

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y
MATEMÁTICAS

*ESTUDIOS TEÓRICOS SOBRE SENSORES BASADOS
EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO
Y DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTORADO EN FÍSICA DE LOS MATERIALES

PRESENTA
ALEJANDRO GONZÁLEZ CISNEROS

Directores de tesis

Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado y Dr. Jaime Ortiz López

México D.F. Marzo 2014.

Agradecimientos

A mis padres Luis Alejandro González Hernández y Maricela Cisneros García y a mi hermana Marisol por darme el apoyo, la confianza y la paciencia que necesitaba, por ayudarme a buscar la superación personal asumiendo riesgos. Con mucho cariño al Dr. Fray de Landa Castillo Alvarado y al Dr. Jaime Ortiz López, por su dedicación en la dirección de este trabajo, además de las enseñanzas que me otorgaron; con gratitud y reconocimiento para los miembros del jurado de tesis del examen de grado, todos ellos con una gran participación en la corrección de este trabajo. A la Escuela Superior de Física y Matemáticas por la educación y los buenos profesores que forman parte de ella que nos han convertido en profesionales capaces y competitivos; por darme tantas satisfacciones además de conocer a personas muy importantes en mi vida. A Natalia por el cariño que me ha dado, que supo tenerme paciencia y que siempre confió en mí. A mis amigos Maximino, Jesús, Rocío, Naria, David, Angel y Carlos por estar conmigo en las buenas y en las malas y por brindarme su amistad.

Resumen

En las celdas solares de CdS/CdTe, la interdifusión química en la interfase da lugar a la formación de un ternario CdS_xCdTe_{1-x} en medio de los dos compuestos. En este trabajo, evaluamos los efectos de esta capa intermedia de celdas fotovoltaicas CdS / CdTe con el fin de mejorar los resultados teóricos que describen características experimentales C-V (capacitancia en función del voltaje) . Hemos ampliado nuestra metodología teórica que se desarrolla sobre la base de tres ecuaciones cardinales (Castillo-Alvarado et al., 2010). Los presentes resultados proporcionan un mejor ajuste a los datos experimentales obtenidos a partir de celdas solares de CdS/CdTe fabricadas en nuestro laboratorio por las técnicas de deposición baño químico (para la película de CdS) y el transporte de vapor en espacio cerrado (para la película de CdTe).

En la segunda parte del trabajo calculamos la gráfica corriente-voltaje en el programa Atomistix Tool Kit con el fin de detectar moléculas simples (H_2O , CO y CO_2) con un nuevo modelo el cual está basado en poner la molécula en medio de dos cintas de grafeno (bicapa de grafeno). Ésta hace que se deformen las cintas de grafeno provocando una resistencia diferencial negativa. Nuestro resultado proporciona un nuevo dispositivo capaz de sensar y seleccionar que tipo de molécula se encuentra dentro del dispositivo.

Abstract

In CdS/CdTe solar cells, chemical interdiffusion at the interface gives rise to the formation of an interlayer of the ternary compound CdS_xCdTe_{1-x} . In this work, we evaluate the effects of this interlayer in CdS/CdTe photovoltaic cells in order to improve theoretical results describing experimental C-V (capacitance versus voltage) characteristics. We extended our previous theoretical methodology developed on the basis of three cardinal equations (Castillo-Alvarado et al., 2010). The present results provide a better fit to experimental data obtained from CdS/CdTe solar cells grown in our laboratory by the chemical bath deposition (for CdS film) and the close-spaced vapor transport (for CdTe film) techniques.

In the second part of the work we calculate the current-voltage characteristics with the program Atomistix Tool Kit in order to detect single molecules (H_2O , CO and CO_2) with a new model which is based on putting the molecule sandwiched between two graphene ribbons (bilayer graphene). These molecules induce deformation of graphene ribbons causing negative differential resistance. Our result provides a new device capable of sensing and selection of the type of molecule within the device.

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Lista de figuras	VII
Índice de figuras	VII
1. Introducción de sistemas fotovoltaicos	1
1.1. Conductores, aislantes y semiconductores	1
1.1.1. Semiconductores intrínsecos	5
1.1.2. Semiconductores extrínsecos	6
1.2. Ley de Acción de Masas	9
1.3. Ley de Neutralidad de Carga	10
1.4. Movilidad y Conductividad	11
1.4.1. Densidad De Corriente de Arrastre	11
1.4.2. Densidad De Corriente de Difusión	13
1.5. Relación de Einstein	14
1.6. Estadística de los semiconductores con impurezas [2]	14
1.7. Carga en la capa superficial de un semiconductor fuera de equilibrio	20
1.8. Unión de semiconductores y formación de celdas solares	22
1.9. Celdas solares	23
1.10. Ecuaciones cardinales para la interfase (<i>C-V matching method</i>).	25
1.11. Método teórico	28
2. Resultados y Discusión de sistemas fotovoltaicos	30
3. Conclusiones de sistemas fotovoltaicos	33
4. Introducción de sensores basados en cintas de grafeno	34
4.1. Transistores de efecto de campo o unipolares	34
4.2. Conceptos de transporte eléctrico en sistemas mesoscópicos [16]	36
4.3. Propiedades de la bicapa de grafeno	36
4.3.1. Estructura de bandas electronica	39
4.3.2. Hamiltoniano efectivo de dos bandas a bajas energías	41
4.3.3. El efecto Hall cuántico entero	43
4.4. Teoría de dispositivos mesoscópicos	48

4.4.1. Teoría de las funcionales de la densidad (DFT)	50
4.4.2. Funciones de Green fuera de equilibrio (NEGF)	52
4.5. Resistencia diferencial negativa (NDR)	66
5. Resultados de la detección de moléculas simples a base de un FET con canal de bicapa de grafeno	68
6. Conclusiones sobre la detección de moléculas	76
A. Técnica de procesamiento CSVT	77
B. Técnica de crecimiento de baño químico del <i>CdS</i>	81
Bibliografía	83

Índice de figuras

1.1. Cristal de Si (a) antes y (b) después del aumento de temperatura.	3
1.2. Estructuras de las bandas de energía de un semiconductor, aislante y conductor (el color rojo representa la banda de conducción, el azul la banda de valencia y el morado el solapamiento de las dos bandas o banda semillena)	5
1.3. Cristal de Si contaminado con átomos de P (liberación de un electrón) y átomos de B (Absorción de un electrón).	7
1.4. Nivel donador introducido por los átomos pentavalentes	8
1.5. Nivel aceptor introducido por los átomos trivalentes	9
1.6. Unión $p-n$ en corto en equilibrio. Unión $p-n$ iluminada, que representa el efecto fotovoltaico.	25
1.7. Diagrama de la banda de energía de una heterounión $n-p$ con voltaje aplicado. El nivel de referencia para los potenciales de cada semiconductor está a su nivel intrínseco de energía. Asumimos que las propiedades físicas del ternario se acercan más a las del semiconductor tipo n (CdS).	29
2.1. Comparación de las características $C-V$ calculadas para una celda solar CdTe/CdS asumiendo la formación de un ternario en medio de los dos semiconductores (círculo), sin ternario (cuadrado) y el cálculo experimental (triángulo)	32
4.1. Diagrama esquemático de un transistor de efecto de campo.	35
4.2. Clasificación de sistemas dependiendo de su tamaño.	37
4.3. (a) estructura cristalina de la monocapa de grafeno con átomos A (B) mostrados como círculos blancos (negros). El rombo sombreado es la celda unitaria convencional, \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores de red primitivos. (b) Red recíproca de la monocapa y bicapa de grafeno con puntos de red indicados como cruces, \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 son los vectores de la red recíproca. El hexágono sombreado es la primera zona de Brillouin con Γ indicando el centro, y K_+ y K_- mostrando esquinas no equivalentes.	39
4.4. Vista (a) plana y (b) lateral de la estructura de cristal de la bicapa de grafeno. Los átomos $A1$ y $B1$ en la capa inferior se muestran como círculos blancos y negros, $A2$ y $B2$ en la capa superior son los blancos y grises, respectivamente. Los rombos sombreados en (a) indican la celda unitaria convencional	40

4.5.	Esquema de la dependencia de la conductividad de Hall σ_{xy} con una densidad de transporte n para (a) la monocapa de grafeno y (b) la bicapa de grafeno, donde $\varphi_0 = h/e$ es el flujo cuántico y B es la magnitud del campo magnético. La línea sombreada en (b) muestra el comportamiento para un semiconductor convencional o una bicapa de grafeno en la presencia de una gran asimetría en la intercapa U con un nivel de degeneración de cuatro debido al espín y a los grados de libertad del valle.	46
4.6.	Modelo genérico de sensores a base de bicapas de grafeno.	48
4.7.	En la parte de abajo, la curva discontinua muestra el potencial efectivo $l = 0$ para el hidrogeno con el potencial de confinamiento suave (continua). La parte de arriba muestra el eigenestado más bajo ocupado del potencial confinado (línea sólida), y la función de onda s atómica está indicada por la curva discontinua. La curva punteada muestra la función de onda radial con energía $0,01Ry$ por arriba de eigenenergía atómica. La posición del primer nodo de esta solución define la posición de r_c	65
5.1.	Simulación del detector actuando con una molécula de H_2O	70
5.2.	Simulación del detector actuando con una molécula de CO_2	71
5.3.	Simulación del detector actuando con una molécula de CO	71
5.4.	Gráfica de corriente voltaje para un detector de moléculas sin compuerta que están representadas en las figuras 4.6 (cuadrado verde), 5.1 (círculo azul), 5.2 (cuadrado negro) y 5.3 (triángulo rojo)	72
5.5.	Simulación de un FET con una bicapa de grafeno como canal y una compuerta metálica con aislante de dióxido de silicio con un voltaje aplicado de $1eV$	73
5.6.	Simulación de un FET con una bicapa de grafeno como canal y una compuerta metálica con aislante de dióxido de silicio con un voltaje aplicado de $1eV$. Dentro de la bicapa de grafeno está la molecula a detectar CO	73
5.7.	Simulación de un FET con una bicapa de grafeno como canal y una compuerta metálica con aislante de dióxido de silicio con un voltaje aplicado de $1eV$. Dentro de la bicapa de grafeno está la molecula a detectar H_2O	74
5.8.	Gráfica de corriente voltaje para un detector de moléculas sin compuerta que están representadas en las figuras 5.5 (cuadrado), 5.6 (triángulo) y 5.7 (círculo)	75
A.1.	Corte transversal del sistema de crecimiento $CSV T$ en donde se observa: (A) fuente, (B) substrato y (C) chalupa	79

INTRODUCCIÓN DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS

Este capítulo se definen conceptos teóricos de los semiconductores en las secciones de la 1.1 a la 1.5. En el caso particular de las secciones 1.6 y 1.7 se calculan dos ecuaciones trascendentes para este trabajo que son las estructuras en las bandas de energía y la carga superficial de un semiconductor fuera de equilibrio. En la sección 1.8 se justifica la importancia de tener una heterounión $p - n$ en los sistemas fotovoltaicos, en la sección 1.9 vemos como funciona una celda solar y en las secciones 1.10 y 1.11 usamos los conceptos de las anteriores secciones para realizar el cálculo de la gráfica $C - V$. La parte experimental queda resumida en el apéndice A y B

1.1. Conductores, aislantes y semiconductores

Existen dos tipos de materiales cristalinos: los conductores y los aislantes. Los conductores se caracterizan debido a que sus electrones de valencia, se liberan fácilmente de su propio átomo y pueden moverse casi sin dificultad en el material manteniendo unidos a los átomos que lo conforman. Al aplicar un voltaje externo, estos electrones podrán ser arrastrados,

por influencia del campo eléctrico y producir corrientes eléctricas que fluyen a través del material. En contraste en un aislante los átomos no liberan a sus electrones de valencia, sino que los comparten a través de enlaces a lo largo de todo el material. Si se les aplica un voltaje no habrá electrones que puedan moverse libremente bajo su influencia, y por ello, no circula corriente alguna [1].

Entre los materiales conductores que permiten una circulación mayor de corriente por presentar una resistencia relativamente baja, y los materiales aislantes, que no permiten la circulación de corriente, se encuentra una gama de materiales cuyas propiedades propias se denominan semiconductores. Los cuales tienen una conductividad que varía con la temperatura [2], esto provoca que se comporten como conductores o como aislantes dependiendo del valor de ésta.

Los semiconductores se caracterizan por tener en su última capa electrónica de su estructura atómica cuatro electrones llamados *electrones de valencia*.

Un comportamiento idéntico también lo presentan las combinaciones de elementos de los grupos II y III con los de los grupos VI y V respectivamente [*GaAs* (Arsenuro de Galio), *InP* (Fosfuro de Indio), *AsGaAl* (Arsenuro de Galio y Aluminio), *CdTe* (Teluro de Cadmio), *CdSe* (Seleniuro de Cadmio) y *CdS* (Sulfuro de Cadmio)] de la tabla periódica. Ultimamente también se usa el azufre (S). Estos elementos tienen una estructura más estable si comparten electrones, formando enlaces covalentes, de forma que al compartir estos electrones con átomos vecinos todos ellos tengan en la última capa ocho electrones, situación que es muy estable.

Esto hace que se forme una malla de átomos que se denomina red cristalina. El diamante es un ejemplo de este tipo de estructura cristalina formada por átomos de carbono. El silicio, el germanio y el Arsenuro de galio forman redes similares.

Un cristal está formado por un conjunto de átomos muy próximos entre

sí dispuestos espacialmente de forma ordenada de acuerdo con un determinado patrón geométrico. La gran proximidad entre los átomos del cristal hace que los electrones de su última capa sufran la interacción de los átomos vecinos. En estas condiciones todos los electrones tienen su lugar en la red, así que estos materiales no permiten la movilidad de electrones y por lo tanto son aislantes.

Un aumento en la temperatura hace que los átomos en un cristal, por ejemplo de Silicio, vibren dentro de él. A mayor temperatura mayor será la vibración. Con lo que un electrón se puede liberar de su órbita, y deja un hueco (vacío que deja un electrón al ser liberado de su órbita), que a su vez atraerá otro electrón, y así sucesivamente.

En la fig. 1.1 se puede observar un cristal de silicio antes del aumento de la temperatura y después del aumento de temperatura donde se produce la creación del hueco y del electrón libre por el rompimiento de los enlaces covalentes del cristal. A $0K$, todos los electrones están ligados por su enlace covalente, la dependencia con la temperatura crea la limitante al material semiconductor de no crear electrones libres. A $300K$ o más, aparecen electrones libres.

La unión de un electrón libre y un hueco se llama recombinación, y el

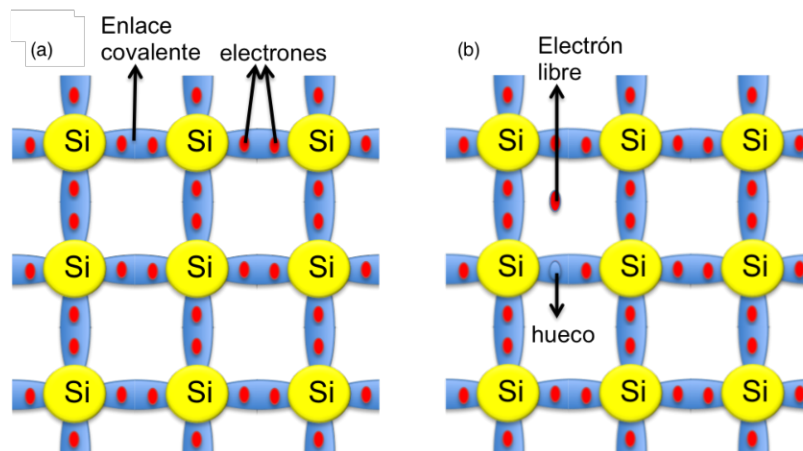


Figura 1.1: Cristal de Si (a) antes y (b) después del aumento de temperatura.

tiempo entre la creación y desaparición de un electrón libre se denomina "tiempo de vida".

El nivel energético de cada electrón puede estar situado en la banda de valencia o en la banda de conducción del cristal. Un electrón que ocupe un nivel dentro de la banda de valencia está ligado a un átomo del cristal y no puede moverse libremente a través de él. Mientras que si el nivel ocupado pertenece a la banda de conducción, el electrón puede moverse libremente por todo el cristal, lo cual permite formar parte de una corriente eléctrica.

Entre la banda de valencia y la de conducción existe una "banda prohibida", cuyos niveles no pueden ser ocupados por ningún electrón del cristal. La magnitud de esa banda prohibida (E_g) permite definir otra diferencia entre los semiconductores, aislantes y conductores.

Para la conducción de la electricidad es necesario que hayan electrones en la capa de conducción, así se pueden considerar tres situaciones (ilustrada en la figura 1.2):

- **Conductores,**: La banda de valencia y la banda de conducción se superponen o esta semillena.
- **Aislantes,**: La diferencia existente entre las bandas de energía, en el orden de $6eV$, impide en condiciones normales el salto de los electrones hacia la banda de conducción.
- **Semiconductores,** La diferencia existente entre las bandas de energía, es del orden de $1eV$. Al suministrarles energía pueden conducir electricidad y su conductividad puede regularse; puesto que al disminuir la energía aportada el número de electrones que salte a la banda de conducción es menor. Cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura.

Es importante notar que la conductividad eléctrica de los semiconductores es directamente proporcional a la temperatura, y por ello se afirma

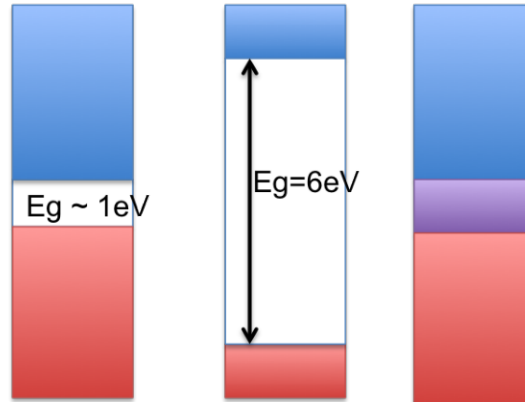


Figura 1.2: Estructuras de las bandas de energía de un semiconductor, aislante y conductor (el color rojo representa la banda de conducción, el azul la banda de valencia y el morado el solapamiento de las dos bandas o banda semillena)

que su Coeficiente Térmico de Conductividad es positivo; a diferencia de los metales cuyo Coeficiente Térmico de Conductividad es negativo. Estos coeficientes son positivos, al aumentar la temperatura la resistividad de los metales aumenta o, en forma equivalente, su conductividad disminuye.

Por otro lado, a temperatura ambiente, la conductividad de los semiconductores aumenta en un 5 % por cada grado de incremento en la temperatura.

La corriente en los conductores se debe al movimiento de los electrones libres mientras que en los semiconductores se debe al movimiento de los electrones libre y los huecos. Existen dos tipos de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos

1.1.1. Semiconductores intrínsecos

Son los cristales semiconductores puros los cuales a temperatura ambiente se comportan como un aislante porque solo tienen unos pocos electrones libres y huecos debidos a la energía térmica. El número de huecos es igual al número de electrones y es función de la temperatura del cristal.

La conductividad en ellos a temperatura ambiente no suele ser muy alta,

y la cantidad de electrones libres es igual a la cantidad de huecos presente en el cristal debido al fenómeno de recombinación. A una determinada temperatura, las velocidades de creación de pares electrón-hueco, y de recombinación se igualan, de modo que la concentración global de electrones y huecos permanecen invariables. Siendo n la concentración de electrones (cargas negativas) y p la concentración de huecos (cargas positivas), se cumple que

$$n_i = n = p. \quad (1.1)$$

Siendo n_i la concentración intrínseca del semiconductor es función exclusiva de la temperatura.

Al someter al cristal a una diferencia de tensión, se producen dos corrientes eléctricas. Por un lado la debida al movimiento de los electrones libres de la banda de conducción, y por otro lado, la corriente debida al desplazamiento de los electrones en la banda de valencia, los cuales tenderán a saltar a los huecos próximos. lo cual origina una corriente de huecos en la dirección contraria al campo eléctrico cuya velocidad y magnitud es muy inferior a la de la banda de conducción

$$n_i = BT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.2)$$

donde B es la constante del material semiconductor específico, T es la temperatura, E_g es la banda prohibida y k la constante de Boltzmann.

1.1.2. Semiconductores extrínsecos

Para aumentar la conductividad en un semiconductor intrínseco se somete al semiconductor a un proceso de Dopado, el cual consiste en agregar de una forma controlada átomos o impurezas para cambiar sus características eléctricas del material semiconductor y así convertirlo en un Material Semiconductor Extrínseco y dependiendo del tipo de impurezas o átomos añadidos se pueden tener dos tipos de semiconductores extrínsecos.

Semiconductores Extrínsecos Tipo n

Los semiconductores extrínsecos tipo n son los semiconductores intrínsecos que en el proceso de dopado se le han añadido átomos o impurezas pentavalentes, es decir, las que poseen 5 electrones de valencia. Entre las que se pueden mencionar Fósforo (P), Arsénico (As), Antimonio (Sb), las cuales son llamadas también Impurezas Donadoras. Estas añaden un electrón libre al cristal a temperatura ambiente, los cuatro electrones de valencia restantes forman enlaces covalentes con los átomos vecinos del semiconductor. Estas impurezas introducen un nivel donador entre la banda de valencia y la banda de conducción pero más cercano a esta última.

En estos semiconductores a una temperatura cualquiera existen más electrones que huecos, los cuales serán llamados portadores mayoritarios y portadores minoritarios respectivamente. En la fig. 1.3 se puede observar un cristal de Silicio al cual se le ha añadido un átomo de Fósforo (P) el cual genera un electrón libre.

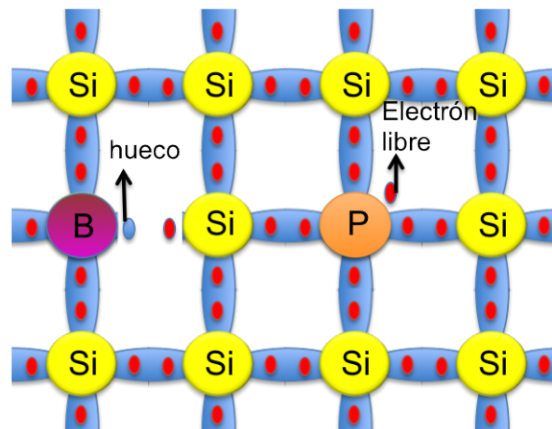


Figura 1.3: Cristal de Si contaminado con átomos de P (liberación de un electrón) y átomos de B (Absorción de un electrón).

En la fig. 1.4 se muestra el nuevo nivel de energía de un semiconductor con átomos donadores (por ejemplo P en Si), el nivel donador se encuentra justo por debajo de la banda de conducción. Los electrones son promocio-

nados fácilmente a la banda de conducción. El semiconductor es de tipo n .

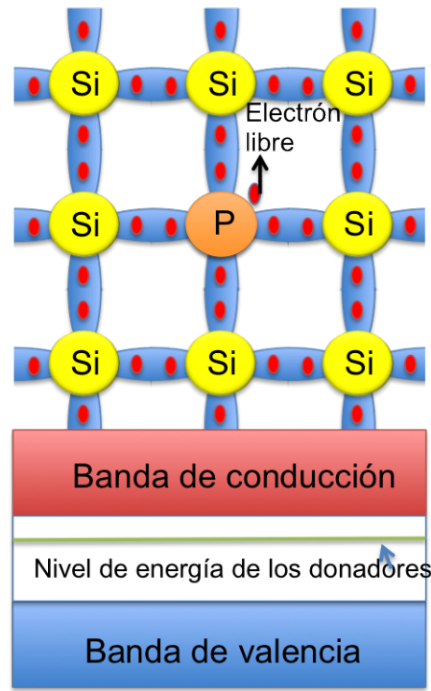


Figura 1.4: Nivel donador introducido por los átomos pentavalentes

Semiconductores Extrínsecos Tipo p

Los semiconductores extrínsecos tipo p son los semiconductores intrínsecos que en el proceso de dopado se les han añadido átomos o impurezas trivalentes, es decir, poseen tres electrones de valencia. Entre los que se conocen son: Boro (B), Indio (In), Aluminio (Al), Galio (Ga). Estos también son llamados Impurezas Aceptoras; las cuales añaden un hueco en el cristal a temperatura ambiente por cada átomo agregado al semiconductor, tres de sus electrones de valencia forman enlaces covalentes con los átomos vecinos del semiconductor y queda un vacío en uno de los enlaces covalentes o simplemente no se llega a formar el enlace. Estas impurezas introducen un nivel aceptor entre la banda de valencia y la banda de conducción, pero más cercano a la primera.

En estos semiconductores, a cualquier temperatura, existen más huecos

que electrones los cuales serán llamados portadores mayoritarios y portadores minoritarios respectivamente. Contrario a los semiconductores extrínsecos tipo n . En la fig. 1.3 se puede ver un cristal de Silicio al cual se le ha añadido o agregado un átomo de Boro (B) el cual genera un hueco. En la fig. 1.5 se muestra el nuevo nivel de energía añadido en un semiconductor con átomos aceptores (por ejemplo B en Si), el nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones son promovidos fácilmente al nivel aceptor dejando agujeros positivos en la banda de valencia. El semiconductor es de tipo p .

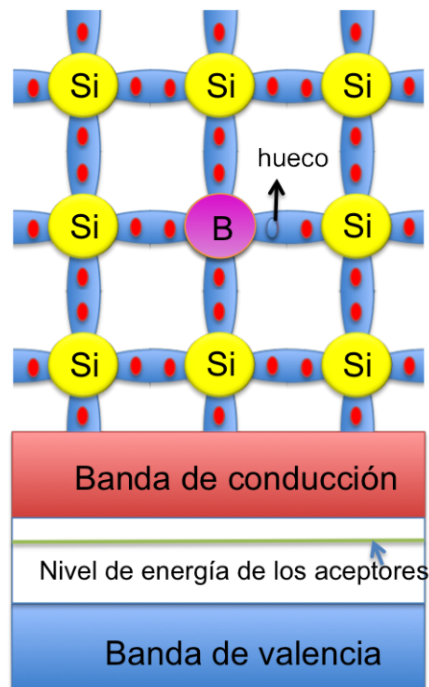


Figura 1.5: Nivel aceptor introducido por los átomos trivalentes

1.2. Ley de Acción de Masas

Se ha podido observar que, al añadir impurezas pentavalentes al semiconductor intrínseco, disminuye el número de huecos. De forma similar ocurre al dopar al semiconductor con impurezas trivalentes el cual dismi-

nuye la concentración de electrones libres a un valor inferior al del semiconductor intrínseco. En condiciones de equilibrio térmico, el producto de la concentración de las cargas positivas y negativas libres es una constante independiente de la cantidad de átomo donador o aceptador. A este se le denomina Ley de Acción de Masas y viene dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot p = n_i^2. \quad (1.3)$$

Este resultado nos servirá para poder encontrar las condiciones de frontera en la ecuación de Poisson

1.3. Ley de Neutralidad de Carga

En todo material semiconductor en circuito abierto se debe cumplir que la suma de las cargas positivas debe ser igual a la suma de las cargas negativas. Así la concentración de cargas positivas esta constituida por la suma de los iones positivos N_D y los huecos p . De la misma manera la concentración de cargas negativas esta constituida por la suma de los iones negativos N_A y los electrones n

$$N_D + p = N_A + n \quad (1.4)$$

Cuando se tiene un material tipo N , que tenga $N_A = 0$. El número de electrones será mucho mayor que el número de huecos y se puede aproximar la ecuación anterior a

$$n \approx N_D \Rightarrow n_n \approx N_D \quad (1.5)$$

Por lo tanto los portadores minoritarios, es decir, los huecos, se calculan utilizando la ley de acción de masas

$$p_n = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (1.6)$$

De igual manera, en un semiconductor del tipo p

$$n_p \cdot p_p = n_i^2 \quad p_p \approx N_A \quad n_p = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (1.7)$$

Esta ecuación es útil para determinar la densidad de la carga en los semiconductores.

1.4. Movilidad y Conductividad

En los semiconductores la corriente eléctrica es el resultado del movimiento de ambas cargas, es decir, de los electrones libres y los huecos, esto está asociado a dos fenómenos físicos:

- Densidad de Corriente de Arrastre o Desplazamiento (fuga)
- Densidad de Corriente de Difusión.

1.4.1. Densidad De Corriente de Arrastre

Este primer fenómeno se origina por el movimiento de las cargas cuando se le aplica un campo eléctrico al material semiconductor. Cuando las cargas son aceleradas por el campo eléctrico se produce un aumento de la energía térmica la cual va a fomentar el movimiento de las cargas en forma no aleatoria. Y los portadores de carga se ven afectados de la siguiente manera:

Electrones libres: La fuerza que el campo eléctrico ejerce sobre los electrones provoca el movimiento de estos, en sentido opuesto al campo eléctrico aplicado. De este modo se origina una corriente eléctrica. La densidad de corriente eléctrica (número de cargas que atraviesan la unidad de superficie en la unidad de tiempo) dependerá de la fuerza que actúa ($q \cdot E$), del número de portadores existentes y de la movilidad con que estos se mueven por la red, es decir:

$$J_n = \mu_n \cdot n \cdot q \cdot E \quad (1.8)$$

donde J_n es la densidad de corriente de los electrones, μ_n es la movilidad de los electrones en el material que está relacionada con la capacidad de

movimiento del electrón a través de la red cristalina, n es la concentración de los electrones, q es la carga eléctrica y E es el campo eléctrico aplicado.

Huecos: El campo eléctrico aplicado ejerce una fuerza sobre los electrones asociados a los enlaces covalentes. Esa fuerza puede provocar que un electrón perteneciente a un enlace cercano a la posición del hueco salte a ese espacio. Así, el hueco se desplaza una posición en el sentido del campo eléctrico. Si este fenómeno se repite, el hueco continúa desplazándose.

Aunque este movimiento se produce por los saltos de electrones, se puede suponer que es el hueco es el que se está moviendo por los enlaces.

La carga neta del hueco vacante es positiva y se puede pensar en el hueco como una carga positiva moviéndose en la dirección del campo eléctrico. Cada uno de estos electrones se mueve únicamente una vez durante el proceso migratorio. Por tanto, un electrón libre se mueve de forma continua en la dirección opuesta al campo eléctrico. Análogamente al caso de los electrones libres, la densidad de corriente de los huecos viene dada por:

$$J_p = \mu_p \cdot p \cdot q \cdot E \quad (1.9)$$

donde J_p es la densidad de corriente de los huecos, μ_p es la movilidad de los huecos en el material que está relacionada con la capacidad de movimiento del electrón a través de la red cristalina (la "facilidad" de desplazamiento de los huecos es inferior a la de los electrones), p es la concentración de los huecos, q es la carga eléctrica y E es el campo eléctrico aplicado.

Se puede considerar el caso de un semiconductor que disponga de huecos y electrones, el cual se somete a la acción de un campo eléctrico. Los electrones se mueven en el sentido opuesto al campo eléctrico, mientras que los huecos se mueven según el campo. El resultado es un flujo neto de cargas positivas en el sentido indicado por el campo, o bien un flujo neto de cargas negativas en sentido contrario. En definitiva, la densidad de corriente total es la suma de las densidades de corriente de electrones y de huecos.

Esto viene dado por la siguiente expresión:

$$J_{arrastré-total} = J_n + J_p \quad (1.10)$$

1.4.2. Densidad De Corriente de Difusión

Por regla las cargas de los electrones y huecos se mueven en sentido del gradiente de concentración. Los cuales van de regiones de mayor concentración a regiones de menor concentración para favorecer el equilibrio de las cargas; este movimiento genera una corriente proporcional al gradiente de concentración.

La difusión no depende del valor absoluto de la concentración de portadores, sino de su gradiente la cual obedece la Ley de Fick que es la relación de proporcionalidad entre la densidad de corriente y el gradiente de concentración de portadores de carga debido al fenómeno de difusión

$$J = -D \cdot q \cdot \nabla n \quad (1.11)$$

donde J es la densidad de corriente, D es el coeficiente de difusión, q es la carga eléctrica y ∇n (∇p) es el gradiente de concentración de electrones (huecos).

En los metales, la difusión no es un proceso de importancia, porque no existe un mecanismo mediante el cual se pueda generar un gradiente de densidad. Dado que en un metal únicamente hay portadores negativos de carga, cualquier gradiente de portadores que se pueda formar desequilibrara la neutralidad de la carga. El campo eléctrico resultante crea una corriente de arrastre, de manera instantánea anula el gradiente antes de que se de la difusión. Por el contrario en un semiconductor, hay portadores positivos y negativos de carga. Esto hace posible la existencia de un gradiente de densidad de huecos y de electrones, mientras se mantiene la neutralidad de la carga.

En un semiconductor, los componentes de la densidad de corriente de

difusión pueden expresarse de forma unidimensional mediante la ecuación:

$$J_{difusion-total} = q \cdot D_n \cdot \frac{dn}{dx} - q \cdot D_p \cdot \frac{dp}{dx} \quad (1.12)$$

el segundo término de la expresión tiene signo negativo porque la pendiente negativa de los huecos da lugar a una corriente negativa de los huecos donde $J_{difusion}$ es la densidad de difusión total, $D_p(D_n)$ difusividad de los huecos (electrones), $p(n)$ es la concentración de huecos (electrones) y q la carga eléctrica.

1.5. Relación de Einstein

Establece la relación entre la constante de difusión y la constante de movilidad de cada portador de carga ya que ambas son fenómenos estadísticos termodinámicos y no son independientes. Esta relación viene dada por la ecuación de Einstein

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = V_T \quad (1.13)$$

donde V_T es el potencial equivalente de temperatura o voltaje térmico definido por

$$V_T = \frac{kT}{q} \quad (1.14)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura y q la carga del electrón.

1.6. Estadística de los semiconductores con impurezas [2]

Debido a la degeneración del espín de los niveles donadores no es posible usar la distribución de Fermi ya que existen en realidad dos estados cuánticos asociados con cada nivel de impurezas donadoras correspondientes a las dos orientaciones del espín permisibles del electrón sobre el átomo donador. Sin embargo, tan pronto como se ocupa uno de estos estados, se

excluye la ocupación del otro, ya que los requisitos de valencia del ion donador se satisfacen con un solo electrón.

Es por esto que se supondrá que los electrones que ocupan los niveles son partículas indistinguibles y que existen N_i electrones en el i -ésimo nivel cuya degeneración es g_i . El número de formas de insertar el primer electrón en los estados cuánticos pertenecientes al i -ésimo nivel es g_i ; el número de maneras de colocar es segundo es $g_i - 2$, dado que la ocupación del primer estado por el primer electrón excluye la ocupación del estado del espín opuesto; el número de maneras de insertar el tercero es $g_i - 4$ y así sucesivamente. Para el i -ésimo, el número será $g_i - 2N_i + 2$. El número total de modos de arreglar N_i electrones no distinguibles en g_i estados, en estas circunstancias, es

$$\frac{g_i(g_i - 2)(g_i - 4) \cdots (g_i - 2N_i + 2)}{N_i!} = \frac{2^{g_i/2}(g_i/2)!}{2^{g_i/2 - N_i} N_i! (g_i/2 - N_i)!} \quad (1.15)$$

El factor $N_i!$ del denominador se incluye porque las distribuciones que son idénticas a excepción de la permutación de los electrones entre ellas mismas no deben contarse como distribuciones diferentes, ya que los electrones no son distinguibles unos de otros. El número total de formas de lograr una distribución en la que se tengan N_1, N_2, \dots, N_n electrones en los niveles $1, 2, \dots, n$ es el producto de los factores sobre los niveles del sistema. Esta es la cantidad $Q(N_1 N_2 \cdots N_n)$ como en la estadística de Fermi, es decir,

$$Q_d(N_1 N_2 \cdots N_n) = \prod_{i=1}^n \frac{2^{N_i}(g_i/2)!}{N_i! (g_i/2 - N_i)!} \quad (1.16)$$

Maximizando el logaritmo de esta cantidad con respecto a las variables $N_1 N_2 \cdots N_n$ por el método de los multiplicadores de Lagrange se tiene

$$\ln Q_d = \sum_{i=1}^n [\ln 2^{N_i} + \ln(g_i/2)! - \ln N_i! - \ln(g_i/2 - N_i)!] \quad (1.17)$$

utilizando la aproximación de Stirling

$$\ln Q_d = \sum_{i=1}^n N_i \ln 2 + (g_i/2) \ln(g_i/2) - N_i \ln N_i - (g_i/2 - N_i) \ln(g_i/2 - N_i) \quad (1.18)$$

se requiere que el número total de partículas del sistema y su energía total se mantengan constantes así que se debe maximizar bajo las restricciones

$$\phi(N_1 N_2 \cdots N_n) = \sum_{i=1}^n N_i = N \quad (1.19)$$

$$\psi(N_1 N_2 \cdots N_n) = \sum_{i=1}^n \varepsilon N_i = E \quad (1.20)$$

esto requiere que

$$\frac{\partial(\ln Q_d)}{\partial N_j} + \alpha \frac{\partial \phi}{\partial N_j} + \beta \frac{\partial \psi}{\partial N_j} = 0. \quad (1.21)$$

Al desarrollar las derivadas se encontró

$$\ln(g_j/2 - N_j) - \ln N_j + \ln 2 = -\alpha - \beta \varepsilon_j \quad (1.22)$$

despejando a N_j y usando $\alpha = \varepsilon_f/kT$, $\beta = 1/kT$

$$N_j = \frac{g_j/2}{1 + 1/2(e^{(\varepsilon_j - \varepsilon_f)/kT})} \quad (1.23)$$

donde ε_f es la energía de Fermi. Para los niveles donadores, el número de átomos donadores es la mitad de la cantidad de estados de espín o sea, $1/2g_j$, de tal manera que para este sistema se puede escribir

$$n_d = \frac{N_d}{1 + 1/2(e^{(\varepsilon_d - \varepsilon_f)/kT})} \quad (1.24)$$

donde N_d es la concentración de átomos donadores de impurezas, ε_d es la energía de los niveles donadores y n_d es el número de electrones por unidad

de volumen que ocupan los niveles donadores (es decir, la concentración de donadores no ionizados).

De manera similar, se puede demostrar que si N_a es la concentración de átomos de impurezas receptoras y ε_a la energía de los niveles receptores, la concentración de huecos asociada con los átomos receptores p_a será

$$p_a = \frac{N_a}{1 + 1/2(e^{(\varepsilon_f - \varepsilon_a)/kT})}. \quad (1.25)$$

La densidad de estados asociada con los niveles donadores y receptores se puede representar en términos de las funciones delta de Dirac por medio de

$$g_d(\varepsilon) = 2N_d\delta(\varepsilon - \varepsilon_d) \quad (1.26)$$

$$g_a(\varepsilon) = 2N_a\delta(\varepsilon - \varepsilon_a) \quad (1.27)$$

Estas ecuaciones significan que no existen niveles donadores o receptores a energías que no sean ε_d y ε_a , y que la cantidad total de estados cuántico donadores y receptores por unidad de volumen es $2N_d$ y $2N_a$ respectivamente.

Si la aproximación de Boltzmann es válida, tanto para la banda de conducción como para los niveles donadores, el factor exponencial del denominador de la expresión en (1.24) es mucho mayor que la unidad y por ende, puede hacerse caso omiso de este último; en donde la ecuación (1.24) puede escribirse como

$$n_d = 2N_d e^{-(\varepsilon_a - \varepsilon_f)/kT} \quad (1.28)$$

Puesto que la concentración de electrones en la banda de conducción está dada por

$$n_0 = U_c e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_f)/kT} \quad (1.29)$$

donde

$$U_c = 2(2\pi m_0 kT/h^2)^{3/2}. \quad (1.30)$$

Se puede escribir la relación de n_d , el número de electrones asociado con los donadores no ionizados, y $n_0 + n_d$, que es el número total de electrones libres y debilmente enlazados como sigue

$$\frac{n_d}{n_0 + n_d} = \frac{1}{1 + \frac{U_c}{2N_d} (e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_d)/kT})}. \quad (1.31)$$

Ahora, $\varepsilon_c - \varepsilon_d$ es la energía de ionización de los donadores que por lo general es del orden de kT o un poco mas pequeña; de donde, el factor exponencial anterior es del orden de la unidad. Si $N_d \ll 1/2U_c$, la relación entre el número de electrones en donadores no ionizados y el número total será muy pequeña. Puesto que a 300K U_c es del orden de 10^{19}cm^{-3} , ésta condición se satisface a esa temperatura para todas las concentraciones de impurezas donadoras que son menores en comparación con esta cifra. En estos casos, es evidente que los donadores están totalmente ionizados y por lo general es más conveniente y exacto proceder sobre la suposición de que su ionización es completa haciendo que n_d sea igual a cero.

En un semiconductor en equilibrio debe haber un hueco térmico o un ion donador positivamente cargado por cada electrón libre, y un electrón térmico o un ion receptor negativamente cargado por cada hueco libre. Por tanto, todo el cristal debe ser eléctricamente neutro. Esta condición de neutralidad eléctrica se puede expresar igualando a cero la suma algebraica de todas las cargas negativas y positivas, por lo cual

$$p_0 - n_0 + N_d - N_a + p_a - n_d = 0. \quad (1.32)$$

Para todas las temperaturas, excepto para las más bajas, y también para los valores más elevados de concentración de impurezas, la aproximación de Boltzmann será válida para las bandas de conducción y valencia, y también para los niveles donadores y receptores, de donde, las concentraciones de donadores y receptores no ionizados p_a y n_d se pueden omitir así

$$p_0 - n_0 + N_d - N_a = 0 \quad (1.33)$$

o bien

$$U_v e^{-(\varepsilon_f - \varepsilon_v)} - U_c e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_f)} + (N_d - N_a) = 0. \quad (1.34)$$

Haciendo los cambios de parametros $\alpha = e^{\varepsilon_f/kT}$, $\beta_c e^{-\varepsilon_c/kT}$ y $\beta_v = e^{\varepsilon_v/kT}$ obtenemos

$$\alpha^2 - \frac{N_d - N_a}{U_c \beta_c} \alpha - \frac{U_v \beta_v}{U_c \beta_c} = 0. \quad (1.35)$$

Al resolver esta ecuación y tomar el logaritmo obtenemos

$$\ln \alpha = \frac{\varepsilon_f}{kT} = \ln \left(\frac{N_d - N_a}{2U_c \beta_c} + \sqrt{\left(\frac{N_d - N_a}{2U_c \beta_c} \right)^2 + \frac{U_v \beta_v}{U_c \beta_c}} \right). \quad (1.36)$$

Se debe escoger el signo positivo del radical de la raíz ya que cuando $N_d = N_a = 0$, $e^{\varepsilon_f/kT}$ debe ser una cantidad positiva. Podemos expresarlo de otra manera usando la igualdad

$$\ln(a + \sqrt{a^2 + x^2}) = \ln x + \sinh^{-1} \frac{a}{x}. \quad (1.37)$$

Así sustituyendo los términos originales

$$\varepsilon_f = 1/2(\varepsilon_v + \varepsilon_c) + kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_d - N_a}{2\sqrt{U_c U_v} e^{-\Delta\varepsilon/2kT}} \right) \quad (1.38)$$

Podemos ver que los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación representa el nivel de Fermi para un semiconductor intrínseco y como $n_i = \sqrt{U_c U_v} e^{-\Delta\varepsilon/2kT}$ entonces

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_d - N_a}{2n_i} \right). \quad (1.39)$$

Esta expresión da el nivel de Fermi para un semiconductor con impurezas dentro del rango en el que se satisface la aproximación de Boltzmann y los donadores y receptores se pueden considerar como totalmente ionizados.

Puesto que $\sinh^{-1}(x)$ es positivo para $x > 0$ y negativo para $x < 0$, se ve claramente que $\varepsilon_f > \varepsilon_{fi}$ para semiconductores tipo n y $\varepsilon_f < \varepsilon_{fi}$ para semiconductores tipo p. Si la cantidad de donadores y receptores es idéntica,

la función senoidal hiperbólica inversa desaparece y el material se comporta exactamente como un semiconductor intrínseco en lo que respecta a las poblaciones de electrones y huecos. En estas condiciones, se dice que las impurezas tipo n y p están plenamente compensadas. Si la cantidad neta de impurezas $|N_d - N_a|$ es mucho mayor que n_i , el número de portadores térmicamente excitados será pequeño en comparación con la cantidad total; en este caso el seno hiperbólico inverso es muy grande. Puesto que $\sinh^{-1}(x) \approx \pm \ln |2x|$ para valores grandes de x entonces

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{fi} + kT \ln \frac{|N_d - N_a|}{n_i} \quad (1.40)$$

en donde el signo mas se usa para el material tipo n ($N_d > N_a$) y el signo menos para el tipo p ($N_d < N_a$). Se dice que un material semiconductor de esta naturaleza es un semiconductor fuertemente extrínseco y el rango de aplicabilidad se cita a menudo como rango extrínseco.

1.7. Carga en la capa superficial de un semiconductor fuera de equilibrio

Para una unión tipo $p-n$ fuera de equilibrio las densidades de portadores están dadas por

$$n = n_i e^{-\beta(\varphi_n - \varphi)} = n_i e^{-(u_n - u)} \quad (1.41)$$

$$p = n_i e^{\beta(\varphi_p - \varphi)} = n_i e^{-(u_p - u)} \quad (1.42)$$

donde $u = e\varphi/kT$.

Fuera de equilibrio tenemos que $n \cdot p \neq n_i^2$. Por otro lado la corriente en los huecos y electrones es proporcional a $p\nabla\varphi_p$ y $n\nabla\varphi_n$ respectivamente como se vio en la sección 1.4, así que si las corrientes de electrones y huecos son pequeñas y la región de carga está bastante estrecha, las cargas en φ_p y φ_n a través de esta región es despreciable. Ésta es llamada la aproximación de cuasi-equilibrio. Hemos supuesto que la simetría del sistema es tal que el potencial varía solo a lo largo de la dirección x . Si la superficie

es un plano y si la muestra es uniforme, esta condición puede lograrse en la práctica.

Para obtener una expresión de la carga total del semiconductor Q_s bajo condiciones fuera de equilibrio calculamos la densidad de carga que está dada por

$$\rho(x) = q(p - n + N) \quad (1.43)$$

Para la región intermedia $L_D > x > x_D$ $u(x)$ y $\rho(x)$ son cero así

$$N = -2n_i e^{\Delta u} \sinh u^* \quad (1.44)$$

donde $u^* = (u_p + u_n)/2$ y $\Delta u = (u_p - u_n)/2$.

Sustituyendo en (1.43)

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{4qn_i e^{\Delta u}}{L_{Di}^2} \left(\sinh(u^* - u) - \sinh u^* \right) \quad (1.45)$$

donde $L_{Di} = \sqrt{\kappa kT / 4\pi e^2 n_i}$ es la longitud intrínseca de Debye.

Se puede integrar una vez (1.45) haciendo que

$$F = -\frac{du}{dx} = \frac{e}{kT} \frac{d\phi}{dx} = -\frac{eE}{kT} \quad (1.46)$$

en donde $E(x) = -d\phi/dx$ es el campo eléctrico. Por tanto

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = -\frac{dF}{dx} = -\frac{dF}{du} \frac{du}{dx} = F \frac{dF}{du}. \quad (1.47)$$

Si se sustituye en (1.45) y se integra desde $F = 0$ cuando $x = \infty$, hasta un punto arbitrario, se obtiene la relación

$$F = -\frac{du}{dx} = \frac{\sqrt{2}}{L_{Di}} e^{\Delta u} \left(u \sinh u^* + \cosh(u^* - u) - \cosh u^* \right)^{1/2}. \quad (1.48)$$

Usando la ley de Gauss obtenemos

$$Q_s = -\epsilon_s E_s = \pm \frac{\sqrt{2}\epsilon_s}{\beta L_{Di}} e^{\Delta u} \left(u \sinh u^* + \cosh(u^* - u) - \cosh u^* \right)^{1/2} \quad (1.49)$$

donde $\beta = q/kT$ y ϵ_s es la constante de permitividad (constante dieléctrica) del semiconductor.

1.8. Unión de semiconductores y formación de celdas solares

Cuando se ponen en contacto dos semiconductores, uno tipo p y otro tipo n , vemos que en la banda de conducción habrá un flujo neto de electrones desde el material tipo n hacia el material tipo p . Lo mismo ocurrirá en la banda de valencia con los huecos, pero en sentido inverso, es decir, los huecos se moverán desde la región tipo p hacia la n .

Estos flujos de portadores, traen consigo un desequilibrio en la carga eléctrica en la interfase. En el material tipo n , las impurezas donadoras ionizadas positivamente no tendrán electrones cercanos que compensen su carga. De manera similar, en el material tipo p , las impurezas aceptoras ionizadas negativamente quedarán sin huecos que compensen su carga localmente. De esta forma, el flujo de portadores en la interfase trae consigo la aparición de regiones con carga neta diferente de cero; por lo tanto, habrá una diferencia de potencial entre las regiones tipo p y n , lo que se manifiesta como un campo eléctrico dirigido desde la región n hacia la región p . La dirección del campo eléctrico es tal que tiende a oponerse a los flujos de electrones y huecos que originan el campo mismo. Así, en la medida en que aumente la transferencia de electrones y huecos a través de la interfase, aumentará la intensidad del campo eléctrico, el cual tenderá a oponerse al flujo mismo de los portadores de cargas libres. Es decir, que después de un tiempo muy corto se alcanzará un nuevo estado de equilibrio. El campo eléctrico tendrá tal magnitud que evitará que los electrones de la región n se muevan hacia la región p , y los huecos tampoco podrán moverse desde la región tipo p hasta la región tipo n . En otras palabras, los portadores de carga libres de ambos tipos experimentan una barrera de potencial que llamaremos φ_0 [3].

La barrera de potencial es tal que en estas condiciones ya no habrá un flujo neto de portadores en la interfase, de forma que se tiene un equilibrio dinámico que podrá romperse fácilmente, ya sea mediante un voltaje apli-

cado externamente, o por cualquier otro agente perturbador como la luz.

1.9. Celdas solares

Si una unión ordinaria $p - n$ se pone en corto circuito con la oscuridad, como se muestra en la fig. 1.6, no habrá un flujo de corriente en el circuito externo, a pesar de que existe un potencial φ_0 entre las regiones p y n del dispositivo. La razón es que se desarrollan diferencias de potencial de contacto entre las regiones p y n del semiconductor y los cables metálicos que anulan precisamente el potencial interno en equilibrio.

Si se permite que caiga una luz en la unión $p - n$ como se indica en la fig. 1.6, la situación cambia materialmente y se pueden observar voltajes y corrientes mensurables. La luz que cae en las regiones p y n , a ambos lados de la unión, crea pares electrón-hueco en exceso en ambas regiones. El exceso de electrones creado en la región p puede difundirse a la unión y descender por la barrera de potencial hasta el lado n , en tanto que el exceso de huecos creado por excitación óptica en la región n puede difundirse hasta la unión y "flotar" para pasar la barrera y entrar a la región p . El efecto de esto es colocar una carga positiva neta en el lado p y una carga negativa neta en el lado n . La presencia de estas densidades de carga es tal que reducen la diferencia del potencial de barrera φ_0 a un valor dado $\varphi_0 - V_0$. El potencial interno es ahora diferente de los potenciales de contacto equilibrantes y un voltaje igual a esta diferencia aparecerá como una diferencia de potencial mensurable en las terminales del circuito del dispositivo. Este fenómeno se conoce con el nombre de *efecto fotovoltaico $p - n$* y el voltaje de salida se denomina con frecuencia *fotovoltaje*.

Cuando se incide luz sobre el semiconductor tipo n , la absorción de fotones con energía mayor que el ancho de banda prohibida del material, causa la generación de electrones y huecos por pares, en diferentes regiones que constituyen la celda.

Entre los materiales policristalinos más promisorios, está el Teluro de Cadmio ($CdTe$), este material se puede preparar con tecnología de bajo costo y fácilmente industrializable. Además del material activo ($CdTe$), se requiere de otras capas de materiales semiconductores transparentes tales como el Sulfuro de Cadmio (CdS). Este material al ponerlo en contacto con el material activo, sirve para establecer el campo eléctrico interno que se necesita para separar a los electrones y huecos generados por la luz. Además su ancho de banda prohibida ($2,45eV$) es tal que permite que la mayor parte de la luz incidente se transmita hasta el material activo, en el cual se generan los pares electrón-hueco.

En resumen, la luz, al ser absorbida, genera electrones y huecos en el material activo ($CdTe$), el cual causa una fotocorriente debida al campo eléctrico interno estableciendo entre el material activo y el Sulfuro de Cadmio. La fotocorriente es colectada por medio de materiales con baja resistencia, a los que se conectan los contactos requeridos para hacerla fluir por el circuito externo [4].

Celdas solares policristalinas, hechas a base de películas delgadas, son candidatos excepcionales para una creciente expansión en la industria fotovoltaica. En Europa y Asia el mercado se ha expandido de una escala de mega a giga watts. Instalaciones fotovoltaicas han crecido a $7,3GW$ en el 2009, que representa un incremento de 20 % sobre el anterior año. Varios pronósticos indican un aumento en la demanda de $15,4$ a $37GW$ en el 2014, que es más de cinco veces el tamaño del mercado en el 2009 [5, 6].

Hoy en día existe mucho interés referente a la segunda generación de celdas solares basadas en películas delgadas de teluro de cadmio ($CdTe$) y sulfuro de cadmio (CdS) como capa ventana.

Capacitancia vs. Voltaje es una de las más importantes tecnologías en la caracterización del dispositivo.

En este trabajo se utilizó un modelo teórico tomando en cuenta la formación de un ternario CdS_xTe_{1-x} (x es la concentración) que se encuentra

en medio de la interfase $CdS/CdTe$, generada por el proceso de interdifusión [7]. Durante el proceso de fabricación de celdas solares ($CdTe/CdS$), se encuentran sujetas a altas temperaturas dando lugar a una interdifusión atómica y a la formación de una región interfacial de composición CdS_xTe_{1-x} . El entendimiento de este ternario (CdS_xTe_{1-x}) nos ayudará a concebir mejoras en la eficiencia de la celda fotovoltaica.

En este trabajo empleamos el método teórico $C - V$ para determinar la densidad de carga de la interfase σ en la heterounión $CdS/ternario/CdTe$ y la discontinuidad de la banda ΔE_v simultáneamente. La metodología está basada en tres ecuaciones cardinales. Para comparar nuestros cálculos usamos celdas solares fabricadas en nuestro grupo con una eficiencia máxima de 12,4 % [8].

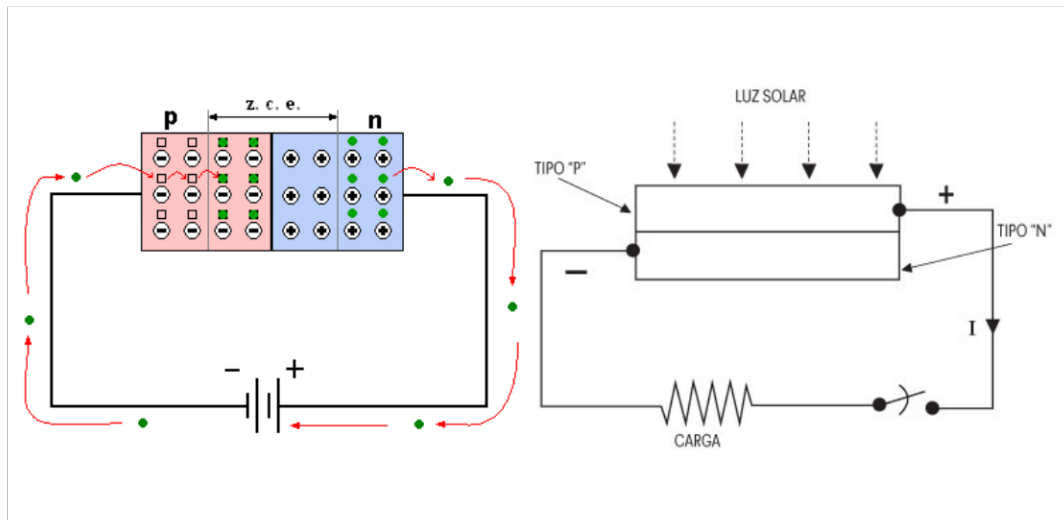


Figura 1.6: Unión $p - n$ en corto en equilibrio. Unión $p - n$ iluminada, que representa el efecto fotovoltaico.

1.10. Ecuaciones cardinales para la interfase ($C-V$ matching method).

Al aplicar un voltaje externo (V_a) en la heterounión se provoca un desequilibrio y los cuasiniveles de Fermi para los huecos (en el lado p) y electrones (en el lado n) reemplazan el nivel de Fermi. De acuerdo con la apro-

ximación del desplazamiento de la línea de banda baja de la ec. (1.40) se tiene

$$E_{FV1} - E_{FV2} - \Delta E_{V(\text{ternario})} - qV_a = q[\varphi_{s2}(Va) - \varphi_{s1}(Va)] \quad (1.50)$$

donde x es la concentración del ternario E_{FV1} y E_{FV2} son la diferencias entre los cuasi-niveles de energía de Fermi con los subíndices 1 y 2 correspondiente a $CdTe$ y CdS_xTe_{1-x} , respectivamente; $\varphi_{s2}(Va)$ y $\varphi_{s1}(Va)$ son el potencial interfacial del $CdTe$ y del ternario respectivamente. La banda de valencia del ternario $\Delta E_{V(\text{ternario})}$ y la respectiva banda de valencia del bulto están dados por

$$E_{FV1} = E_{Fn1} - E_{V1} = \frac{E_{g1}}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_{h1}^*}{m_{e1}^*} + kT \ln \frac{N_d - N_a}{n_i} - q\varphi_{F1} \quad (1.51)$$

y

$$E_{FV2} = E_{Fp2} - E_{V2} = \frac{E_{g2}}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_{h2}^*}{m_{e2}^*} + kT \ln \frac{N_d - N_a}{n_i} - q\varphi_{F2} \quad (1.52)$$

La separación entre los cuasi-niveles de energía de Fermi esta determinada por el voltaje aplicado

$$E_{Fn1} = E_{Fp2} + qV_a \quad (1.53)$$

donde V_a es el voltaje aplicado en la unión $p - n$.

La ecuación de la neutralidad de la carga fuera de equilibrio está dada por:

$$Q_1[\varphi_{s1}(Va)] + Q_2[\varphi_{s2}(Va)] + q\sigma = 0 \quad (1.54)$$

donde las expresiones para la cargas de los semiconductores fuera de equilibrio Q_1 y Q_2 (por unidad de area) que están dadas por [9]

$$Q_1 = \text{sign}[\varphi_{s1}(Va)] \cdot \frac{\sqrt{2}\epsilon_0\epsilon_{s1}}{\beta L_{D1}} \cdot e^{\Delta u_1/2} \times \\ \{\varphi_{s1}(Va) \cdot \sinh(u_1^*) + \cosh[u_1^* - u_{s1}(Va)] - \cosh(u_1^*)\}^{1/2} \quad (1.55)$$

y

$$Q_2 = \text{sign}[\varphi_{s2}(Va)] \cdot \frac{\sqrt{2}\epsilon_0\epsilon_{s2}}{\beta L_{D2}} \cdot e^{\Delta u_2/2} \times \\ \{\varphi_{s2}(Va) \cdot \sinh(u_2^*) + \cosh[u_2^* - u_{s2}(Va)] - \cosh(u_2^*)\}^{1/2} \quad (1.56)$$

donde

$$\text{sign} = \begin{cases} +1, & u < 0 \\ -1, & u > 0 \end{cases} \quad (1.57)$$

Que están basadas en la ec. (1.49). Ya que existe un número fijo e igual de cargas positivas y negativas en la interfase en los dos materiales consideramos que la región de carga espacial se comporta como un capacitor de placas paralelas. La tercera ecuación cardinal se obtiene de la expresión de la capacitancia por unidad de área del dispositivo

$$\frac{1}{C_{CdTe-Ter}} = \frac{1}{C_1[\varphi_{s1}(Va)]} + \frac{1}{C_2[\varphi_{s2}(Va)]} \quad (1.58)$$

donde

$$C_1 = \frac{(\epsilon_0\epsilon_{s1})^2}{\beta L_{D1}^2 Q_1} \cdot e^{\Delta u_1/2} \cdot \{\sinh(u_1^*) - \sinh(u_1^* - u_{s1}(Va))\} \\ = \frac{q\epsilon_0\epsilon_{s1}}{Q_1} \{N_1 + 2n_{i1} \cdot e^{\Delta u_1/2} \cdot \sinh(u_1^* - u_{s1}(Va))\} \quad (1.59)$$

y

$$C_2 = \frac{(\epsilon_0\epsilon_{s2})^2}{\beta L_{D2}^2 Q_2} \cdot e^{\Delta u_2/2} \cdot \{\sinh(u_2^*) - \sinh(u_2^* - u_{s2}(Va))\} \\ = \frac{q\epsilon_0\epsilon_{s2}}{Q_2} \{N_2 + 2n_{i2} \cdot e^{\Delta u_2/2} \cdot \sinh(u_2^* - u_{s2}(Va))\} \quad (1.60)$$

donde C_1 y C_2 son los capacitores debidos al *CdTe* y al Ternario respectivamente

Es importante notar que la energía del gap del ternario no es una combinación lineal sino una función más compleja dependiente de x [10]

$$E_g(x) = (1 - x)E_g(CdS) + xE_g(CdTe) - bx(1 - x) \quad (1.61)$$

donde b es el coeficiente de curvatura óptica que en este caso es de $1,69eV$ que es usado para describir la variación en la banda del gap en una aleación de un semiconductor compuesto; está relacionada con la estructura electrónica y la deformación de la red.

1.11. Método teórico

En esta sección presentamos la metodología para los cálculos simultáneos de la banda de valencia ΔE_v y la densidad de carga en la interfase σ . Se asume que estas dos cantidades son independientes del voltaje aplicado. Esto se justifica porque estamos interesados en heterouniones con densidades de defectos fijos.

Los pasos para obtener las bandas de energías en ambos lados de la interfase son:

- a) Los dos potenciales interfaciales (φ_{s1} y φ_{s2}) que son las curvaturas totales de las bandas en cada lado de la interfase).
- b) El incremento de energía en la banda de valencia ΔE_v .
- c) La densidad de carga interfacial σ .

En suma a estas, tres ecuaciones cardinales originadas del desplazamiento de la ecuación de las bandas (1.50), la neutralidad de la carga (1.54) y la capacitancia total de la interfase (1.58) son necesarias. Este método no hace uso de ninguna aproximación y provee una determinación simultánea de la discontinuidad de la banda de valencia y la densidad de carga interfacial.

Se tiene una dependencia lineal de $1/C^2$ vs. V_a cuando $V_a \rightarrow 0$, (donde V_a es el voltaje aplicado) resolvemos la banda de energía numéricamente en cualquier sitio de la heterounión utilizando los potenciales de la interfase en el ternario.

Para estas ecuaciones, se asume que las propiedades físicas del ternario (CdS_xTe_{1-x}) se acercan más a las del semiconductor tipo n (CdS). El semiconductor tipo p ($CdTe$) queda intacto (fig. 1.7), en donde podemos notar que la banda total a cada lado de la interfase depende del voltaje aplicado V_a esto es $\varphi_{s1}(V_a)$ y $\varphi_{s2}(V_a)$.

También se asume que las discontinuidades de las bandas de valencia y la

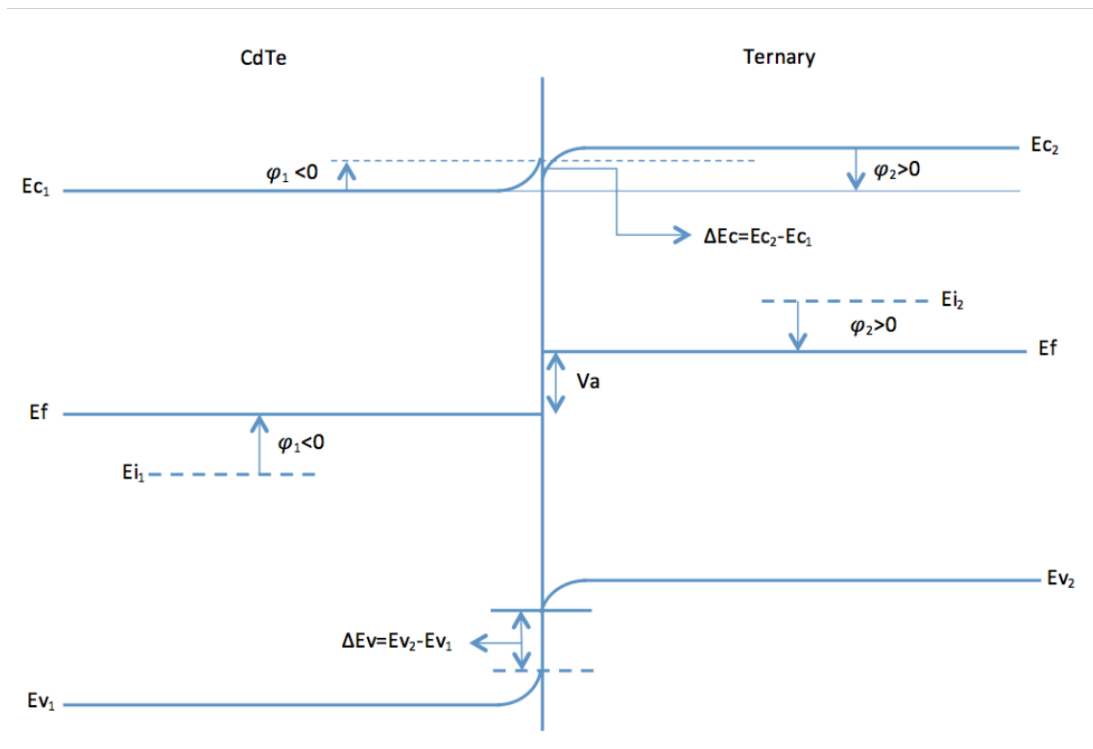


Figura 1.7: Diagrama de la banda de energía de una heterounión n-p con voltaje aplicado. El nivel de referencia para los potenciales de cada semiconductor está a su nivel intrínseco de energía. Asumimos que las propiedades físicas del ternario se acercan más a las del semiconductor tipo n (CdS).

densidad de la carga en la interfase son independientes del voltaje aplicado, que es una suposición usual para voltajes pequeños. Esta suposición está validada con el experimento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS

Las mediciones capacitancia-voltaje son la características más comúnmente usadas para celdas solares.

Para calcular los valores de la capacitancia en la ecuación 1.58 consideramos los valores de las constantes dieléctricas de los materiales que forman la celda como: $\epsilon_n = 9,12\epsilon_0$ y $\epsilon_p = 10,2\epsilon_0$. Usando el modelo de Anderson, obtenemos los valores para la concentración de aceptores (N_a) y la concentración de donadores (N_d) y se obtuvo una concentración mayor en el semiconductor tipo n (CdS).

En este trabajo se varió la concentración del ternario para ajustar la curva. Los valores fueron los siguientes con la respectiva desviación estadar:

$$\begin{aligned}x &= 0,1, s = 1,90 \times 10^{-02}; \\x &= 0,2, s = 1,32 \times 10^{-02}; \\x &= 0,3, s = 7,62 \times 10^{-03}; \\x &= 0,4, s = 3,68 \times 10^{-03}; \\x &= 0,5, s = 1,46 \times 10^{-03}; \\x &= 0,6, s = 4,43 \times 10^{-04}; \\x &= 0,7, s = 6,80 \times 10^{-05}; \\x &= 0,75, s = 1,01271 \times 10^{-05}\end{aligned}$$

$$x = 0,8, s = 4,61 \times 10^{-05};$$

$$x = 0,9, s = 7,23922 \times 10^{-05}.$$

El mejor ajuste es el de $x = 0,75$ que tiene una desviación estandar de $s = 1,01271 \times 10^{-05}$ comparado con el cálculo cuando no se toma en cuenta la formación del ternario cuya desviación estandar es de $2,24 \times 10^{-05}$, además de que esta en acuerdo con los resultados descritos por *G. Cediél et al* [11].

Los parámetros y constantes requeridos para este cálculo fueron tomados de un artículo previo [12]. En la fig. 2.1 se muestran los resultados obtenidos en un rango de voltaje de 0 a 0,5V y se observa que se tiene un mejor ajuste. En donde se asume la formación de un ternario en medio de las interfases además de que concluimos que el ternario adquiere las propiedades del semiconductor *CdS*. Por otra parte obtuvimos los valores de la banda de valencia y la densidad de carga interfacial que son valores importantes en la fabricación de las celdas solares

$$\Delta E_V = 0,99eV \quad (2.1)$$

$$\sigma = 1 \times 10^{13} cm^{-2} \quad (2.2)$$

que están en acuerdo con los valores reportados [10, 13, 14] además de ser datos importantes en el conocimiento de la celda solar. En el cálculo sin tomar en cuenta el ternario se ocupa una diferencia en la banda de valencia de $\Delta E_V = 0,87eV$.

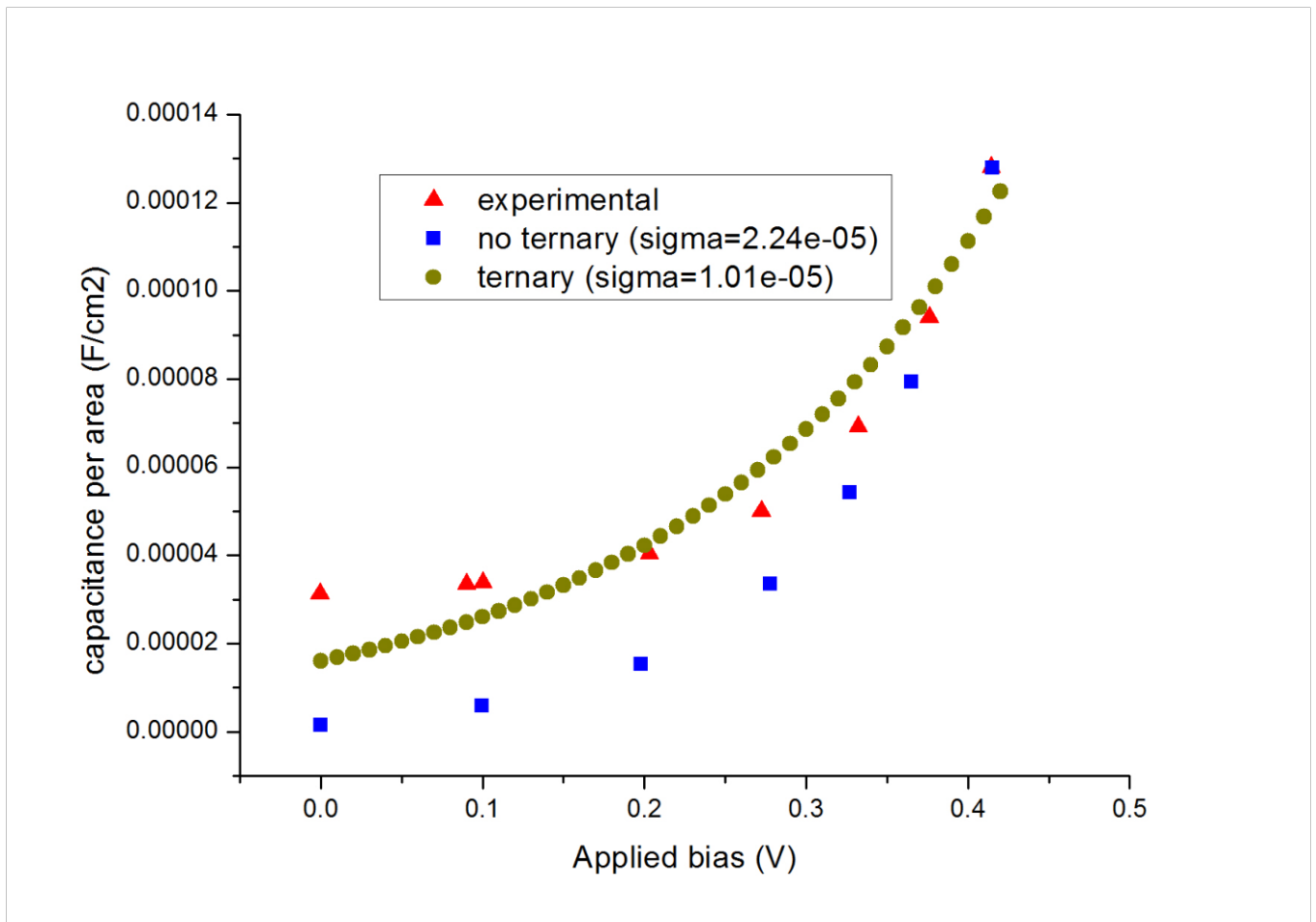


Figura 2.1: Comparación de las características C-V calculadas para una celda solar CdTe/CdS asumiendo la formación de un ternario en medio de los dos semiconductores (círculo), sin ternario (cuadrado) y el cálculo experimental (triángulo)

CONCLUSIONES DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS

Mediante la técnica *C-V matching method* se calculó: la gráfica capacitancia vs. Voltaje de una celda solar *CdS/CdTe* considerando la formación de una capa de ternario (CdS_xTe_{1-x}). Nuestros resultados son mejores que nuestro cálculo previo sin contar la formación de un ternario [12]. La capa del ternario adquiere las propiedades del *CdS* (ya que la heterounión tipo $p - n$ se hace con el Teluro de Cadmio y el ternario) y ésta es la que se comporta como el semiconductor tipo n en vez del *CdS*. Esto puede tomarse como evidencia de la existencia de un ternario que juega un papel importante en las celdas solares.

INTRODUCCIÓN DE SENSORES BASADOS EN CINTAS DE GRAFENO

En este capítulo se presentan los conceptos para la comprensión de los transistores de efecto de campo, que se describen en la primera sección. La segunda sección trata los efectos clásicos y cuánticos en los sistemas mesoscópicos de gran interés para los cálculos posteriores. En la tercera sección se detallan las propiedades de la bicapa de grafeno que será el *cuerpo* de nuestro dispositivo y también se justifica la importancia de este material. En la cuarta sección se resumen las dos teorías fundamentales para calcular las curvas $I - V$, que son, teoría de los funcionales de la densidad y la función de Green fuera de equilibrio; también se darán los distintos parámetros que se pueden usar para hacer la simulación del dispositivo. Y en la última sección se hablará sobre el fenómeno de la resistencia diferencial negativa (NDR) que será determinante para la detección de moléculas simples.

4.1. Transistores de efecto de campo o unipolares

En el transistor de efecto de campo, se puede lograr la amplificación de un voltaje de entrada, aplicando la señal a un electrodo que controla el

ancho del canal (angosto) que porta corriente, haciendo variar la región de carga espacial asociada con una unión $p - n$, como se indica en la fig. 4.1. En general una corriente de carga (denominada algunas veces corriente de fuente) debe fluir a través de un canal angosto que está unido a un lado, por lo menos, con la región de carga espacial relacionada con una unión $p - n$. Conforme varía el voltaje inverso de esta unión, la extensión de la región de carga espacial, y por tanto, la conductancia del canal, varía en forma correspondiente.

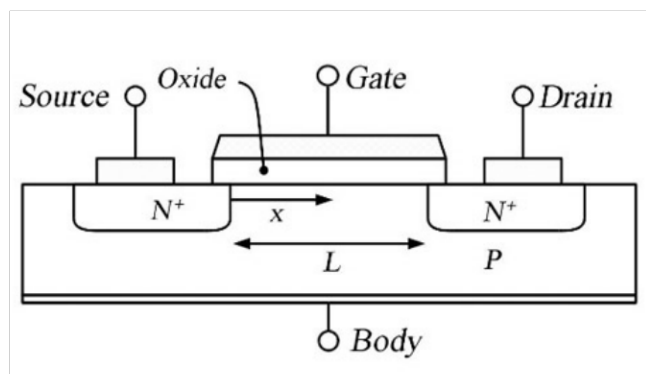


Figura 4.1: Diagrama esquemático de un transistor de efecto de campo.

La terminal de entrada de corriente del canal de un transistor de efecto de campo se denomina casi siempre electrodo de fuente, la terminal de retorno del canal es el electrodo de drenaje y la terminal de entrada de señal es el electrodo de compuerta.

Un transistor de efecto de campo de arquitectura semiconductor óxido metálico (MOSFET) es el transistor más utilizado actualmente en circuitos integrados de uso comercial. Sin embargo las longitudes de los canales en un MOSFET continúan encogiéndose rápidamente hacia el orden de 10nm según la ley de Moore [15]. El uso de canales de conducción de dimensiones nanométricas abren la posibilidad de fabricar FET's cuasi-balísticos. Los transistores basados en nanoestructuras son de especial interés por su estructura de banda unidimensional la cual suprime la retrodispersión y hace una operación cuasi-balística.

En el área de investigación de sensores a base de cintas de grafeno, se está tratando de establecer una tecnología para la detección ultrasensible de moléculas que permita la presencia de hasta una sola de ellas. Estos sensores pueden implementarse con dos cintas de grafeno paralelas en configuración de transistor, lo cual permite detectar por medios electrónicos la presencia de biomoléculas o de moléculas contaminantes en el medio ambiente o en la industria química. Esta tecnología abre una nueva posibilidad para los chequeos médicos de origen físico y contribuirá a la medicina preventiva y la gestión de la salud durante la recuperación.

Simulaciones numéricas proveen una detallada información en la operación de dispositivos a nano escala que pueden ayudar a desarrollar transistores a base de dos cintas de grafeno tipo sandwich.

4.2. Conceptos de transporte eléctrico en sistemas mesoscópicos [16]

Los sistemas mesoscópicos están situados dimensionalmente entre los sistemas microscópicos y macroscópicos (fig. 4.2). Las propiedades físicas de un sistema son alteradas en base a su tamaño, es decir, para un sistema masivo como: en el sistema macroscópico gobiernan las propiedades clásicas mientras que en un sistema microscópico gobiernan las propiedades cuánticas. Para un sistema mesoscópico tenemos una conjunción de los dos límites, que definen, las propiedades de un sistema mesoscópico hecho a base de algunos cuantos átomos o moléculas. Estas propiedades son afectadas por fenómenos clásicos así como también por fenómenos cuánticos.

4.3. Propiedades de la bicapa de grafeno

Las cintas de grafeno (GNR) están formadas por átomos de carbono ordenados en una red hexagonal que, dependiendo de cómo se termina la red

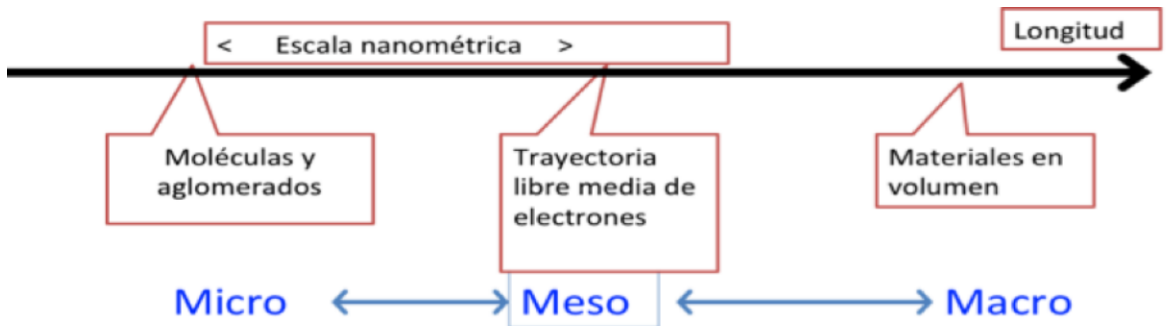


Figura 4.2: Clasificación de sistemas dependiendo de su tamaño.

puede ser zig-zag o armchair, muestra propiedades eléctricas distintas. La producción por exfoliación mecánica de hojuelas aisladas de grafeno con excelentes propiedades de conducción [17] ganaron interés porque se observa una secuencia inusual de inflexiones en el efecto Hall cuántico entero en el grafeno [37, 39]. Esto confirma el hecho de que el transporte de carga en el grafeno son cuasipartículas quirales sin masa con una dispersión lineal, como se describe por un Hamiltoniano efectivo relativista (Ec. de Dirac) [18–20] esto se describe mejor en la subsección de abajo, y estas características apuntan a una explosión de interés en este campo, en un caso particular, para la detección de moléculas simples [21]. El efecto Hall cuántico entero en la bicapa de grafeno [22] es aún más inusual que en la monocapa ya que este indica la presencia de cuasipartículas quirales [23] con una dispersión parabólica a baja energía. El Hamiltoniano efectivo de la bicapa de grafeno puede ser vista como una generalización del Hamiltoniano relativista del grafeno [23, 25–30].

La monocapa de grafeno posee una superficie muy plana y se predice teóricamente tener un área de 2600m^2 por gramo [36]. Algunas de las propiedades de la bicapa de grafeno son muy similares a las de la monocapa [21, 32]. Estas incluyen excelente conductividad eléctrica a temperatura ambiente con una movilidad arriba de $40,000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en el aire [33]; la posibilidad de sintonizar propiedades eléctricas cambiando la densidad del transporte a través de una compuerta (gate) o dopándolo [17, 22, 31]; dure-

za mecánica (el modulo de Young se estima cerca de $0,8TPa$ [34, 35]); el hecho de ser impermeable permite ser un buen candidato a sensor de gases estándares. El grafeno también exhibe un efecto de campo eléctrico ambipolar a lo largo de la conducción de portadores de carga [16], efecto Hall cuántico entero a temperatura ambiente, efecto Hall cuántico fraccional a bajas temperaturas [37–39] y alta elasticidad [40].

De la misma forma que la monocapa de grafeno, la bicapa de grafeno tiene potencial para aplicaciones futuras en muchas áreas [32] incluyendo electrodos flexibles transparentes, para pantallas táctiles [41]; transistores a alta frecuencia [42]; dispositivos termoeléctricos; dispositivos fotónicos incluyendo dispositivos plasmónicos [44] y fotodetectores [45]; aplicaciones energéticas incluyendo baterías [46, 47]; y materiales compuestos [48, 49].

Es posible direccionar cada capa separadamente llevando a nuevas características en la bicapa de grafeno incluyendo la posibilidad de controlar la energía de la banda del gap cerca de $300mV$ a través de un dopado o una compuerta (gate) [23, 25, 31]. El grafeno es caracterizado por una variedad de técnicas. En particular, microscopia de transmisión de electrones (TEM) y microscopio de fuerza atómica (AFM) son esenciales para determinar el número de capas y otras propiedades estructurales. Un método importante para preparar algunas capas de grafeno es exfoliación térmica del óxido de grafito a altas temperaturas [50–53].

Las nanopartículas de grafito exhiben propiedades magnéticas inusuales tales como el comportamiento espín-glass y el fenómeno de swicheo magnético [57–59]. Las bicapas de grafeno están predichas a ser ferromagnéticas [60]. Cálculos de primeros principios usando (DFT) han mostrado la existencia de un estado base ferromagnéticamente ordenado en los bordes zig-zag del grafeno [61]. Se predice que orillas zig-zag de mas de 3-4 celdas unitarias son magnéticas, sin importar si las orillas son regulares o irregulares [62, 63].

Estudios en las propiedades magnéticas de nano partículas de grafito

demuestran la importancia de los estados del borde derivadas de los electrones no enlazados [54–56]; estos bordes en cintas de grafeno juegan un papel crucial en la determinación de estructuras electrónicas [54] que se determinarán en la sección siguiente.

4.3.1. Estructura de bandas electronica

La estructura del cristal y la zona de Brillouin

La bicapa de grafeno consiste de dos monocapas acopladas de átomos de Carbono, cada una con una estructura hexagonal. La figura 4.3 muestra la estructura del cristal de la monocapa de grafeno, la figura 4.4 demuestra la bicapa de grafeno. En ambos casos, los vectores de red primitivos a_1 y a_2 se definen como

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

donde $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ es la constante de red, la distancia entre celdas unitarias adyacentes, $a = 2,46\text{Å}$ [64]. Podemos notar que la constante de red es distinta de la longitud de enlace carbono-carbono $a_{cc} = a/\sqrt{3} = 1,42\text{Å}$, que es la distancia entre átomos de carbono adyacentes.

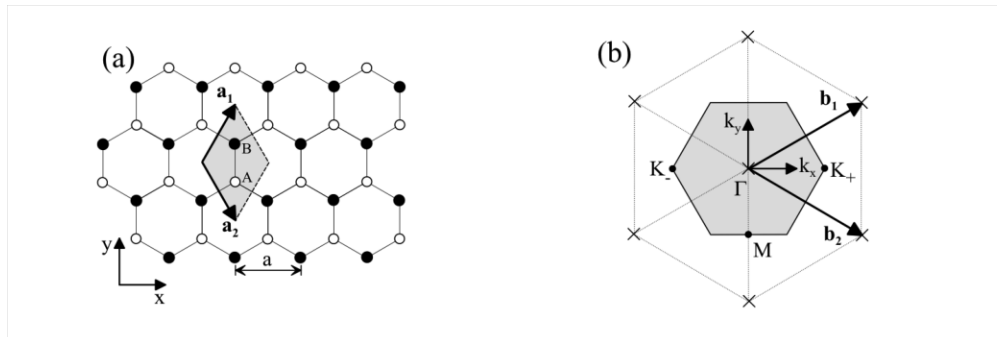


Figura 4.3: (a) estructura cristalina de la monocapa de grafeno con átomos A (B) mostrados como círculos blancos (negros). El rombo sombreado es la celda unitaria convencional, \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores de red primitivos. (b) Red recíproca de la monocapa y bicapa de grafeno con puntos de red indicados como cruces, \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 son los vectores de la red recíproca. El hexágono sombreado es la primer zona de Brillouin con Γ indicando el centro, y K_+ y K_- mostrando esquinas no equivalentes.

En la monocapa de grafeno, cada celda unitaria contiene dos átomos de carbono, etiquetadas con A y B , como en la figura 4.3 (a). Las posiciones de los átomos A y B no son equivalentes ya que no es posible conectarlos con un vector de red de la forma $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ con n_1 y n_2 enteros. El acoplamiento de las hojuelas de bicapa de grafeno consiste de cuatro átomos en la celda unitaria etiquetada como A_1, B_1 en la capa baja y A_2, B_2 en la capa de arriba. Las capas son acomodadas de tal manera que uno de los átomos de la capa de abajo B_1 está directamente debajo de un átomo A_2 , de la capa de arriba. Nos referimos a estos dos sitios atómicos por *sitios dimer* ya que los orbitales electrónicos sobre ellos son acoplados por una intercapa relativamente fuerte.

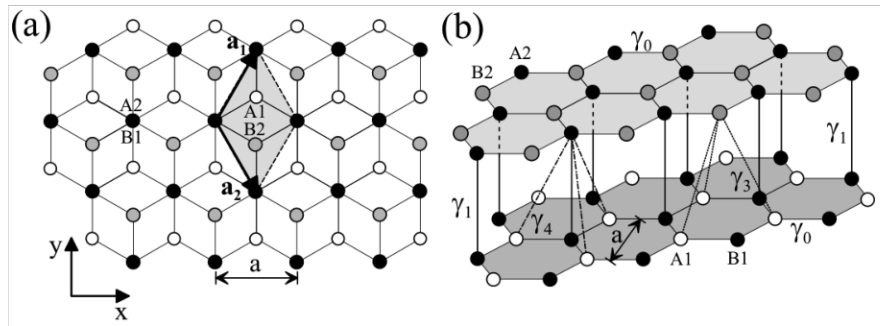


Figura 4.4: Vista (a) plana y (b) lateral de la estructura de cristal de la bicapa de grafeno. Los átomos A_1 y B_1 en la capa inferior se muestran como círculos blancos y negros, A_2 y B_2 en la capa superior son los blancos y grises, respectivamente. Los rombos sombreados en (a) indican la celda unitaria convencional

Otros dos átomos A_1 y B_2 no tienen una contraparte sobre la otra capa que está directamente sobre o debajo de ellos y son llamados *sitios non-dimer*; \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 son los vectores de la red recíproca de la monocapa de grafeno y la bicapa de grafeno donde $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi$ y $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0$ están dados por

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

Como se muestra en la figura 4.3 (b), la red recíproca es una red hexagonal de Bravais, y la primer zona de Brillouin es un hexágono.

Notemos que en este trabajo solo se considera este tipo de ordenación

llamado *apilación Bernal* o *apilación AB*; no se consideran otros tipos de apilamiento como *apilación AA* del grafeno, grafenos torcidos o dos hojas de grafeno separadas por un dieléctrico con posibles interacciones entre ellos.

4.3.2. Hamiltoniano efectivo de dos bandas a bajas energías

En esta subsección nos enfocaremos en la estructura de bandas electrónica a bajas energías en la vecindad de los puntos K_+ y K_- en las esquinas de la zona de Brillouin, relevante para energías cercanas al nivel de Fermi. Un modelo simple se puede obtener eliminando orbitales relacionados a los sitios *dimer*, resultando en un Hamiltoniano efectivo para orbitales a bajas energías. Primero se procede en términos generales, antes de aplicarlo específicamente a la bicapa de grafeno.

Procedimiento general

Consideramos la ecuación de eigenvalores de la energía, y consideramos bloques separados en el Hamiltoniano correspondiente a componentes de baja energía $\theta = (\psi_{A1}, \psi_{B2})^T$ y *dimer* $\chi = (\psi_{A2}, \psi_{B1})^T$:

$$\begin{pmatrix} h_\theta & u \\ u^\dagger & h_\chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \theta \\ \chi \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

La segunda columna de (4.3) permite poner a los componentes *dimer* a ser expresados en términos de bajas energías:

$$\chi = (E - h_\chi)^{-1} u^\dagger \theta. \quad (4.4)$$

sustituyendola en la primera columna de (4.3) nos dará un eigenvalor efectivo escrito solo por componentes de energías bajas

$$\begin{aligned} [h_\theta - u(E - h_\chi)^{-1} u^\dagger] \theta &= E \theta \\ [h_\theta - u h_\chi^{-1} u^\dagger] \theta &\approx E s \theta, \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde $s = 1 + u h_\chi^{-2} u^\dagger$. La aproximación es adecuada en términos lineales

de E . Finalmente desarrollamos una transformación $\Phi = s^{1/2}\theta$:

$$\begin{aligned} [h_\theta - uh_\chi^{-1}u^\dagger]s^{-1/2}\Phi &\approx Es^{1/2}\Phi \\ s^{-1/2}[h_\theta - uh_\chi^{-1}u^\dagger]s^{-1/2}\theta &\approx E\Phi. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Esta transformación asegura que la normalización de Φ es consistente con los estados originales

$$\begin{aligned} \Phi^\dagger\Phi &= \theta^\dagger s\theta = \theta^\dagger[1 + uh_\chi^{-2}u^\dagger]\theta \\ &\approx \theta\theta^\dagger + \chi\chi^\dagger. \end{aligned} \quad (4.7)$$

donde se uso 4.4. Por tanto, el Hamiltoniano efectivo para componentes a bajas energías está dada por:

$$H^{(efectivo)} \approx s^{-1/2}[h_\theta - uh_\chi^{-1}u^\dagger]s^{-1/2}. \quad (4.8)$$

bicapa de grafeno

Si escribimos, en las bases de bajas energías, componentes *dimer* la ecuación 4.3 tenemos

$$\begin{aligned} h_\theta &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{A1} & v_3\pi \\ v_3\pi^\dagger & \varepsilon_{B1} \end{pmatrix}, & h_\chi &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{A2} & \gamma_1 \\ \gamma_1^\dagger & \varepsilon_{B1} \end{pmatrix} \\ u &= \begin{pmatrix} -v_4\pi^\dagger & v\pi^\dagger \\ v\pi & -v_4\pi \end{pmatrix}, & u^\dagger &= \begin{pmatrix} -v_4\pi & v\pi^\dagger \\ v\pi & -v_4\pi^\dagger \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Usando el procedimiento descrito anteriormente es posible obtener un Hamiltoniano efectivo $H^{(eff)} \equiv \hat{H}_2$. Una expansión se desarrolla asumiendo que la intracapa γ_0 y el acoplamiento entre capas γ_1 son mas grandes que otras energías $\gamma_0, \gamma_1 \gg |E|, |\gamma_3|, |\gamma_4|, |U|, |\Delta'|, \delta_{AB}$. Luego, manteniendo solo términos que son lineales en los parámetros pequeños $|\gamma_3|, |\gamma_4|, |U|,$

$|\Delta'|$, δ_{AB} y el momento al cuadrado el Hamiltoniano efectivo es [23, 24]

$$\begin{aligned}
\hat{H}_2 &= \hat{h}_0 + \hat{h}_\omega + \hat{h}_4 + \hat{h}_\Delta + \hat{h}_U + \hat{h}_{AB} \\
\hat{h}_0 &= -\frac{1}{2m} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix}, \\
\hat{h}_\omega &= v_3 \begin{pmatrix} 0 & \pi \\ \pi^\dagger & 0 \end{pmatrix} - \frac{v_3 a}{4\sqrt{3}\hbar} \begin{pmatrix} 0 & (\pi^\dagger)^2 \\ \pi^2 & 0 \end{pmatrix} \\
\hat{h}_4 &= \frac{2vv_4}{\gamma_1} \begin{pmatrix} \pi^\dagger\pi & 0 \\ 0 & \pi\pi^\dagger \end{pmatrix} \\
\hat{h}_\Delta &= \frac{\Delta'v^2}{\gamma_1^2} \begin{pmatrix} \pi^\dagger\pi & 0 \\ 0 & \pi\pi^\dagger \end{pmatrix} \\
\hat{h}_U &= -\frac{U}{2} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \frac{2v^2}{\gamma_1^2} \begin{pmatrix} \pi^\dagger\pi & 0 \\ 0 & \pi\pi^\dagger \end{pmatrix} \right] \\
\hat{h}_{AB} &= \frac{\delta_{AB}}{2} \begin{pmatrix} \pi^\dagger\pi & 0 \\ 0 & \pi\pi^\dagger \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.10}$$

donde $\pi = \xi p_x + i p_y$ y $\pi^\dagger = \xi p_x - i p_y$.

4.3.3. El efecto Hall cuántico entero

Cuando un gas de electrones bidimensional se coloca en un campo magnético perpendicular, los electrones siguen órbitas sincrotónicas y sus energía son cuantizadas como los niveles de Landau [65]. A un campo magnético suficientemente alto, la naturaleza discreta de los niveles de Landau se manifiestan como un efecto Hall cuántico entero [66–68], donde la conductividad de Hall asume valores que son enteros multiplicadas por e/h .

Los niveles de Landau en la capa de grafeno han sido estudiados desde hace sesenta años [69] y existen varios estudios teóricos [19, 20, 70, 71] considerando las consecuencias de la quiralidad en el grafeno. La observación experimental del efecto Hall cuántico entero en la monocapa de gra-

feno encuentra una inusual secuencia de inflexiones cuantizadas debidas a la conductividad Hall, confirmando la naturaleza quirral de los electrones prometiendole un gran interes en este campo [21]. En la bicapa de grafeno, la observacion del efecto Hall cuántico entero [22] y los niveles de Landau calculados [23] nos darán características adicionales relacionadas a la naturaleza quirral de los electrones.

El espectro de los niveles de Landau en la bicapa de grafeno

Consideramos los espectros en los niveles de Landau de los dos componentes del Hamiltoniano quirral h_0 dados por la ec. (4.10).

El campo magnético se toma en cuenta cuando cambiamos el operador de momento como $p = (p_x, p_y) \equiv i\hbar\nabla + e\mathbf{A}$ donde \mathbf{A} es el vector potencial y e la carga del electrón. Para un campo magnético perpendicular a la bicapa, $\mathbf{B} = (0, 0, -B)$ donde $B = |\mathbf{B}|$, el vector potencial puede escribirse en la norma de Landau $\mathbf{A} = (0, -Bx, 0)$, que preserva la invariancia traslacional en la dirección y . Luego $\pi = -i\hbar\xi\partial_x + \hbar\partial_y + ieBx$ y $\pi^\dagger = -i\hbar\xi\partial_x - \hbar\partial_y + ieBx$, y los eigenvalores estan en funcion de los estados de un oscilador armónico en la dirección x y una onda plana en la dirección y

$$\phi_l(x, y) = A_l H_l \left(\frac{x}{\lambda_B} - \frac{p_y \lambda_B}{\hbar} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\lambda_B} - \frac{p_y \lambda_B}{\hbar} \right)^2 + i \frac{p_y y}{\hbar} \right] \quad (4.11)$$

donde la longitud magnética es $\lambda = \sqrt{\hbar/eB}$, H_l son los polinomios de Hermite de orden l y $A_l = 1/\sqrt{2^l l! \sqrt{\pi}}$ es una constante de normalización.

Los operadores π y π^\dagger que aparecen en al Hamiltoniano (4.10) actuan como operadores de ascenso y descenso para los estados del oscilador armónico (4.11). Al primer valle, K_+ ,

$$\begin{aligned} K_+ : \quad \pi \phi_l &= -\frac{\sqrt{2}i\hbar}{\lambda_B} \sqrt{l} \phi_{l-1}, \\ K_+ : \quad \pi^\dagger \phi_l &= \frac{\sqrt{2}i\hbar}{\lambda_B} \sqrt{l+1} \phi_{l+1}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

y $\pi \phi_0 = 0$. Es posible demostrar que los espectros en los niveles de Landau

del Hamiltoniano (4.10) consisten de un serie de electrones y huecos con niveles de energía y funciones [9] de onda dados por

$$\begin{aligned} K_+ : \quad E_{l,\pm} &= \pm \hbar \omega_c \sqrt{l(l-1)}, \quad l \geq 2, \\ K_+ : \quad \psi_{l,\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_l \\ \pm \phi_{l-2} \end{pmatrix}, \quad l \geq 2. \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde $\omega_c = eB/m$ y \pm se refieren al electron y al hueco respectivamente. Para altos valores del índice, $l \gg 1$, los niveles son aproximadamente equidistantes con espaciado $\hbar \omega_c$ proporcional a la magnitud del campo magnético B . Sin embargo, este espectro ec (4.13), es válido solo para un nivel suficientemente pequeño y campo magnético $l \hbar \omega_c \ll \gamma_1$ ya que el Hamiltoniano efectivo (4.10) es solo aplicable a bajas energías.

En suma, a los niveles dependientes del campo, existen dos niveles fijos a energía cero $E_1 = E_0 = 0$ con eigenfunciones:

$$K_+ : \quad \psi_1 = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_0 = \begin{pmatrix} \phi_0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Pueden ser vistas como el resultado del cuadrado del operador de descenso del Hamiltoniano 4.10 que actua en el oscilador del estado base y los primeros estados excitados para dar energía cero $\pi^2 \phi_0 = \pi^2 \phi_1 = 0$. las eigenfunciones ψ_0 y ψ_1 tienen una amplitud finita en la subred $A1$, en la capa de abajo, pero amplitud cero en la subred $B2$.

En el segundo valle, K_- , los roles de los operadores π y π^\dagger se invierten: y $\pi \phi_0 = 0$. El espectro en el nivel de Landau a K_- es degenerar al K_+ , es decir, $E_{l,\pm} = \pm \hbar \omega_c \sqrt{l(l-1)}$ para $l \geq 2$ y $E_1 = E_0 = 0$, pero los roles en las subredes $A1$ y $B2$ se invierten:

La estructura del valle y el espín electrónico contribuyen a una degeneración al duplicarse los niveles de Landau. Por lo tanto cada nivel en la bicapa de grafeno se degenera cuatro veces, a excepción de los niveles de energía cero donde hay una degeneración óctuple debido al valle, el espín, y a la degeneración orbital de ψ_0 y ψ_1 .

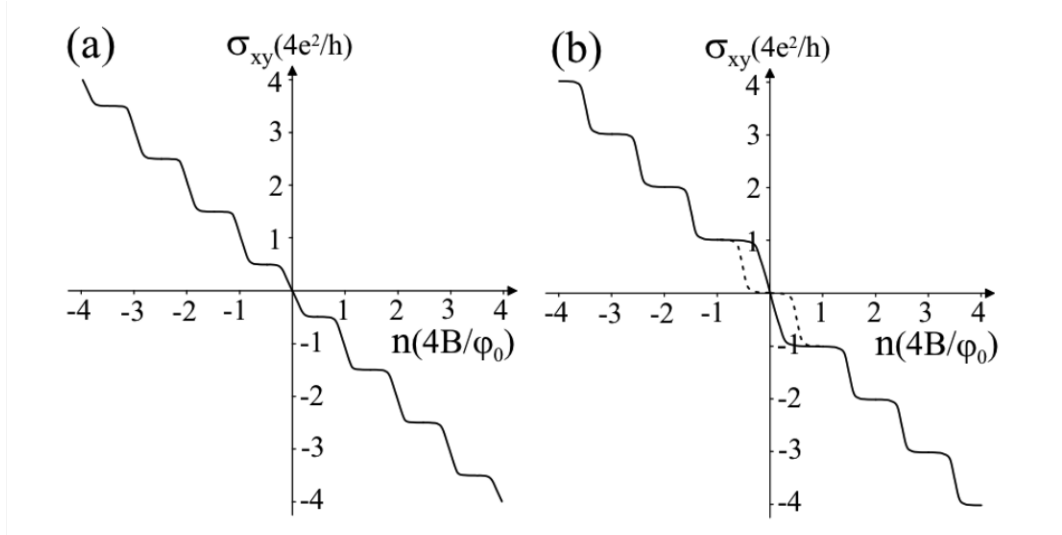


Figura 4.5: Esquema de la dependencia de la conductividad de Hall σ_{xy} con una densidad de transporte n para (a) la monocapa de grafeno y (b) la bicapa de grafeno, donde $\varphi_0 = h/e$ es el flujo cuántico y B es la magnitud del campo magnético. La línea sombreada en (b) muestra el comportamiento para un semiconductor convencional o una bicapa de grafeno en la presencia de una gran asimetría en la intercapa U con un nivel de degeneración de cuatro debido al espín y a los grados de libertad del valle.

Tres tipos de efecto Hall cuántico entero

La forma del espectro del nivel de Landau se manifiesta en una medición del efecto Hall cuántico entero. Vamos a comparar la densidad de la dependencia de la conductividad Hall $\sigma_{xy}(n)$ para la bicapa de grafeno con la de un semiconductor convencional y de la monocapa de grafeno.

El nivel del espectro de Landau de un semiconductor bidimensional convencional es $E_l = \hbar\omega_c(l + 1/2)$, $l \geq 0$, donde $\omega_c = eB/m$ es la frecuencia del ciclotrón [67,68]. Como se cambia la densidad, hay un paso en σ_{xy} cada vez que un nivel de Landau es cruzado, y la separación de los pasos en el eje de la densidad es igual a la densidad de transporte máximo por nivel de Landau, gB/φ_0 , donde $\varphi_0 = h/e$ es el flujo cuántico y g es el factor de degeneración. Cada inflexión de σ_{xy} (conductividad de Hall) se produce en un valor cuantificado de Nge^2/h donde N es un entero que etiqueta la inflexión y g es un entero que describe el nivel de degeneración; los pasos entre inflexiones adyacentes tienen longitud ge^2/h .

El espectro en el nivel de Landau de la monocapa de grafeno [69–71] consiste en una serie de electrones y huecos de niveles, $E_{l,\pm} = \pm\sqrt{2l}\hbar\nu/\lambda_B$ para $l \geq 0$, con un nivel de energía cero adicional $E_0 = 0$. Todos los niveles son cuatro degenerado, debido al espín y a los grados de libertad del valle. La correspondiente conductividad de Hall está demostrada esquemáticamente en la figura 4.5 a. Existen pasos de longitud $4e^2/h$ entre cada inflexión, como se esperaba por la consideración del caso convencional, pero las inflexiones ocurren en valores semi-enteros de $4e^2/h$ en lugar de los enteros, como se observa experimentalmente. Esto es debido a la existencia de un nivel cuatro degenerado $E_0 = 0$ a energía cero, que contribuye a un paso de longitud $4e^2/h$ a densidad cero.

Para la bicapa de grafeno, la inflexión en la conductividad de Hall ($\sigma_{xy}(n)$), figura 4.5 b, ocurre a múltiplos de $4e^2/h$. Esto es similar a un semiconductor convencional con nivel de degeneración $g = 4$ derivada del espín y los grados de libertad del valle. La desviación del caso convencional se produce a baja densidad. En la bicapa hay un paso en σ_{xy} de longitud $8e^2/h$ en toda la densidad cero, acompañado de una separación de la inflexión de $8B/\varphi_0$ en la densidad, que surge de la degeneración octuple de la energía cero de los niveles de Landau. Esto se muestra en la línea sólida en la figura 5b, donde, para un semiconductor convencional, no hay paso a través de la densidad cero (la línea punteada).

Por lo tanto, la quiralidad de los portadores de carga en la monocapa y bicapa de grafeno dar lugar a una degeneración de cuatro y ocho veces la energía cero de los niveles de Landau y a pasos de altura de cuatro y ocho veces la conductancia cuántica e^2/h en la conductividad de Hall a densidad cero. Asumimos que la degeneración de los niveles de Landau se preserva, es decir, cualquier división en los niveles es insignificante en comparación con la temperatura y la ampliación en un nivel en el experimento.

4.4. Teoría de dispositivos mesoscópicos

Los cálculos fueron hechos con el programa Atomistix Tool Kit (ATK) [72] usando la teoría de las funcionales de la densidad (DFT) para la parte de los electrodos. El dispositivo que modelaremos representa un sistema abierto (sistema que interactúa libremente con el medio externo, recibiendo estímulos y respondiendo a ellos) en el que la matriz de densidad se calcula usando las funciones de Green fuera de equilibrio (NEGF) en la parte central. La matriz de densidad es el elemento clave para poder definir la densidad de electrones para un potencial efectivo, es decir, para el potencial de Hartree y el potencial de correlación de intercambio.

El dispositivo de dos capas de grafeno más simple es el mostrado en la fig. 4.6

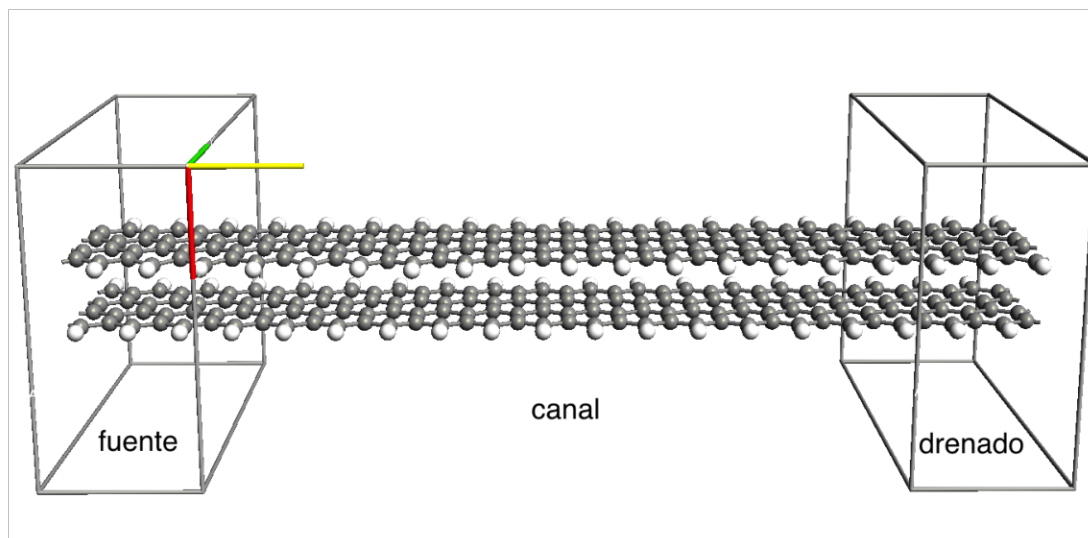


Figura 4.6: Modelo genérico de sensores a base de bicapas de grafeno.

El sistema está dividido en tres partes (izquierda, central y derecha). En el método se aplica una aproximación de apantallamiento que asume que las propiedades de las partes izquierda y derecha (electrodos) pueden ser descritos como propiedades de un bulto. Esta aproximación será válida

cuando la corriente a través del sistema sea lo suficientemente pequeña de tal manera que las regiones de los electrodos puedan ser descritas por una distribución de electrones en equilibrio.

Los electrodos son sistemas en equilibrio con condiciones de frontera periódicos y sus propiedades se obtienen usando un cálculo de estructura electrónica convencional. En la región central la distribución de electrones está fuera de equilibrio.

La hipótesis es que el sistema está en un estado estacionario de tal manera que la densidad de electrones en la región central es invariante en el tiempo. Ya que el potencial químico es diferente en los electrodos la contribución de ellos debe ser tratada independientemente.

$$n(\mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r}) + n_2(\mathbf{r}) \quad (4.15)$$

la contribución de electrones de la izquierda $n_1(\mathbf{r})$ y los de la derecha $n_2(\mathbf{r})$ pueden obtenerse calculando los estados dispersados.

La densidad de los electrodos se calcula sumando todos los estados ocupados de dispersión

$$n_1(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 f \left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \mu_1}{kT} \right) \quad (4.16)$$

$$n_2(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 f \left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \mu_2}{kT} \right) \quad (4.17)$$

donde f es la función de Fermi, ψ_{α} es la función de onda en los electrodos en el nivel α , ε_{α} es la energía en el nivel α y μ es el potencial químico para los electrodos derecho (2) e izquierdo (1).

Los estados de dispersión del sistema son calculados usando los estados de Bloch en los electrodos y después resolviendo la ecuación de Schrödinger de la región central usando los estados de Bloch para las condiciones de frontera.

4.4.1. Teoría de las funcionales de la densidad (DFT)

La idea de usar la densidad de electrones para resolver cálculos con una estructura electrónica tiene sus orígenes en 1927 con las teorías de Thomas y Fermi [73, 74].

Sin embargo en 1964 Hohenberg y Kohn proveen la matemática básica para usar la densidad de electrones y reemplazar las funciones de onda como el descriptor básico para un sistema de electrones [75]. Sus resultados son dos teoremas que dan lugar a DFT y con esto Walter Kohn ganó el premio Nobel en 1998 [76].

- **Teorema 1** La densidad de electrones n en el estado base determina todas las propiedades de un sistema electrónico.
- **Teorema 2** La energía del sistema es un funcional de la densidad electrónica ($E = E[n]$), la energía del estado base del N -ésimo electrón (E_{gs}) y la densidad del estado base $n_{gs}(\vec{r})$ que se obtienen minimizando la energía con respecto a todas las densidades de los N -electrones

$$E_{gs} = E = E[n_{gs}] = \min E[n]. \quad (4.18)$$

En DFT, la estructura electrónica del sistema está descrito en términos del Hamiltoniano de Kohn-Sham de un electrón

$$\hat{H}_{1el} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V^{eff}[n](\vec{r}) \quad (4.19)$$

donde el primer término describe la energía cinética del electrón, el segundo término describe una energía del potencial efectivo moviéndose en un campo promedio de los otros electrones

$$V^{eff}[n] = V^H[n] + V^{xc}[n] + V^{ext}[n] \quad (4.20)$$

donde $V^H[n]$ es el potencial de Hartree debido a la interacción electrostática del campo promedio, $V^{xc}[n]$ es el potencial de intercambio y correlación

causada por las propiedades cuánticas de los electrones y $V^{ext}[n]$ representa cualquier otra interacción electrostática en el sistema. Los otros electrones están descritos en términos de la densidad de electrones total n .

Resolviendo el Hamiltoniano de Kohn-Sham (4.19) obtenemos

$$\hat{H}_{1el}\psi_\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha\psi_\alpha(\vec{r}) \quad (4.21)$$

para resolver esta ecuación diferencial expandimos las funciones de onda en un conjunto de funciones bases

$$\psi_\alpha(\vec{r}) = \sum_i a_{\alpha i}\phi_i(\vec{r}) \quad (4.22)$$

la ecuación diferencial esta modifica en una ecuación matriz para determinar $c_{\alpha i}$

$$\sum_j H_{ij}c_{\alpha j} = \varepsilon_\alpha \sum_j S_{ij}c_{\alpha j} \quad (4.23)$$

La matriz Hamiltoniana $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}_{1el} | \phi_j \rangle$ y la matriz de traslape $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ están dadas por integrales en tres dimensiones sobre las funciones bases.

Los eigenestados ocupados definen la densidad de electrones del sistema

$$n(\vec{r}) = \sum_\alpha |\psi_\alpha(\vec{r})|^2 f\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_F}{kT}\right) = \rho(\vec{r})f\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_F}{kT}\right) \quad (4.24)$$

donde f es la función de Fermi, ε_F la energía de Fermi, T la temperatura del electrón, k la constante de Boltzmann y $\rho(\vec{r})$ la densidad electrónica.

Esencialmente DFT cambia la variable independiente de ψ a ρ ; esto es útil ya que la densidad electronica

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (4.25)$$

sólo depende de tres variables, mientras que la función de onda de N electrones depende de $3N$ variables (mas spin).

Es conveniente representar a la densidad en terminos de la matriz densidad

$$n(\vec{r}) = \sum_{ij} D_{ij} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (4.26)$$

donde la matriz densidad está dada por

$$D_{ij} = \sum_{\alpha} c_{\alpha i}^* c_{\alpha j} f\left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_F}{kT}\right) \quad (4.27)$$

El funcional de la energía puede dividirse en dos partes

$$E[n] = F[n] + \int n(\vec{r}) V^{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.28)$$

El primer término en 4.28 es usualmente llamado la densidad funcional Hohenberg-Kohn. $F[n]$ representa las contribuciones electrónicas (energía cinética y energía potencial de electrón-electrón) a la energía y, diferente a $V^{ext}[n]$, $F[n]$ es universal. Esto es, el mismo funcional se aplica a cualquier sistema electrónico.

4.4.2. Funciones de Green fuera de equilibrio (NEGF)

El método de las funciones de Green fuera de equilibrio (a veces es referido como el formalismo Keldish o Kadanoff-Baym) se usa regularmente para calcular densidades de corriente y carga en conductores bajo un voltaje aplicado a nanoescala.

De la ecuación de Schrödinger

$$H |n\rangle = E |n\rangle \quad (4.29)$$

(por notacion $E = \varepsilon S$ donde $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ es la matriz de traslape) dividimos el Hamiltoniano y la función de onda del sistema en subespacios del contacto ($H_{1,2}$, $|\psi_{1,2}\rangle$) y del dispositivo (H_d , $|\psi_d\rangle$)

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1 & 0 \\ \tau_1^\dagger & H_d & \tau_2^\dagger \\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

donde $\tau_{1,2}$ describe la interacción entre los dispositivos y los contactos. En general tenemos N contactos $(H_{1,\dots,N})$ conectando $(\tau_{1,\dots,N})$ el dispositivo H_d a los reservorios. Aquí asumimos que los contactos son independientes, es decir, no hay términos cruzados entre los diferentes contactos.

Se define la función de Green como sigue

$$(E - H)G(E) = I \quad (4.31)$$

La función de Green nos da la respuesta de un sistema a una perturbación constante v en la ecuación de Schrödinger

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle + |v\rangle \quad (4.32)$$

La respuesta a esta interacción es

$$\begin{aligned} (E - H) |\psi\rangle &= -|v\rangle \\ |\psi\rangle &= -G(E) |v\rangle \end{aligned} \quad (4.33)$$

Estamos interesados en la respuesta a este tipo de perturbación ya que resulta más fácil resolver la función de Green que encontrar una solución al problema de eigenvalores, además de calcular varias propiedades del sistema. Por ejemplo, las funciones de onda del contacto ($|\psi_2\rangle$) pueden calcularse si conocemos las funciones de onda en el dispositivo ($|\psi_d\rangle$). De la tercera fila de (4.30)

$$\begin{aligned} H_2 |\psi_2\rangle + \tau_2 |\psi_d\rangle &= E |\psi_2\rangle \\ (E - H_2) |\psi_2\rangle &= \tau_2 |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle &= g_2(E) \tau_2 |\psi_d\rangle \end{aligned} \quad (4.34)$$

donde g_2 es la función de Green del contacto aislado 2 ($(E - H_2)g_2 = I$).

Es importante notar que ya que tenemos un sistema infinito, obtenemos dos tipos de soluciones de las funciones de Green, las cuales son: la retardada y la avanzada estas ocurren cuando la energía coincide con la banda de energía de los contactos, existen dos tipos de soluciones correspondientes a las ondas de salida y entrada de los contactos. En la práctica estas dos soluciones se obtienen al adherir una parte imaginaria a la energía. Tomando el límite a cero de la parte imaginaria, se obtiene una de las dos soluciones. Si el límite $\rightarrow 0^+$ nos da la solución retardada, $\rightarrow 0^-$ nos da la avanzada. Esto puede ser visto de la transformada de Fourier de la función de Green dependiente del tiempo.

Denotaremos la función de Green con G y la avanzada con G^\dagger . Aquí G denota la función de Green y G_1, G_d, G_{1d} , etc. sus submatrices.

La función de Green del dispositivo (G_d) puede calcularse separadamente sin calcular la función de Green (G). De la función de Green tenemos

$$\begin{pmatrix} E - H_1 & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^\dagger & E - H_d & -\tau_2^\dagger \\ 0 & -\tau_2 & E - H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 & G_{1d} & G_{12} \\ G_{d1} & G_d & G_{d2} \\ G_{21} & G_{2d} & G_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

Al multiplicar las matrices, del resultado, se seleccionan las tres ecuaciones en la segunda columna

$$(E - H_1)G_{1d} - \tau_1 G_d = 0 \quad (4.36)$$

$$-\tau_1^\dagger G_{1d} + (E - H_d)G_d - \tau_2^\dagger G_{2d} = I \quad (4.37)$$

$$(E - H_2)G_{2d} - \tau_2 G_d = 0 \quad (4.38)$$

Podemos resolver (4.36) y (4.38) para G_{1d} y G_{2d}

$$G_{1d} = g_1 \tau_1 G_d \quad (4.39)$$

$$G_{2d} = g_2 \tau_2 G_d \quad (4.40)$$

sustituyendo éstas dos expresiones en (4.37) da

$$-\tau_1^\dagger g_1 \tau_1 G_d + (E - H_d)G_d - \tau_2^\dagger g_2 \tau_2 G_d = I \quad (4.41)$$

donde G_d queda como

$$G_d = (E - H_d - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (4.42)$$

Las expresiones $\Sigma_1 = \tau_1^\dagger g_1 \tau_1$ y $\Sigma_2 = \tau_2^\dagger g_2 \tau_2$ son llamadas las autoenergias. Para la función de Green lo que se requiere es hacer una inversión usando un algoritmo $O(N)$ [77].

Sin perdida de generalidad podemos decir que el efecto de los contactos en el dispositivo es la adición de las autoenergias al Hamiltoniano del dispositivo; ya que cuando calculamos las funciones de Green en el dispositivo, solo calculamos las funciones de Green para el Hamiltoniano efectivo $H_{efectivo} = H_d + \Sigma_1 + \Sigma_2$. Sin embargo, debemos tener en cuenta que solo se puede hacer esto cuando se utilizan las funciones de Green. Los eigen-valores y eigen-vectores de este Hamiltoniano efectivo no tienen una interpretación fácil.

La autoenergía describe el efecto de los estados de los electrodos en la estructura electrónica de la región central. Existen tres métodos para calcular esta energía:

- **Auto energía directa** usa una diagonalización exacta del Hamiltoniano para calcular la auto energía [78].
- **Auto energía recursiva** usa un esquema iterativo para calcular la auto energía que da esencialmente los mismos resultados que el método directo pero es mas rápido para algunos sistemas [79].
- **Auto energía de Krylov** es un método un orden de magnitud mas rápido que los otros dos aunque en algunos casos puede dar resultados inadecuados [80, 81].

Otro importante uso de las funciones de Green es la función espectral

$$A = i(G - G^\dagger) \quad (4.43)$$

que da la densidad de estados (DOS) y todas las soluciones a la ecuación de Schrodinger.

Notemos que para cualquier perturbación $|v\rangle$ obtenemos dos soluciones ($|\psi^R\rangle$ y $|\psi^A\rangle$) a la ecuación de Schrodinger perturbada

$$(E - H) |\psi\rangle = -|v\rangle \quad (4.44)$$

al tomar en cuenta las funciones de Green retardada y avanzada:

$$|\psi^R\rangle = -G |v\rangle \quad (4.45)$$

$$|\psi^A\rangle = -G^\dagger |v\rangle \quad (4.46)$$

La diferencia de estas soluciones ($|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle = (G - G^\dagger) |v\rangle = -iA |v\rangle$) es una solución a la ecuación de Schrodinger

$$(E - H)(|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle) = (E - H)(G - G^\dagger) |v\rangle = (I - I) |v\rangle = 0 \quad (4.47)$$

lo cual significa que $|\psi\rangle = A |v\rangle$ es una solución a la ecuación de Schrodinger para cualquier $|v\rangle$.

Para mostrar que la función espectral da todas las soluciones a la ecuación de Schrodinger se necesita hacer una expansión a la función de Green en las eigen-bases

$$G = \frac{1}{E + i\delta - H} = \sum_k \frac{|k\rangle \langle k|}{E + i\delta - \varepsilon_k} \quad (4.48)$$

donde δ es una pequeña parte imaginaria, $|k\rangle$ son los eigenvectores normalizados a H con los respectivos eigenvalores ε_k . Así la función espectral queda como

$$\begin{aligned} A &= i \left(\frac{1}{E + i\delta - H} - \frac{1}{E - i\delta - H} \right) \\ &= i \sum_k |k\rangle \langle k| \left(\frac{1}{E + i\delta - \varepsilon_k} - \frac{1}{E - i\delta - \varepsilon_k} \right) \\ &= \sum_k |k\rangle \langle k| \frac{2\delta}{(E - \varepsilon_k)^2 + \delta^2} \end{aligned} \quad (4.49)$$

tendiendo δ a cero obtenemos

$$A = 2\pi \sum_k \delta(E - \varepsilon_k) |k\rangle \langle k| \quad (4.50)$$

aquí $\delta(E - \varepsilon_k)$ es la función delta de Dirac. Esto muestra que la función espectral (4.50) nos da todas las soluciones a la ecuación de Schrödinger.

En el caso fuera de equilibrio, los reservorios con diferentes potenciales químicos inyectarán electrones y ocuparán los estados correspondientes a las ondas de entrada en los contactos. Por tanto, queremos encontrar las soluciones correspondientes a estas ondas de entrada.

Consideramos el contacto 1 aislado de otros contactos y del dispositivo. A una cierta energía tenemos soluciones correspondientes a una onda de entrada que es completamente reflejada al final del contacto. Denotaremos estas soluciones con $|\psi_{1,n}\rangle$ donde 1 es el número de contacto y n es el número cuántico (podemos tener algunos modos en los contactos).

Conectando los contactos al dispositivo podemos calcular las funciones de onda del sistema total causada por la onda de entrada en el contacto 1. Para hacer esto notamos que una función de onda debería de ser de la forma $|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle$ donde $|\psi_{1,n}\rangle$ es la onda totalmente reflejada y $|\psi^R\rangle$ es la respuesta retardada al sistema completo. Poniendo en la ecuación de Schrödinger

$$\begin{pmatrix} H_1 + \tau_1 + \\ H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + \\ H_2 + \tau_2 \end{pmatrix} (|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle) = E(|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle) \quad (4.51)$$

$$\begin{pmatrix} E|\psi_{1,n}\rangle + \\ \tau_1^\dagger|\psi_{1,n}\rangle \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_1 + \tau_1 + \\ H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + \\ H_2 + \tau_2 \end{pmatrix} (|\psi^R\rangle) = E(|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle) \quad (4.52)$$

$$H|\psi^R\rangle = E|\psi^R\rangle - \tau_1^\dagger|\psi_{1,n}\rangle \quad (4.53)$$

y vemos que $|\psi^R\rangle$ es la respuesta del sistema total a la perturbación de $-\tau_1^\dagger|\psi_{1,n}\rangle$, es decir,

$$|\psi^R\rangle = G\tau_1^\dagger|\psi_{1,n}\rangle \quad (4.54)$$

es importante notar que los estados dispersados generados por (4.54), usando todas las posibles ondas de entrada de cada contacto, es un conjunto

completo de soluciones a la ecuación de Schrödinger cuando se 'enciende' el dispositivo.

Sería útil tener las expresiones de las funciones de onda del dispositivo $|\psi_d\rangle$ y las funciones de onda de los contactos $|\psi_{1,2}\rangle$. La parte del dispositivo está dada por

$$|\psi_d\rangle = G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (4.55)$$

y de (4.34) o (4.40)

$$|\psi_2\rangle = g_2 \tau_2 |\psi_d\rangle = g_2 \tau_2 G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (4.56)$$

Notemos que para calcular la función de onda en el contacto conteniendo la onda de entrada (contacto 1) necesitamos adherir la onda de entrada de la siguiente forma

$$|\psi_1\rangle = (1 + g_1 \tau_1 G_d \tau_1^\dagger) |\psi_{1,n}\rangle \quad (4.57)$$

conociendo la funciones de onda correspondientes a las ondas de entrada en diferentes contactos nos habilita a llenar las diferentes soluciones acorde a los electrones de los reservorios llenando los contactos.

En el caso fuera de equilibrio estamos interesados en dos cantidades: la matriz densidad de carga y la matriz densidad de corriente.

La matriz densidad de carga está definida como

$$\rho = \sum_k f(k, \mu) |k\rangle \langle k| \quad (4.58)$$

donde la suma corre sobre todos los estados con el número de ocupación $f(E_k, \mu)$ (nota la similitud con la función espectral A). En nuestro caso el número de ocupación es determinado por los reservorios llenando las ondas de entrada en los contactos tal que

$$f(E_k, \mu_1) = \frac{1}{1 + e^{(E_k - \mu_1)/k_B T}} \quad (4.59)$$

es la función de distribución Fermi-Dirac con potencial químico μ_1 y temperatura T (k_B es la constante de Boltzmann) del reservorio responsable de inyectar electrones a los contactos.

La función de onda del dispositivo dado por una onda entrante en el contacto 1 es

$$|\psi_{d,k}\rangle = G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,k}\rangle \quad (4.60)$$

sumando todos los estados del contacto 1

$$\begin{aligned} \rho_d[1] &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_k f(E, \mu_1) \delta(E - E_k) |\psi_{d,k}\rangle \langle \psi_{d,k}| \\ &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_k \delta(E - E_k) G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,k}\rangle \langle \psi_{1,k}| \tau_1 G_d^\dagger \\ &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) G_d \tau_1^\dagger \left(\sum_k \delta(E - E_k) |\psi_{1,k}\rangle \langle \psi_{1,k}| \right) \tau_1 G_d^\dagger \\ &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) G_d \tau_1^\dagger \frac{A_1}{2\pi} \tau_1 G_d^\dagger \end{aligned} \quad (4.61)$$

donde A_1 es la función espectral en el contacto 1 e introduciendo la nueva cantidad $\Gamma_1 = \tau_1^\dagger A_1 \tau_1 = i(\Sigma_1 - \Sigma_1^\dagger)$ obtenemos la fórmula

$$\rho_d[1] = \frac{1}{2\pi} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) G_d \Gamma_1 G_d^\dagger \quad (4.62)$$

la densidad de carga total entonces se convierte en la suma sobre todos los contactos

$$\rho_d = \frac{2(\text{spin})}{2\pi} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E, \mu_i) G_d \Gamma_i G_d^\dagger \quad (4.63)$$

Teniendo diferentes potenciales en los reservorios llenando los contactos nos dará lugar a una corriente, en donde, necesitamos una expresión para ésta en términos de la función de onda. En nuestro caso, como sólo tenemos dos electrodos, la densidad de carga total es

$$\rho_d = \rho_d[1] + \rho_d[2] \quad (4.64)$$

Una vez que obtiene la densidad fuera de equilibrio, el siguiente paso en el cálculo auto consistente es la obtención del potencial efectivo. El cálculo

del potencial de intercambio y correlacion es importante ya que esta es una función local o semilocal de la densidad. Sin embargo el calculo del potencial electrostático de Hartree requiere consideraciones adicionales en el dispositivo.

El punto de partida es el calculo del potencial de Hartree autoconsistente en los electrodos izquierdo y derecho. Los potenciales de Hartree de los dos electrodos pueden alinearse a través de sus potenciales químicos (niveles de Fermi) ya que éstos están relacionados con el voltaje aplicado

$$\mu_2 - \mu_1 = eV_a \quad (4.65)$$

donde V_a es el voltaje aplicado. El potencial de Hartree de la región central se obtiene ahora resolviendo la ecuación de Poisson usando el potencial de Hartree de los electrodos como condiciones de frontera. En el programa existen tres métodos para resolver la ecuación del Poisson del dispositivo:

- **FastFourier2DSolver** usa transformada de Fourier en la dirección perpendicular a la dirección del transporte y un método en el espacio real en la dirección del transporte. Este es un método rápido y adecuado.
- **MultigridSolver** usa un método en el espacio real en todas las direcciones. Este método es más lento y ligeramente menos adecuado que FastFourier2DSolver. Sin embargo es muy flexible y permitido para diferentes tipos de condiciones de frontera, solventes implícitos y uso de regiones metálicas y dieléctricas.
- **FastFourierSolver** usa transformada de Fourier en todas las direcciones. Es un método muy rápido y usa algunas implementaciones del método NEGF. Requiere que los electrodos sean idénticos, sin embargo, aun para sistemas con electrodos idénticos el método puede en algunos casos ser problemático y no es recomendable cuando se hace simulación en la configuración de dispositivo (Atomistix Toolkit tiene

tres configuraciones de simulación: molecular, bulto y dispositivo de dos terminales).

En los sistemas abiertos la carga puede fluir entrando y saliendo de los reservorios. Ya que el número de partículas no se conserva, es necesario usar el potencial Gran Canónico para describir las energías del sistema [82]

$$\Omega(n) = E(n) - eN_1\mu_1 - eN_2\mu_2 \quad (4.66)$$

donde N_1 es el número de electrones que contribuyen a la región central del electrodo izquierdo y N_2 el correspondiente número para el electrodo derecho.

Debido a la aproximación de apantallamiento, la región central tendrá carga neutral por lo tanto $N_1 + N_2 = N$ donde N es la carga iónica de la región central. Luego, sin voltaje aplicado, $\mu_1 = \mu_2$ y los términos en $\Omega(n)$ serán constantes en la región central. Sin embargo a voltaje aplicado $\mu_L \neq \mu_R$ los términos en $\Omega(n)$ serán importantes. La fuerza esta dada por

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mathbf{R}_i} \quad (4.67)$$

En el caso continuo podemos calcular la corriente desde el operador velocidad. Sin embargo, para un Hamiltoniano discreto no es tan claro cual es el operador de velocidad. Por tanto derivamos una expresión para la corriente de la ecuación de continuidad (usando dos contactos). En el estado estacionario la probabilidad de encontrar un electrón en el dispositivo se

conserva

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial \sum_i |\psi_i|^2}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \langle \psi | i \rangle \langle i | \psi \rangle}{\partial t} \\
&= \sum_i \left(\frac{\partial \langle \psi | i \rangle}{\partial t} \langle i | \psi \rangle + \langle \psi | i \rangle \frac{\partial \langle i | \psi \rangle}{\partial t} \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \sum_i (\langle \psi | H | i \rangle \langle i | \psi \rangle - \langle \psi | i \rangle \langle i | H | \psi \rangle) \\
&= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | H | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | H | \psi \rangle) \\
&= \frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi | H_d + \tau_1 + \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger | \psi \rangle \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \left(\left[\langle \psi_1 | \tau_1 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_1^\dagger | \psi_1 \rangle \right] \right. \\
&\quad \left. + \left[\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle \right] \right)
\end{aligned} \tag{4.68}$$

Se interpreta el término del primer braket como la probabilidad de entrada de corriente dentro del dispositivo desde el contacto 1 y el segundo braket desde el contacto 2. Generalizando a un contacto contacto j nos dará la corriente eléctrica como la carga ($-e$) multiplicada por la probabilidad de corriente

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_j | \tau_j | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle \right) \tag{4.69}$$

donde i_j es definida positiva para una corriente desde los contactos al dispositivo. Podemos poner en las expresiones para las funciones de onda de la misma forma que en la matriz densidad.

Para calcular la corriente total a través del dispositivo, necesitamos poner en la función de onda del dispositivo y los contactos ($|\psi_d\rangle$, $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$) de (4.55), (4.57) y (4.34) y sumar todas las contribuciones juntas. Luego la corriente en el dispositivo de una onda de entrada con energía E y contacto

1 $|\psi_{1,n}\rangle$ a través del acoplamiento definido por τ_2 es

$$\begin{aligned}
i_{2-1} &= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2^\dagger \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2^\dagger \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger (g_2^\dagger - g_2) \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= \frac{e}{\hbar} \left(\langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \right) \tag{4.70}
\end{aligned}$$

Sumando sobre todos los modos n y notando que los niveles son llenados desde el reservorio conectado al contacto 1 tenemos (2 de espín)

$$\begin{aligned}
I_{2-1} &= \frac{2e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_n \delta(E - E_n) \\
&\quad \left(\langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_{m,n} \delta(E - E_n) \\
&\quad \left(\langle \psi_{1,n} | \tau_1 | m \rangle \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger \\
&\quad \left(\sum_n \delta(E - E_n) | \psi_{1,n} \rangle \langle \psi_{1,n} | \right) \tau_1 | m \rangle \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger \frac{A_1}{2\pi} \tau_1 | m \rangle \\
&= \frac{e}{\pi \hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \text{Tr} \left(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1 \right) \tag{4.71}
\end{aligned}$$

Para obtener la corriente total a través del dispositivo, la corriente del contacto 2 ha de restarse

$$I = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE (f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)) \text{Tr} \left(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1 \right) \tag{4.72}$$

que es la fórmula de Landauer para la corriente.

Para calcular las funciones bases se ocupa el siguiente método: La estructura electrónica se expande en una base de orbitales atómicos locales (*LCAO*)

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \mathbf{R}_{nl} \mathbf{Y}_{lm}(\hat{\mathbf{a}}) \quad (4.73)$$

donde Y_{lm} es el armónico esférico y R_{nl} es una función radial exactamente cero dentro de un radio de confinamiento. El programa ATK tiene tres tipos de funciones bases:

- **ConfinedOrbital:** Se ocupan las funciones bases encontradas resolviendo la ecuación de Schrödinger para el átomo con un potencial de confinamiento. El potencial de confinamiento está definido por los parámetros: fuerza de confinamiento (V_0), radio de confinamiento inicial (r_{inn}), y radio de corte (r_c) a través de la ecuación

$$V_{\text{conf}}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < r_{inn} \\ V_0 \exp[-1/(r - r_{inn})]/(r_c - r) & \text{si } r_{inn} < r < r_c \\ \infty & \text{si } r_c < r \end{cases} \quad (4.74)$$

La figura 4.7 muestra el potencial de confinamiento y las correspondientes funciones bases usadas construyendo los conjuntos de bases (LDA) para el Hidrogeno.

- **AnalyticalSplit:** Se ocupa el orbital (ϕ_l^{split}) que se obtiene construyendo un orbital analítico que coincide con el orbital base (ϕ_l^{base}) en el radio (r^{split}). La forma funcional usada para el orbital es

$$\phi_l^{\text{split}}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r^{\text{split}} \\ \phi_l^{\text{base}}(r) & \text{if } r \geq r^{\text{split}} \end{cases} \quad (4.75)$$

el radio r^{split} se determina mediante la especificación de la norma di-

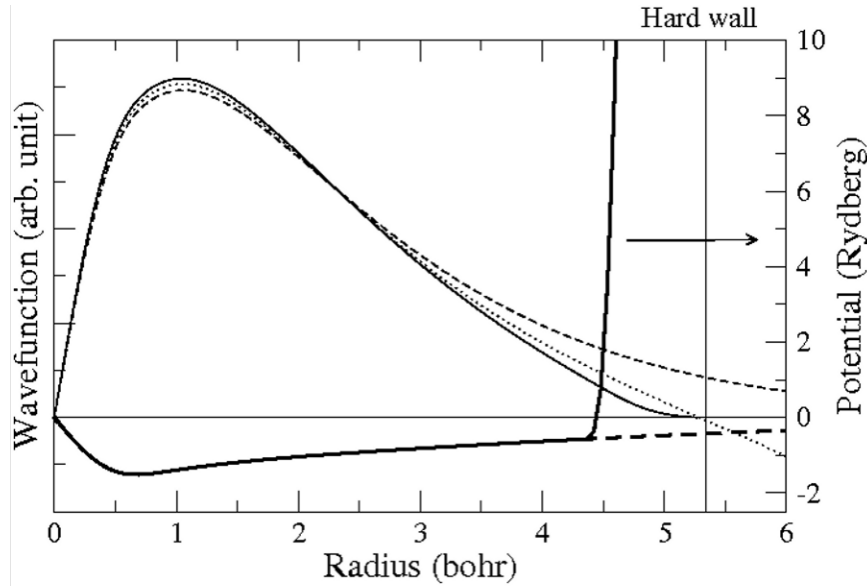


Figura 4.7: En la parte de abajo, la curva discontinua muestra el potencial efectivo $l = 0$ para el hidrogeno con el potencial de confinamiento suave (continua). La parte de arriba muestra el eigenestado más bajo ocupado del potencial confinado (línea sólida), y la función de onda s atómica está indicada por la curva discontinua. La curva punteada muestra la función de onda radial con energía $0,01Ry$ por arriba de eigenenergía atómica. La posición del primer nodo de esta solución define la posición de r_c .

vidida (ΔN) de la base orbital, que se define por

$$\Delta N = \int_{r_{\text{split}}}^{r_c} r^2 |\phi_l^{\text{base}}(r)|^2 dr \quad (4.76)$$

El orbital perturbado $\delta\phi$ se calcula por la perturbación a primer orden y el momento angular $l + 1$.

- Poliarizationorbital. La polarización orbital se genera perturbando el orbital base (ϕ_l^{base}) por un campo eléctrico E apuntando en la dirección z

$$[\hat{H}_0 + Ez](\phi_l^{\text{base}} + \delta\phi) = \epsilon_l(\phi_l^{\text{base}} + \delta\phi). \quad (4.77)$$

El orbital perturbado $\delta\phi$ se calcula por la perturbación a primer orden y el momento angular $l + 1$.

Los orbitales base tienen un número de parámetros que determinan la forma de los orbitales. El programa ATK viene con un número de conjuntos

bases para cada elemento. Estas están listadas abajo; los conjuntos de bases son ordenadas en incremento al número de bases orbitales.

- **SingleZeta.** Un ConfinedOrbital por cada orbital de valencia ocupada en el átomo.
- **DoubleZeta.** Un ConfinedOrbital y un AnalyticalSplit para cada orbital de valencia ocupada en el átomo.
- **SingleZetaPolarized.** Un ConfinedOrbital por cada orbital de valencia ocupada en el átomo y un PolarizationOrbital para el primer caparazón no ocupado en el átomo.
- **DoubleZetaPolarized.** Un ConfinedOrbital y un AnalyticalSplit para cada orbital de valencia ocupada en el átomo. Un PolarizationOrbital para el primer caparazón no ocupado en el átomo.
- **DoubleZetaDoublePolarized.** Un ConfinedOrbital y un AnalyticalSplit para cada orbital de valencia ocupada en el átomo. Un PolarizationOrbital y un AnalyticalSplit para el primer caparazón no ocupado en el átomo.

4.5. Resistencia diferencial negativa (NDR)

La comprensión del tunelamiento cuántico a nivel atómico es esencial en el estudio de los materiales a nanoescala y sus aplicaciones en dispositivos. Uno de los más interesantes fenómenos de tunelamiento es la resistencia diferencial negativa (NDR), caracterizado por la inversión de la relación estándar corriente-voltaje, decreciendo la corriente cuando aumenta el voltaje. NDR es el principio de funcionamiento básico en diodos con tunelamiento resonante, y ésta ha permitido varias aplicaciones novedosas [83, 84]. Motivado por su importancia fundamental y las aplicaciones potenciales, ha habido esfuerzos para estudiar NDR en el grafeno [85–89]

un material de dos dimensiones con propiedades electrónicas sintonizables [90–93].

Se han reportado las primeras observaciones de NDR basado en tunelamiento cuántico a una unión vertical de STM sobre la bicapa de grafeno. El campo eléctrico aplicado sobre la bicapa de grafeno induce dos singularidades de van Hove (debidas el comportamiento cuántico-relativista de los electrones) en el espectro electrostático que están fuertemente localizadas en dos subredes en diferentes capas [94].

Este fenómeno nos servirá para poder hacer el análisis de detección de moléculas simples en la bicapa de grafeno además de poder saber que tipo de molécula se detecta.

RESULTADOS DE LA DETECCIÓN DE MOLÉCULAS SIMPLES A BASE DE UN FET CON CANAL DE BICAPA DE GRAFENO

Las bicapas de grafeno son las estructuras más simples para crear una diferencia de potencial aplicándole un voltaje externo en las orillas. Esto produce un gap y con esto se puede detectar moléculas simples dependiendo de los efectos que intervengan en las bicapas de grafeno y las moléculas que se quieran analizar haciendo uso de que la bicapa de grafeno representa el limite posible mas delgado de un material intercalado.

Se hicieron cálculos para detectar moléculas tales como H_2O , CO y CO_2 . En todos los casos se uso la autoenergía de **Krylov** que es un método más rápido que los otros; para resolver la ecuación de Poisson. Se usaron condiciones de frontera periódicas en los ejes perpendiculares al voltaje aplicado y para resolver la ecuación de Poisson se uso el método **MultigridSolver** que es el recomendado para simulación de dispositivos con compuerta y para las funciones de onda se uso **DobleZetaPolarized** donde usa un orbital polarizado para el primer nivel no ocupado en el átomo además de usar el número cuántico principal, y el momento angular.

En la parte del canal se colocaron las capas de grafeno a una distancia de

3,35Å entre ellas. Para poder utilizar las simetrías en el sistema, se colocó cada una de las moléculas en el centro del canal; ésto también se justifica ya que en este lugar obtenemos un mínimo de energía. Las láminas de grafeno tienen un ancho de 1nm y largo 32 nm para tener una conducción balística; las cintas de grafeno se proveen semi-metálicas si un campo eléctrico es aplicado a través de los bordes en zigzag [95].

Para poder realizar el cálculo de corriente vs. voltaje, es necesario optimizar la geometría del canal colocándola como una molécula, es decir, se piensa que el canal más la molécula que se quiere detectar se comportan como una sola molécula. Podemos apreciar en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 que el canal ha sido modificado por la molécula situada entre las capas de grafeno. Por otro lado, cuando el grafeno se deforma, los electrones son desviados de su trayectoria como si existiera un campo magnético ficticio, esto se debe a que se genera un gap en el punto de Dirac del grafeno al deformar la cinta [97–99]. Ésto produce que la resistencia de este cuasi transistor sea modificada y con esto poder detectar el tipo de molécula que se encuentra encerrada en el canal. Después se añaden los electrodos en cada uno de los bordes.

Con los pasos de arriba se puede calcular la matriz de transmisión y con ésta podemos encontrar la corriente en función del voltaje (ec. 4.72), en donde se obtiene la gráfica de la fig. 5.4. En ésta se puede ver que hay una diferencia en las resistencias. En el caso de CO y CO_2 entre $-0,4$ y $-0,5$ V se observa el efecto de resistencia diferencial negativa (NDR); en donde la pendiente de la curva $I - V$ se vuelve negativa, ésto se debe a que hay efectos cuánticos al poner estas moléculas (es decir las moléculas hacen una resistencia de tipo no Ohmico) [96].

Para hacer el cálculo más realista se introdujo una compuerta metálica aislada con dieléctrico. En el programa se define un material metálico y se da una constante dieléctrica para esta compuerta.

En nuestro caso se toma el valor de $\kappa = 4$ para simular una compuer-

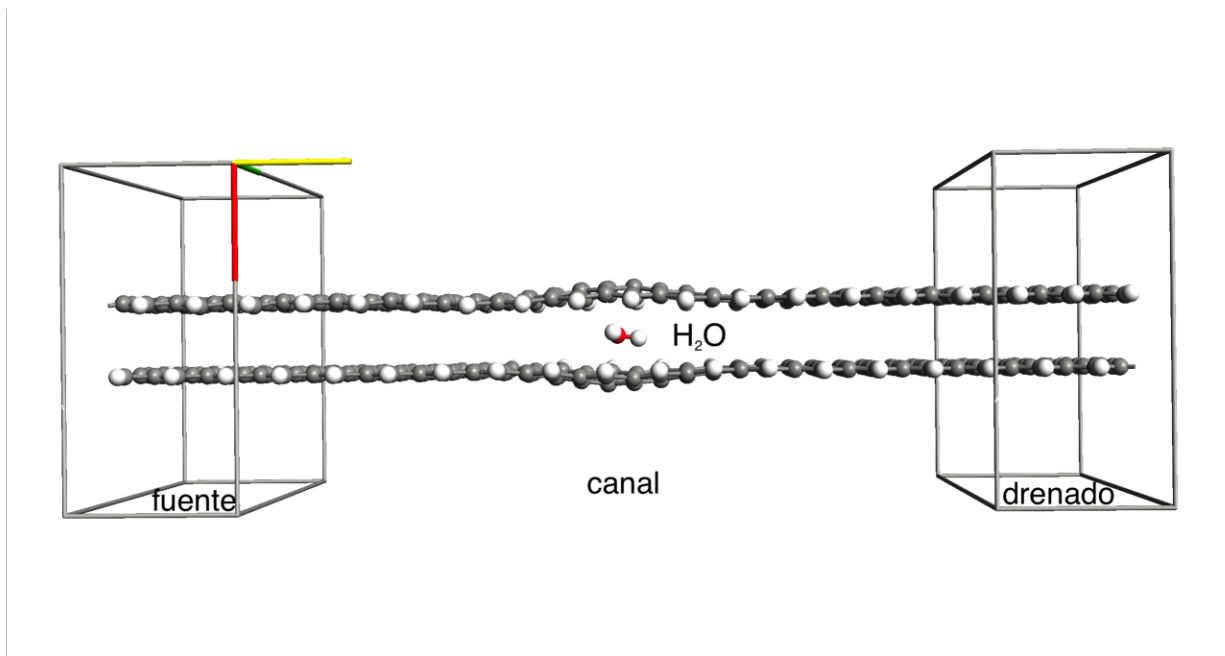
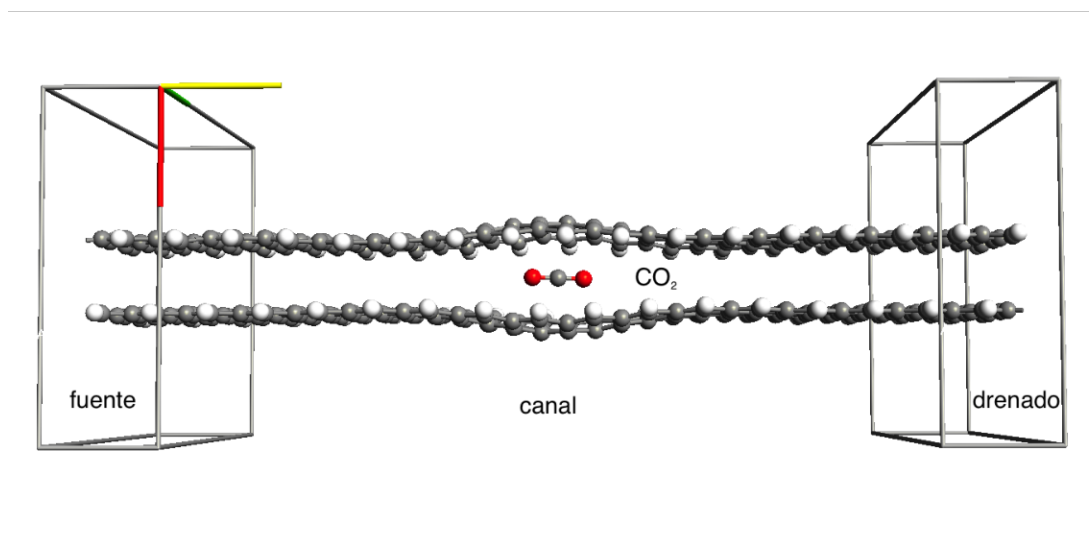
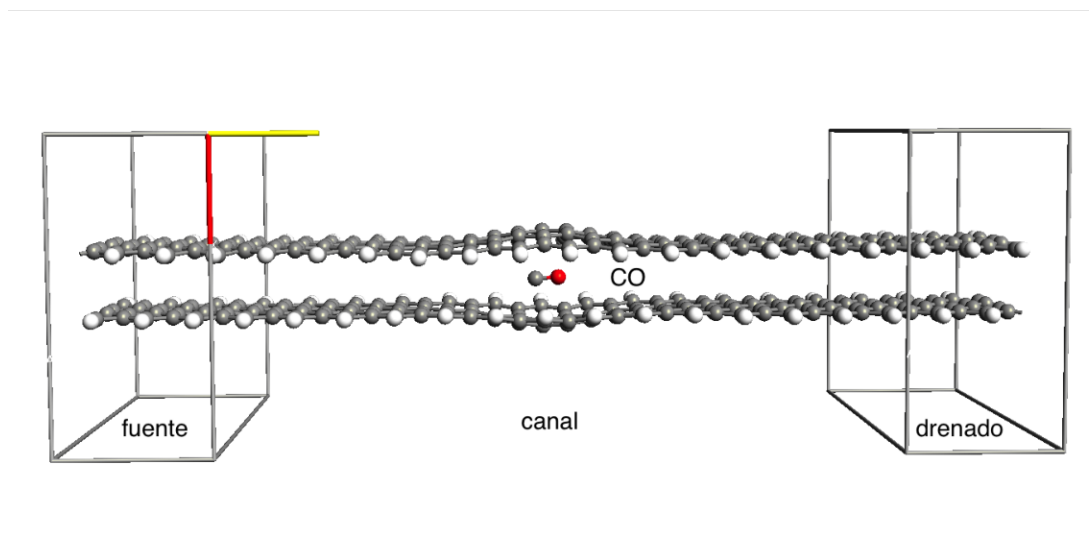


Figura 5.1: Simulación del detector actuando con una molécula de H_2O

ta metálica con aislante de dióxido de silicio y aplicándole un voltaje de $1eV$. Haciendo el mismo procedimiento que la parte de arriba se obtiene la optimización de la geometría (minimización de la energía). Lo cual se esquematiza en las figuras 5.5, 5.6 y 5.7.

En el caso de las gráficas corriente-voltaje tenemos la figura 5.8. Podemos apreciar que, cuando se aplica un voltaje a la compuerta, los efectos de la resistencia diferencial negativa en el dispositivo sin molécula es nulo. En la parte de los dispositivos con molécula la corriente es más pequeña comparada con la del dispositivo sólo en contraste cuando no tenemos una compuerta donde el voltaje aumenta al poner una molécula. La presencia de la resistencia diferencial negativa se presenta pero no tan pronunciada como en los casos sin compuerta.

En el caso de la molécula CO_2 con una compuerta el cálculo no se pudo realizar, ya que, al minimizar la energía las cintas de grafeno se intercalaban con la compuerta.

Figura 5.2: Simulación del detector actuando con una molécula de CO_2 Figura 5.3: Simulación del detector actuando con una molécula de CO

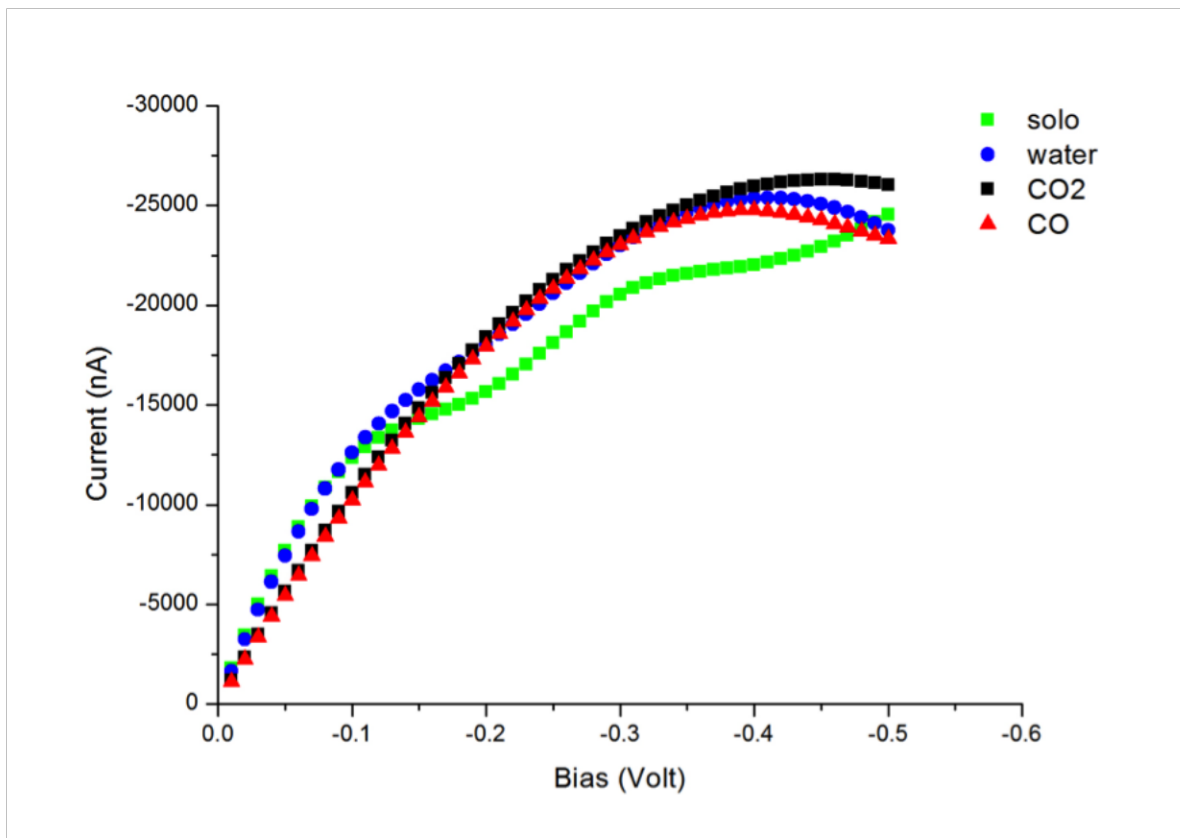


Figura 5.4: Gráfica de corriente voltaje para un detector de moléculas sin compuerta que están representadas en las figuras 4.6 (cuadrado verde), 5.1 (círculo azul), 5.2 (cuadrado negro) y 5.3 (triángulo rojo)

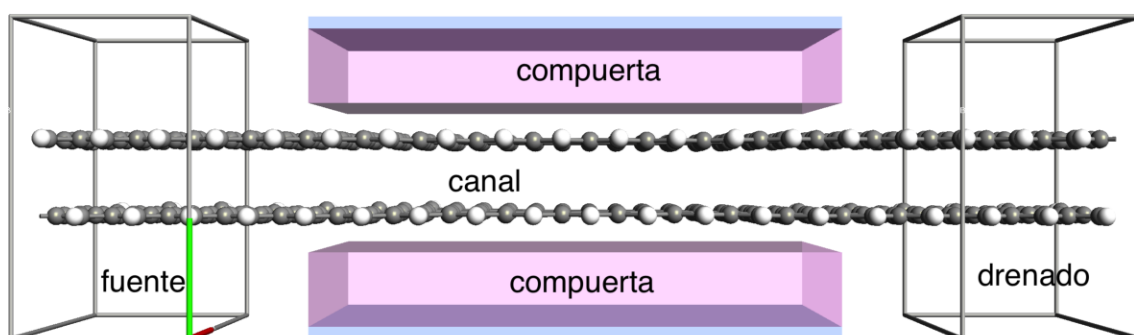


Figura 5.5: Simulación de un FET con una bicapa de grafeno como canal y una compuerta metálica con aislante de dióxido de silicio con un voltaje aplicado de $1eV$

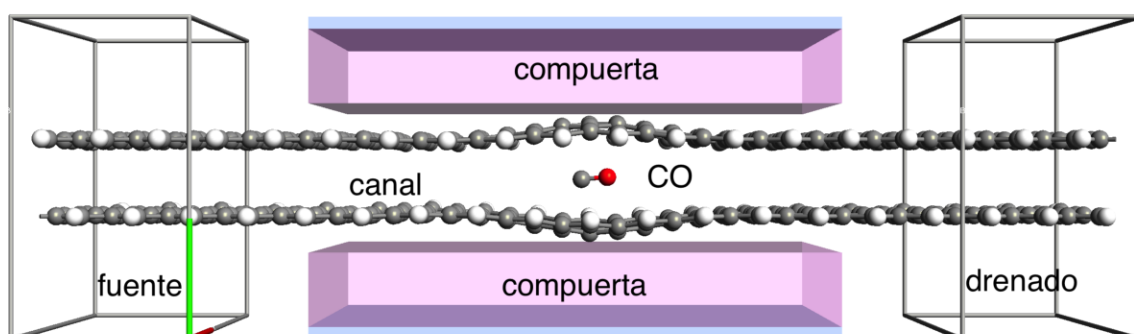


Figura 5.6: Simulación de un FET con una bicapa de grafeno como canal y una compuerta metálica con aislante de dióxido de silicio con un voltaje aplicado de $1eV$. Dentro de la bicapa de grafeno está la molécula a detectar CO

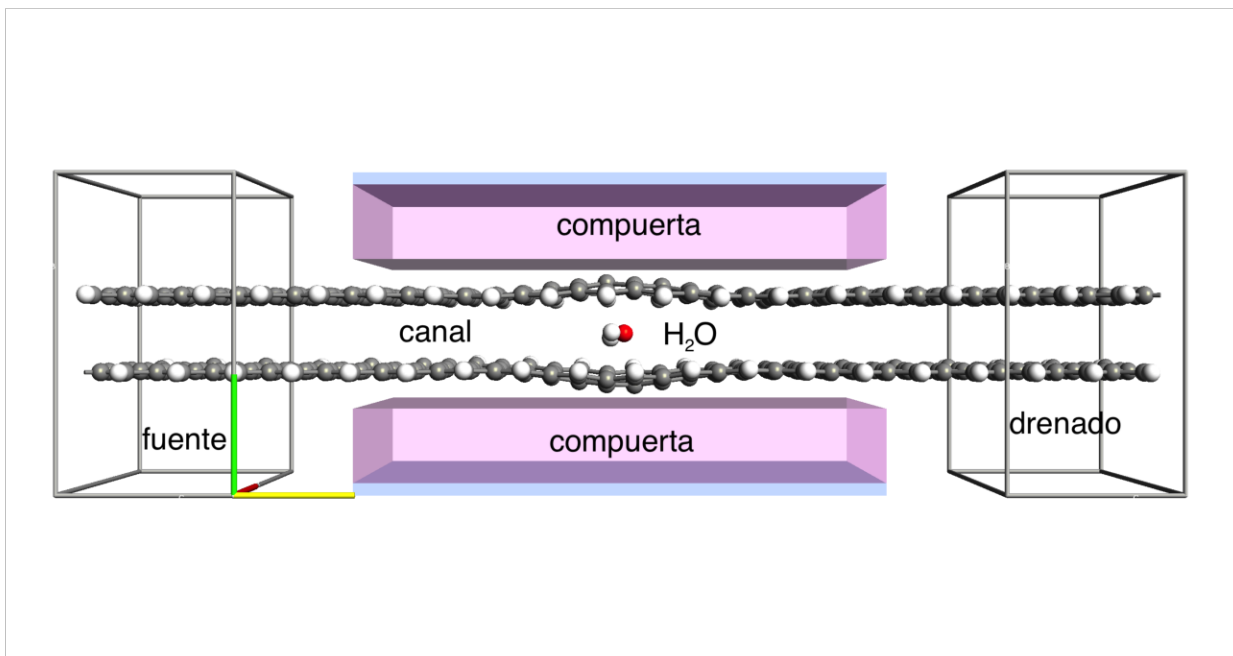


Figura 5.7: Simulación de un FET con una bicapa de grafeno como canal y una compuerta metálica con aislante de dióxido de silicio con un voltaje aplicado de $1eV$. Dentro de la bicapa de grafeno está la molécula a detectar H_2O

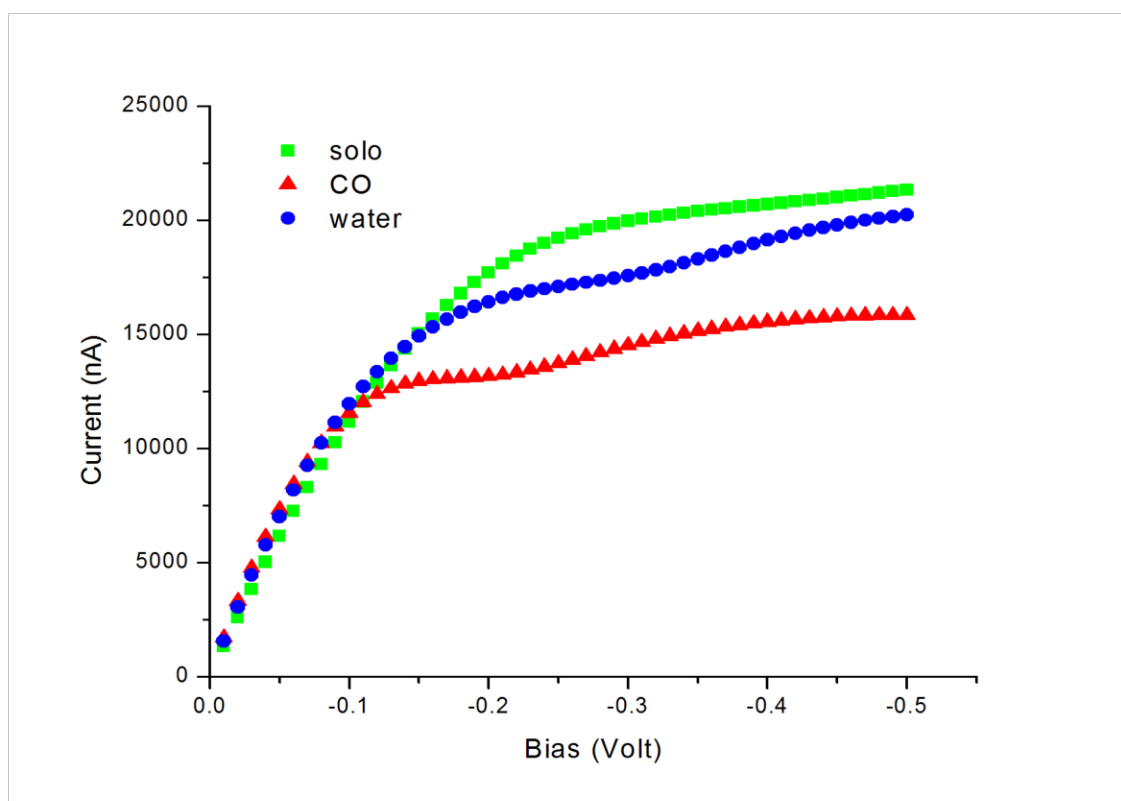


Figura 5.8: Gráfica de corriente voltaje para un detector de moléculas sin compuerta que están representadas en las figuras 5.5 (cuadrado), 5.6 (triángulo) y 5.7 (círculo)

CONCLUSIONES SOBRE LA DETECCIÓN DE MOLÉCULAS

En el primer cálculo se hizo uso de que cuando se deforman las láminas del canal estas generan un campo magnético ficticio (como se menciona en la sección 4.3 es atribuido a que se genera un gap en el punto de Dirac del grafeno) sobre los electrones del grafeno y con eso poder detectar moléculas simples [97–99]. Se obtuvo la gráfica de corriente vs. voltaje y encontramos que el rango para el cual el dispositivo es un buen detector de moléculas simples es de 0.1 a 0.5V ya que en el rango de 0 a 0.1V la relación entre corriente es proporcional al voltaje (es decir de tipo óhmico) aun cuando hay un agente externo que hace que se deforme el grafeno.

La saturación del voltaje se obtuvo a un voltaje de 0.5V lo cual es bajo comparado con los experimentos reportados [100], esto se debe a que en la parte experimental los electrodos fueron de platino en comparación con el nuestro que fue por dopado. Por otro lado la curva de la gráfica es muy semejante en forma a los reportados [100]. También se pudo observar que cuando tenemos un gate de 1V la saturación de la corriente decrece un 20 % lo que se espera cuando hay una barrera que impide a los electrones moverse con mayor facilidad. Se pudo observar la dependencia de un gate con un voltaje de $1eV$, ésta afecta en gran parte a la corriente.

TÉCNICA DE PROCESAMIENTO CSVT

Las celdas solares fueron fabricadas por depósito de películas delgadas de $CdTe$ mediante el método de procesamiento $CSVT$ sobre sustratos de $SnO_2 : F/CdS$ utilizando $CdTe$ a 99,99% de pureza. La capa de CdS es depositada mediante el método de baño químico (CBD). Las películas de $CdTe$ son cubiertas por una capa de $CdCl_2$ de ancho $200nm$ y son horneadas en aire a una temperatura de $400^\circ C$ durante 30 minutos. Para los contactos, dos capas de Cu y Au (20\AA y $350nm$ respectivamente) fueron evaporadas con un área de $0,08cm^2$, sobre el $CdTe$ y son horneadas en Ar a $180^\circ C$.

En esta sección detallaremos la técnica $CSVT$. Esta técnica permite la obtención de películas policristalinas con gran velocidad de crecimiento ($200nm/min$) en tiempos relativamente cortos, lo cual garantiza películas de espesores óptimos para su aplicación en celdas solares. Este es un factor importante para la estabilidad industrial.

Para lograr una buena deposición del material es necesario limpiar los sustratos de vidrio (*corning 50*) en una solución ácida, luego en baño ultrasónico con alcohol isopropílico por 20 minutos, para finalmente enjuagarlos con agua desionizada y secarlos con nitrógeno gaseoso.

El sistema de crecimiento $CSVT$ que se encuentra en nuestro laborato-

rio, consta esencialmente de tres partes:

- a) Sistema de vacío y control de gases.
- b) Cámara de crecimiento.
- c) Sistema de medición y control de temperatura.

En la cámara de crecimiento es donde se efectúa la deposición de las películas está constituida por un tubo largo de vidrio *pirex* de 5mm de espesor que es sellado al vacío en ambos extremos por dos tapas de aluminio. El tubo de vidrio es soportado por unas bases de aluminio colado; las dos tapas de aluminio se unen por dos barras de cobre independientes entre sí que conectan a dos bloques de grafito llamados fuente y sustrato, los cuales al paso de la corriente eléctrica y por efecto Joule se calientan y a su vez calientan la chalupa hecha también del mismo grafito de alta pureza. Los bloques de grafito son calentados al hacer circular una corriente eléctrica a través de ellos del orden de 400 *amperes*, suministrada por los transformadores y controlada por los auto transformadores tipo *variac*.

Una vez limpios los sustratos de vidrio el procedimiento de crecimiento por separado de las películas de *CdTe* es el siguiente:

- El polvo de *CdTe* se pesa y se coloca dentro de la chalupa hecha de grafito.
- Sobre dicha chalupa se coloca el sustrato de vidrio (*corning 50*) donde se depositará el material a evaporar.
- A continuación colocamos la chalupa y el vidrio entre los dos bloques de grafito (fuente y sustrato), la proximidad entre el sustrato y la chalupa de grafito es de 1mm.
- Introducimos el sistema eléctrico de calentamiento junto con los bloques de grafito dentro de la cámara de crecimiento tal como se muestra en la fig. A.1

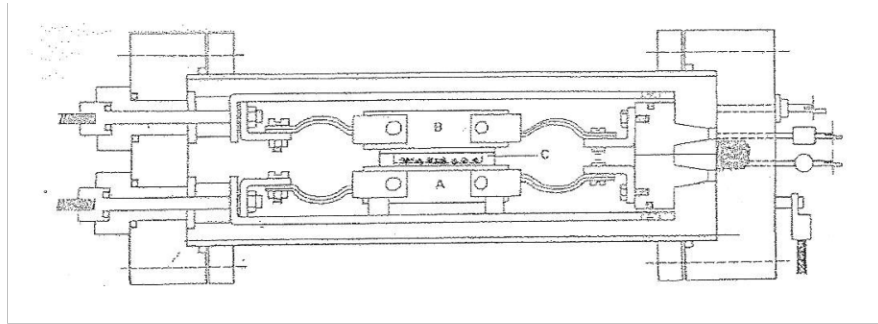


Figura A.1: Corte transversal del sistema de crecimiento *CSVT* en donde se observa: (A) fuente, (B) sustrato y (C) chalupa

Ya dentro de la cámara de evaporación se hace un vacío previo a la evaporación de aproximadamente $8 \times 10^{-6} Torr$, luego se introduce una atmósfera de algún gas inerte usualmente Argon (*Ar*) y en nuestro caso se utilizó también una combinación de *Ar* + *O*₂ (con presión parcial de oxígeno de 0 a $0,05mTorr$), hasta alcanzar una presión total de $0,1Torr$ dentro de la cámara de crecimiento. Enseguida se hace pasar una corriente eléctrica de 400 *amperes* a través de los bloques de grafito (fuente y sustrato), con el fin de calentar estos bloques hasta alcanzar temperaturas aproximadas de $T_f \approx 750^{\circ}C$ para la fuente y $T_s \approx 550^{\circ}C$ para el sustrato, logrando con esto un gradiente de temperatura entre ambos bloques de 150 a $275^{\circ}C$. Este gradiente permite la sublimación del material, durante un cierto tiempo de crecimiento. Las paredes de la chalupa al ser también de grafito permiten tener durante el proceso de deposición un gradiente de temperatura uniforme entre la fuente y el sustrato, lo cual resulta muy favorable para obtener películas con buenas características estructurales, ópticas y eléctricas. Lo anterior es lo que se conoce como transporte de vapor en espacio cerrado por paredes calientes (*CSVT – HW*).

Estas condiciones de deposición del *CSVT* permiten altas razones de crecimiento, grandes áreas de deposición ($5,1 \times 7,5cm^2$) por unidad de tiempo, tamaño de grano del orden de $50\mu m$ y relativo bajo costo comparado con otras técnicas de crecimiento al vacío. Las propiedades de las

películas dependen del gradiente de temperatura entre la fuente y el sustrato, el gas de arrastre en la cámara de crecimiento, la presión base de vacío y el tiempo de deposición.

TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE BAÑO QUÍMICO DEL *CdS*

Las películas de *CdS* son depositadas sobre vidrios delgados ($25mm \times 75mm \times 1mm$) a través de un baño químico compuesto de cloruro de cadmio, hidróxido de amonio y tiurea en proporciones similares. A continuación se describe la metodología para realizar los crecimientos:

- Lavado de vidrios.

Se disuelve abundante detergente en agua destilada, con esta solución se frota el vidrio utilizando una gasa o algo similar, posteriormente se enjuaga con abundante agua, procurando eliminar todos los residuos de detergente; para el secado de vidrio se colocan en ultrasonido, con esto se evita las manchas generadas debido al agua destilada.

Después se debe lavar el vidrio con alcohol isopropílico por espacio de 3 minutos y renovar la solución para volver a lavar el vidrio está última vez se deja el vidrio dentro de la solución hasta el momento de crecimiento.

- Preparación de la solución para el baño químico.

Ya que se tiene el vidrio limpio se procede a preparar las condiciones de crecimiento. Los reactivos utilizados son $CdCl_2$, NH_3 , NH_4Cl , Tiorea y agua.

Se coloca a baño maría el biker con la cantidad de agua que se utiliza como reactivo. Cuando al agua alcanza la temperatura de trabajo se procede a añadir los reactivos en el siguiente orden: $CdCl_2$, NH_4Cl y NH_3 . Al añadir estos reactivos la temperatura baja, entonces se espera a que llegue nuevamente a la temperatura de trabajo para añadir la Tiorea y a continuación se coloca el vidrio limpio (el vidrio se retira del alcohol isopropílico y se seca a flujo de nitrógeno) y en ese momento se comienza a medir el tiempo. En dependencia de la relación S/Cd y la temperatura se apreciará en menor o mayor tiempo la formación de un precipitado amarillo (formación de la película sobre el vidrio).

Bibliografía

- [1] Shalímovva K. V., *Física de los semiconductores*, editorial MIR.
- [2] John P. Mckelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*, editorial Limusa.
- [3] J. Nelson, *The physics of solar cells*, Imperial College Press (2004).
- [4] Kim Warner Michetl, *Evaluation of the CdS/CdTe heterojunction Solar Cell*, Garland Publishing, Inc., New York and London (1979).
- [5] Manufacturing cost per watt at First Solar falls to US\$ 0.76 cents: Module Faults Hit Earnings, Jan, 2011 <http://www.pv-tech.org/news/>.
- [6] M. Osborne, First Soar First to 1GW Annual Production, Photovoltaics, 15 December, 2009, <http://www.pv-tech.org/>.
- [7] Mannir M. Aliyu, Sharafat Hossain, Md. Aminul Islam, N. R. Hamzah, Mr. R. Karim, Kamaruzzaman Sopian and Nowshad Amin, *Developments in Renewable Energy Technology (ICDRET)*, 2012 2nd International Conference.
- [8] O. Vigil-Galán, A. Arias-Carbajal. R. Mendoza-Pérez, G. Santana-Rodríguez, J. Sastré-Hernández, J. C. Alonso, E. Moreno-García, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, *Semicond. Sci. Technol.* **20**(8) 819 (2005).

- [9] R. S. C. Cobbolt, Theory and Applications of Field Effect Transistors, Willey, London, UK, (1970).
- [10] Su-Huai Wei, S. B. Zhang and Alex Zunger. *Journal of Applied Physics* **87**, 1304 (2000).
- [11] G. Cediél, F. Rojas, H. L. Infante y G. Gordillo. *Revista Colombiana de Física*, **34**, 1 (2002).
- [12] F.L. Castillo-Alvarado, J.A. Inoue Chavez, O. Vigil Galán, E. Sanchez Meza, E. Lopez. *Thin Solid Films* **518** 1796-1798 (2010).
- [13] A. Balcioglu, F. Hasoon, D. Levi, R. K. Ahceukiel, N Spu *Program Review Meeting Proceeding*, 2006, p. 279.
- [14] S. Vatana, I. Caraman, G. Rasu, V. Fedorov, P.Gasin, *Chalcogenide Lett.* **13** 9 (2006).
- [15] Moore, Gordon E. (1965). "Cramming more components onto integrated circuits"
- [16] Allen M J, Tung V C and Kaner R B *Chem. Rev.* **110** 132 (2009).
- [17] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A. *Science* **306** 666 (2004).
- [18] DiVincenzo D P and Mele E J *Phys. Rev. B* **29** 1685 (1984).
- [19] Semenoff G W *Phys. Rev. Lett.* **53** 2449 (1984).
- [20] Haldane F D M *Phys. Rev. Lett.* **61** 2015 (1988).
- [21] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K, *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009).
- [22] Novoselov K S, McCann E, Morozov S V, Falko V I, Katsnelson M I, Zeitler U, Jiang D, Schedin F and Geim A K, *Nature Phys.* **2** 177 (2006).

- [23] McCann E and Fal'ko V I, *Phys. Rev. Lett.* **96** 086805 (2006).
- [24] Mucha-Kruczy'nski M, McCann E and Fal'ko V I, *Semicond. Sci. Technol.* **25** 033001 (2010).
- [25] Guinea F, Castro Neto A H and Peres N M R, *Phys. Rev. B* **73** 245426 (2006).
- [26] Koshino M and Ando T *Phys. Rev. B* **76** 085425 (2007).
- [27] Mañes J L, Guinea F and Vozmediano M A H, *Phys. Rev. B* **75** 155424 (2007).
- [28] Nakamura M and Hirasawa L *Phys. Rev. B* **77** 045429 (2008).
- [29] Min H, Borghi G, Polini M and MacDonald A H, *Phys. Rev. B* **77** 041407 (2008).
- [30] Min H and MacDonald A H *Phys. Rev. B* **77** 155416 (2008).
- [31] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K and Rotenberg E, *Science* **313** 951 (2006).
- [32] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G and Kim K *Nature* **490** 192 (2012).
- [33] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L and Hone J *Nature Nanotech.* **5** 722 (2010).
- [34] Neek-Amal M and Peeters F M, *Phys. Rev. B* **81** 235421 (2010).
- [35] Zhang Y Y, Wang C M, Cheng Y and Xiang Y, *Carbon* **49** 4511 (2011).
- [36] Peigney A, Laurent Ch, Flahaut E, Bacsa R R and Rousset A *Carbon* **39** 507 (2001).

- [37] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V and Firsov A A *Nature* **438** 197 (2005).
- [38] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P and Geim A K *Science* **315** 1379 (2007).
- [39] Zhang Y, Tan J W, Stormer H L and Kim P *Nature* **438** 201 (2005).
- [40] Lee C, Wei X, Kysar J W and Hone J *Science* **321** 385 (2008).
- [41] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y-J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J-H, Hong B H and Iijima S *Nature Nanotech.* **5** 574 (2010).
- [42] Xia F, Farmer D B, Lin Y-M and Avouris P, *Nano Lett.* **10** 715 (2010).
- [43] Wang C-R, Lu W-S, Hao L, Lee W-L, Lee T-K, Lin F, Cheng I-C and Chen J-Z *Phys. Rev. Lett.* **107** 186602 (2011).
- [44] Yan H, Li X, Chandra B, Tulevski G, Wu Y, Freitag M, Zhu W, Avouris P and Xia F, *Nature Nanotech.* **7** 330 (2012).
- [45] Yan J, Kim M-H, Elle J A, Sushkov A B, Jenkins G S, Milchberg H M, Fuhrer M S and Drew H D, *Nature Nanotech.* **7** 472 (2012).
- [46] Sugawara K, Kanetani K, Sato T and Takahashi T, *AIP Adv.* **1** 022103 (2011).
- [47] Kanetani K, Sugawara K, Sato T, Shimizu R, Iwaya K, Hitosugi T and Takahashi T, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **109** 19610 (2012).
- [48] Gong L, Young R J, Kinloch I A, Riaz I, Jalil R and Novoselov K S *ACS Nano* **6** 2086 (2012).
- [49] Young R J, Kinloch I A, Gong L and Novoselov K S, *Compos. Sci. Technol.* **72** 1459 (2012).

- [50] Hummers W and Offeman R E *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339 (1958).
- [51] Schniepp H C, Li J-L, McAllister M J, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson D H, Prudhomme R K, Car R, Saville D A and Aksay I A *J. Phys. Chem. B* **110** 8535 (2006).
- [52] Subrahmanyam K S, Vivekchand S R C, Govindaraj A and Rao C N R *J. Mater. Chem.* **18** 1517 (2008).
- [53] Staudenmaier L *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31** 1481 (1898).
- [54] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G and Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **54** 17954 (1996).
- [55] Enoki T, Kawatsu N, Shibayama Y, Sato H, Kobori R, Maruyama S and Kaneko K *Polyhedron* **20** 1311 (2001).
- [56] Wakabayashi K, Fujita M, Ajiki H and Sigrist M *Phys. Rev. B* **59** 8271 (1999).
- [57] Enoki T and Kobayashi Y *J. Mater. Chem.* **15** 3999 (2005).
- [58] Enoki T and Takai K *Dalton Trans.* 3773 (2008).
- [59] Enoki T, Kobayashi Y and Fukui K *Int. Rev. Phys. Chem.* **26** 609 (2007).
- [60] Castro E V, Peres N M R, Stauber T and Silva N A P *Phys. Rev. Lett.* **100** 186803 (2008).
- [61] Lee H, Son Y W, Park N, Han S and Yu J J *Phys. Rev. B* **72** 1745431 (2005).
- [62] Bhowmick S and Shenoy V B *J. Chem. Phys.* **128** 244717 (2008).
- [63] Yazyev O V *Phys. Rev. Lett.* **101** 037203 (2008).
- [64] Saito R, Dresselhaus M S and Dresselhaus G, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press) (1998).

- [65] Landau L D, *Z. Phys.* **64** 629 (1930).
- [66] von Klitzing K, Dorda G and Pepper M, *Phys. Rev. Lett.* **45** 494 (1980).
- [67] Prange R E and Girvin S M (eds.) *The Quantum Hall Effect* (New York: Springer-Verlag) (1986).
- [68] MacDonald A H (ed.) *Quantum Hall Effect: A Perspective (Boston: Kluwer)* (1989).
- [69] McClure J W, *Phys. Rev.* **104** 666 (1956).
- [70] Zheng Y and Ando T, *Phys. Rev. B* **65** 245420 (2002).
- [71] Gusynin V P and Sharapov S G, *Phys. Rev. Lett.* (2005).
- [72] www.quantumwise.com
- [73] Thomas, L. H. *Proc. Camb. Philol. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [74] Fermi, E. *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [75] P. Honenberg and W. Kohn *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [76] W. Kohn *Rev. Mod. Phys.* **51**, 1253 (1999).
- [77] S. Smidstrup Master Thesis, Aalborg University , (2005).
- [78] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B*, **59**, 11936, (1999).
- [79] M. P. Lopez Sancho, J. M. Lopez Sancho, and J. Rubio, *J. Phys. F.*, **15**, 851, (1985)
- [80] H. H. Sorensen, P. C. Hansen, D. E. Petersen, S. Skelboe, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B*, **77**, 155301, (2008)
- [81] H. H. Sorensen, P. C. Hansen, D. E. Petersen, S. Skelboe, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B*, **79**, 205322, (2009)

- [82] T.N. Todorov *Philos. Mag. B*, **77**, 965, (1998).
- [83] L. Esaki, *Phys. Rev.* **109**, 603-604 (1958).
- [84] L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 593-593 (1974).
- [85] R. Nandkishore and L. Levitov, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **108**, 14021-14025 (2011).
- [86] G. Fiori, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1334-1336 (2011).
- [87] Z. F. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 133114 (2008).
- [88] K. M. Masum Habib, F. Zahid, and R. K. Lake, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 192112 (2011).
- [89] Y. Wu et al., *ACS Nano* **6**, 2610-2616 (2012).
- [90] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183-191 (2007).
- [91] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science* **313**, 951-954 (2006).
- [92] Y. Zhang et al., *Nature (London)* **459**, 820-823 (2009).
- [93] Y.-M. Lin et al., *Science* **327**, 662 (2010).
- [94] Keun Su Kim, Tae-Hwan Kim, Andrew L. Walter, Thomas Seyller, Han Woong Yeom, Eli Rotenberg, and Aaron Bostwick, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 036804 (2013).
- [95] Son Y, Cohen M L and Louie S G, *Nature* **444**, 347, (2006).
- [96] K. M. Masum Habib, Ferdows Zahid, and Roger K. Lake, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 192112 (2011).
- [97] I. I. Naumov and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B* **84** 245444, (2011).

-
- [98] Singh Y., *Coupled effect of strain and magnetic field on electronic bandstructure of graphene*, (Thesis Department of Aerospace Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore BIRLA INSTITUTE OF TECHNOLOGY AND SCIENCE), (2009).
- [99] Lin Xin, Wnag Hai-Long, Pan Hui and Xu Huai-Zhe, *Chinese Phys. B*, **20** 047302, (2011).
- [100] C N R Rao, K S Subrahmanyam, H S S Ramakrishna Matte, B Abdulhakeem, A Govindaraj, Barun Das, Prashant Kumar, Anupama Ghosh and Dattatray J Late, *Sci. Technol. Adv. Matter*, **11** 054502, (2010).