generando un campo magnético efectivo que interactúa con el momento magnético del electrón asociado con el espín. A la interacción entre \vec{S} y \vec{L} es lo que llamamos interacción espín-órbita. El campo magnético efectivo producido por el movimiento relativo del núcleo

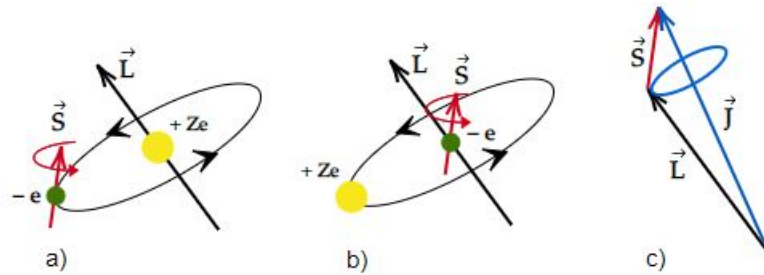


Figura A.1: Sistema núcleo-electrón con a) Marco de referencia en el núcleo, b) Marco de referencia en el electrón y c) momento angular total

alrededor del electrón es el presentado en la ecuación

$$B_{eff} = -\frac{1}{c^2}\vec{v} \times \vec{E}(\vec{r}) = -\frac{1}{m_e c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} (m_e \vec{v} \times \vec{r}) = \frac{1}{m_e c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{L} \quad (\text{A.12})$$

donde $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ y m_e es la masa del electrón. \vec{E} es el campo eléctrico producido por el núcleo en reposo, considerándolo como una carga puntual

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} \vec{r} \quad (\text{A.13})$$

El momento dipolar magnético del electrón está dado por:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{A.14})$$

donde g_s es el factor g de espín del electrón ($g_s \approx 2$) y μ_B es el magnetón de Bohr. El hamiltoniano que describe esta interacción es:

$$\hat{H}_{soc} = -\vec{B}_{eff} \cdot \vec{\mu}_s \quad (\text{A.15})$$

Sustituyendo todo lo anterior en A.15

$$\hat{H}_{soc} = \frac{Ze\mu_B}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 \hbar r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{A.16})$$

Este resultado representa el hamiltoniano de interacción del acoplamiento espín-órbita, derivado específicamente para un átomo hidrogenoide. No obstante, este hallazgo es aplicable a átomos polielectrónicos, ya que la interacción espín-órbita se intensifica proporcionalmente al aumento del número atómico Z , incrementando así la cantidad de protones involucrados [99].

A.1.5 Desajustes de los parámetros de red (*Mismatch*)

El *mismatch* es la cantidad porcentual de la diferencia en las constantes de red (distancias entre átomos en una estructura cristalina) cuando dos materiales diferentes se combinan o se depositan uno sobre el otro formando una heteroestructura. Este desajuste puede generar tensiones y defectos en la interfaz de los materiales, afectando las propiedades electrónicas y estructurales. Por esta razón hemos considerado una supercelda de grafeno de $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ya que el valor del *mismatch* con la mono-capa y tri-capa de Bi_2Se_3 se espera sea bajo y con esto garantizar que no habrá alguna tensión ficticia que afecte las propiedades electrónicas, topológicas y termoeléctricas.

La fórmula para obtener este valor es:

$$Mis(\%) = \frac{|a - b|}{b} \times 100 \quad (\text{A.17})$$

donde a es el valor del parámetro de donde se deposita el grafeno, es decir del Bi_2Se_3 y b el parámetro de red del grafeno.

Apéndice B

B.1 Resultados adicionales

B.1.1 Gráficas de convergencia de energía

Parámetros de red

El parámetro de red óptimo de los sistemas en el plano xy , se obtiene mediante una convergencia de energía respecto a valores del parámetro de red, al hacer esta variación el cálculo nos arroja una curva, la cual es ajustada a un polinomio de tercer grado de la forma:

$$y(x) = ax + bx^2 + cx^3,$$

la cual después de obtenerse los valores a , b y c mediante el ajuste, se deriva y se obtiene el valor correspondiente al mínimo de la curva, que corresponde al parámetro de red donde el sistema está en un punto estable de mínima energía, lo cual nos dice que el parámetro de red es bueno.

A continuación las gráficas de los parámetros de red del Grafeno, Bi_2Se_3 , de las heteroestructuras Grafeno/ Bi_2Se_3 con apilamiento **AA** y **AB**.

Puntos \mathbf{k} y energía de corte

Gráficas de convergencia de energía con respecto al número de puntos \mathbf{k} y energía de corte para los diferentes sistemas; para la mono-capa de grafeno figura B.3, para la mono-capa y tri-capa de Bi_2Se_3 son las figuras B.4. Para los diferentes sistemas heteroestructurados las gráficas de convergencia son las mostradas en la figura B.5.

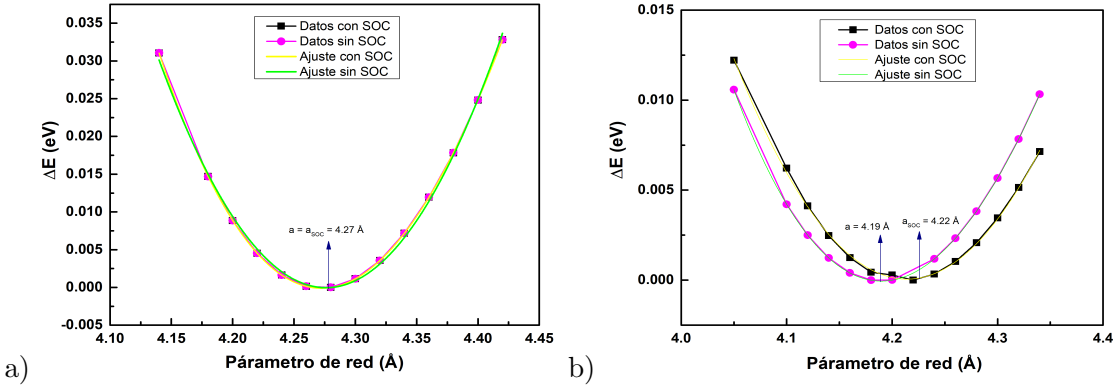


Figura B.1: Parámetro de red optimizado para a) grafeno $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$, b) 1QL de Bi_2Se_3 .

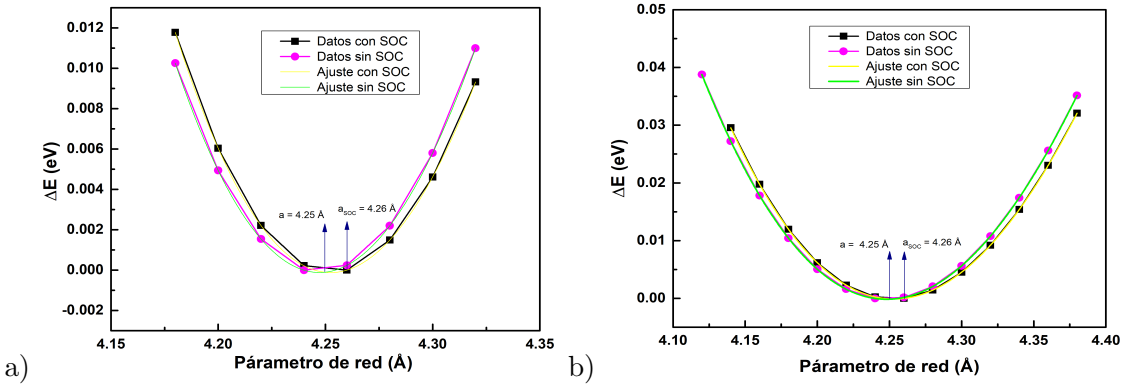


Figura B.2: Parámetro de red optimizado para la heteroestructura grafeno/ Bi_2Se_3 (1QL) con apilamiento a) AA, b) AB.

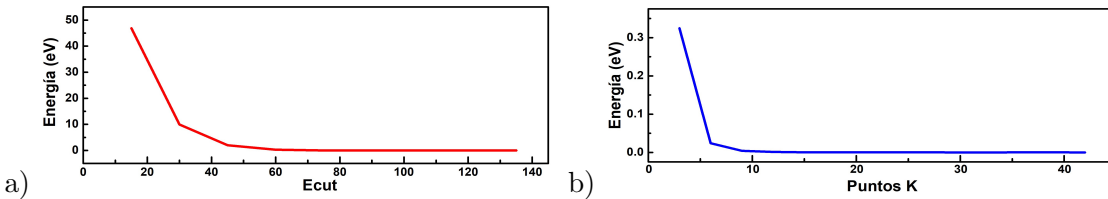


Figura B.3: Convergencia de energía respecto a número de a) número de ondas planas, y b) puntos k del grafeno $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

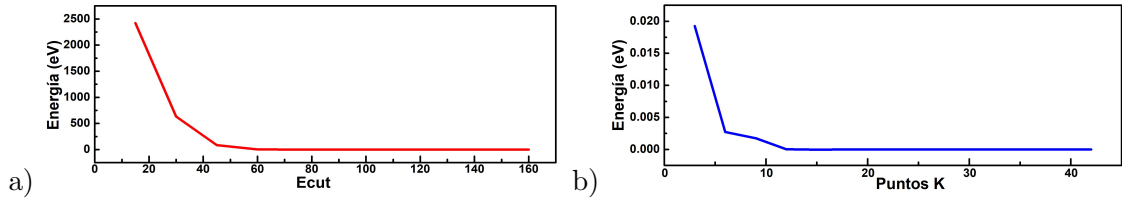


Figura B.4: Convergencia de energía respecto a número de a) número de ondas planas, y b) puntos k de la 1 y 3QL de Bi_2Se_3 .

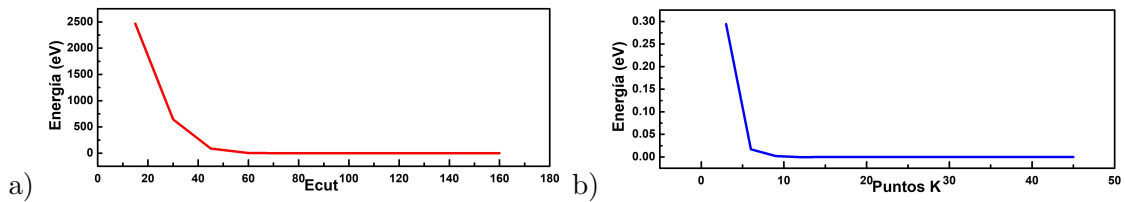


Figura B.5: Convergencia de energía respecto a número de a) número de ondas planas, y b) puntos k de las heteroestructuras.

B.1.2 Gráficas de bandas completas

Heteroestructuras de grafeno/ Bi_2Se_3

Comparación de las bandas electrónicas de los sistemas individuales sin interacción de proximidad, sobrepuestas sin y con SOC, y las bandas de los diferentes sistemas en heteroestructuras.

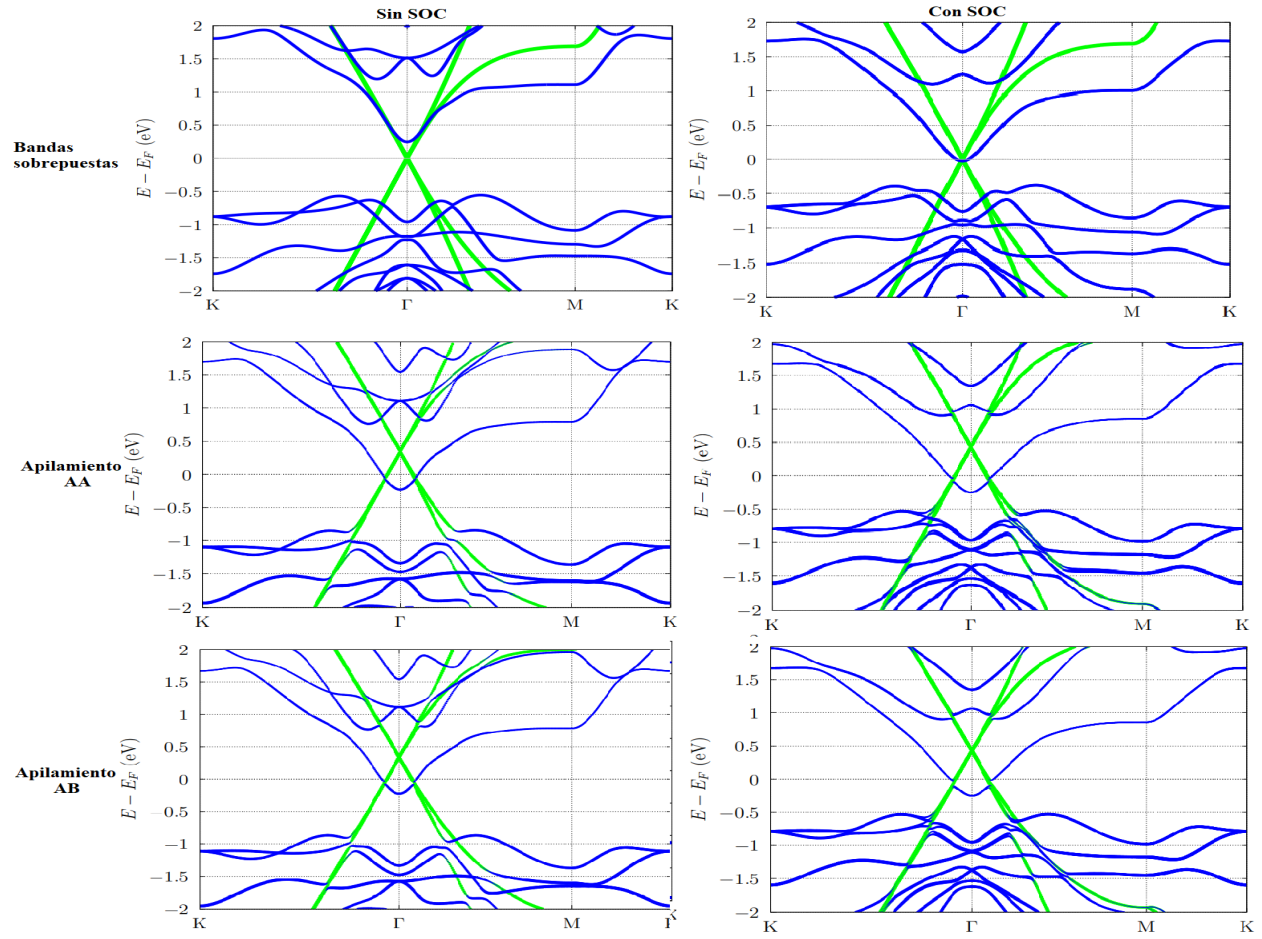


Figura B.6: Comparación de las interacciones de la heteroestructura de grafeno/ Bi_2Se_3 (1QL).

Bandas electrónicas interpoladas para el cálculo termoeléctrico

Comparación de las bandas electrónicas y los coeficientes termoeléctricos del grafeno y la 1QL de Bi_2Se_3 dependiendo del valor del parámetro de interpolación, que indica el múltiplo de puntos usados.

Capa de grafeno

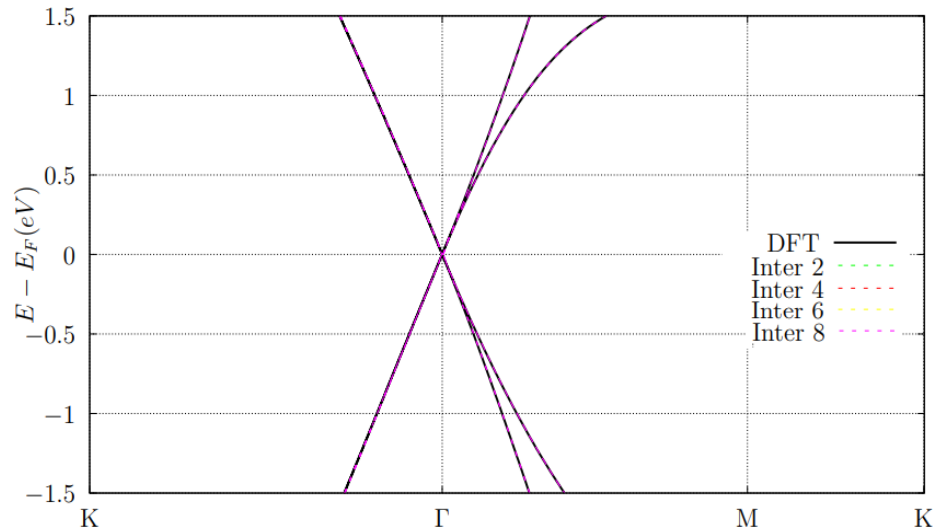


Figura B.7: Comparación de las bandas electrónicas de la capa de grafeno con interpolación de 2, 4, 6 y 8.

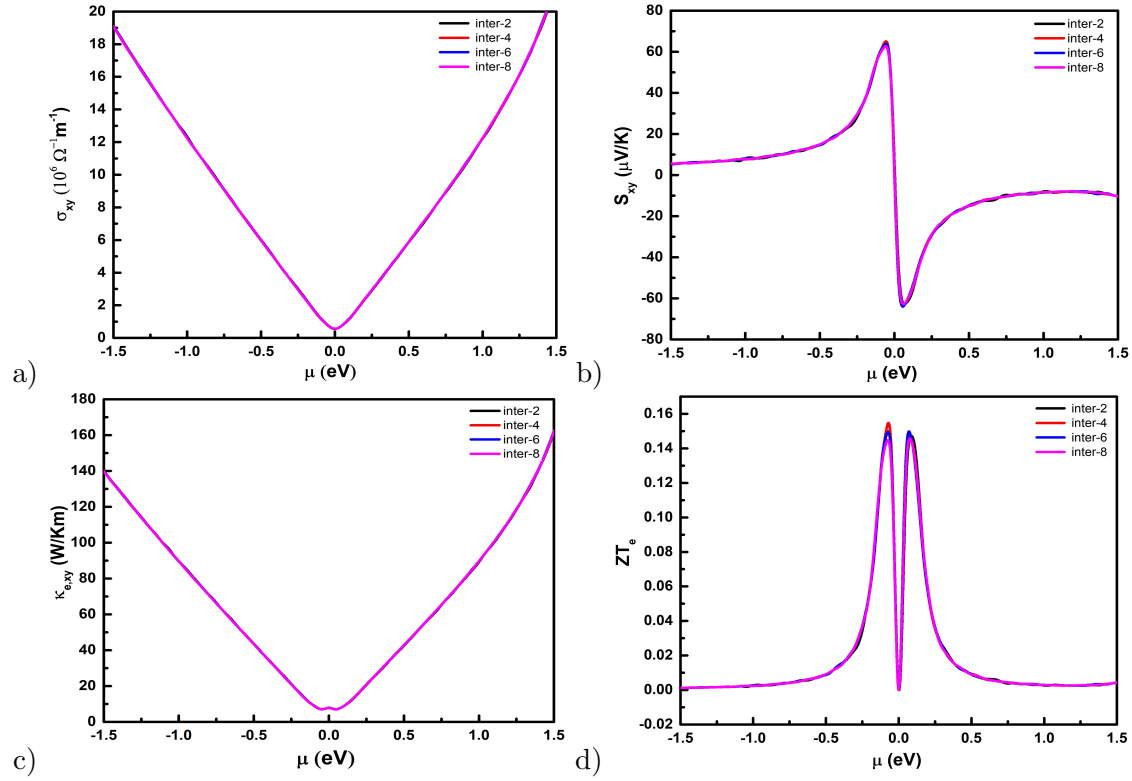


Figura B.8: a) Conductividad eléctrica (σ), b) coeficiente de Seebeck (S), c) conductividad térmica electrónica (κ_e), y d) figura de mérito electrónica (ZT_e) como función del potencial químico para la capa de grafeno a 300 K, con diferente parámetro de interpolación

1QL de Bi_2Se_3

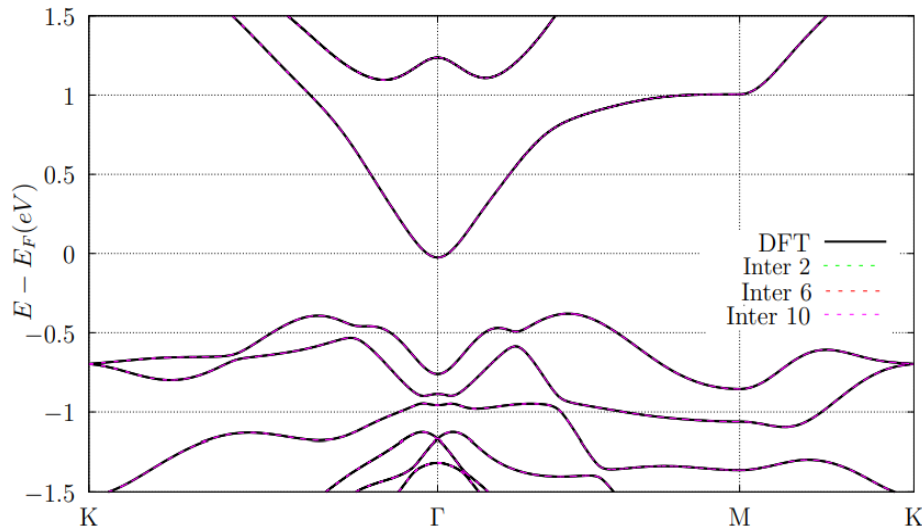


Figura B.9: Comparación de las bandas electrónicas de 1QL de Bi_2Se_3 con interpolación de 2, 6 y 10.

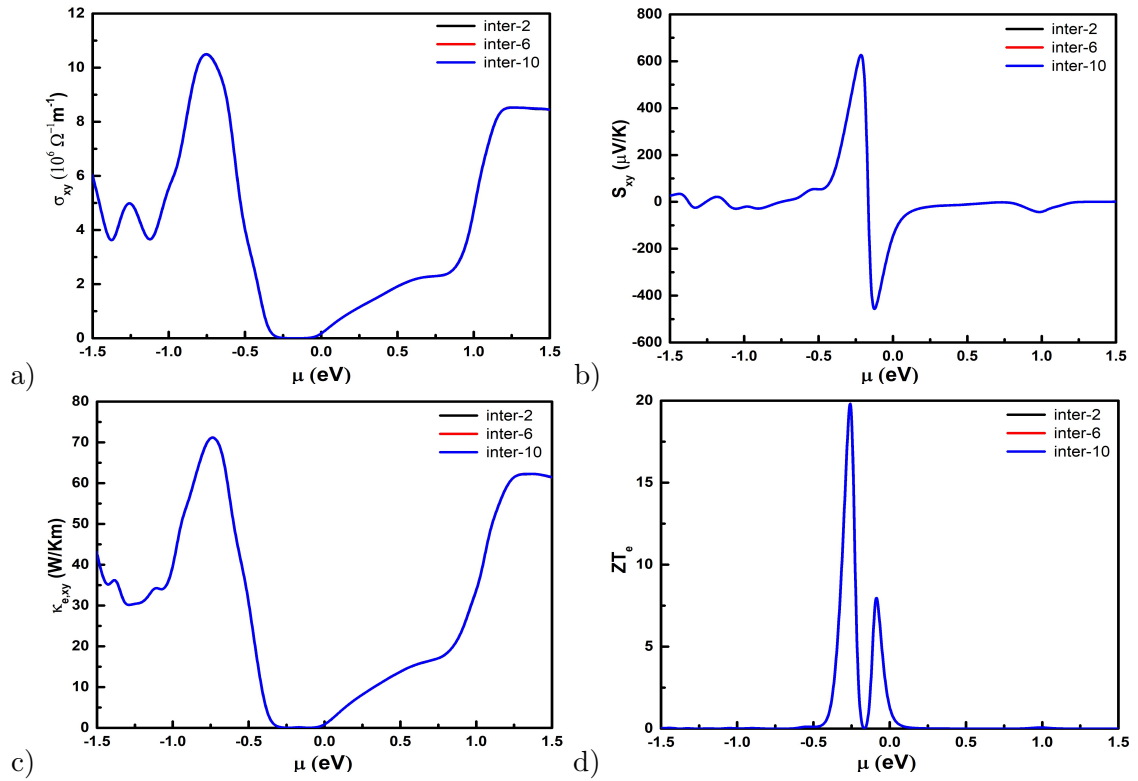


Figura B.10: a) Conductividad eléctrica (σ), b) coeficiente de Seebeck (S), c) conductividad térmica electrónica (κ_e), y d) figura de mérito electrónica (ZT_e) como función del potencial químico para la 1QL de Bi_2Se_3 a 300 K, con diferente parámetro de interpolación

Bibliografía

- [1] Nota de prensa. Premio Nobel.org. Divulgación del Premio Nobel AB 2023. Consultada Dom. 29 de octubre de 2023. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2000/press-release/>.
- [2] “Heterostructure and Quantum Well Physics” por Frensley William <https://www.utdallas.edu/~frensley/technical/hetphys.pdf>. Consultada 10 de abril de 2024.
- [3] Gracia Juan, (2022) Bicapa y monocapa de grafeno en campos magnéticos generados por supersimetría [Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional] <https://repositorio.cinvestav.mx/bitstream/handle/cinvestav/3737/SSIT0016857.pdf>
- [4] Zollner, K., & Fabian, J. (2019). Single and bilayer graphene on the topological insulator Bi₂Se₃ : Electronic and spin-orbit properties from first principles. *Phys. Rev.*, **100** (16). <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.165141>.
- [5] Pertsova, A., & Canali, C. M. (2014). Probing the wavefunction of the surface states in Bi₂Se₃ topological insulator: a realistic tight-binding approach. *New J. Phys.*, **16**(6), 063022. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/6/063022>
- [6] Sharma, Y., Srivastava, P., Dashora, A., Vadkhiya, L., Bhayani, M., Jain, R., Jani, A., & Ahuja, B. (2012). Electronic structure, optical properties and Compton profiles of Bi₂S₃ and Bi₂Se₃. *Solid State Sciences*, **14**(2), 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.025>
- [7] Zhang, H., Liu, C., Qi, X., Dai, X., Fang, Z., & Zhang, S. (2009). Topological insula-

- tors in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.*, **5**(6), 438-442. <https://doi.org/10.1038/nphys127>
- [8] Jamali, M., Lee, J. S., Jeong, J. S., Mahfouzi, F., Lv, Y., Zhao, Z., Nikolić, B. K., Mkhoyan, K. A., Samarth, N., & Wang, J. (2015). Giant Spin Pumping and Inverse Spin Hall Effect in the Presence of Surface and Bulk SpinOrbit Coupling of Topological Insulator Bi_2Se_3 . *Nano Lett.*, **15**(10), 7126-7132. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03274>
- [9] Bugini, D., Boschini, F., Hedayat, H., Yi, H., Chen, C., Zhou, X., Manzoni, C., Dallera, C., Cerullo, G., & Carpene, E. (2017). Ultrafast spin-polarized electron dynamics in the unoccupied topological surface state of Bi_2Se_3 . *J. Phys. Condens. Matter*, **29**(30), 30LT01. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa76c0>
- [10] Corbae, P., Ciocys, S., Varjas, D., Zeltmann, S., Stansbury, C. H., Molina-Ruiz, M., & Hellman, F. (2019). Evidence for topological surface states in amorphous Bi_2Se_3 . arXiv preprint arXiv:1910.13412, 29.
- [11] Ponzoni, S., Paßlack, F., Stupar, M., Janas, D. M., Zamborlini, G., & Cinchetti, M. (2023). Dirac Bands in the Topological Insulator Bi_2Se_3 Mapped by Time-Resolved Momentum Microscopy. *Advanced Physics Research*, **2**(5), 2200016.
- [12] Liu, Y., Xu, Y., Ji, Y., & Zhang, H. (2020). Monolayer $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Te}_x$: novel two-dimensional semiconductors with excellent stability and high electron mobility. *Physical Chemistry Chemical Physics/PCCP. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**(17), 9685-9692. <https://doi.org/10.1039/d0cp00729c>
- [13] Harman, T. C., Walsh, M. P., Laforge, B. E., & Turner, G. W. (2005). Nanostructured thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.*, **34**(5), L19-L22. <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0083-8>
- [14] G. J. Snyder y E. S. Toberer Complex thermoelectric materials, In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (2011) 101-110.
- [15] Kang, Y., Zhang, Q., Fan, C., Hu, W., Chen, C., Zhang, L., Yu, F., Tian, Y., & Xu, B. (2017). High pressure synthesis and thermoelec-

- tric properties of polycrystalline Bi_2Se_3 . *J. Alloys Compd.*, **700**, 223-227. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.062>
- [16] Patil, N., Sargar, A., Mane, S., & Bhosale, P. (2009). Effect of Sb doping on thermoelectric properties of chemically deposited bismuth selenide films. *Mater. Chem. Phys.*, **115**(1), 47-51. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.026>.
- [17] Kulsi, C., Kargupta, K., & Banerjee, D. (2017). Effect of nickel doping on thermoelectric properties of Bismuth selenide. AIP Conference Proceedings. <https://doi.org/10.1063/1.4980664>.
- [18] Mohyedin, M. Z., Taib, M. F. M., Radzwan, A., Mustaffa, M., Shaari, A., Hassan, O. H., Ali, A. M. M., Haq, B. U., & Yahya, M. Z. A. (2020). Enhanced mechanism of thermoelectric performance of Bi_2Se_3 using density functional theory. *Mater. For Renewable And Sustainable Energy*, **9**(3). <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00176-4>.
- [19] Sun, Y., Cheng, H., Gao, S., Liu, Q., Sun, Z., Xiao, C., Wu, C., Wei, S., & Xie, Y. (2012). Atomically thick bismuth selenide freestanding single layers achieving enhanced thermoelectric energy harvesting. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(50), 20294-20297. <https://doi.org/10.1021/ja3102049>.
- [20] Liang, J., Cheng, L., Zhang, J., Liu, H., Zhang, Z. (2016). Maximizing the thermoelectric performance of topological insulator Bi_2Te_3 films in the few-quintuple layer regime. *Nanoscale*, **8**(16), 8855-8862. <https://doi.org/10.1039/c6nr00724d>.
- [21] Tamerd, M. A., Marjaoui, A., Kasmi, A. E., Assebban, M., Diani, M., & Zanouni, M. (2022). First-principles investigations of structural, electronic and thermoelectric properties of Sb/ Bi_2Se_3 van der Waals heterostructure. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **142**, 106472. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106472>
- [22] Gracia Juan, (2022) Bicapa y monocapa de grafeno en campos magnéticos generados por supersimetría [Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional] (Consultado 10/06/24) <https://repositorio.cinvestav.mx/bitstream/handle/cinvestav/3737/SSIT0016857.pdf>

- [23] Jorge Luis H. C. (2022). “Propiedades electrónicas y de transporte de nanocintas de Grafeno y dicalcogenuros de metales de transición mediante la interacción epín-órbita usando el metodo de Tight-Binding”. (Tesis Lic. en Física. Universidad Autónoma de Callao), Perú. (Consultado 10/06/24). <https://repositorio.unac.edu.pe/handle/20.500.12952/7642>
- [24] Yang, M., Hou, Y., & Kotov, N. A. (2012). Graphene-based multilayers: Critical evaluation of materials assembly techniques. *Nano Today*, **7**(5), 430-447. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.006>
- [25] Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, **438**, 197–200 (2005). <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- [26] Molina-Valdovinos, S., Martínez-Rivera, J., Moreno-Cabrera, N., & Rodríguez-Vargas, I. (2018). Low-dimensional thermoelectricity in graphene: The case of gated graphene superlattices. *P. E: Low-dimen. Syst. Nanostruct.*, **101**, 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.03.005>
- [27] Amollo, T. A., Mola, G. T., Kirui, M. S. K., & Nyamori, V. O. (2017). Graphene for Thermoelectric Applications: Prospects and Challenges. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sciences*, **43**(2), 133–157. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1300871>.
- [28] Reshak, A. H., Khan, S. A., & Auluck, S. (2014). Thermoelectric properties of a single graphene sheet and its derivatives. *J. Mater. Chem.*, **2**(13), 2346. <https://doi.org/10.1039/c3tc32260b>.
- [29] Dollfus, P., Nguyen, V. H., & Saint-Martin, J. (2015). Thermoelectric effects in graphene nanostructures. *J. Phys. Condens. Matter*, **27**(13), 133204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/13/133204>.
- [30] Zollner, K., & Fabian, J. (2019). Single and bilayer graphene on the topological insulator Bi₂Se₃: Electronic and spin-orbit properties from first principles. *Phys. Rev. B.*, **100**(16). <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.165141>.
- [31] Song, K., Soriano, D., Cummings, A. W., Robles, R., Ordejón, P., & Roche, S.

- (2018). Spin Proximity Effects in Graphene/Topological Insulator Heterostructures. *Nano Lett.*, **18**(3), 2033-2039. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05482>.
- [32] Kaxiras, E., y Joannopoulos, J. D. (2019). Quantum Theory of Materials. Singapore, Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781139030809>.
- [33] Garritz, A. (2014). Historia de la química cuántica. *Educación Química*, 25, 170-175. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(14\)70555-5](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(14)70555-5)
- [34] Szabo, Attila, Modern Quantum ChemistryE. Introduction to advanced electronic structure theory (1947), New York; McGraw-Hill.
- [35] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, (2001) A Chemist's Guide to Density Functional Theory, (2da edición), WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001.
- [36] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**(3B), B864-B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [37] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140**(4A), A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [38] Robert G. Parr, Weitao Yang, (1989). Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press.
- [39] Ziesche, P., Kurth, S. y Perdew, J. P. (1998). Density functionals from LDA to GGA. *Comput. Mater. Sci.*, **11**(2), 122-127. [https://doi.org/10.1016/s0927-0256\(97\)00206-1](https://doi.org/10.1016/s0927-0256(97)00206-1).
- [40] Giannozzi, Paolo, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, et al. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter*, **21**(39). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [41] S. W. Angris. (1965), Direct Energy Conversion, Allyn and Bacon, Inc., Boston. 144-150.

- [42] S. Datta, (2005). Introduction to thermoelectricity, In *Materials for Energy Conversion Devices*, Woodhead Publishing. 339-357.
- [43] C. A. Gould. (2008), N. Y. Shammass, S. Grainge, I. Taylor, A comprehensive review of thermoelectric technology, microelectrical and power generation properties, In 2008 26th International Conference on Microelectronics IEEE. 329-332.
- [44] H. Mamur, R. Ahiska. (2014), A review: Thermoelectric generators in renewable energy, *Int. J. Renew. Energy Res.* **4**. 128-136.
- [45] Madsen, G. K., Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.*, **175**(1), 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [46] J. R. Christman.(1988) Fundamentals of solid state physics. John Wiley & Sons Inc. (pag. 252-288).
- [47] M. Chen, S. S. Lu, B. Liao. (2005), On the figure of merit of thermoelectric generators, *J. Energy Resour. Technol.* **127** 37-41.
- [48] Madsen, G. K., Carrete, J., & Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Comput. Phys. Commun.*, **231**, 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.05.010>.
- [49] Keimer, B., y Moore, J. E. (2017b). The physics of quantum materials. *Nature Phys.*, **13**(11), 1045-1055. <https://doi.org/10.1038/nphys4302>.
- [50] Klaus von Klitzing, The Quantized Hall effect Nobel Lecture, Max Planck Institut, Alemania, 1985. (Consultado 05/05/2024).
- [51] Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P., y Nijs, M. D. (1982). Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Phys. Rev. Lett.*, **49**(6), 405-408. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.49>.
- [52] Rodríguez, V. (2013). El efecto Hall cuántico y sus contextos. *Scientiae Studia*, **11**(1), 141-158. <https://doi.org/10.1590/s1678-31662013000100007>.
- [53] Davies, J. H. (1997). *The Physics of Low-dimensional Semiconductors*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511819070>.

- [54] Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P., y Nijs, M. D. (1982). Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Phys. Rev. Lett.*, **49**(6), 405-408. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.49.405>.
- [55] Hasan, M. Z., y Kane, C. L. (2010). Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, **82**(4), 3045-3067. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.82.3045>.
- [56] Liu, B., y Zhang, W. (2023b). Research Progress of Topological Quantum Materials: From First-Order to Higher-Order. *Symmetry*, **15**(9), 1651. <https://doi.org/10.3390/sym15091651>.
- [57] Qi, X., y Zhang, S. (2010). The quantum spin Hall effect and topological insulators. *Phys. Today*, **63**(1), 33-38. <https://doi.org/10.1063/1.3293411>.
- [58] Kane, C. (2013). Topological Band Theory and the Z2 Invariant. *Contemporary concepts of condensed matter science* (pp. 3-34). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63314-9.00001-9>.
- [59] Xu, Y., Yan, B., Zhang, H., Wang, J., Xu, G., Tang, P., Duan, W., & Zhang, S. (2013). Large-Gap Quantum Spin Hall Insulators in Tin Films. *Phys. Rev. Lett.*, **111**(13). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.111.136804>.
- [60] Ghosh, S. K., Li, B., Xu, C., Hillier, A. D., Biswas, P. K., Xu, X., & Shiroka, T. (2023). ZrOsSi: a Z2 topological metal with a superconducting ground state. *Frontiers In Physics*, 11. <https://doi.org/10.3389/fphy.2023.1256166>.
- [61] Bercioux, Dario, Jérôme Cayssol, Maia G Vergniory, and M Reyes Calvo. 2018. Topological Matter: Lectures from the Topological Matter School 2017. Vol. 190. Springer.
- [62] AreaCiencias. (2020, 16 noviembre). El punto triple de la materia. Areaciencias. <https://www.areaciencias.com/fisica/punto-triple/>.
- [63] Kadel, K., Kumari, L., Li, W., Huang, J. Y., & Provencio, P. P. (2010). Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi₂Se₃ Nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.*, **6**(1). <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9795-7>.
- [64] Liu, X., Fang, Z., Zhang, Q. et al (2016). Ethylenediaminetetraacetic acid-assisted synthesis of Bi₂Se₃ nanostructures with unique edge sites. *Nano Res.* **9**2707–2714. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1159-x>.

- [65] Y. Leng, in *Mater. Charact.*, 2nd ed (2008). John Wiley y Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 45–77.
- [66] Moreno, J. E. (2020) Síntesis y caracterización de composites de Au/TiO₂ crecidos por los métodos de electrohilado e impregnación húmeda. (Consultado el 15/02/2024) <https://hdl.handle.net/20.500.12371/10359>.
- [67] B.J. Inkson, in *Mater. Charact.* (2016). *Using Nondestruct. Eval. Methods*, 1st ed. Elsevier, Sheffield, pp. 17–43.
- [68] Purabgola, A., y Kandasubramanian, B. (2020). Physical characterization of electrospun fibers. *Electrospun Materials And Their Allied App.*, **7**1112. <https://doi.org/10.1002/9781119655039.ch3>.
- [69] Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, **75**(3), 949-983. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.75.949>.
- [70] What is AFM? Learn about Atomic Force Microscopy! - NanoAndMore. (s. f.). (Consultado 05/06/2024) <https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy>.
- [71] Salazar, A. N. (2003). On thermal diffusivity. *Eur. J. Phys.*, **24**(4), 351-358. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/24/4/353>.
- [72] Cervantes-Alvarez, F., Macías, J. D., y Alvarado-Gil, J. J. (2018). Heat transport in electrically aligned multiwalled carbon nanotubes dispersed in water. *J. Phys. D, Applied Phys.*, **51**(6), 065302. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa1b0>.
- [73] Forero-Sandoval, I. Y., Cervantes-Alvarez, F., Ramirez-Rincon, J. A., Macías, J. D., Pech-May, N. W., Ordonez-Miranda, J., Alvarado-Gil, J. J. (2021). Percolation Threshold of the Thermal, Electrical and Optical Properties of Carbonyl-Iron Microcomposites. *Applied Composite Mater.*, **28**(2), 447-463. <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09869-z>.
- [74] Crystallography Open Database: Information card for entry 1530736. (s. f.). <https://www.crystallography.net/cod/1530736.html> (Consultado 05/01/2024).

- [75] Vyshnepolsky, M., Klein, C., Klasing, F., Hanisch-Blicharski, A., & Hoegen, M. H. (2013). Epitaxial growth of the topological insulator Bi_2Se_3 on Si(111): Growth mode, lattice parameter, and strain state. *Appl. Phys. Lett.*, **103**(11). <https://doi.org/10.1063/1.4821181>
- [76] Hermanowicz, M., & Radny, M. (2016). Topological electronic states of bismuth selenide thin films upon structural surface defects. *Comput. Mater. Sci.*, **117**, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.01.024>.
- [77] Shan, W., Lu, H., & Shen, S. (2010). Effective continuous model for surface states and thin films of three-dimensional topological insulators. *New J. Phys.*, **12**(4), 043048. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/4/043048>.
- [78] Hidalgo, F., Sánchez-Ochoa, F., & Noguez, C. (2023). Interlayer angle control of the electronic mini-gaps, band splitting, and hybridization in graphene- WS_2 moiré heterostructures. *Npj 2D Materials And Applications*, **7**(1). <https://doi.org/10.1038/s41699-023-00398-w>.
- [79] E. I. Rashba and V. I. Sheka. (2015). Symmetry of Energy Bands in Crystals of Wurtzite Type II. Symmetry of Bands with Spin-Orbit Interaction Included. *New. J. Phys.* **17**, 050202. Originally published in Fiz. Tverd. Tela: Collected Papers 2: 62-76, 1959.
- [80] Fu, L., & Kane, C. L. (2007). Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, **76**(4). <https://doi.org/10.1103/physrevb.76.045302>.
- [81] Ghosh, S. K., Li, B., Xu, C., Hillier, A. D., Biswas, P. K., Xu, X., & Shiroka, T. (2023). ZrOsSi : a Z_2 topological metal with a superconducting ground state. *Frontiers In Physics*, **11**. <https://doi.org/10.3389/fphy.2023.1256166>.
- [82] Edelstein, V. (1990). Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems. *Solid State Communications*, **73**(3), 233-235. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90963-c](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90963-c).
- [83] Biswas, D., & Maiti, K. (2016). Exceptional surface states and topological order in Bi_2Se_3 . *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **208**, 90-94. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.11.007>.

- [84] Chae, J., Hong, S., Kim, D., Kim, D., Kim, J., Jeong, K., Park, S. H., & Cho, M. (2021). Enhancement of photoresponse in Bi_2Se_3 /graphene heterostructures by effective electron–hole separation through internal band bending. *Applied Surface Science*, **554**, 149623. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149623>.
- [85] de Vries, E. K. (2017). Taking topological insulators for a spin: Towards understanding of spin and charge transport in Bi_2Se_3 . [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. Rijksuniversiteit Groningen.
- [86] Cheng, L., Liu, H., Tan, X., Zhang, J., Wei, J., Lv, H., Shi, J., & Tang, X. (2013). Thermoelectric Properties of a Monolayer Bismuth. *The Journal Of Physical Chemistry C*, **118**(2), 904-910. <https://doi.org/10.1021/jp411383j>.
- [87] Amollo, T. A., Mola, G. T., Kirui, M. S. K., & Nyamori, V. O. (2017). Graphene for Thermoelectric Applications: Prospects and Challenges. *Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences/CRC Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences*, **43**(2), 133-157. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1300871>.
- [88] Nika, D. L., Pokatilov, E. P., Askerov, A. S., & Balandin, A. A. (2009). Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering. *Phys. Rev. B*, **79**(15). <https://doi.org/10.1103/physrevb.79.155413>.
- [89] Kim, T. Y., Park, C., & Marzari, N. (2016). The Electronic Thermal Conductivity of Graphene. *Nano Letters*, **16**(4), 2439-2443. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05288>.
- [90] Gautam, S., Verma, A.K., Balapure, A. et al. Structural, Electronic and Thermoelectric Properties of Bi_2Se_3 Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *J. Electron. Mater.* **51**, 2500–2509 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09498-7>.
- [91] George, S. D., Augustine, S., Mathai, E., Radhakrishnan, P., Nampoore, V. P. N., & Vallabhan, C. P. G. (2003). Effect of Te doping on thermal diffusivity of Bi_2Se_3 crystals: A study using open cell photoacoustic technique. *Physica Status Solidi (A)*, **196**(2), 384-389. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306442>,
- [92] Zhu, Y. (2016). Heat-loss modified Angstrom method for simultaneous measurements of thermal diffusivity and conductivity of graphite sheets: The origins of

- heat loss in Angstrom method. *Int. J. Of Heat And Mass Transfer*, **92**, 784-791. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.032>.
- [93] Potenza, M., Cataldo, A., Bovesecchi, G., Corasaniti, S., Coppa, P., & Bellucci, S. (2017). Graphene nanoplatelets: Thermal diffusivity and thermal conductivity by the flash method. *AIP Advances*, **7**(7). <https://doi.org/10.1063/1.4995513>.
- [94] Sultana, Rabia & Awana, Geet & Pal, Banabir & Maheshwari, Pankaj & Mishra, Monu, *et all* (2017). Electrical, Thermal and Spectroscopic Characterization of Bulk Bi₂Se₃ Topological Insulator. *J. of Superconductivity and Novel Magnetism*. **30**. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4173-7>.
- [95] La determinación de la capacidad de calor específico: métodos e instrumentos. (2021, 23 abril). Linseis Messgeräte GmbH. <https://www.linseis.com/es/propiedades/capacidad-calorifica-especifica>. (Consultada 05/07/2024)
- [96] E, V. K., Das, S. K., & Padhan, P. (2023). Lattice thermal conductivity of topological insulator Bi₂Se₃ nanocrystals: comparison from theoretical and experimental. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**(19), 13577-13586. <https://doi.org/10.1039/d3cp00515a>.
- [97] Garcia-Sanchez, D., Van Der Zande, A. M., Paulo, A. S., Lassagne, B., McEuen, P. L., & Bachtold, A. (2008). Imaging Mechanical Vibrations in Suspended Graphene Sheets. *Nano Lett.*, **8**(5), 1399-1403. <https://doi.org/10.1021/nl080201h>.
- [98] Francisco A., (2015). Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura. [Tesis de Master, Univerisdad de Cantabria] repositorio institucional de la Universidad de Cantabria. <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/7850/Francisco+Aguirre+Yague.pdf?sequence=1>. (Consultado el 09/08/24).
- [99] Greiner, W., Müller, B. (1994). Symmetries in Quantum Mechanics. In: Quantum Mechanics. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-57976-9_1

XI Reunión anual de la División de Estado Sólido Sociedad Mexicana de Física



Depto.
Física y
Química
Teórica
FQ-UNAM

Alejandra de Jesús De la Rosa Jasso
Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas"
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

24 de abril de 2023

Estimada Alejandra de Jesús De la Rosa Jasso,

Es un placer para mí informarle la aceptación de la presentación del trabajo titulado "*Estudio de las propiedades electrónicas de la hetroestructura de Seleniuro de Bismuto/Grafeno con cálculos de primeros principios*" para su presentación en la **XI Reunión Anual de la División de Estado Sólido** de la Sociedad Mexicana de Física a realizarse en la ciudad de Xicotepec de Juárez, Puebla, México del **3 al 5 de mayo del presente año**.

Más información se encuentra disponible en el sitio

<https://www.des-smf.mx/2023/info>

Atentamente,

José Barrios

Dr. José Eduardo Barrios Vargas
Miembro del comité organizador
Depto. Física y Química Teórica,
Facultad de Química, UNAM
j.e.barrios@gmail.com
jebarrios@quimica.unam.mx



Mexico City, April 16th, 2023

Alejandra de Jesus de la Rosa Jasso

Instituto de Fisica

Universidad Autónoma de Puebla, Mexico

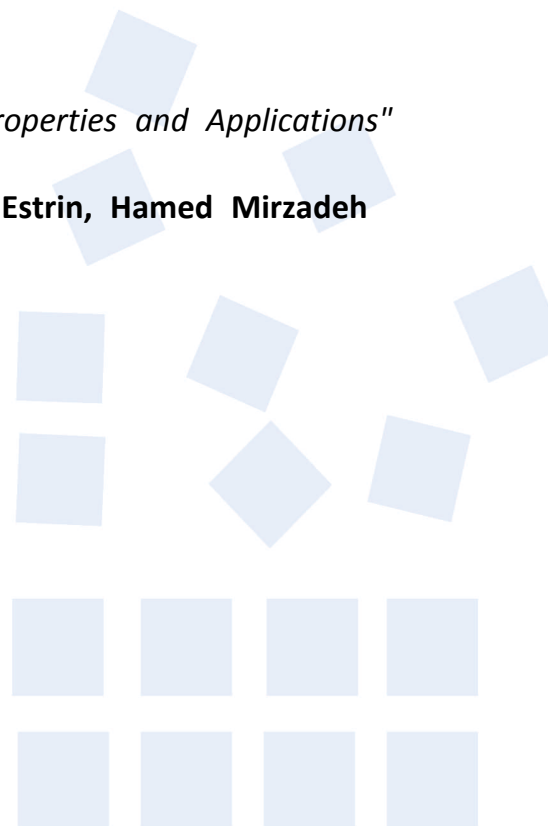
I am pleased to inform you that your contribution "**STUDY OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF THE BISMUTH SELENIDE/GRAPHENE HETEROSTRUCTURE USING FIRST PRINCIPLES CALCULATIONS**" by *Alejandra de Jesus de la Rosa Jasso, Ricardo Alessandro Martinez, Juan Hernández Tecorralco, Lilia Meza Montes*, has been **accepted** in symposium **B6, Heterostructured Materials: Fundamentals, Processing, Properties and Applications** at the 31st International Materials Research Congress, to be held in Cancun, Mexico in August 13 - 18, 2023.

The presentation has been accepted in the **Poster Presentation** modality. Remember that in order to include your abstract in the congress program you must confirm your participation no later than May 26th by choosing the modality you will present your abstract(s); you can do this from your IMRC account.

Organizers of the Symposium

"Heterostructured Materials: Fundamentals, Processing, Properties and Applications"

Liliana Romero Resendiz, Yuntian Theodore Zhu, Yuri Estrin, Hamed Mirzadeh Soltanpour



Bulletin of the American Physical Society

APS March Meeting 2024

Monday–Friday, March 4–8, 2024; Minneapolis & Virtual

Session G14: Electronic Structure of Topological Materials (Photoemission, etc.) II

11:30 AM–2:18 PM, Tuesday, March 5, 2024

Room: M100E

Sponsoring Unit: DCMP

Chair: Anup Pradhan Sakhya

Abstract: G14.00010 : Electronic properties of van der Waals heterostructures of graphene/bismuthene and graphene/Bi₂Se₃*

1:18 PM–1:30 PM

← Abstract →

Presenter:

Lilia Meza-Montes

(Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla)

Authors:

Lilia Meza-Montes

(Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla)

Alejandra J de la Rosa-Jasso

(Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla)

Ricardo A Acosta

(Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla)

Juan Hernández-Tecorralco

(Departamento de Físico-Química, Instituto de Física, UNAM)

In recent years, the study of van der Waals heterostructures has aroused significant interest in the scientific community because of their intriguing properties and potential technological applications. On the other hand, the outstanding properties of graphene has been exploited in different fields since its discovery. Its use as building block of heterostructures looking for new physical phenomena is in progress. Using density functional theory calculations, we performed a comparative study of the energetic stability, charge densities, and electronic properties of van der Waals heterostructures formed by the stacking of graphene with monolayers of different topological character. For our study, we chose bismuthene and a monolayer of Bi₂Se₃, which are topological non-trivial and trivial insulator, respectively. Our results show significant changes in the electronic character of graphene where the Dirac cone is shifted from the Fermi level by the interaction with bismuthene or Bi₂Se₃. Particularly, this shift of the Dirac cone is due to a charge transfer that occurs in both cases but depends on each monolayer. Finally, the role of the topological character of each monolayer on the heterostructure properties is discussed.

*We acknowledge the computer resources, technical expertise and support provided by the Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México. Partial support by VIEP-BUAP. A de la R-J. and R. A. A. acknowledge CONAHCYT scholarships

This site uses cookies. To find out more, read our Privacy Policy.

I Agree