



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN REDES DE BAJA  
DIMENSIONALIDAD CON IMPUREZAS Y DEFORMACIONES**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.**

**PRESENTA:  
BENJAMÍN CASTRO GONZÁLEZ.**

**TUTOR PRINCIPAL:  
DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES.  
FACULTAD DE CIENCIAS.**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:  
DR. CHUMIN WANG CHEN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DRA. RENELA MARIA VALLADARES MC NELIS  
FACULTAD DE CIENCIAS**

**CIUDAD DE MÉXICO, MAYO, 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Trabajar duro en algo es un talento en sí mismo.*

*CON AMOR, A MI MADRE GUADALUPE GONZÁLEZ ROJAS,  
A MI HERMANA GUADALUPE CASTRO GONZÁLEZ  
Y A MI SOBRINO ADRIÁN MENDOZA CASTRO.*



## Agradecimientos

Inicialmente agradezco a mi madre Guadalupe González Rojas por todo su amor, paciencia y apoyo incondicional. También agradezco a mi hermana Guadalupe Castro González, quien me ha motivado y aconsejado en esta etapa.

A la Dra. Vicenta Sánchez Morales, por la oportunidad de realizar mis estudios de maestría bajo su tutoría. También, por su guía y consejos a lo largo de esta etapa académica, la cual finaliza con el presente trabajo de tesis. Muchas gracias.

Al Dr. Wang Chen Chumin y la Dra. Renela María Valladares Mc. Nelis, miembros de mi comité tutorial. Gracias por su apoyo, comentarios y correcciones que han enriquecido esta tesis.

A la Doctora Marcela Regina Beltrán Sánchez, al Doctor Marcelo Enrique Galván Espinosa, al Doctor Luis Antonio Pérez López y al Doctor Fernando Cortés Guzmán, miembros de mi jurado. Gracias a sus comentarios y sugerencias el presente trabajo ha sido mejorado y enriquecido.

Agradezco a mi sobrino Adrián Mendoza Castro, quien me llena de alegría, energía y emoción por la vida. A mi familia por el apoyo que me han brindado. A Sofía Rufino González por su amor y compañía en esta etapa de mi vida. Al Dr. Fernando Sánchez, a la MCIM. Estibaliz Margarita Ramírez, a Alina Anzaldo, Rodrigo Tlacuilo, Nadxieli Delgado, Laura Silva, Javier Chávez y demás amistades que me han alentado para concluir este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por darme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría. También agradezco a la Facultad de Ciencias, UNAM y en específico su departamento de Física por proporcionarme un espacio de estudio (cubículo 404)

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT por brindarme el apoyo de la beca No. CVU **1046969** para estudios de maestría.

A la DGAPA que a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) número **IN112522** me brindó una beca con el objetivo de concluir el trabajo de tesis. También a la DGTIC por permitirme utilizar la super computadora Miztli.

## Resumen

El estudio y comprensión del transporte cuántico en materiales con impurezas y defectos es uno de los grandes retos en materia condensada para el diseño u optimización de nuevos dispositivos electrónicos. En esta tesis investigamos la conductancia de Landauer y la densidad de estados en redes bidimensionales de diversos tamaños (desde decenas hasta  $10^{11}$  átomos) con impurezas y defectos estructurales. Esta investigación se llevó a cabo en espacio real debido a la ausencia de espacio recíproco generado por la presencia de las impurezas, las cuales fueron dispuestas siguiendo un orden periódico y cuasiperiódico. Para ello desarrollamos un nuevo método de renormalización más convolución para la conductancia de Landauer ( $g$ ) y la densidad de estados ( $DOS$ ) dentro del formalismo de amarre fuerte, el primero mediante el método de matrices de transferencia y el segundo por medio de las funciones de Green. Más aun, a través de la ecuación de Schrödinger obtuvimos resultados analíticos que demuestran la existencia de una banda plana en redes bidimensionales de Lieb, así como en otras estructuras con impurezas intersticiales. Cabe señalar que algunas de estas bandas generan un solo cono de Dirac. En los resultados de la conductancia eléctrica se puede observar la importancia de los materiales con los que es medida, lo cual se ve reflejado en su disminución cuando los saturadores poseen distinto arreglo estructural al de las redes investigadas, en comparación con aquellos saturadores que poseen la misma geometría del sistema. Observamos que para el caso donde las integrales de salto siguen un ordenamiento periódico o cuasiperiódico tipo Fibonacci se generan singularidades de Van Hove, en particular aquellas en  $E = 0, \pm 2|t|$  mantienen su posición sin importar el valor de las integrales de salto. Por otro lado, el espectro de la conductancia eléctrica decae fuertemente cuando las integrales de salto siguen un ordenamiento cuasiperiódico con excepción del pico central

de la banda, mientras que para el caso periódico el espectro disminuye paulatinamente. Cabe señalar que los espectros de ambas propiedades son simétricos respecto al centro de la banda. En cambio, al considerar un ordenamiento tipo Fibonacci para las impurezas intersticiales se pierde la simetría en los espectros de la densidad de estados y la conductancia, además de producirse un corrimiento de dichos espectros, cuyo desplazamiento depende del valor de las autoenergías de los átomos principales. Además, se genera un gap central al variar el valor de dicha impureza. Finalmente, se analizaron las propiedades eléctricas de una red de Lieb.

# CONTENIDO

Introducción .....	1
Capítulo 1: Estructura de los sólidos .....	5
1.1 Redes de Lieb .....	6
1.2 Materiales cristalinos .....	9
1.3 Defectos cristalinos .....	13
1.4 Materiales porosos .....	14
1.5 Materiales amorfos y cuasicristalinos .....	15
Capítulo 2: Modelos de transporte electrónico .....	18
2.1 Funciones de Bloch .....	18
2.2 Amarre fuerte .....	19
2.3 Modelo de Drude .....	20
2.4 Conducción Eléctrica <i>dc</i> en metales .....	23
2.5 Conductancia de Landauer .....	25
2.6 Transmitancia .....	28
2.7 Funciones de Green y densidad de estados .....	30
2.8 Método de Convolución .....	34
Capítulo 3: Método de Renormalización en espacio real .....	37
3.1 Primera Renormalización de Redes de Lieb .....	38
3.2 Segunda Renormalización de Redes de Lieb .....	40
Capítulo 4: de propiedades eléctricas .....	45
4.1 Estructura de bandas .....	45
4.2 Red bidimensional periódica .....	52
4.3 Red bidimensional periódica y aperiódica con defectos estructurales .....	53
4.4 Red bidimensional periódica y aperiódica con impurezas .....	60
4.5 Redes de Lieb .....	65
Capítulo 5: Conclusiones .....	70
Referencias .....	72



# INTRODUCCIÓN

Recientemente el estudio de materiales bidimensionales ha ido en aumento, existiendo un gran interés por el estudio de materiales de baja dimensionalidad, como son, nanoestructuras de grafeno<sup>1</sup>, diversas moléculas orgánicas<sup>2</sup>, así como las redes de Lieb<sup>3</sup>, ya que cuentan con una variedad de novedosas propiedades físicas como el transporte mecánico, electrónico y térmico. Lo cual conduce a una gran cantidad de potenciales aplicaciones para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como son celdas solares, sensores de gas, transistores de efectos de campo (FET's)<sup>1</sup>, sensores en biomedicina<sup>5</sup>, sensores de gases<sup>5</sup>, láseres de fibra ultra rápidos (UFLs)<sup>6</sup>, nano circuitos<sup>7</sup>, etc., que ha motivado a la comunidad científica a estudiar y desarrollar nuevos materiales 2D. De tal forma que la comprensión de las propiedades físicas de estas estructuras a escala nanométrica es crucial para descifrar los mecanismos del comportamiento microscópico y sus posibles aplicaciones. Ahora bien, un factor que influye fuertemente en las propiedades físicas y químicas de los materiales es la presencia de impurezas y defectos estructurales, originando nuevos comportamientos. Por ejemplo, la presencia de impurezas intersticiales en cierto tipo de redes bidimensionales altera la naturaleza de la estructura de bandas dando lugar a bandas planas como en el caso de las redes de Lieb<sup>8</sup>. Aunado a lo anterior, la presencia de impurezas y defectos en materiales bidimensionales ha impulsado su interés para la aplicación de dispositivos electrónicos que prometen reemplazar a los semiconductores de silicio actuales<sup>8</sup>. Entonces, se requiere un mejor entendimiento y desarrollo de nuevas teorías o métodos para encontrar las relaciones entre su estructura atómica y los

diversos tipos de defectos que influyen en sus propiedades, lo cual jugará un rol muy importante para el desarrollo de nuevos dispositivos.

Dentro de la amplia variedad de defectos estructurales que existen en el medio, en particular, los cuasicristales descubiertos por Shechtman en 1984<sup>9</sup>, cuentan con un ordenamiento de largo alcance, pero carecen de simetrías traslacional y rotacional. Poseen propiedades físicas y químicas inusuales entre las que se destacan alta dureza dependiente de la temperatura, baja fricción, resistencia a la oxidación y baja conductividad térmica y eléctrica. Pese a su mala conductividad pueden exhibir transiciones a comportamientos metálicos o supermetálicos<sup>10</sup>.

Por otro lado, para estudiar el transporte electrónico en sistemas nanoscópicos uno de los formalismos más empleados es el modelo de amarre fuerte (TBM) que combinado con el teorema de Bloch da la posibilidad de estudiar materiales periódicos de tamaño macroscópico. Sin embargo, en la naturaleza es casi imposible hallar materiales puros, al incluir impurezas y/o defectos estructurales en los materiales su estudio debe llevarse a cabo en espacio real, donde una de las principales limitaciones recae en los cálculos por inversión matricial sin simetrías que únicamente permitiría estudiar materiales con unos cuantos miles de átomos con el cómputo actual. Una alternativa eficiente y exacta que no requiere aproximaciones adicionales a las ya introducidas en el Hamiltoniano de amarre fuerte son los métodos de renormalización y convolución, ya que su tiempo de cómputo crece de manera logarítmica con el número de átomos, estos métodos tienen la virtud de reducir un sistema con varios grados de libertad a dos sitios efectivos, facilitando el estudio de las propiedades físicas de materiales con impurezas y/o defectos desde tamaños que van de escala microscópica a macroscópica.

En esta tesis se estudian el transporte electrónico y la densidad de estados para redes bidimensionales con impurezas y defectos estructurales dentro del formalismo de amarre fuerte, desarrollando nuevos métodos de renormalización para la fórmula de Landauer y para la densidad de estados a través de las funciones de Green en materiales unidimensionales, el cual se extendió a sistemas bidimensionales por medio del método de convolución. El presente trabajo se organiza de la siguiente forma:

En el capítulo 1 hacemos una revisión general a las redes bidimensionales, de Lieb y a los materiales cristalinos, porosos, amorfos y cuasicristalinos. Mencionando sus propiedades, los tipos de impurezas presentes en los materiales, los tipos de poros y algunas de sus aplicaciones.

En el capítulo 2 realizamos un breve resumen de los enfoques usados en el estudio del transporte electrónico, comenzando con un punto de vista clásico y llegando a uno cuántico, aplicando este último para la investigación de la conductancia eléctrica. Con respecto a la densidad de estados de los materiales se dio una introducción de la función de Green, así como, el uso de la ecuación de Schrödinger para las matrices de transferencia. Finalmente, se presentaron las técnicas de convolución.

En el capítulo 3 desarrollamos los nuevos métodos de renormalización aplicados a las funciones de Green y a la matriz de transferencia para el estudio de materiales en una y dos dimensiones.

En el capítulo 4 analizamos los resultados obtenidos. Comenzamos con un estudio de las estructuras de bandas enfocado a describir las bandas planas y el cono de Dirac. Continuamos con los efectos producidos en la densidad de estados ( $DOS$ ) y la conductancia ( $g$ ) al conectar los materiales a saturadores con

diferentes geometrías. Después estudiamos los efectos de las impurezas ordenadas de forma periódica y cuasiperiódica. Finalmente presentamos el estudio de la *DOS* y la *g* en redes de Lieb haciendo énfasis en la obtención de estados transparentes.

# CAPÍTULO 1: ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS

Actualmente se sabe que la disposición espacial de los átomos en los materiales juega un papel muy importante en su descripción, ya que se encuentra ligada a su microestructura y en consecuencia a diversas propiedades físicas. Por ejemplo, la presencia de defectos estructurales intersticiales de titanio ( $Ti$ ) generan un comportamiento magnético en el rutilo ( $TiO_2$ )<sup>11,12</sup>, mientras que al incluir defectos de iones  $Mn^{3+}$  en el  $Li_2MnO_3$  se obtiene un mejor rendimiento electroquímico<sup>13</sup>. Si se considera que en la naturaleza ningún material es completamente puro, el estudio teórico de sus propiedades físicas y/o químicas debiera ser en espacio real debido a las impurezas o defectos estructurales contenidos.

En particular, los materiales sólidos pueden ser clasificados por medio del ordenamiento de sus átomos, teniendo dos grandes vertientes. Aquellos cuyos átomos se posicionan de manera aleatoria, es decir, que tienen un orden de corto alcance y un patrón de difracción de anillos concéntricos, tal es el caso del vidrio de silicato. Mientras que en la otra vertiente sus átomos presentan un orden de largo alcance y patrón puntual de difracción bien definido, por ejemplo, el NaCl o el diamante.

Hoy en día las propiedades físicas y/o químicas de los materiales topológicos están siendo exhaustivamente estudiadas debido a que sus estructuras de bandas pueden originar estados de superficie robustos, así como actividad

electromagnética no convencional<sup>14</sup>. Unos de los principales ejemplos es el efecto Hall cuántico entero descubierto en la década de 1980 y los aislantes topológicos (TI's por sus siglas en inglés), predichos desde hace 15 años<sup>15,16</sup>. Los TI's poseen una estructura de bandas aislante e invariante ante la inversión temporal, brindándole propiedades como bloqueo de momento de espín en estados de superficie<sup>17</sup> y falta de retrodispersión<sup>18</sup>. Uno de los TI's con mayor relevancia tecnológica es el  $Bi_2Se_3$  siendo un aislante topológico a temperatura ambiente<sup>19</sup>. Asimismo, estos materiales tienen prometedoras aplicaciones tecnológicas en espintrónica, computación cuántica<sup>20</sup> y catálisis de alta eficiencia<sup>21</sup> por mencionar algunas.

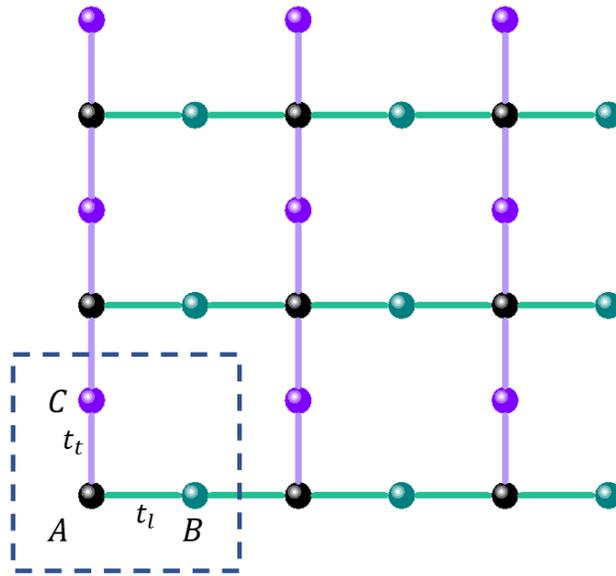
En este capítulo se introduce un modelo de red bidimensional cuya topología favorece un amplio potencial de aplicaciones tecnológicas, conocido como redes de Lieb. Más aún, se presenta un breve repaso de los conceptos relacionados a la estructura de los sólidos y sus defectos.

## 1.1 Redes de Lieb

Como hemos mencionado los materiales topológicos se perfilan para la aplicación de diversos dispositivos. Entre ellos existen ciertos modelos de red que poseen bandas de energía sin dispersión, también llamadas bandas planas, donde la densidad de estados ( $DOS$ ) diverge en una energía particular<sup>22</sup>. Según los puntos de contacto de la banda los semimetales topológicos se pueden caracterizar como: semimetales topológicos de Dirac<sup>23</sup>, topológicos Weyl<sup>24</sup> y de línea de nodos de Dirac<sup>25</sup>.

Dentro de las líneas de investigación de los materiales topológicos se encuentran aquellos con estructuras bidimensionales. Por ejemplo, el grafeno que es un semimetal topológico de Dirac cuyas características más destacadas son: alta conductividad térmica y eléctrica, buena elasticidad y excelente

dureza, etc. Otro material topológico bidimensional de interés debido a su elaboración experimental<sup>3</sup> son las redes de Lieb, también conocidas como redes cuadradas centradas en línea. Fueron propuestas por Elliott H. Lieb en 1989 como una observación particular para la magnetización neta total en el modelo de Hubbard<sup>26</sup>. Aquellos materiales que tienen esta configuración espacial se distinguen por una celda unitaria que contiene tres átomos (Figura 1.1), las cuales presentan estructuras de bandas exóticas caracterizadas por un cono de Dirac (DC) interceptado por una banda plana (FB). En las redes de Lieb ideales se han predicho diversos fenómenos físicos, por ejemplo: los aislantes topológicos de Mott<sup>27</sup>, la superconductividad<sup>28</sup>, el ferromagnetismo<sup>29</sup> y el efecto Hall cuántico fraccionario<sup>29</sup>. Su peculiar estructura electrónica asociada con algunos estados cuánticos exóticos es de importancia tanto para la ciencia básica de materiales como para las aplicaciones prácticas. Un factor que ha impulsado el estudio de estos materiales es su descubrimiento en la naturaleza como planos de  $Cu - O_2$ <sup>30</sup>, motivando a la comunidad científica a sintetizar y caracterizar materiales con este arreglo espacial debido a la amplia gama de aplicaciones en el desarrollo de múltiples dispositivos optoelectrónicos como son transistores de efectos de campo (FETs)<sup>1</sup>, sensores en biomedicina<sup>4</sup>, sensores de gases<sup>5</sup>, láseres de fibra ultra rápidos (UFLs)<sup>6</sup>, diodos emisores de luz (LED) y nano circuitos<sup>7</sup>, entre otros.



**Figura 1.1.** Diagrama de una red de Lieb, la región encerrada muestra la celda unitaria que consta de tres sitios: A (vértices), B (longitudinales) y C (transversales), mientras que las integrales de salto son  $t_l$  (sección longitudinal) y  $t_t$  (sección transversal).

El estudio y aplicación de las redes de Lieb no está limitado a sistemas bidimensionales, al extender estas estructuras a tres dimensiones se obtienen las perovskitas, materiales con un amplio abanico de aplicaciones. Tales como la optimización de celdas fotovoltaicas por medio de perovskitas híbridas monocristalinas, debido a que tienen una mejor capacidad de transporte de portadores de carga en comparación con sus contrapartes policristalinas, incluso son flexibles dependiendo de su espesor<sup>31</sup>. También podemos mencionar a las perovskitas de haluros metálicos debido a su excelente resistencia a la radiación, eficiencia de conversión de energía, compatibilidad con sustratos flexibles, cualidades ideales para el desarrollo de celdas solares espaciales<sup>31</sup>. Este último tipo de material también se ha empleado para el desarrollo de diodos emisores de luz (LED) aplicados tanto a iluminación como a pantallas de bajo consumo, y es que en los últimos años se han logrado avances significativos en este campo mejorando la eficiencia cuántica externa (EQE) en más del 20%, cercana a la de los LED's orgánicos comercializados<sup>32,33</sup>. Entre otras áreas de aplicación

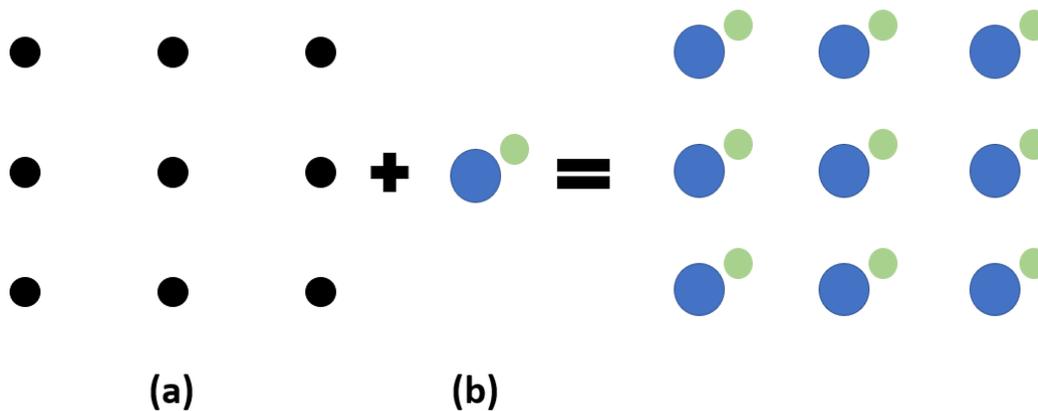
para las redes de Lieb y perovskitas se encuentran los sensores y biosensores, celdas de combustible de óxido sólido y catalizadores<sup>34</sup>, dejando en claro que estas estructuras aún cuentan con grandes propiedades por revelar.

En el presente trabajo se realizó el estudio del transporte electrónico en materiales bidimensionales con impurezas desordenadas, de modo que resulta de utilidad exponer una breve síntesis sobre la estructura de los sólidos.

## **1.2 Materiales cristalinos**

El descubrimiento de los rayos X en 1895 y posteriormente de la difracción de rayos X en 1912 marcaron el comienzo de la cristalografía proporcionando una gran herramienta para la descripción de la materia. Entre las observaciones más importantes se encontró que ciertos materiales presentaban un patrón de difracción constituido por conjuntos de puntos ordenados, mientras que otros presentaban patrones en forma de anillos concéntricos. Al primer grupo se le denominó cristalinos (cuentan con ordenamiento de largo alcance), mientras que al segundo se le llamo amorfos (con orden de corto alcance).

Las estructuras con orden de largo alcance pueden ser descritas auxiliándose de dos elementos: la red, un arreglo periódico de puntos que definen un espacio, y un conjunto de átomos ligados a cada punto de la red denominados base<sup>35</sup> (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Elementos de la estructura cristalina: (a) Red y (b) base.

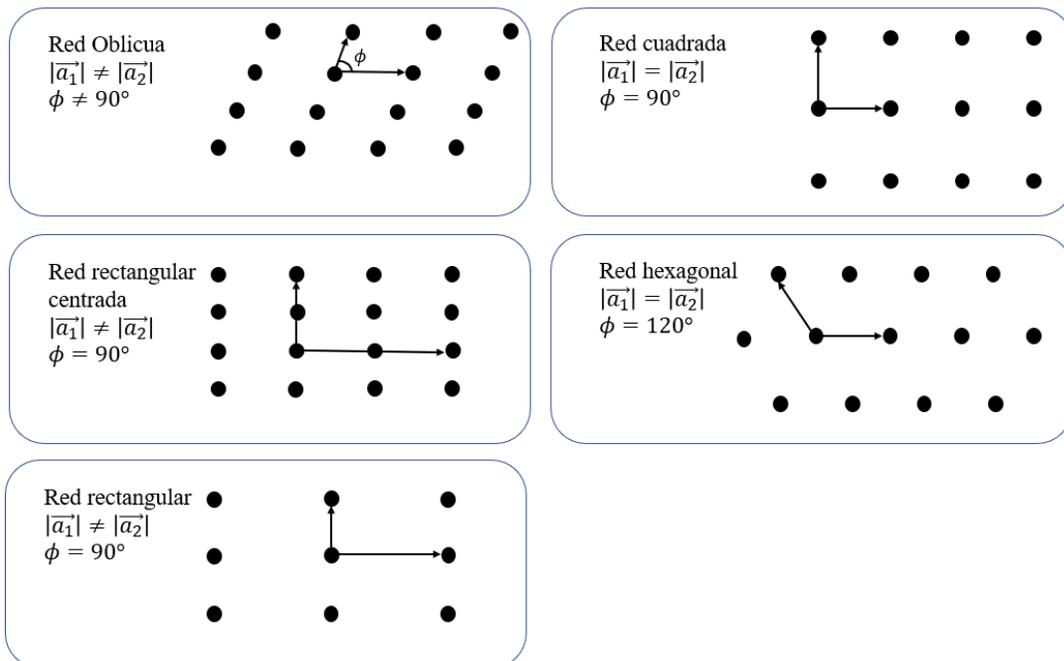
La relación formada por la unión perfecta de una base de átomos a todos los puntos de una red se le conoce como estructura cristalina. La red puede ser definida mediante tres vectores fundamentales  $(a_1, a_2, a_3)$ . Entonces, un desplazamiento del punto  $r$  a  $r'$  se describe mediante el producto de dichos vectores con valores escalares  $(u, v, w)$  (Ec. 1.1)<sup>36</sup>.

$$r' = r + u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3. \quad 1.1$$

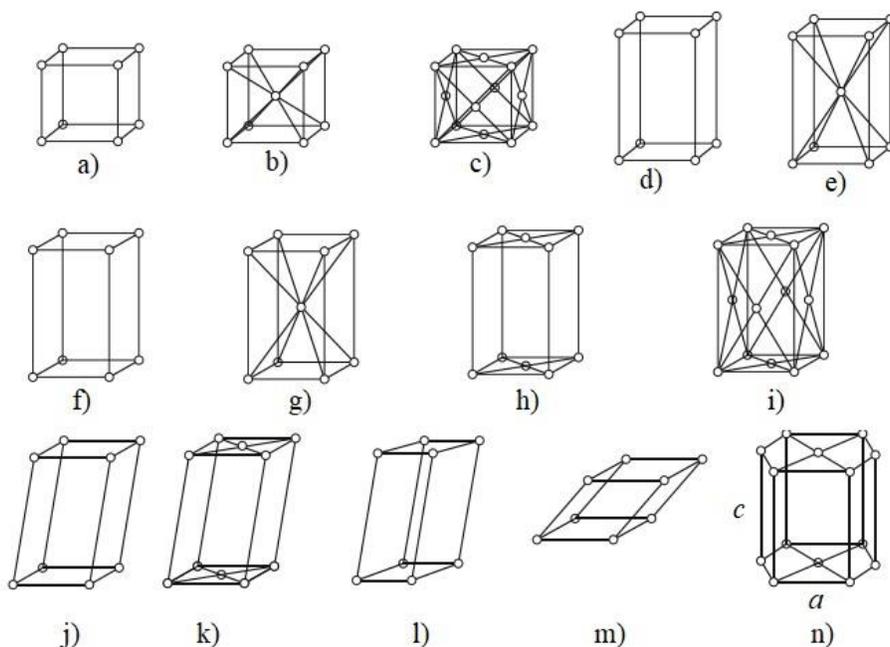
Entre las propiedades espaciales de las redes cristalinas se encuentran las operaciones de simetría. Consisten en transformaciones geométricas que mapean un objeto sobre sí mismo, las cuales dejan invariante a la red. Algunas operaciones de simetría son reflexión, rotación e inversión. Incluso, el propio método de construcción del espacio es considerado una operación de simetría (operación de traslación). Cabe señalar que para las operaciones de rotación existen restricciones dentro de la cristalografía clásica, las únicas rotaciones permitidas son de orden 1 al 4 y 6.

Debido a que la red cristalina puede construirse mediante operaciones de traslación, es importante describir dos elementos fundamentales para este propósito. La subdivisión mínima de la red con la capacidad de construir

perfectamente a la red cristalina por medio de traslaciones, sin dejar algún espacio y respetando las operaciones de simetría de la red llamada celda unitaria. Por otro lado, aquella celda de menor volumen con la capacidad de generar la estructura cristalina es llamada celda primitiva, no necesariamente conserva las operaciones de simetría y es construida mediante los vectores característicos del sistema. Al arreglo infinito de puntos discretos ordenados periódicamente y orientados de modo que desde cualquier punto de observación el entorno es idéntico, se le denomina red de Bravais; también definida como el conjunto de puntos cuyo vector posición tiene la forma de la Ecuación 1.1. En dos dimensiones existen cinco redes de Bravais descritas por dos vectores y un ángulo ( $a_1$ ,  $a_2$  y  $\phi$  respectivamente) presentadas en la Figura 1.3. Mientras que en tres dimensiones se tienen catorce redes de Bravais clasificadas en siete sistemas cristalinos (Figura 1.4), cuyas características son resumidas en la tabla 1.1.



**Figura 1.3.** Redes de Bravais en 2D, definidas en función de los vectores  $a_1$ ,  $a_2$  y el ángulo entre ellos ( $\phi$ ).



**Figura 1.4.** Las catorce redes de Bravais en 3D, a) Cúbica simple, b) Cúbica centrada en el cuerpo, c) Cúbica centrada en las caras, d) Tetragonal simple, e) Tetragonal centrada en el cuerpo, f) Ortorrómbica simple, g) Ortorrómbica centrada en el cuerpo, h) Ortorrómbica centrada en la base, i) Ortorrómbica centrada en las caras, j) Monoclínica simple, k) Monoclínica centrada en la base, l) Triclínica, m) Trigonal y n) Hexagonal<sup>37</sup>.

Estructura	Vectores primitivos	Ángulos entre vectores
Cúbica	$a = b = c$	Todos los ángulos de $90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	Todos los ángulos de $90^\circ$
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos de $90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	Dos ángulos de $90^\circ$ Un ángulo de $120^\circ$
Romboédrica	$a = b = c$	Todos los ángulos son iguales y distintos de $90^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de $90^\circ$ Un ángulo ( $\beta$ ) distinto de $90^\circ$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son distintos y ninguno es de $90^\circ$

**Tabla 1.1.** Características de los siete sistemas cristalinos en 3D en función de los vectores primitivos y los ángulos entre estos.

### 1.3 Defectos cristalinos

Los conceptos mencionados en el apartado anterior proporcionan una imagen ideal de los materiales cristalinos, generados a partir de una celda unitaria que se repite en el espacio de manera ordenada. Sin embargo, en la naturaleza es casi imposible hallar ese nivel de perfección. Todos los sólidos contienen defectos e imperfecciones. Incluso, muchas de sus propiedades pueden ser originadas y/o modificadas por la alteración de su estructura cristalina. En esta sección se exponen una corta revisión de algunos tipos de imperfecciones.

Existen tres clasificaciones esenciales de las imperfecciones en la red: defectos puntuales, lineales y de superficie. Los defectos que provocan alteraciones en la estructura de un cristal y se encuentran localizados en una o dos posiciones atómicas se denominan *defectos puntuales*. De este tipo los más simple son las *vacancias*, espacios con átomos faltantes en su sitio de la red cristalina. Pueden ser producidos por vibraciones en la red que provocan el desplazamiento de los átomos de sus posiciones o durante los procesos de solidificación<sup>34</sup>. Cuando un átomo es desplazado de su posición reticular puede ocupar la posición de otro átomo distinto dando lugar a un *defecto sustitucional* o puede colocarse en un espacio vacío que originalmente no debería estar ocupado, a este último se le denomina *defecto intersticial*. Debido al origen de este tipo de defectos es común encontrarlos en pares. El par de defectos vacancia-intersticial es llamado *de Frenkel*, mientras que el par de vacancias anión-cación son de tipo *Schottky*.

Una dislocación es una imperfección lineal en una red que de otra forma sería perfecta. Usualmente se generan en el proceso de solidificación de un material o al deformarlo. Podemos clasificarlas en dos tipos de dislocaciones: *de borde* y *helicoidales*. Un concepto fundamental en la comprensión de las

dislocaciones es el *vector de Burgers*, ya que proporciona la magnitud y dirección de la distorsión de la red asociada con la dislocación. Las dislocaciones helicoidales son originadas cuando la región continua de un material experimenta esfuerzos cortantes paralelos y de sentido opuesto. La dislocación de borde se produce al incrustar en el material un plano de átomos adicionales, en este caso el vector de Burgers es perpendicular a la dislocación. Esto produce una compresión en los átomos contiguos al plano incrustado. Cabe señalar que la mayoría de las dislocaciones que se encuentran en los materiales cristalinos no son únicamente de un solo tipo, sino una combinación de ambas, estas reciben el nombre de mixtas<sup>35</sup>.

Los defectos superficiales son límites de grano que tienen dos direcciones y usualmente separan regiones del material con estructuras cristalinas u orientaciones cristalográficas diferentes. Estos defectos consideran superficies externas, límites de macla, defectos de apilamiento y límites de fase<sup>38</sup>.

## 1.4 Materiales porosos

Como su nombre lo indica, un material poroso es aquel que contiene poros (regiones de espacios vacíos). La porosidad es el parámetro que indica la fracción de volumen que ocupan estos respecto del volumen total del material. Pueden ser clasificados de acuerdo con su ubicación en el material como *poros abiertos* si se conectan con el exterior del material, o *poros cerrados* si se ubican en el interior del material y están aislados del exterior. Otra manera de clasificarlos es por su tamaño, si es menor a  $2nm$  son *microporos*, cuando se encuentra entre los  $2nm$  y los  $50nm$  se denominan mesoporos y si son mayores a  $50nm$  se les llama *macroporos*. Cabe señalar que el tamaño de poro es de gran importancia para las aplicaciones de los materiales. Por ejemplo, los biorreactores requieren dos tamaños de poro (porosidad bimodal) ya que las enzimas o bacterias pueden ser inmovilizadas en poros pequeños mientras que los poros grandes se usan para el transporte de reactivos y productos<sup>39</sup>. Sin

embargo, algunas de las aplicaciones requieren que el tamaño de poro sea uniforme, tal es el caso de las zeolitas, pudiendo separar moléculas en función de su tamaño mediante adsorción selectiva<sup>40</sup>. Esto los ha hecho útiles tanto en aplicaciones industriales como domésticas, que van desde la separación de gases, el almacenamiento de energía, el intercambio de iones hasta la catálisis heterogénea hasta la química verde<sup>41</sup>.

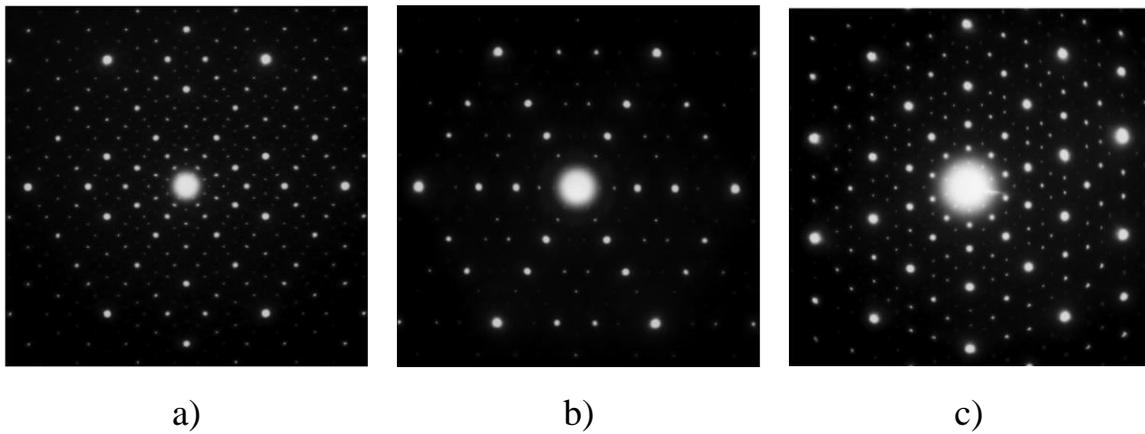
Hasta este punto hemos descrito los arreglos atómicos que puede presentar los sólidos cristalinos. También se plantearon las imperfecciones y defectos que pueden incluir. En la siguiente sección se abordan dos grupos de materiales que carecen de una estructura cristalina, es decir, los materiales amorfos y cuasicristalinos.

## 1.5 Materiales amorfos y cuasicristalinos

Cuando en un material los átomos están completamente desordenados o cuentan a lo sumo con un orden de corto alcance (su ordenamiento se extiende a pequeñas distancias atómicas) se denomina amorfo<sup>42</sup>. Un ejemplo muy conocido es el vidrio ( $SiO_2$ ), para lograr que sus átomos de oxígeno formen ángulos de  $109.5^\circ$  se dispone aleatoriamente en el espacio.

En 1984 D. Shechtman y sus colaboradores reportaron por primera vez la existencia de un material cuyos patrones de difracción eran nítidos y contaban con simetría icosaedral que hasta ese momento se encontraba prohibida por la cristalografía clásica, sugiriendo una nueva clasificación de estructuras ordenadas<sup>9</sup>. El material en cuestión fue la aleación  $AlMg$  (86%  $Al$  y 10% – 14%  $Mg$ ) cuyas muestras resultaron metaestables y sus picos de difracción presentaban un gran desorden estructural<sup>35</sup>. No fue hasta finales de la década de los ochenta que se logró obtener muestras termodinámicamente estables como  $Al - Cu - Fe$ <sup>43</sup>,  $Al - Ni - Co$ <sup>44</sup> y  $Al - Pd - Mn$ <sup>45</sup> (ver Figura 1.3), favoreciendo el estudio de sus propiedades físicas y estructurales, hallando

nuevas simetrías de rotación. Aquellos materiales con estructura ordenada pero no periódica capaces de cubrir todo el espacio sin dejar huecos y que carecen de simetría traslacional se denominaron cuasicristales. Como observó Shechtman sus patrones de difracción son puntuales y tienen simetrías traslacionales de orden 5 o mayor a 6. Entre sus propiedades, poseen alta dureza (dependiente de la temperatura), baja fricción, resistencia a oxidación y corrosión, sus conductividades térmica y eléctrica son bajas, además algunas de estas propiedades están relacionadas con su superficie. Incluso, estos materiales pueden exhibir propiedades que son semejantes a las de materiales cristalinos, mientras que otros tienen propiedades similares a las de las aleaciones amorfas. Mas aun, la producción de cuasicristales de grandes volúmenes presenta una gran dificultad debido a su estabilidad termodinámica.



**Figura 1.3.** Patrones de difracción de electrones de la fase icosaédrica  $\text{Al}_{69.5}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_{9.5}$ : (a) a lo largo del eje de simetría de segundo orden, (b) a lo largo del eje de simetría de tercer orden y (c) a lo largo del eje de simetría de quinto orden<sup>46</sup>.

Los cuasicristales suelen presentarse en aleaciones metálicas binarias y ternarias y su clasificación se divide en dos grandes grupos en relación con su simetría<sup>47</sup>. El primer grupo son los cuasicristales bidimensionales que consta de aquellos materiales conformados por arreglos cuasiperiódicos bidimensionales que se replican periódicamente en dirección perpendicular al plano

bidimensional, dos ejemplos de ello son los cuasicristales octagonales y decagonales con simetrías de orden ocho y diez respectivamente. El segundo grupo son los cuasicristales tridimensionales, que cuentan con simetría icosaédrica, además de simetría rotacional de orden dos, tres y cinco. A estos últimos también se les conoce como cuasicristales icosaédricos.

En los últimos años la búsqueda y análisis de estados topológicos se ha extendido a materiales con estructura cuasi cristalina, proponiendo la existencia de aislantes y superconductores topológicos<sup>48,49</sup>. Su estudio es de gran interés para el diseño de novedosos dispositivos, por tal motivo en este trabajo se abordarán incluyendo un desorden correlacionado en las redes bidimensionales.

# CAPÍTULO 2: MODELOS DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO

El presente capítulo mostramos algunos formalismos ocupados para el estudio del transporte electrónico, partiendo desde un enfoque clásico (modelo de Drude) hasta un punto de vista cuántico (fórmula de Landauer). En cambio, para la densidad de estados utilizaremos las funciones de Green dentro del modelo de amarre fuerte. Más aún, se describirá la ecuación de Schrödinger para obtener las matrices de transferencia.

## 2.1 Funciones de Bloch

El estudio del comportamiento de los electrones en un sólido inicialmente es un problema de muchos cuerpos, debido a que el Hamiltoniano completo del sólido además de contener el potencial de un electrón que describe la interacción entre electrones y núcleos atómicos masivos, también incluye el potencial de pares que describe las interacciones entre electrones. En la aproximación de electrones independientes, estas interacciones están representadas por un potencial efectivo  $u(\mathbf{x})$ . Para materiales cristalinos perfectamente periódicos se considera un potencial que cuenta con la misma periodicidad de la red de Bravais del material<sup>50</sup>, es decir:

$$u(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = u(\mathbf{x}). \quad 2.1$$

En una primera aproximación, la solución de este problema de potenciales periódicos consiste en resolver de manera simultánea las siguientes ecuaciones

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0; \quad \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E \quad 2.2$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0; \quad \gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E), \quad 2.3$$

este sistema no tiene una solución trivial, por lo que Bloch propuso una solución de la forma

$$\psi(x) = e^{ik \cdot x} u(x). \quad 2.4$$

Lo cual fue llamado el teorema de Bloch, estableciendo que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico toman la forma de una onda plana modulada por una función periódica. Donde  $k$  es el vector de onda del electrón en un potencial constante,  $u(x)$  es la función arbitraria que posee la periodicidad de la red relativa al vector  $k$  (Ec. 2.1), dentro de la cual  $T$  es el vector de traslación de la red. Cualquier función que es solución de la ecuación de Schrödinger para potenciales periódicos difiere solo por un factor  $\exp(ikt)$  entre las posiciones relativas de la red, esto implica que la probabilidad de encontrar al electrón es la misma en cualquier posición equivalente de la red.

## 2.2 Amarre fuerte

El cálculo de eigenvalores  $E_n(\mathbf{k})$ , y de eigenfunciones  $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$  en sólidos cristalinos puede efectuarse empleando varios métodos con distinto grado de complejidad. Uno de ellos es denominado el modelo del electrón casi libre (NFE, por sus siglas en ingles), el cual considera que en un sólido el potencial total efectivo que percibe cada electrón es muy débil como para ser estudiado mediante teoría de perturbaciones. Otro enfoque propone las funciones de onda desconocidas como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés). Una versión simplificada de este supone un solo átomo por celda primitiva del cristal, un orbital atómico por átomo e interacción a vecinos cercanos, conocida como “modelo de amarre fuerte” (TBM, por sus siglas en

inglés)<sup>51,52</sup>. Funciona escribiendo los estados propios del Hamiltoniano en un conjunto de bases atómicas,  $\{\phi_{i\alpha}\}$ , y reemplazando el operador Hamiltoniano de muchos cuerpos con una matriz Hamiltoniana parametrizada<sup>53</sup>. Este modelo se basa en las funciones de Wannier, que son una herramienta sumamente útil para el análisis de fenómenos en los que la localización espacial de los electrones tiene una crucial importancia. Las funciones de Wannier son las transformadas de Fourier de las funciones de Bloch, son ortonormales entre sí y forman una base alternativa para la ecuación de Schrödinger. El Hamiltoniano de amarre fuerte es de la forma

$$\hat{H} = \sum_l |l\rangle \varepsilon_l \langle l| + \sum_{lm} |l\rangle t_{lm} \langle m|, \quad 2.5$$

donde cada estado  $|l\rangle$  corresponde a un orbital atómico centrado en el sitio  $l$  y los sitios  $\{l\}$  forman una red. La cantidad  $\varepsilon_l = \langle l|\hat{H}|l\rangle$  es la energía de un electrón localizado en el sitio  $l$  y  $t_{lm} = \langle l|\hat{H}|m\rangle$  es la matriz de elementos para la transferencia de un electrón del sitio  $l$  al  $m$ , también llamada integral de salto.

### 2.3 Modelo de Drude

Dentro del estudio de la materia condensada los metales cuentan con una atención particular ya que estos destacan por sus propiedades como buena conducción térmica y eléctrica, brillo y una alta plasticidad (maleabilidad). La necesidad de comprender el origen de estas propiedades ha impulsado el desarrollo de las teorías de los sólidos de gran manera, en el siglo pasado fueron propuestos diversos modelos con el fin de describir las propiedades de los metales. Uno de los modelos más simples que describe el fenómeno de conducción en los metales es el propuesto por el físico alemán P. Drude (1863-1906) popularmente llamado *modelo del electrón libre*, que, si bien es simple,

resulta útil para exponer una imagen práctica y rápida sobre la conducción electrónica.

El descubrimiento del electrón por Thomson en 1897 causó un impacto en las teorías de la época sobre la estructura de la materia sugiriendo un nuevo mecanismo para la conducción de los metales. En 1900, Drude desarrolló su teoría de conducción eléctrica y térmica para los metales empleando la teoría de los gases, la cual describe las propiedades de los gases tratando a las moléculas de gas como esferas rígidas que colisionan entre sí de forma elástica manteniendo una trayectoria de desplazamiento recta entre cada colisión.

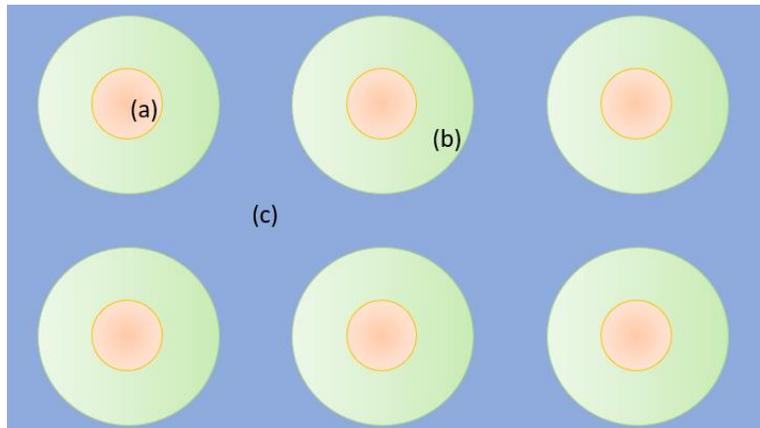
La propuesta hecha por Drude consideraba que cuando los átomos de los elementos metálicos se unen para formar al metal, los electrones de valencia que están fuertemente ligados a los átomos quedan completamente libres moviéndose en el material mientras que los iones positivos permanecen fijos formando una red cristalina como se muestra en la Figura 2.1. En comparación, la densidad de electrones libres es varios miles de veces mayor en un metal que la densidad de un gas, existen por lo menos dos tipos de partículas diferentes en el metal mientras que un gas cuenta con un solo tipo e incluso se observa una fuerte interacción electromagnética en los primeros. Pese a estas diferencias la propuesta de Drude que aplica la teoría cinética de los gases a un gas de electrones libres es aplicable tomando ciertas consideraciones.

Dichas consideraciones en el modelo de Drude son las siguientes<sup>50</sup>:

- Entre colisiones, las interacciones electrón-electrón y electrón-ion se desprecian (modelos del electrón libre y del electrón independiente respectivamente), por lo que el modelo contempla la libertad de los electrones para moverse libremente a cualquier punto en el interior del

metal. La energía potencial es ignorada, por lo tanto, la energía total es cinética.

- Las colisiones de las partículas del gas se consideran eventos instantáneos que alteran abruptamente las velocidades de los electrones. Pero, a diferencia del gas ideal en la teoría cinética, las colisiones entre las partículas del gas se omiten: solo se consideran las colisiones de los electrones con los iones de la red cristalina.
- El electrón choca aleatoriamente con un ion en un momento dado, viajando libremente en promedio durante un tiempo  $\tau$  entre cada colisión. El tiempo se denomina tiempo de relajación, tiempo libre medio entre colisiones o tiempo medio de dispersión. Se considera independiente de la posición y la velocidad del electrón.
- El equilibrio térmico del sistema se mantiene mediante colisiones de electrones con la red de iones: este es el único mecanismo posible cuando se admiten las aproximaciones del electrón independiente y el electrón libre. El equilibrio se mantiene de la siguiente forma: inmediatamente después de cada colisión, el electrón se mueve en una dirección aleatoria con una velocidad que no tiene nada que ver con la velocidad antes de la colisión. Cuanto mayor sea la temperatura del lugar, más rápido se moverá el electrón después del impacto.



**Figura 2.1** Modelo de Drude: (a) corresponde al núcleo, (b) representa los electrones centrales y finalmente (c) representa los electrones de conducción.

Además, la imagen clásica de electrones rebotando de un ion a otro dista mucho de la realidad. Afortunadamente, para una comprensión cualitativa y cuantitativa del fenómeno de la conducción metálica solo es necesario tener en cuenta que existe un mecanismo para la dispersión de partículas.

## 2.4 Conducción eléctrica *dc* en metales

La ley de Ohm afirma que la diferencia de potencial  $V$  entre los extremos de un material conductor es directamente proporcional a la corriente  $i$  que fluye a través del conductor multiplicada por su resistencia  $R$  ( $V = iR$ ). Aquellos materiales que obedecen esta ley son llamados conductor Óhmicos o lineales y en caso contrario se denominan no lineales. De modo tal que la ley de Ohm es un modelo idealizado que describe el comportamiento de algunos materiales más no las propiedades generales de la materia.

La resistencia de un material está ligada a factores geométricos como el tamaño y la forma del conductor. Entonces, es necesario definir una propiedad llamada conductividad que depende únicamente del material conductor. En el caso de un material compuesto por un conjunto de hilos, la conductancia ( $1/R$ ) es directamente proporcional al área de su sección transversal ( $a$ ) e

inversamente proporcional a su longitud ( $l$ ). De tal manera que la conductividad puede escribirse como  $(1/R) = cte \cdot (a/l)$ , en consecuencia, es posible definir la constante de proporcionalidad como *la conductividad eléctrica dc* del material,  $\sigma = (1/R) \cdot (a/l)^{-1}$ . Entonces la ley de Ohm se puede escribir

$$\left(\frac{i}{a}\right) = \sigma \left(\frac{V}{l}\right). \quad 2.6$$

La corriente eléctrica a través de la sección transversal de un conductor,  $(i/a)$ , se define como la densidad de corriente,  $J$ . Aplicando un campo eléctrico uniforme ( $E$ ) en el interior del material se obtiene una diferencia de potencial equivalente al producto del campo por la longitud del vector,  $V = El$ . Sustituyendo  $j$  en la ecuación 2.6 se obtiene

$$J = \sigma E \quad 2.7$$

La ecuación anterior describe en esencia la ley de Ohm. Sin embargo, esta expresión depende exclusivamente de las propiedades del material y puede ser aplicada a cualquier conductor lineal independientemente de la geometría que presente. Además, la densidad de corriente  $j$ , la conductividad *dc* ( $\sigma$ ) y la intensidad del campo eléctrico  $E$  son propiedades locales, cuyos valores son significativos en cualquier punto específico del conductor, a diferencia de la corriente  $i$ , la resistencia  $R$  y la tensión  $V$ , que son propiedades que depende del material en bulto. Ahora bien, el modelo de Drude expuesto con anterioridad describe el proceso de conducción eléctrica en los metales guiándonos a la relación establecida por la ley de Ohm, proporcionando una estimación para el valor de la conductividad empleando propiedades intrínsecas de los materiales. Al aplicar un campo eléctrico dentro el material, los electrones alteran ligeramente su movimiento, obteniendo una pequeña velocidad en la misma

dirección, pero en sentido opuesto al campo eléctrico, llamada velocidad de deriva o arrastre  $v_d$ . Debido a que en el interior de un material existe  $n$  electrones libres por unidad de volumen y se encuentran en movimiento a una velocidad  $v_d$  en presencia de un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  uniforme, la densidad de corriente está dada por:

$$J = -nev_d. \quad 2.8$$

Suponiendo la ausencia de campo eléctrico la velocidad promedio de los electrones es cero conlleva a la densidad de corriente nula. En el caso contrario los electrones son acelerados durante un tiempo  $\tau$ . Por lo tanto, la velocidad de deriva de los electrones en sólidos isótropos es:

$$v_d = -\frac{e}{m}\mathbf{E}\tau. \quad 2.9$$

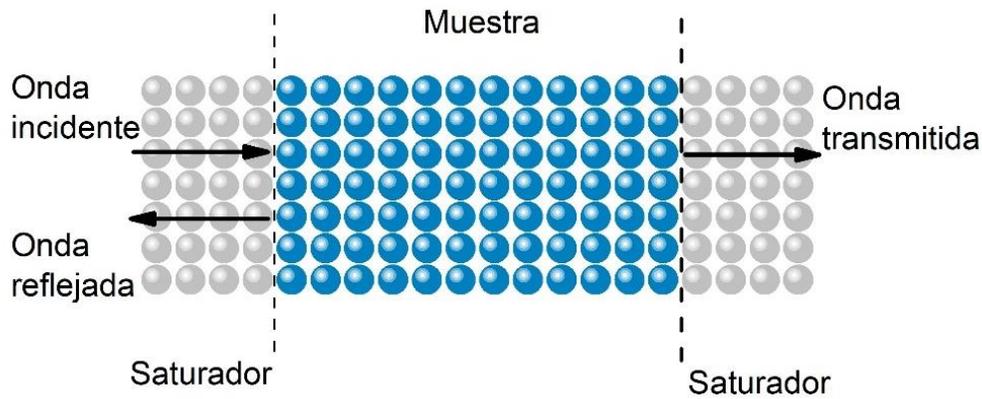
Utilizando las ecuaciones 2.3 y 2.4 se deduce que la ley de Ohm bajo el modelo Drude es:

$$J = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}, \quad 2.10$$

de esta forma la conductividad eléctrica está relacionada con los factores microscópicos del material<sup>50</sup>.

## 2.5 Conductancia de Landauer

La fórmula propuesta por Landauer para el transporte electrónico consiste en el cálculo de la conductancia eléctrica de una muestra de material partiendo de su comportamiento transmisivo, siendo un método bastante empleado en la actualidad<sup>54,55</sup>. Esencialmente contempla una muestra conectada a dos saturadores balísticos, como se ejemplifica en la Figura 2.2.



**Figura 2.2** Diagrama de una muestra (esferas azules) conectada a dos saturadores periódicos (esferas grises), indicando las funciones de onda incidente, reflejada y transmitida.

Considerando que el flujo de corriente es proporcional al coeficiente de transmisión en un conductor, la conductancia eléctrica ( $G$ ) puede describirse como<sup>56</sup>

$$G = \sigma \frac{W}{L}, \quad 2.11$$

siendo  $\sigma$  la conductividad eléctrica,  $W$  la sección transversa y  $L$  la longitud de la muestras. Note que en la ecuación 2.11 la dependencia de la conductancia con la morfología de la muestra.

Asimismo, la conductancia eléctrica puede ser definida en términos de la probabilidad ( $T$ ) de que un electrón sea transmitido desde un saturador al otro moviéndose a través de la muestra, la cual es constituida por  $M$  canales de transmisión. Por lo tanto, la conductancia (ecuación 2.11) puede ser reescrita como<sup>54</sup>

$$G = \frac{2e^2}{h} MT. \quad 2.12$$

Un primer acercamiento a este formalismo es considerar un conductor en una dimensión (de un solo canal), el cual se conecta a dos saturadores caracterizados por energías cuasi-Fermi  $\mu_1$  y  $\mu_2$ , respectivamente. En este

sistema 1D ideal, la corriente que es inyectada desde un extremo al otro del conductor puede ser expresada como<sup>54</sup>

$$I = -\frac{2e}{2\pi} \left[ \int_0^\infty dk v(k) f_1(k) T(E) - \int_0^\infty dj' v(k') f_2(k') T(E') \right], \quad 2.13$$

la constante es la densidad des estados en una dimensión en el espacio  $k$ ,  $v(k)$  es la velocidad,  $T(E)$  es el coeficiente de transmisión y  $f_1$  y  $f_2$  son las funciones de distribución de los reservorios caracterizadas por sus respectivas energías de Fermi mencionadas anteriormente. Si consideramos bajas temperaturas, los electrones son inyectados hasta las energías  $\mu_1$  y  $\mu_2$  respectivamente en los extremos del conductor. Convirtiendo a integrales sobre la energía, la corriente toma la forma

$$I = \frac{e}{\pi} \left[ \int_0^{\mu_1} dE \left( \frac{dk}{dE} \right) v(k) f_1(k) T(E) - \int_0^{\mu_2} dE \left( \frac{dk}{dE} \right) v(k') f_2(k') T(E) \right] = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{\mu_1}^{\mu_2} dE T(E). \quad 2.14$$

Se ha considerado que el voltaje aplicado es pequeño (régimen de respuesta lineal), por lo que la dependencia con la energía de  $T(E)$  es despreciable y la corriente se reduce a

$$I = \frac{2e}{h} T(\mu_1 - \mu_2). \quad 2.15$$

En una medición de dos terminales, el voltaje y la corriente se miden a través del mismo conjunto de conductores. En este caso, la diferencia de potencial es  $eV = \mu_1 - \mu_2$  y la conductancia se reduce a<sup>57</sup>:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} T. \quad 2.16$$

Donde se ha empleado que  $G = 1/R$ . Además, si el conductor tiene  $M$  canales transversales, recuperamos la ecuación 2.12.

En el formalismo de Landauer la diferencia de potencial es generada por el flujo de electrones, caso contrario a lo convencional donde la diferencia de potencial genera la corriente. Ahora, la ecuación 2.12 puede reescribirse para considerar el promedio del potencial sobre una región suficientemente grande de tal forma que la transmitancia ( $T$ ) se cambia por  $\frac{T}{1-T}$

$$G = \frac{2e^2}{h} M \frac{T}{1-T} = \frac{2e^2}{h} M \frac{T}{R}. \quad 2.17$$

Finalmente, la conductancia eléctrica dentro del formalismo de Landauer es proporcional al coeficiente de transmisión, el cual será deducido en la siguiente sección.

## 2.6 Transmitancia

El estudio del transporte de excitaciones elementales en heteroestructuras de tamaño nanométrico es de gran importancia para el diseño de dispositivos más eficientes. En particular, el transporte electrónico en dichas nanoestructuras puede ser estudiado a través del coeficiente de transmisión.

Por ejemplo, para obtener dicho coeficiente, consideramos una cadena lineal compuesta por  $N$  átomos, con energías de sitio  $\varepsilon_j$  e integrales de salto a primeros vecinos  $t_{j,j\pm 1}$ , la cual está conectada en sus extremos a dos saturadores periódicos semi-infinitos. Empleando la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad 2.18$$

con  $H$  el hamiltoniano de dicha cadena dado por la ecuación 2.5 y  $|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^N C_j |j\rangle$  la función de onda; podemos reescribir la ecuación 2.5 en forma matricial como

$$C_{j+1} = M_j C_j, \quad 2.19$$

siendo  $M_j$  la matriz de transferencia del  $j$ -ésimo sitio dada por

$$M_j = \begin{pmatrix} \frac{E - \varepsilon_j}{t_{j,j+1}} & -\frac{t_{j,j-1}}{t_{j,j+1}} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad 2.20$$

y  $C_j$  las amplitudes de la función de onda

$$C_n = \begin{pmatrix} C_n \\ C_{n-1} \end{pmatrix}. \quad 2.21$$

Por lo que, la matriz de transferencia total (con elementos  $\tau_{i,j}$  con  $i, j = 1, 2$ ) de una cadena de  $N$  átomos se obtiene al realizar el producto de  $N$  matrices de transferencia, es decir,

$$M_T = M_N \cdots M_{j+1} M_j M_{j-1} \cdots M_1 = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \tau_{22} \end{pmatrix}, \quad 2.22$$

lo cual nos conduce a

$$C_{N+1} = M_T C_1, \quad 2.23$$

la ecuación 2.22 describe la propagación del electrón a lo largo de la cadena.

Por otra parte, en los saturadores la función de onda puede ser definida como

$$\Psi_k = \begin{cases} A e^{ikna} + B e^{-ikna}, & n \leq 1 \\ C e^{ikna} + D e^{-ikna}, & n \geq 1 \end{cases} \quad 2.24$$

Sí el electrón incide por el extremo izquierdo ( $n = 1$ ), entonces  $k > 0$ ,  $A = 1$ ,  $B = R$ ,  $C = T$ ,  $D = 0$ , siendo  $R$  y  $T$  las amplitudes de reflectancia y transmitancia respectivamente, que satisfacen la relación

$$|R|^2 + |T|^2 = 1, \quad 2.25$$

usando la expresión anterior, la ecuación 2.21 puede ser reescrita como

$$\begin{pmatrix} T e^{ik(N+1)a} \\ T e^{ikNa} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \tau_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ika} + R e^{-ika} \\ 1 + R \end{pmatrix}, \quad 2.26$$

así que podemos expresar  $R$  y  $T$  en función de  $\tau_{11}$ ,  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  y  $\tau_{22}$ <sup>58</sup>:

$$R = -\frac{\tau_{11}e^{ika} + \tau_{12} - e^{ika}(\tau_{21}e^{-ika} + \tau_{22})}{\tau_{11}e^{-ika} + \tau_{12} - e^{ika}(\tau_{21}e^{-ika} + \tau_{22})}, \quad 2.27$$

$$T = -\frac{2i(\sin ka)e^{-ikNa}}{\tau_{11}e^{-ika} + \tau_{12} - e^{ika}(\tau_{21}e^{-ika} + \tau_{22})}. \quad 2.28$$

Usando la relación de dispersión de una cadena periódica dada por<sup>56</sup>

$$\cos ka = \frac{E - \varepsilon_0}{2t}, \quad 2.29$$

podemos escribir la probabilidad de transmisión del electrón en función de la energía como la norma cuadrada de la amplitud de transmitancia<sup>58</sup>:

$$\begin{aligned} T(E) &= |T|^2 \\ &= \frac{4 - \left(\frac{E - \varepsilon_0}{t}\right)^2}{\left[\tau_{21} - \tau_{12} + (\tau_{22} - \tau_{11})\frac{E - \varepsilon_0}{2t}\right]^2 + (\tau_{22} + \tau_{11})^2 \left(1 - \frac{(E - \varepsilon_0)^2}{4t^2}\right)}. \end{aligned} \quad 2.30$$

Cabe señalar que la ecuación 2.30 está relacionada con la conductancia dentro del formalismo de Landauer y será utilizada en el presente trabajo para el análisis del transporte electrónico.

## 2.7 Funciones de Green y densidad de estados

Las funciones de Green ( $G$ ) pueden ser definidas como soluciones de ecuaciones diferenciales no homogéneas de la forma<sup>51</sup>:

$$[z - L(r)]G(r, r'; z) = \delta(r - r'), \quad 2.31$$

restringidas a condiciones de frontera para  $r$  o  $r'$  en la superficie  $S$  del dominio  $\Omega$ . En la ecuación 2.31 se considera  $z$  como una variable compleja cuya forma es  $z = l + is$ . Mientras  $L(r)$  es un operador diferencial Hermitiano que posee un conjunto de funciones propias  $\{\phi_n(r)\}$  sujeto a las mismas condiciones de frontera<sup>51</sup> de tal forma que

$$L(r)\phi_n(r) = \lambda_n\phi_n(r), \quad 2.32$$

$$\int_{\Omega} \phi_n^*(r)\phi_m(r)dr = \delta_{nm}, \quad 2.33$$

$$\sum_{n=1} \phi_n(r)\phi_n^*(r') = \delta(r-r'). \quad 2.34$$

Con el objetivo de facilitar el tratamiento para el manejo de las funciones de Green se emplea la notación de Dirac

$$\phi_n(r) = \langle r|\phi_n\rangle, \quad \phi_n^*(r') = \langle \phi_n|r'\rangle \quad 2.35$$

$$\delta(r-r')L(r) \equiv \langle r|L|r'\rangle, \quad 2.36$$

$$G(r,r';z) \equiv \langle r|G(z)|r'\rangle \quad 2.37$$

$$\langle r|r'\rangle = \delta(r-r'), \quad 2.38$$

$$\int dr|r\rangle\langle r| = 1. \quad 2.39$$

Teniendo como ventajas la sencillez algebraica y la posibilidad de usarla en el espacio recíproco. La notación empleada considera a  $r$  como el vector propio del operador posición, por tanto, las ecuaciones 2.31 a 2.34 pueden ser reescritas de la siguiente manera:

$$(z-L)G(z) = 1, \quad 2.36'$$

$$L|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle, \quad 2.37'$$

$$\langle \phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}, \quad 2.38'$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle \phi_n| = 1. \quad 2.39'$$

Tomando  $z = \{\lambda_n\}$  y  $z-L$  no nulos es posible obtener

$$G(z) = \frac{1}{z-L}, \quad 2.40$$

esta ecuación puede ser escrita de forma explícita

$$G(z) = \sum_n \frac{\phi_n(r)\phi_n^*(r')}{z-\lambda_n} + \int dc \frac{\phi_c(r)\phi_c^*(r')}{z-\lambda_c}. \quad 2.41$$

La ecuación 2.41 se obtiene del producto de 2.40 por 2.39' y usando 2.32, esta ecuación contempla tanto las ramas discretas como continuas. Cabe señalar que  $\{\lambda_n\}$  son elementos reales, si  $Im\{z\} \neq 0$  entonces  $z \neq \{\lambda_n\}$  lo que implica que  $G(z)$  es analítica en el plano complejo excluyendo los puntos del eje  $z$  real que corresponde a los eigenvalores  $L$ .

En el caso en que  $z$  coincide con alguno de los eigenvalores discretos de  $L$  ( $z = \lambda$ ),  $G$  no existe (ecuación 2.40), por lo que  $G(z)$  posee un polo simple en la posición de los eigenvalores discretos.

Para la parte continua del espectro de  $L$  que corresponde a una rama de corte se emplean dos expresiones particulares  $G^+$  y  $G^-$ . Para sistemas desordenados infinitos, parte del espectro continuo puede dar origen a la *frontera natural*.

Como consecuencia de la propiedad hermítica de  $L$  todos los eigenvalores son reales, por ende, las singularidades de  $G(z)$  se encuentran en el eje  $z$  real. Por lo tanto, para las ramas de corte de  $G(z)$  es posible definir los límites laterales de la siguiente manera:

$$G^+(r, r'; \lambda) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(r, r'; \lambda + is), \quad 2.42$$

$$G^-(r, r'; \lambda) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(r, r'; \lambda - is). \quad 2.43$$

En general las ecuaciones 2.39 y 2.40 pueden resumirse en la ecuación 2.41 como se muestra a continuación

$$G^*(r, r'; z) = G(r', r; z^*). \quad 2.44$$

Se sabe que  $G$  es Hermitiano, además, centrándose sobre los elementos de la diagonal de la matriz

$$G^{\pm}(r, r; \lambda) = P \sum_n \frac{\phi_n(r) \phi_n^*(r)}{\lambda - \lambda_n} \mp \pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(r) \phi_n^*(r), \quad 2.45$$

cuya integral tiene como solución

$$\begin{aligned} \int dr G^{\pm}(r, r; \lambda) &= \int dr \langle r | G^{\pm}(\lambda) | r \rangle \equiv Tr\{G^{\pm}(\lambda)\} \\ &= P \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n), \end{aligned} \quad 2.46$$

el término  $\sum \delta(\lambda - \lambda_n)$  es la densidad de estados en  $\lambda$ ,  $N(\lambda)$ , entonces  $N(\lambda)d\lambda$  da como resultado el número de estados en  $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ ,  $N(\lambda)$  se representa,

$$N(\lambda) = \int \rho(r; \lambda) dr, \quad 2.47$$

de esta expresión es posible obtener la densidad de estados local por unidad de volumen en el punto  $r$ ,  $\rho(r)$ , definida como

$$\rho(r; \lambda) \equiv \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(r) \phi_n^*(r). \quad 2.48$$

La ecuación 2.48 puede ser expresada de la siguiente manera

$$\rho(r; \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} Im\{G^{\pm}(r, r; \lambda)\}. \quad 2.49$$

Si se toma en cuenta que al usar  $\lambda$  se hace referencia a las energías propias, es posible expresar la densidad de estados (*DOS*) en función de la energía  $E$  por medio de funciones de Green como<sup>51</sup>

$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} Im Tr[G(E)]. \quad 2.50$$

Esta ecuación se usó en el presente trabajo para el cálculo de la densidad de estados en redes de Lieb, extendiéndola para materiales bidimensionales por medio del método de convolución presentado a continuación.

## 2.8 Método de Convolución

Para obtener la densidad de estados, así como la conductancia en materiales de dos o tres dimensiones es necesario emplear el método de convolución. El requisito fundamental de este método es que el Hamiltoniano sea separable. Si este Hamiltoniano se usa en estructuras bidimensionales entonces puede ser expresado como:

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{i,j} \varepsilon_0 |i\rangle |j\rangle \langle i| \langle j| + v_{(i-1,j),(i,j)} |i-1\rangle |j\rangle \langle i| \langle j| \\
 + v_{(i+1,j),(i,j)} |i+1\rangle |j\rangle \langle i| \langle j| + v_{(i,j-1),(i,j)} |i\rangle |j-1\rangle \langle i| \langle j| \\
 + v_{(i,j+1),(i,j)} |i\rangle |j+1\rangle \langle i| \langle j|.
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

La ecuación 2.51 puede reescribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 H = \left( \sum_i \varepsilon_0 |i\rangle \langle i| + v_{i-1,i} |i-1\rangle \langle i| + v_{i+1,i} |i+1\rangle \langle i| \right) \sum_j |j\rangle \langle j| \\
 + \sum_i |i\rangle \langle i| \left( \sum_j v_{j+1,j} |j+1\rangle \langle j| + v_{j-1,j} |j-1\rangle \langle j| \right),
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

nótese en la expresión anterior que el Hamiltoniano es separable, es decir

$$H = H_x + H_y. \tag{2.53}$$

Por lo tanto, usando la ecuación de Schrödinger se tiene

$$H\Psi = (E_x + E_y)\Psi. \tag{2.54}$$

Entonces, la función de Green asociada al Hamiltoniano de dos dimensiones está dada como

$$G_{(i,l)(j,m)}(z) = \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle i|\alpha\rangle \langle \alpha|j\rangle \langle l|\beta\rangle \langle \beta|m\rangle}{z - E_\alpha - E_\beta}, \tag{2.55}$$

considerando la convolución

$$f(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(y-x)dy, \quad 2.56$$

usándola en 2.55

$$G_{(i,l)(j,m)}(z) = \int \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle\langle l|\beta\rangle\langle\beta|m\rangle}{z - E_{\alpha} - y} \delta(y - E_{\beta})dy, \quad 2.57$$

la ecuación 2.55 puede reescribirse como

$$G_{(i,l)(j,m)}(z) = \int \sum_{\alpha} \frac{\langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle}{(z-y) - E_{\alpha}} \sum_{\beta} \langle l|\beta\rangle\langle\beta|m\rangle \delta(y - E_{\beta})dy. \quad 2.58$$

En la expresión anterior la suma sobre  $\beta$  puede sustituirse por  $-\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{lm}(z)]$  y  $z = E + i\eta$ , recordando que  $G$  no diverge

$$\begin{aligned} G_{(i,l)(j,m)}(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{\langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle}{(z-y) - E_{\alpha}} \left[ -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0} \text{Im}[G_{lm}(y + i\eta')] \right] \\ &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{\langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle}{(z-y) - E_{\alpha}} \text{Im}[G_{lm}(y + i\eta')] dy \quad 2.59 \\ &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}(z-y) \text{Im}[G_{lm}(y + i\eta')] dy \end{aligned}$$

aplicando 2.59 en la ecuación 2.47 se obtiene

$$\begin{aligned} DOS(z) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{(i,l)(j,m)}(z)] \\ &= -\frac{1}{\pi} \left[ -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta' \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} G_{lm}(y + i\eta') \right] dy \text{Im}[G_{ij}(z-y)], \quad 2.60 \end{aligned}$$

$$DOS(Z) = \frac{1}{\pi^2} \lim_{\eta' \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im}[G_{ii}(z-y)] \text{Im}G_{ll}(y + i\eta') dy. \quad 2.61$$

Esta ecuación permite calcular la densidad de estados ( $DOS$ ) para sistemas bidimensionales. Análogamente se emplea el método de convolución para el

cálculo de la transmitancia en sistemas bidimensionales (conductancia) obteniendo la siguiente expresión<sup>56</sup>

$$\begin{aligned}
 T(E) &= \sum_{E_\beta} T(E - E_\beta) \\
 &= \sum_{E_\beta} \frac{4 - \left[ \frac{E - E_\beta}{t} \right]^2}{\left[ \tau_{21} - \tau_{12} + \frac{(\tau_{22} - \tau_{11})(E - E_\beta)}{2t} \right]^2 + (\tau_{22} + \tau_{11})^2 \left[ 1 - \frac{(E - E_\beta)^2}{4t^2} \right]}.
 \end{aligned} \tag{2.62}$$

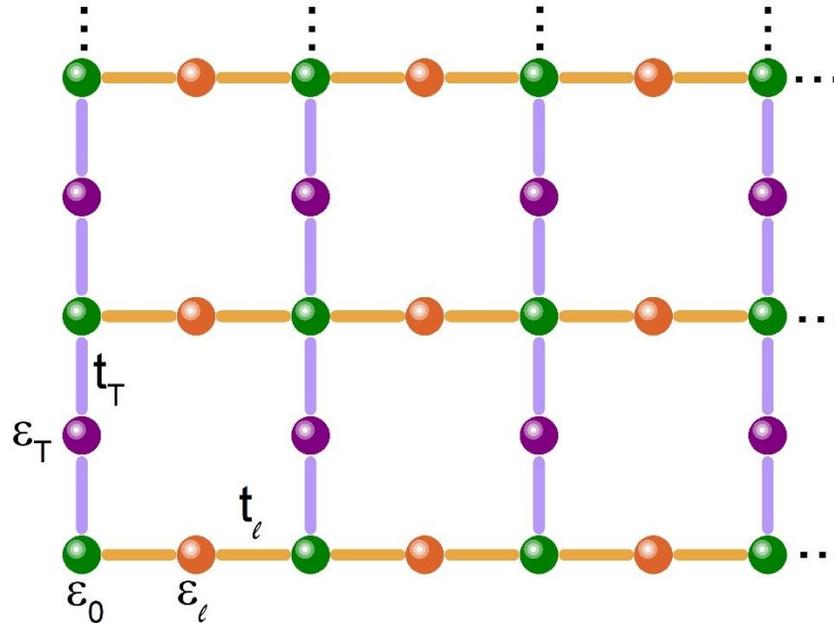
Las ecuaciones 2.61 y 2.62 se usaron en esta tesis para el cálculo de la DOS y la probabilidad de transmisión de los electrones en materiales bidimensionales bajo el formalismo de Landauer.

# CAPÍTULO 3: MÉTODO DE RENORMALIZACIÓN EN ESPACIO REAL

En la actualidad los cálculos numéricos pueden efectuarse con alta precisión, no obstante, su costo computacional puede ser demasiado elevado. Por ejemplo, el cálculo de la densidad de estados por métodos directos consiste en una inversión matricial que es prácticamente imposible de realizar en materiales de longitudes macroscópicas. Para estos casos resultan de enorme utilidad los métodos de grupo de renormalización en el espacio real (GRER). Esencialmente los métodos GRER contemplan que para sistemas con muchos grados de libertad los estados correspondientes a altas energías pueden ignorarse en el estudio de estados de bajas energías<sup>59</sup>. Lo anterior conduce a la posibilidad de construir un sistema utilizando pequeños subsistemas, tomando en cuenta únicamente los grados de libertad de bajas energías.

En esta tesis estudiamos materiales bidimensionales con estructura idéntica a las redes de Lieb, en la Figura 3.1 se presenta un diagrama esta. Nótese que están conformadas por tres tipos de átomos, aquellos que se encuentran representados por esferas de color negro los llamamos *de vértice* (con autoenergías  $\varepsilon_0$ ), los de color purpura son *transversales* (de autoenergías  $\varepsilon_T$ ) y los de color naranja *longitudinales* (autoenergías  $\varepsilon_l$ ). Sus integrales de salto las asignamos como *transversales* ( $t_T$ ) y *longitudinales* ( $t_l$ ). Para llevar a cabo el análisis de la conductancia eléctrica y la densidad de estados desarrollamos métodos de renormalización más convolución en el espacio real a fin de poder

estudiar materiales bidimensionales que tienen desde unas decenas de átomos y hasta  $10^8$  átomos.

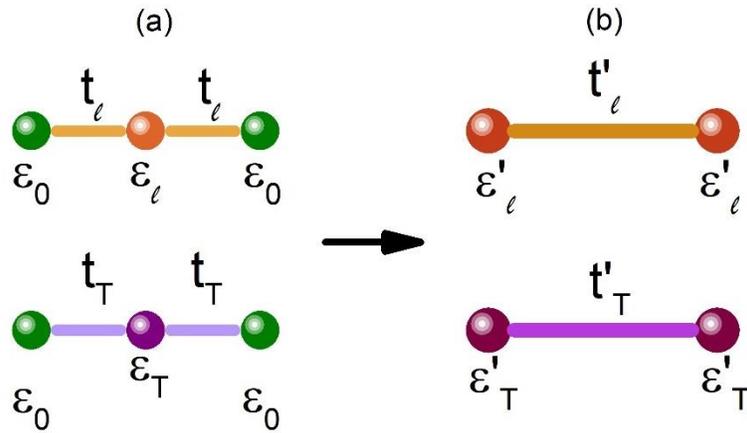


**Figura 3.1.** Red de Lieb con tres tipos de átomos y dos tipos de integrales de salto.

En este trabajo aplicamos dos renormalizaciones, la primera con el fin de reducirla red de Lieb a una red cuadrada, la segunda aplicada sobre un canal de la red para poder extender a dos dimensiones con el método de convolución. A continuación, se presenta un resumen del proceso realizado.

### 3.1 Primera renormalización de redes de Lieb

Planteamos que la red puede ser construida por cadenas lineales de tres átomos [Figura 3.2 (a)], manteniendo los parámetros señalados en la Figura 3.1. Estas fueron reducidas a dos sitios efectivos [Figura 3.2 (b)].



**Figura 3.2** (a) Eslabones empleados para la construcción de la red de tipo Lieb y (b) su respectiva renormalización (a la derecha).

Usando el Hamiltoniano de amarre fuerte en la ecuación 3.1

$$(E - H)G = I, \quad 3.1$$

se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{bmatrix} E - \varepsilon_0 & -t_i & 0 \\ -t_i & E - \varepsilon_i & -t_i \\ 0 & -t_i & E - \varepsilon_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{bmatrix} = I, \quad 3.2$$

donde  $i$  es un índice para el tipo de átomo e integral de salto (longitudinales o transversales). Usando la ecuación 3.2 hallamos las expresiones para las autoenergías e integrales de salto renormalizadas. Estos resultados analíticos se muestran a continuación.

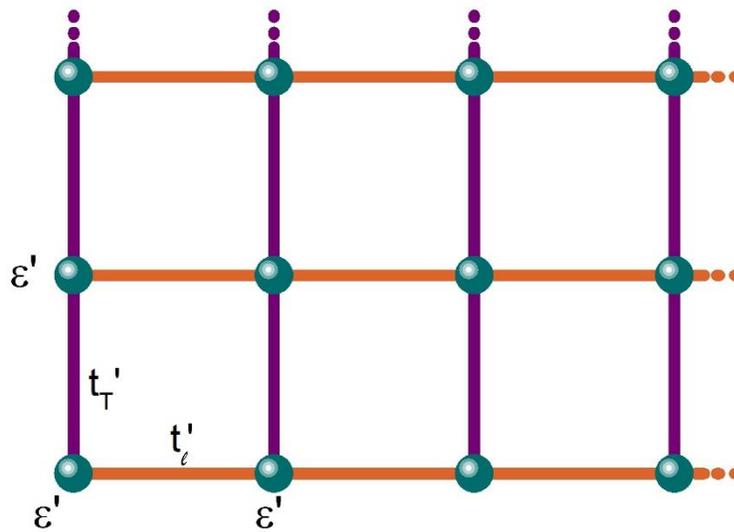
$$\varepsilon'_l = \varepsilon_0 + \frac{t_l^2}{E - \varepsilon_l} \quad 3.3$$

$$\varepsilon'_T = \varepsilon_0 + \frac{t_T^2}{E - \varepsilon_T} \quad 3.4$$

$$t'_l = \frac{t_l^2}{E - \varepsilon_l} \quad 3.5$$

$$t'_T = \frac{t_T^2}{E - \varepsilon_T} \quad 3.6$$

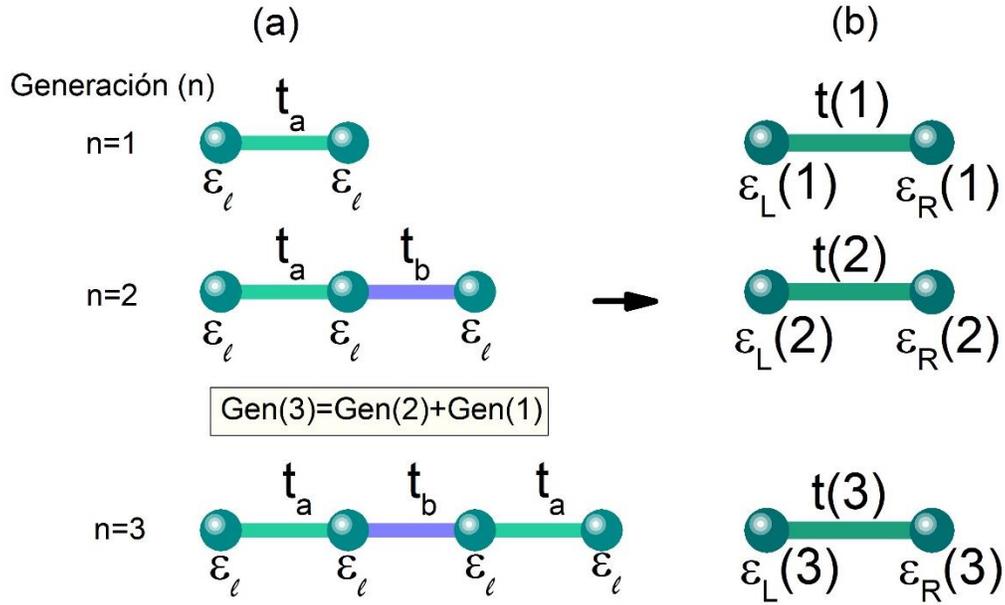
Cabe señalar que en las ecuaciones 3.3 y 3.4 el segundo término del lado derecho es la contribución de los átomos longitudinales y transversales respectivamente, mientras que las ecuaciones 3.5 y 3.6 corresponden a las integrales de salto para la nueva red. Entonces, las autoenergías de la red renormalizada quedan determinadas por  $\varepsilon_0$ , más las contribuciones de los átomos longitudinales y transversales a los que se encuentra enlazado el átomo de vértice. Debido a este tratamiento las redes de Lieb que son generadas por las cadenas de la Figura 3.2 (a), pueden ser reducidas a redes cuadradas como la presentada en la Figura 3.3, construidas con las cadenas de la Figura 3.2 (b).



**Figura 3.3** Red cuadrada obtenida a partir de la renormalización de una red de Lieb.

### 3.2 Segunda renormalización de redes de Lieb

Después de reducir la red de Lieb a una red cuadrada, se aplicó el método de renormalización sobre un canal de la nueva red como si se tratara de una cadena lineal. Con el fin de poder incluir impurezas y defectos estructurales, el método de construcción usado para los canales concuerda con la secuencia de Fibonacci. Sus condiciones iniciales se muestran en la Figura 3.4 (a).



**Figura 3.4** (a) Condiciones iniciales y método de construcción de la red. (b) renormalización para las primeras tres generaciones de las cadenas atómicas

Estas condiciones iniciales fueron renormalizadas como se observa en la Figura 3.4 (b), usando nuevamente las ecuaciones 3.1 y 3.2 hallamos los coeficientes necesarios para el cálculo de la DOS (ecuación 3.7).

$$\begin{aligned}
 DOS(E, n) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_i G_{ii}^+ \\
 &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}[A(n)G_{LL} + B(n)G_{LR} + C(n)G_{RR} + D(n)]
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Donde  $E$  es la energía,  $n$  es el número de generación de la red,  $A, B, C$  y  $D$  son los coeficientes de la función de Green y  $G_{LL}, G_{RR}$  y  $G_{LR}$  son los valores extremos de esta. Más aún, podemos expresar la  $DOS$  de forma general como

$$DOS(E, n) = DOS(E, n - 1) + DOS(E, n - 2), \tag{3.8}$$

haciendo de su cálculo un proceso iterativo. A continuación, presentamos los resultados obtenidos de forma analítica

$$\begin{aligned}
A(n) &= A(n-1) \\
&+ \frac{t(n-1)^2}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]^2} [B(n-1) \\
&+ A(n-2) - 1] \\
&+ C(n-1) \frac{t(n-1)}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]},
\end{aligned} \tag{3.9}$$

$$\begin{aligned}
B(n) &= B(n-2) \\
&+ \frac{t(n-2)^2}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]^2} [B(n-1) \\
&+ A(n-2) - 1] \\
&+ C(n-2) \frac{t(n-2)}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]},
\end{aligned} \tag{3.10}$$

$$\begin{aligned}
C(n) &= \frac{t(n-1)t(n-2)}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]^2} [B(I-1) + A(I-2) \\
&- 1] + \frac{t(n-1)}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]} C(I-2) \\
&+ \frac{t(n-2)}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]} C(I-1),
\end{aligned} \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}
D(n) &= \frac{1}{[E - (\varepsilon_R(-1) + \varepsilon_L(n-2) - \varepsilon)]} (B(n-1) + A(n-2) \\
&- 1) + D(n-1) + D(n-2),
\end{aligned} \tag{3.12}$$

$$G_{LL} = \frac{1}{E - \varepsilon_L(n)} - \frac{t(n)^2}{E - \varepsilon_R(n)}, \tag{3.13}$$

$$G_{RR} = \frac{1}{E - \varepsilon_R(n)} - \frac{t(n)^2}{E - \varepsilon_L(n)}, \tag{3.14}$$

$$G_{LR} = \frac{t(n)G_{LL}}{E - \varepsilon_R(n)}. \tag{3.15}$$

Estás expresiones fueron usadas en el desarrollo de programas en lenguaje Fortran para el cálculo de la *DOS* en cadenas lineales, extendiendo el estudio a las redes de Lieb por medio de convolución.

Para efectuar el análisis de la probabilidad de transmisión de un electrón en un material empleamos el modelo de amarre fuerte en una cadena lineal finita de  $N$  átomos conectada a dos saturadores periódicos. La autoenergía del  $n$ -ésimo átomos es  $\varepsilon_n$ , las integrales de salto del sitio  $n$  a  $n + 1$  se representan como  $t_{n,n+1}$ , en los saturadores los valores son  $\varepsilon_0$  y  $t$ . Usando estos parámetros la matriz de transferencia para el sitio  $n$  se expresa como

$$T_n = \begin{pmatrix} \frac{E - \varepsilon_n}{t_{n,n+1}} & -\frac{t_{n,n-1}}{t_{n,n+1}} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad 3.16$$

Para el análisis de sistemas no periódicos, la matriz de transferencia de la cadena lineal se calculó multiplicando las matrices de transferencia desde el  $n$ -ésimo sitio hasta el primero (Ecuación 3.16), describiendo la propagación de un electrón en una cadena de átomos

$$T = T_n \cdot T_{n-1} \cdot T_{n-2} \cdots T_1 = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \tau_{22} \end{pmatrix}. \quad 3.17$$

Se obtuvieron analíticamente las matrices de transferencia de las generaciones dos y tres usadas como condiciones iniciales. Como el procedimiento de construcción de la red es iterativo, se introdujo una matriz de transferencia para la unión entre las cadenas de átomos. La matriz de transferencia para la  $n$ -ésima generación se expresa como

$$\begin{pmatrix} \tau_{11}(n) & \tau_{12}(n) \\ \tau_{21}(n) & \tau_{22}(n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{11}(n-2) & \tau_{12}(n-2) \\ \tau_{21}(n-2) & \tau_{22}(n-2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11}(n) & U_{12}(n) \\ U_{21}(n) & U_{22}(n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_{11}(n-1) & \tau_{12}(n-1) \\ \tau_{21}(n-1) & \tau_{22}(n-1) \end{pmatrix} \quad 3.18$$

Además, los elementos  $\tau_{ij}(n)$  de la matriz son

$$\begin{aligned} \tau_{11}(n) = & \tau_{11}(n-1)[\tau_{11}(n-1)U_{11}(n) + \tau_{12}(n-2)U_{21}(n)] \\ & + \tau_{21}(n-1)[\tau_{11}(n-2)U_{12}(n) + \tau_{12}(n-2)U_{22}(n)] \end{aligned} \quad 3.19$$

$$\begin{aligned} \tau_{12}(n) = & \tau_{12}(n-1)[\tau_{11}(n-1)U_{11}(n) + \tau_{12}(n-2)U_{21}(n)] \\ & + \tau_{22}(n-1)[\tau_{11}(n-2)U_{12}(n) + \tau_{12}(n-2)U_{22}(n)] \end{aligned} \quad 3.20$$

$$\begin{aligned} \tau_{21}(n) = & \tau_{11}(n-1)[\tau_{21}(n-2)U_{11}(n) + \tau_{22}(n-2)U_{21}(n)] \\ & + \tau_{21}(n-1)[\tau_{21}(n-2)U_{12}(n) + \tau_{22}(n-2)U_{22}(n)] \end{aligned} \quad 3.21$$

$$\begin{aligned} \tau_{22}(n) = & \tau_{12}(n-1)[\tau_{21}(n-2)U_{11}(n) + \tau_{22}(n-2)U_{21}(n)] \\ & + \tau_{22}(n-1)[\tau_{21}(n-2)U_{12}(n) + \tau_{22}(n-2)U_{22}(n)], \end{aligned} \quad 3.22$$

estos coeficientes se usaron en la ecuación 3.20 para el cálculo de la transmitancia.

$$T(E) = |\chi|^2 = \frac{4 - \left(\frac{E - \varepsilon}{t}\right)^2}{\left[\tau_{21} - \tau_{12} + (\tau_{22} - \tau_{11})\frac{E - \varepsilon}{2t}\right]^2 + (\tau_{22} + \tau_{11})^2 \left(1 - \frac{(E - \varepsilon)^2}{4t^2}\right)}. \quad 3.20$$

Finalmente, para extender el estudio de estas propiedades a materiales bidimensionales se aplica el teorema de convolución descrito en el capítulo 2. Al igual que para la DOS se usaron estos coeficientes en la elaboración de programas en el lenguaje Fortran para obtener los valores de la conductancia eléctrica en redes de Lieb con impurezas y defectos estructurales, estos programas fueron ejecutados en la supercomputadora Miztli, en el siguiente capítulo se presentan el análisis de los resultados más representativos.

# CAPÍTULO 4: DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS

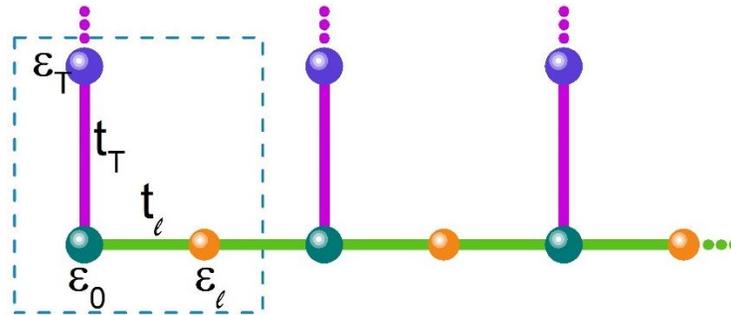
En los últimos treinta años, la vida cotidiana ha cambiado vertiginosamente debido a los dispositivos electrónicos utilizados diariamente, tales como, computadoras personales, teléfonos celulares, aparatos de cocina, transporte, etc., la mayoría está basada en el silicio. Actualmente con el descubrimiento del grafeno, las capas de óxidos metálicos de transición y los calcogenuros, así como sus nuevas propiedades han despertado un gran interés en la investigación de materiales bidimensionales (2D)<sup>60-64</sup>. Al exfoliarlos en nanoláminas de diversos espesores, las propiedades de estos materiales son completamente diferentes a las del bulto. Algunos ejemplos de ellas son: las estructuras organometálicas (MOF), los polímeros de coordinación (CP) y las estructuras orgánicas covalentes (COF). Uno de los grandes retos en el diseño de este tipo de redes tiene que ver con las diferentes topologías y su porosidad, lo cual repercute directamente en sus propiedades catalíticas, ópticas y electrónicas.

## 4.1 Estructura de bandas

Una forma de caracterizar a los materiales es a través de su estructura de bandas, las cuales pueden estar separadas por regiones no permitidas llamadas brechas prohibidas o gaps; definidas por la diferencia entre las bandas de valencia y de conducción. Esta diferencia da origen a los materiales conductores, semiconductores y aislantes, por lo que es una herramienta importante para caracterizar las redes. En esta sección se presenta un estudio de la estructura de bandas de diferentes redes uni- y bi-dimensionales con impurezas intersticiales.

Consideremos una cadena compuesta por átomos de vértice (esferas verdes), impurezas intersticiales (esferas naranjas) y átomos transversales (esferas moradas) conectados a los átomos principales. En la Figura 4.6 tenemos

una cadena diatómica con un átomo transversal, su celda unitaria está encerrada entre líneas punteadas. Observe que los átomos de vértice ( $\varepsilon_0$ ) se encuentran enlazados a átomos longitudinales ( $\varepsilon_l$ ) y transversales ( $\varepsilon_T$ ) por medio de las integrales de salto  $t_l$  y  $t_T$  respectivamente. Note que los átomos transversales y las impurezas intersticiales no interactúan entre sí.



**Figura 4.1** Cadena 1D con tres átomos por celda unitaria: átomos de vértice (esferas verdes), longitudinales (esferas naranjas) y átomos transversales (esferas moradas).

El Hamiltoniano para la celda unitaria de la Figura 4.1 es

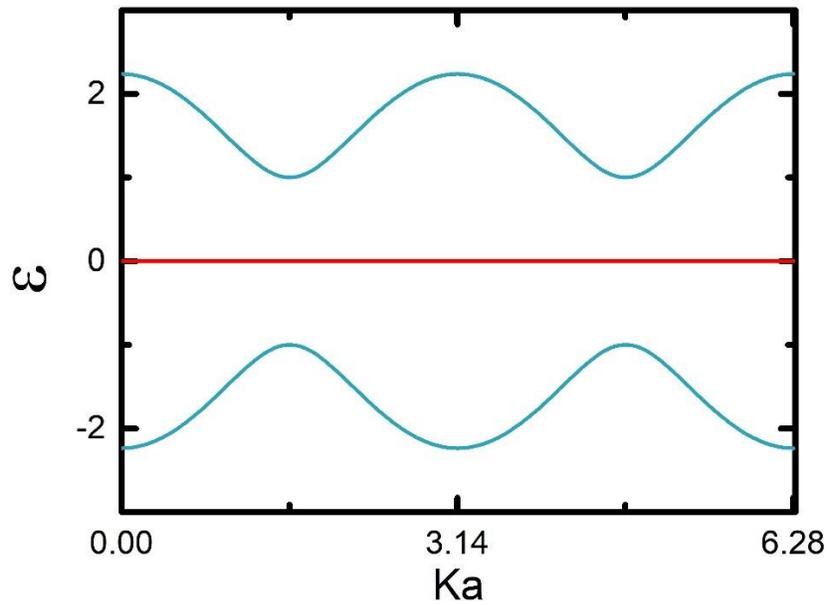
$$H = \begin{pmatrix} 0 & 2t_l \cos k_x & 0 \\ 2t_l \cos k_x & 0 & t_T \\ 0 & t_T & 0 \end{pmatrix}. \quad 4.1$$

Al aplicar la ecuación de eigenvalores  $H\psi = E\psi$ , se obtiene la ecuación secular para calcular tanto sus funciones propias como sus autoenergías, una forma esquemática para obtener sus eigenvalores puede ser la expresión  $|H - \varepsilon I| = 0$ , cuyas soluciones son de la forma:

$$\varepsilon_0 = 0, \quad 4.2$$

$$\varepsilon_{\pm} = \pm \sqrt{4t_l^2 \cos^2 k_x a + t_T^2} \quad 4.3$$

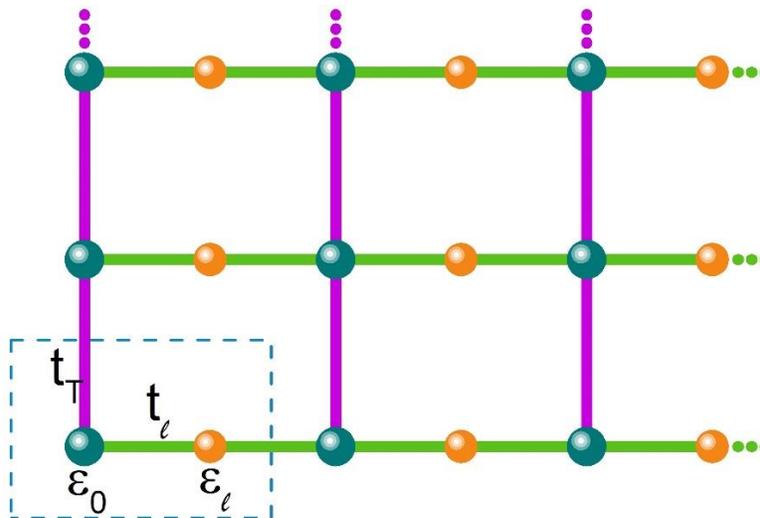
Las ecuaciones anteriores fueron empleadas para obtener la estructura de bandas de la cadena mostrada en la Figura 4.6.



**Figura 4.2** Estructura de bandas para la red de la Figura 4.1, en una dimensión. Banda plana (línea roja).

Nótese que las impurezas transversales originan la banda plana, mientras que las dos eigenenergías ( $\varepsilon_{\pm}$ ) son simétricas respecto a la energía cero.

Al llevar el sistema anterior a dos dimensiones una forma puede ser considerar una red bidimensional con impurezas intersticiales sólo en la dirección longitudinal como se muestra en la Figura 4.3.



**Figura 4.3** Red bidimensional cuya celda unitaria está compuesta por átomos de vértice con autoenergía  $\varepsilon_0$  (esferas verdes) y longitudinales de  $\varepsilon_l$  (esferas naranjas), enlazados con integrales de salto  $t_l$ . Los átomos de vértice se enlazan entre sí por medio de las integrales de salto  $t_T$ .

El Hamiltoniano considerando como celda unitaria (que se encuentra encerrada en líneas punteadas en color cian) representada en la Figura 4.3 para una dimensión se escribe como

$$H = \begin{pmatrix} t_T & 2t_l \cos(k_x a) \\ 2t_l \cos(k_x a) & 0 \end{pmatrix}, \quad 4.4$$

al obtener los valores propios de este Hamiltoniano por medio de la ecuación secular sus autoenergías tienen la forma

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} \left( t_T \pm \sqrt{16t_l^2 \cos^2(k_x a) + t_T^2} \right). \quad 4.5$$

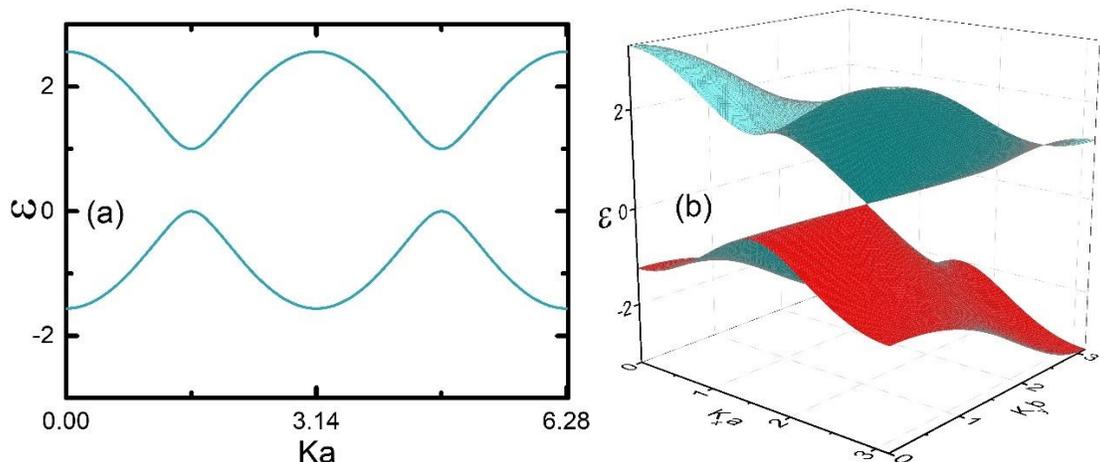
Si usamos la celda unitaria de la Figura 4.3 para un material en dos dimensiones el Hamiltoniano se modifica de la siguiente manera

$$H_{2D} = \begin{pmatrix} 2t_T \cos(k_y b) & 2t_l \cos(k_x a) \\ 2t_l \cos(k_x a) & 0 \end{pmatrix} \quad 4.6$$

entonces las autoenergías para el material bidimensional son

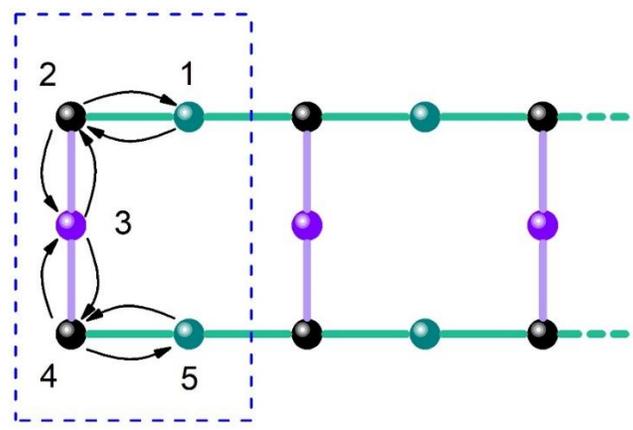
$$\varepsilon_{\pm} = t_T \cos(k_y b) \pm \sqrt{4t_l^2 \cos^2(k_x a) + t_T^2 \cos^2(k_y b)}. \quad 4.7$$

Las ecuaciones 4.5 y 4.7 fueron usadas para obtener la Figura 4.4 (a) que muestra la estructura de bandas para el material unidimensional (un solo canal). Obsérvese que los máximos de la banda inferior y los mínimos de la banda superior, los cuales se encuentran ubicados en  $K = \pm \frac{\pi}{2}$ , no entran en contacto y su espectro no es simétrico respecto al valor de energía cero. En cambio, para el material 2D podemos notar en la Figura 4.4 (b) que en su estructura de bandas las superficies entran en contacto a energía cero cuando  $k_x = k_y = \pi/2$ , más aún, las regiones de los máximos de la banda inferior y los mínimos de la banda superior se encuentran en el mismo plano ( $E=0$ ) formando un cono de Dirac de tipo III.



**Figura 4.4** Estructuras de bandas para la red presentada en la Figura 4.3 en (a) una dimensión, y (b) dos dimensiones.

Ahora, si consideramos también impurezas intersticiales en la dirección transversal, se obtiene la red bidimensional llamada de Lieb. En este apartado se expone un método para el estudio de redes de Lieb en una dimensión. Tomamos una celda unitaria que consta de cinco átomos (Figura 4.5), la cual se repetirá en una sola dirección.



**Figura 4.5** Diagrama de la red de Lieb en una dimensión, la celda unitaria cuenta con cinco átomos.

La matriz del Hamiltoniano para esta red es de la forma

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 2t \cos(k_x a) & 0 & 0 & 0 \\ 2t \cos(k_x a) & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & 2t \cos(k_x a) \\ 0 & 0 & 0 & 2t \cos(k_x a) & 0 \end{bmatrix} \quad 4.8$$

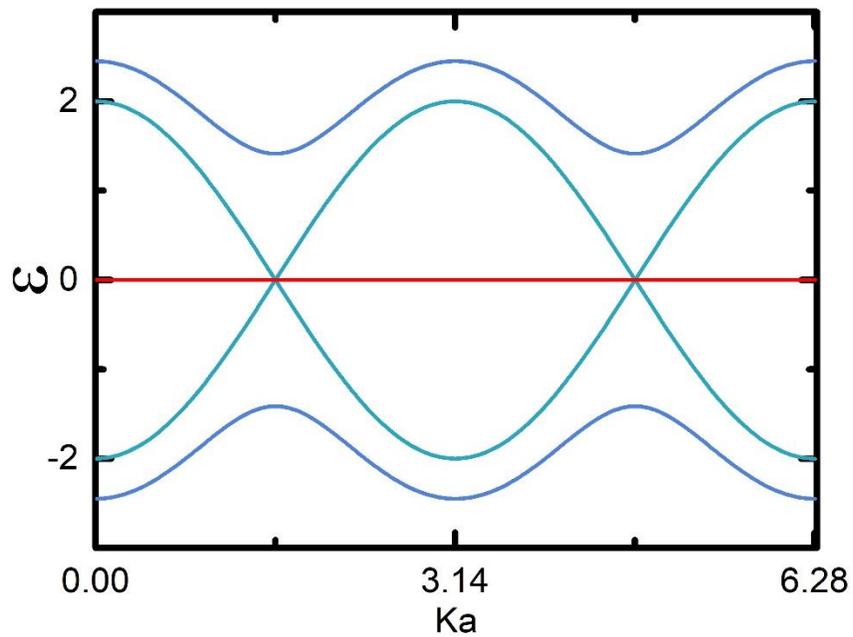
Para el cálculo de las eigenenergías se usa la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right) & 0 & 0 & 0 \\ 2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right) & -\lambda & t & 0 & 0 \\ 0 & t & -\lambda & t & 0 \\ 0 & 0 & t & -\lambda & 2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \\ 0 & 0 & 0 & 2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right) & -\lambda \end{vmatrix} = 0, \quad 4.9$$

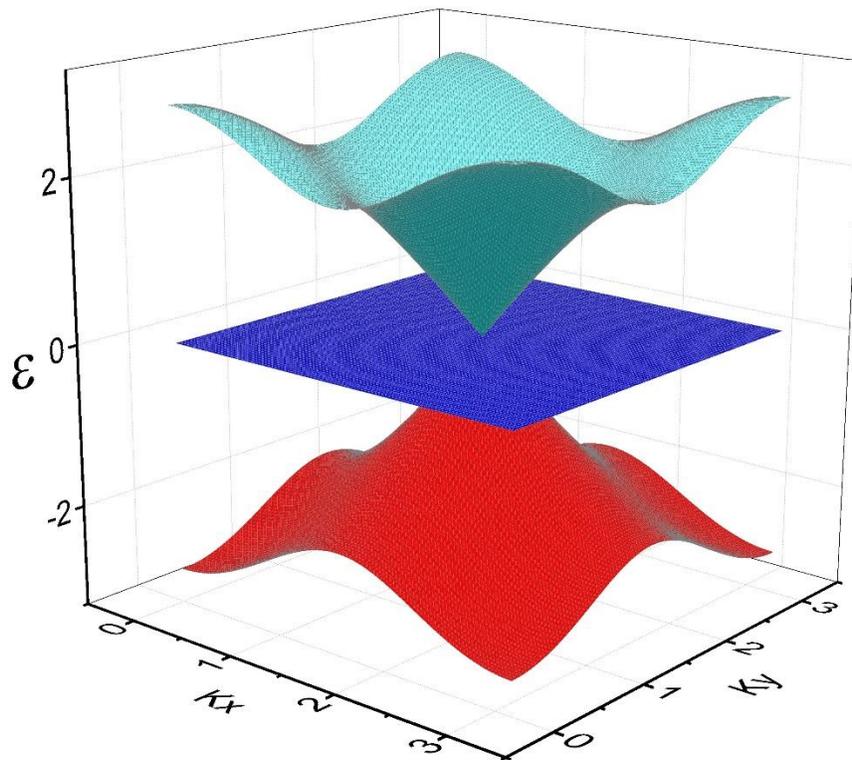
resolviendo la ecuación característica se obtuvieron las siguientes autoenergías

$$\begin{aligned} E_0 &= 0 \\ E_{1,\pm} &= \pm 2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \\ E_{2,\pm} &= \pm \sqrt{2t^2 + 4t^2 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \end{aligned} \quad 4.10$$

Estas expresiones fueron usadas para encontrar su respectiva estructura de bandas presentada en la Figura 4.6, donde podemos observar la presencia de dos bandas dispersivas que entran en contacto formando el cono de Dirac tocándose en el punto del mismo nombre. Estos resultados concuerdan con los reportados por Flannigan<sup>65</sup>, Román-Cortés<sup>66</sup> y Xia<sup>67</sup>.



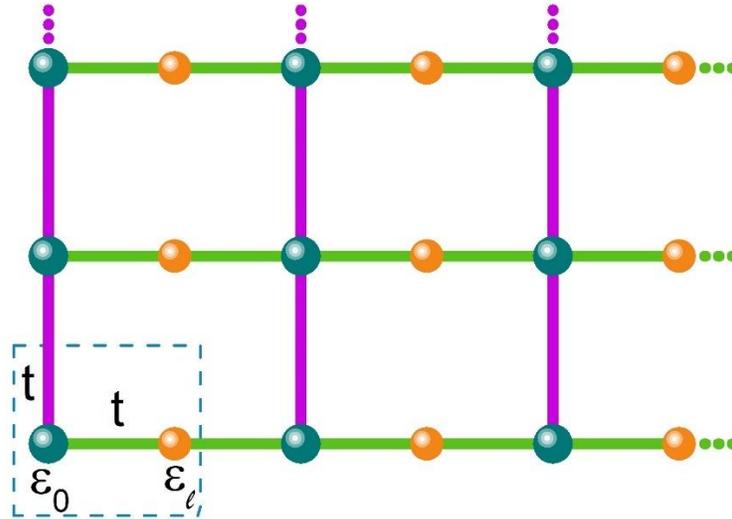
**Figura 4.6** Estructura de bandas para la red de Lieb en una dimensión, observe la presencia de la banda plana en rojo y que las bandas verdes se intersectan en  $K = \pm 2\pi$  formando el cono de Dirac.



**Figura 4.7** Estructura de bandas para la red Lieb. En dos dimensiones se hacen presentes la banda plana y el cono de Dirac.

## 4.2 Red bidimensional periódica

En esta sección analizaremos los efectos al transporte electrónico de redes bidimensionales con impurezas intersticiales y defectos estructurales.

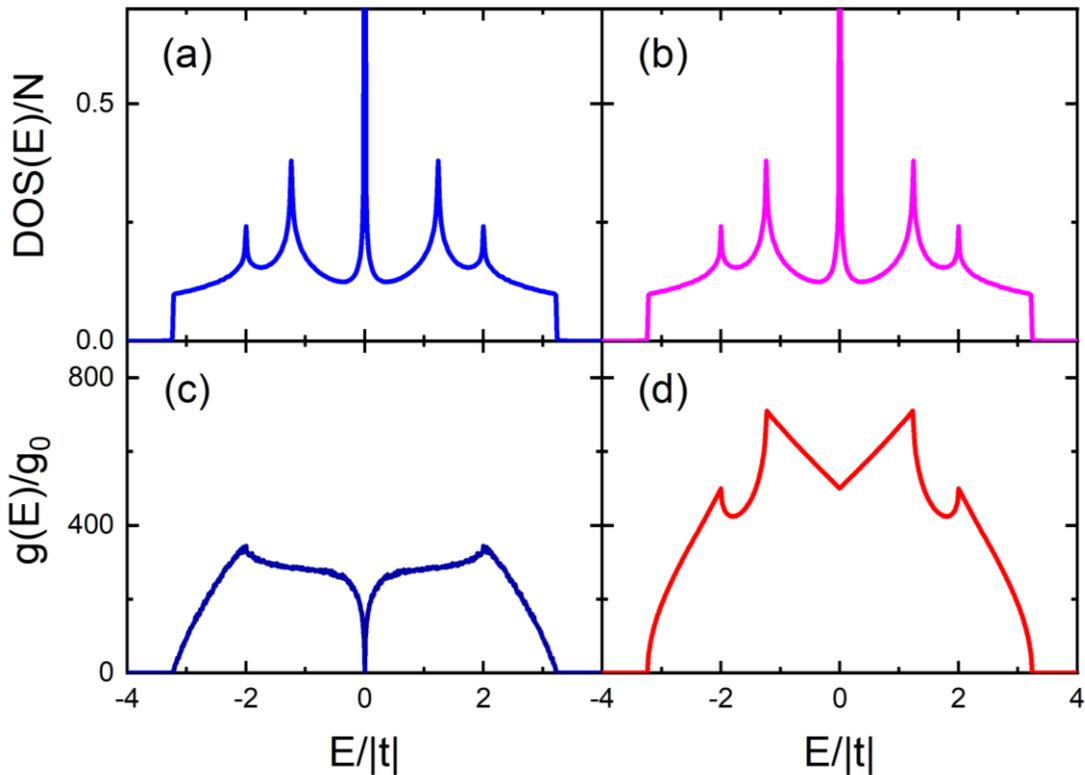


**Figura 4.8** Esquema de una red bidimensional (2D) con impurezas intersticiales ( $\epsilon_0$ , esferas verdes y  $\epsilon_\ell$ , esferas naranjas) e integrales de salto  $t$  (líneas verdes y violetas).

Si consideramos una red como la esquematizada en la Figura 4.8, donde todos los átomos tienen la misma energía (nula) e integrales de salto ( $t$ ). Cabe señalar que en toda la tesis la parte imaginaria de la energía para la densidad de estados fue de  $\eta = 10^{-13}|t|$ .

Veamos la importancia que tienen los distintos tipos de saturadores al medir las propiedades eléctricas, tales como, densidad de estados ( $DOS$ ) y conductancia eléctrica ( $g$ ). En la Figura 4.9 se muestran los espectros de la  $DOS$  y la  $g$  en función de la energía de Fermi cuando los saturadores 4.9(a) y 4.9 (c) tienen el ordenamiento atómico de una red cuadrada sin impurezas intersticiales, es decir, de un material diferente a la red. En 4.9 (b) y 4.9 (d) los saturadores son del mismo material que la muestra. Cabe mencionar, que el número de átomos de la muestra es 134,217,728 en la dirección longitudinal y

1000 en la transversal. Los saturadores que se conectaron en los extremos de la muestra son semi-infinitos.



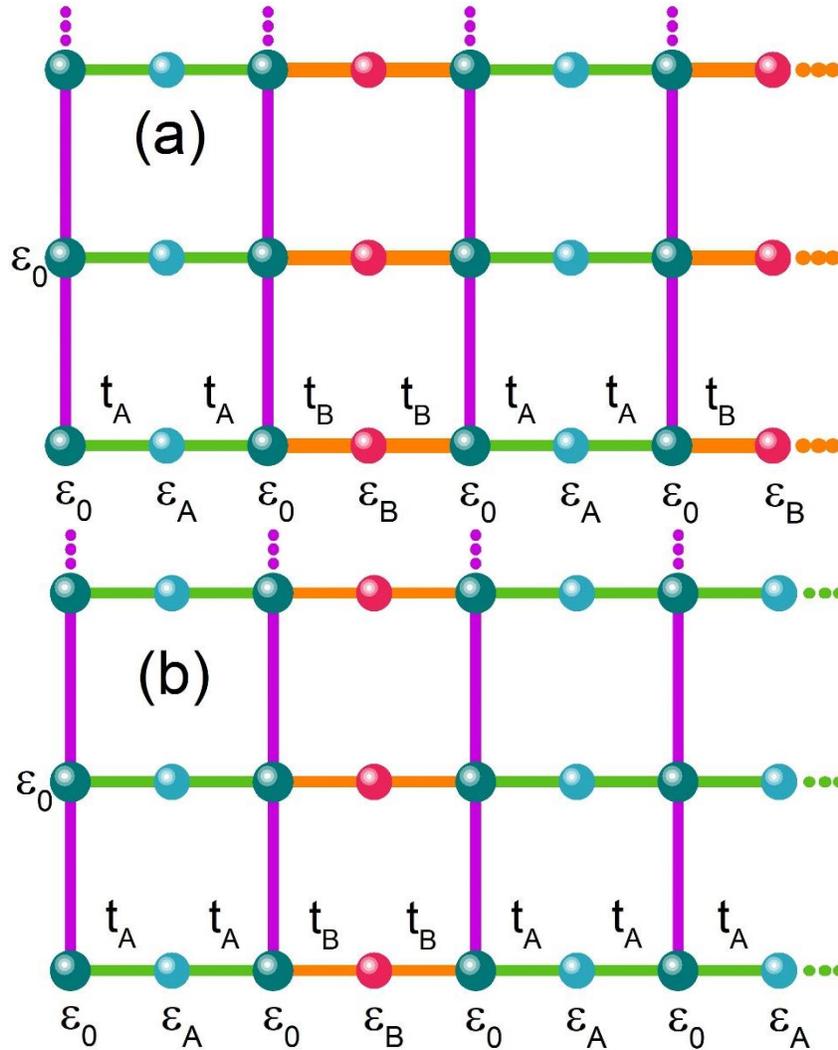
**Figura 4.9** Espectros de densidad de estados (a) y (b), conductancia eléctrica (c) y (d) versus energía  $E$  para una red cuadrada con impurezas intersticiales y diferente tipo de saturador.

Obsérvese como en los espectros de  $DOS$  4.9 (a) y 4.9(b) no se ven alterados, en cambio, para los de conductancia eléctrica 4.9(c) y 4.9(d) son muy sensibles a los saturadores, ya que cambia radicalmente su forma, teniendo menor conductancia los de saturadores con redes cuadradas en comparación con los que tienen el saturador del mismo material.

### 4.3 Red bidimensional periódica y aperiódica con defectos estructurales

En la realización experimental de las redes de dos dimensiones por lo general se presentan defectos de estructura o de impurezas (diferente tipo de átomos), en esta sección abordaremos los defectos estructurales. La Figura 4.10 muestra segmentos de la red bidimensional 4.10(a) con ordenamiento de sus

integrales de salto periódicas ( $t_A$  y  $t_B$ ) y 4.10(b) las integrales de salto ( $t_A$  y  $t_B$ ) siguen una secuencia cuasiperiódica tipo Fibonacci.



**Figura 4.10** Segmentos de una red periódica 2D con impurezas intersticiales del mismo tipo de átomo e integrales de salto 4.10(a) que siguen una secuencia periódica ( $t_A$  y  $t_B$ ) y 4.10(b) que siguen un ordenamiento tipo Fibonacci ( $t_A$  y  $t_B$ ).

Cabe señalar, que una de las formas de construir los ordenamientos tipo Fibonacci es por medio de la regla de adición, es decir,

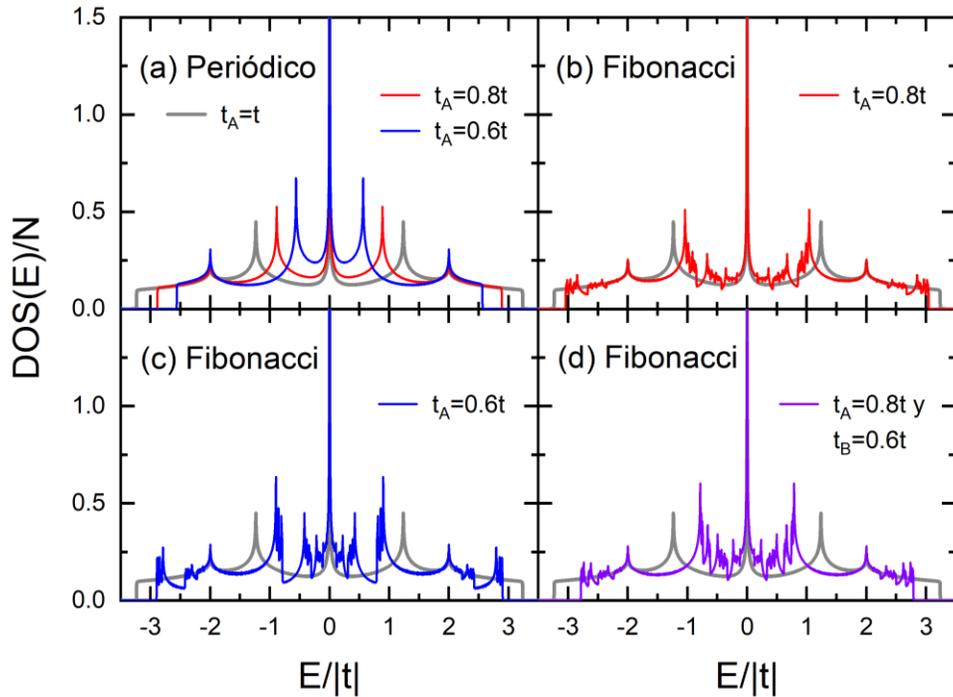
$$F_n = F_{n-1} \oplus F_{n-2}, \text{ con } F_0 = B \text{ y } F_1 = A,$$

donde  $n$  es la generación. La tabla 4.1 nos muestra algunos ejemplos del ordenamiento de Fibonacci para las primeras 7 generaciones.

<b>Tabla 4.1 Secuencia de Fibonacci</b>	
$n$	$F_n = F_{n-1} \oplus F_{n-2}$
0	$B$
1	$A$
2	$AB$
3	$ABA$
4	$ABAAB$
5	$ABAABABA$
6	$ABAABABAABAAB$
7	$ABAABABAABAABABAABAABABA$
$\vdots$	$\vdots$

En nuestras redes el ordenamiento aperiódico se encuentra en las integrales de salto ( $t_A$  y  $t_B$ ) y las autoenergías son nulas ( $\varepsilon_0 = \varepsilon = 0$ ), el número de átomos de las redes son los mismos que los de la Figura 4.9. Además, los saturadores todos tienen integrales de salto  $t$  y las mismas autoenergías anteriores.

La Figura 4.11 muestra los espectros de densidad de estados en función de la energía de Fermi para (a) ordenamiento de sus integrales de salto periódicas  $t_A = 0.8t$  (línea roja) y  $t_A = 0.6t$  (línea azul). El arreglo es tipo Fibonacci sólo variando una de las integrales de salto (b)  $t_A = 0.8t$  (línea roja), (c)  $t_A = 0.6t$  (línea azul) y variando las dos (d)  $t_A = 0.8t$  y  $t_B = 0.6t$  (línea morada). El sistema es completamente periódico cuando todas las integrales de salto son iguales a  $t$  y sus autoenergías son nulas (línea gris). Todos los demás parámetros son los mismos que los de la Figura 4.9.

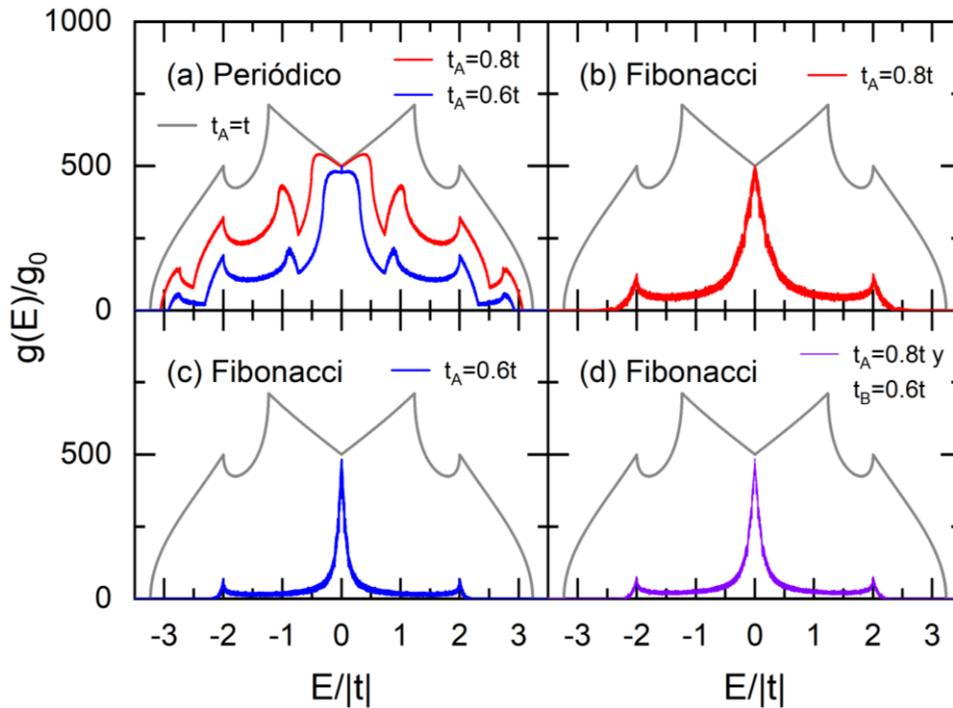


**Figura 4.11** Densidad de estados en función de la energía  $E$ , cuando el ordenamiento de sus integrales de salto es (a) periódico y (b), (c) y (d) tipo Fibonacci. Para la red descrita en el texto.

Nótese que cuando la secuencia de sus integrales de salto en la red 2D es periódica al decrecer  $t_A$  el ancho de banda disminuye, las singularidades de Van Hove (VHS por sus singlas en inglés) que se encuentran en  $E=0$  y  $E = \pm 2|t|$  no cambian, mientras las VHS intermedias se recorren hacia energía igual a cero. La forma del espectro es parecida en los tres casos. En cambio, cuando el ordenamiento de  $t_A$  es del tipo Fibonacci, abre diferentes pseudo-gaps en todo el ancho de banda como lo muestran las Figuras 4.11 (b), 4.11 (c) y 4.11 (d), su profundidad y ancho de estos está estrechamente relacionado con la variación de la integral de salto. Más aún, las VHS en  $E=0$  y  $E = \pm 2|t|$  tienen un comportamiento robusto porque no cambian al variar el tipo de ordenamiento de sus integrales de salto ya sea periódico o Fibonacci.

La pregunta fue ¿Cómo afecta el ordenamiento de las integrales de salto a la conductancia de Landauer? La Figura 4.12 nos muestra los espectros del

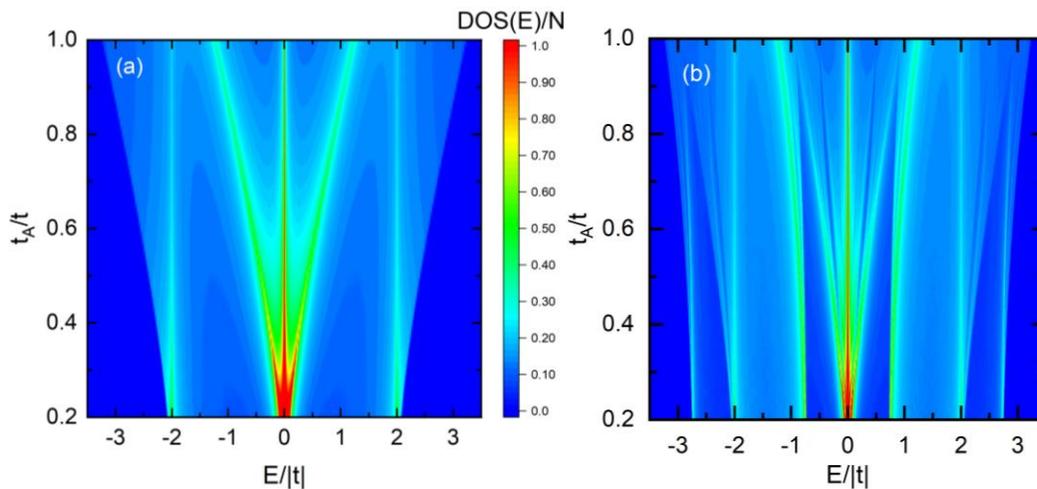
transporte electrónico en función de la energía de Fermi cuando las integrales de salto siguen 4.12 (a) un ordenamiento periódico  $t_A = 0.8t$  (línea roja) y  $t_A = 0.6t$  (línea azul) o para tipo Fibonacci 4.12 (b)  $t_A = 0.8t$  (línea roja), 4.12 (c)  $t_A = 0.6t$  (línea azul) y 4.12 (d)  $t_A = 0.8t$  y  $t_B = 0.6t$  (línea morada), los otros parámetros son iguales a una red periódica. La línea gris es del sistema totalmente periódico con integrales de salto  $t$  y autoenergías nulas.



**Figura 4.12** Espectros de transporte electrónico en función de la energía para (a) ordenamiento periódico  $t_A = 0.8t$  (línea roja) y  $t_A = 0.6t$  (línea azul), tipo Fibonacci (b)  $t_A = 0.8t$  (línea roja), (c)  $t_A = 0.6t$  (línea azul) y (d)  $t_A = 0.8t$  y  $t_B = 0.6t$  (línea morada).

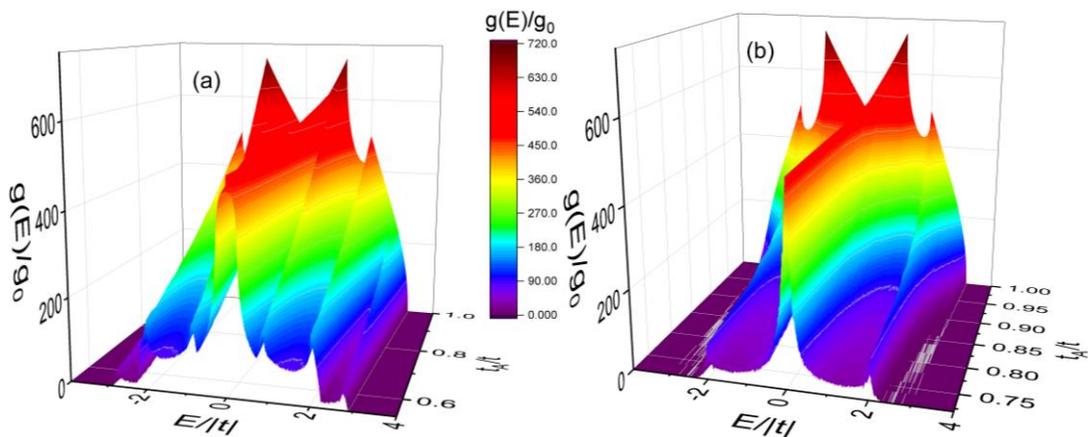
Obsérvese que en cualquiera de los casos (sean las integrales de salto ordenadas de forma periódica o Fibonacci) el espectro de conductancia alrededor de energía cero tiene cambios mínimos. Para el resto de las energías el espectro va disminuyendo conforme  $t_A$  decrece, siendo más rápida la caída para cuando el ordenamiento sigue la secuencia de Fibonacci.

Haciendo un estudio más detallado de como varían las VHS en la densidad de estados para los dos tipos de ordenamiento de  $t_A$  presentamos la Figura 4.13, donde el ordenamiento periódico se encuentra en 4.13 (a) y Fibonacci en 4.13 (b). En los dos espectros podemos constatar que las VHS en  $E=0$  y  $E = \pm 2|t|$  no se modifican conforme  $t_A$  cambia. Más aún, se conservan las 5 VHS en el caso periódico de la Figura 4.13 (a), como se había comentado las dos intermedias se acerca a la energía cero cuando la integral de salto decrece. En cambio, en Fibonacci el número de singularidades se incrementa, debido a que el ordenamiento es cuasiperiódico repercutiendo en la abertura de pseudogap autosimilares.



**Figura 4.13** Densidad de estados en función de la energía  $E$  y la integral de salto  $t_A$  para un ordenamiento (a) periódico y (b) tipo Fibonacci, con los mismos parámetros que la Figura 4.11.

Realizamos este mismo estudio al espectro de conductancia de Landauer variando tanto la energía de Fermi como la integral de salto  $t_A$  para los dos tipos de ordenamiento y se encuentran representados en la Figura 4.14. Cuando el ordenamiento es periódico 4.14(a) y tipo Fibonacci 4.14(b). Todos los demás parámetros son los mismos que la Figura 4.11.



**Figura 4.14** Espectros de conductancia eléctrica en función de la energía  $E$  y la variación de  $t_A$ , para el caso donde el ordenamiento es (a) periódico y (b) tipo Fibonacci. Los otros parámetros son iguales a los de la Figura 4.9.

Nótese como al variar las integrales de salto de forma cuasiperiódica 4.14 (b) el espectro de conductancia decae rápidamente, conservado casi inalterada la zona cercana a energía cero, donde el ancho de esta zona es muy delgado en comparación con el caso periódico 4.14(a). En este caso periódico decae más suave todo el espectro, pero también conserva la zona alrededor de cero.

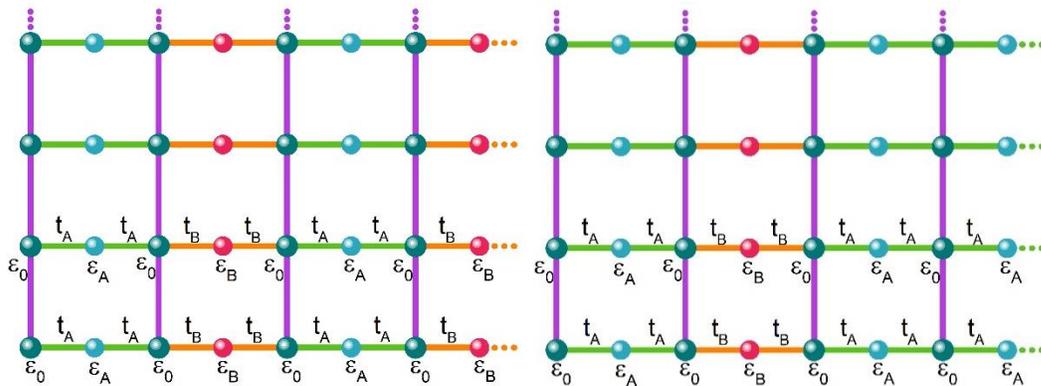
Después de realizar un estudio de los defectos estructurales podemos concluir que el espectro de la densidad de estados es menos afectado cuando los defectos son ordenados periódicamente en comparación con los del tipo Fibonacci, donde se abren un gran número de pseudogaps. En cambio, para los espectros de conductancia son casi destruidos considerando un ordenamiento cuasiperiódico en sus integrales de salto.

En la siguiente sección se analiza que ocurre cuando las redes bidimensionales tienen impurezas intersticiales de distintos átomos.

## 4.4 Red bidimensional periódica y aperiódica con impurezas

En la obtención experimental de las redes la mayoría de las veces se presentan impurezas de diversos átomos, en esta sección abordaremos su efecto en las propiedades electrónicas.

En la Figura 4.15 se muestra un segmento de una red con impurezas intersticiales ordenadas de forma periódica 4.15(a) o cuando ellas siguen un ordenamiento de tipo Fibonacci 4.15(b). Las impurezas intersticiales son las esferas de color cian y rojo, mientras que las esferas de color verde son los átomos de la red.

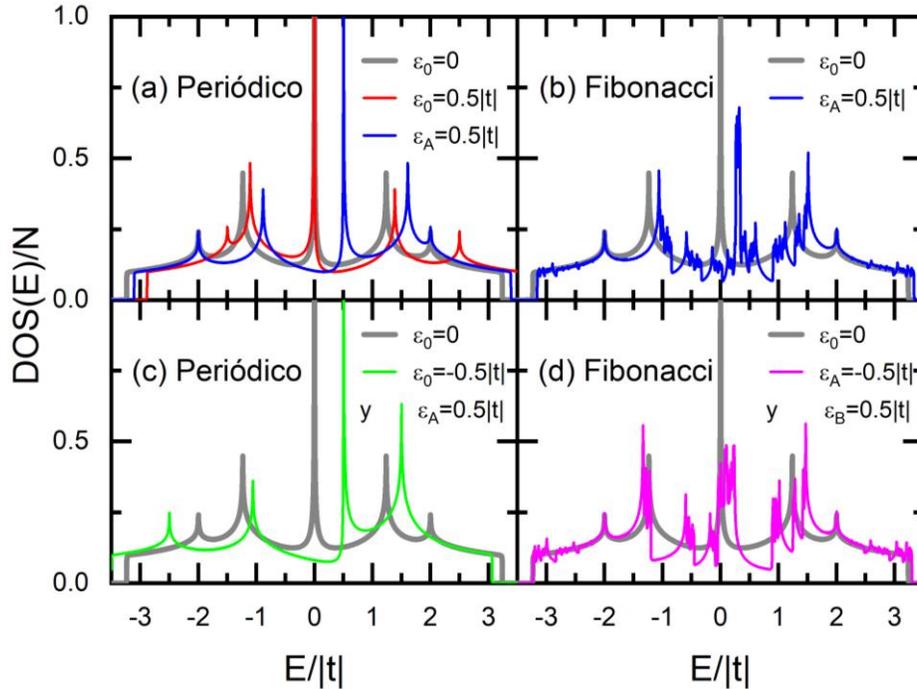


**Figura 4.15** segmentos de redes con diferente ordenamiento de impurezas, (a) periódicas y (b) tipo Fibonacci.

Variamos las impurezas intersticiales en los arreglos periódicos y cuasiperiódicos, así como los átomos de la red principal tanto para estudiar la densidad de estados como la conductancia de Landauer.

La Figura 4.16 nos muestra los espectros de la densidad de estados versus la energía de Fermi para cuando las impurezas intersticiales siguen un orden periódico 4.16(a)  $\epsilon_A = 0.5|t|$ ,  $\epsilon_0 = \epsilon_B = 0$  (línea roja) y  $\epsilon_0 = 0.5|t|$ ,  $\epsilon_A = \epsilon_B = 0$  (línea azul). 4.16(c)  $\epsilon_A = -\epsilon_0 = 0.5|t|$  y  $\epsilon_B = 0$  (línea verde). Si ellas siguen un ordenamiento cuasiperiódico se muestran en 4.16(b)  $\epsilon_A = 0.5|t|$  y  $\epsilon_0 = \epsilon_B = 0$  (línea azul) y 9(d)  $\epsilon_A = -\epsilon_B = 0.5|t|$  y  $\epsilon_0 = 0$  (línea rosa).

Todas las integrales de salto son  $t_A = t_B = t$ , el número de átomos en la red es el mismo que en la Figura 4.9.

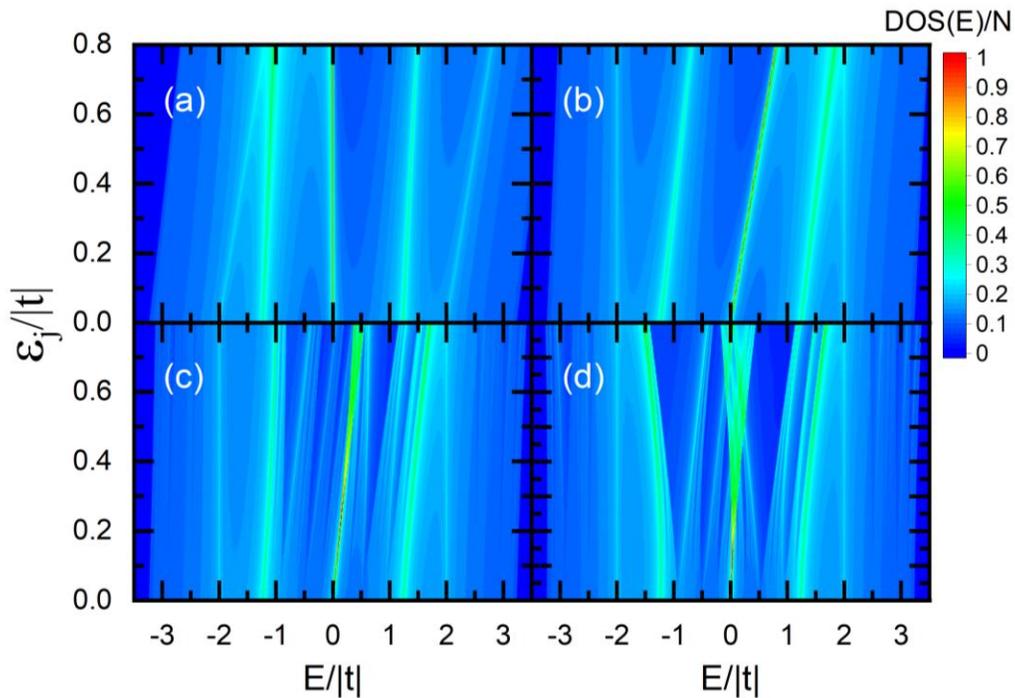


**Figura 4.16** Densidad de estados en función de la energía  $E$  cuando el ordenamiento de las impurezas intersticiales es periódico para (a)  $\varepsilon_A = 0.5|t|$ ,  $\varepsilon_0 = \varepsilon_B = 0$  (línea roja) y  $\varepsilon_0 = 0.5|t|$ ,  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0$  (línea azul) y (c)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_0 = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_B = 0$  (línea verde). Cuando las impurezas siguen una secuencia cuasiperiódica se muestran en (b)  $\varepsilon_A = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_0 = \varepsilon_B = 0$  (línea azul) y (d)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_0 = 0$  (línea rosa).

Obsérvese como los espectros de la Figura 4.16(a) ya no son simétricos y las VHS se mueven cuando cambia el valor de las impurezas intersticiales en contraste con las 3 VHS de la Figura 4.11 que se encuentran en la misma energía de Fermi. Además, el ancho de la banda permanece constante cuando crece la energía de los átomos principales de la red ( $\varepsilon_0$ ) y sigue presentando sólo 5 VHS. Este número de VHS es menor cuando la energía de los átomos principales es el valor negativo de la energía de las impurezas intersticiales ( $\varepsilon_A = -\varepsilon_0 = 0.5|t|$ ) Figura 4.16 (c). En cambio, al seguir las impurezas una secuencia tipo Fibonacci presentada en la Figura 4.15(b), también abre pseudogaps, pero son más profundos en comparación con los de la Figura 4.11(b), siendo más evidente este comportamiento si los valores de los átomos tienen energías

contrarias, es decir,  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 0.5|t|$  Figura 4.16 (d) y es evidente la pérdida de simetría.

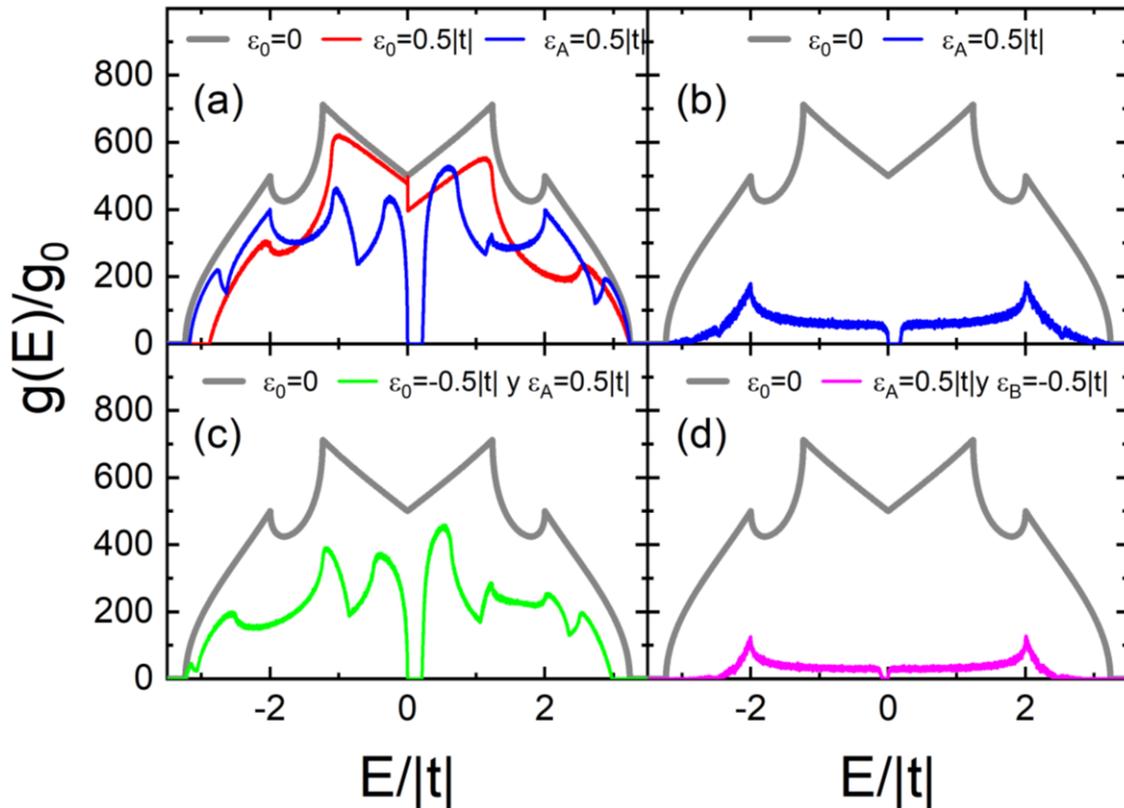
Un estudio más detallado de como varia la posición de las VHS cuando se incrementa la energía de los átomos principales de la red ( $\varepsilon_0$ ) lo podemos observar en la Figura 4.17(a), donde la única VHS que permanece fija es en  $E = 0$ . En cambio, si las impurezas siguen un orden periódico y sólo varia  $\varepsilon_A$ , las dos singularidades que no se mueven se encuentran en  $E = \pm 2|t|$  Figura 4.17(b), todas las otras VHS cambian de valor de energía de Fermi.



**Figura 4.17** Densidad de estados en función de la energía  $E$  y la variación de las energías de (a) los átomos principales  $\varepsilon_0$ , (b) las impurezas intersticiales  $\varepsilon_A$  de forma periódica. Si las impurezas siguen la secuencia de Fibonacci variando (c)  $\varepsilon_A \varepsilon_A$  o (d)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B$ . Los otros parámetros son iguales a la Figura 4.16.

Por otro lado, si las impurezas siguen la secuencia de Fibonacci, se mantienen dos VHS en  $E = \pm 2|t|$ , como se muestran en las Figura 4.17(c) variando sólo  $\varepsilon_A$  y 4.17(d) se varió  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B$ . Además, se puede notar un mayor número de pseudogaps, siendo más anchos y profundos en la Figura 4.17(d).

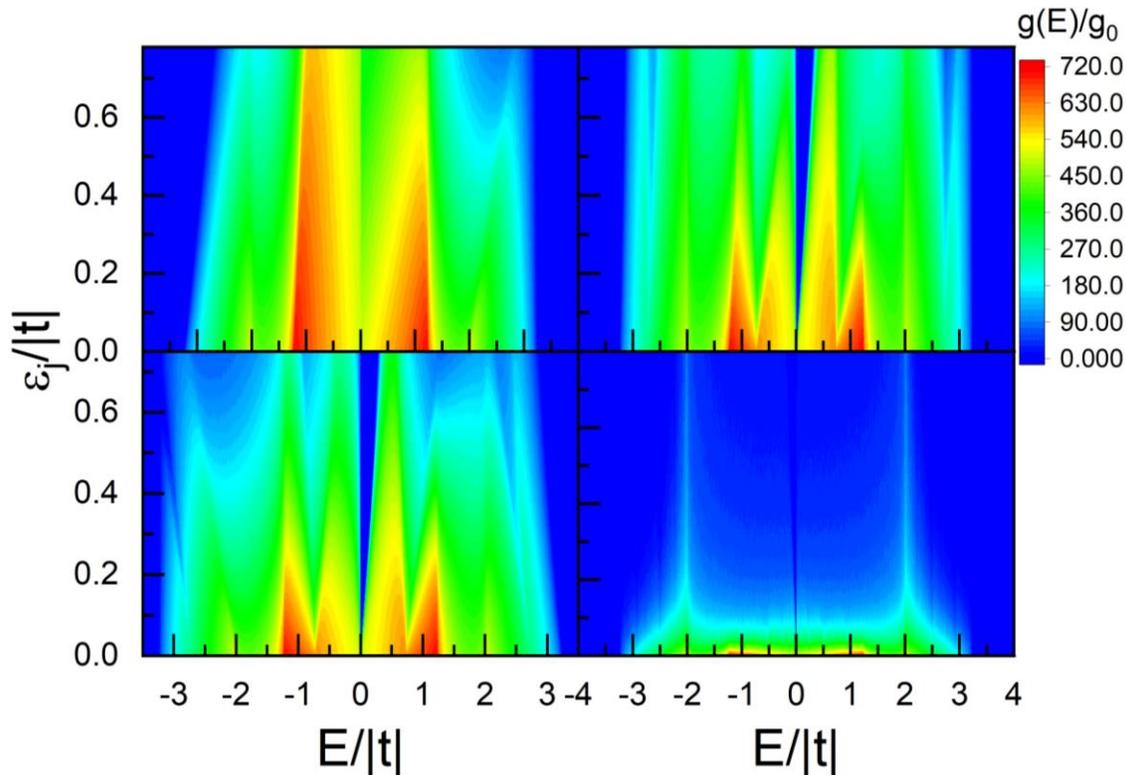
Analicemos el efecto de la variación de las impurezas intersticiales en el transporte electrónico. La Figura 4.18 nos muestra los espectros de la conductividad de Landauer en función de la energía de Fermi para cuando las impurezas intersticiales siguen un orden periódico 4.16(a)  $\varepsilon_A = 0.5|t|$ ,  $\varepsilon_0 = \varepsilon_B = 0$  (línea roja) y  $\varepsilon_0 = 0.5|t|$ ,  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0$  (línea azul). 4.16(c)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_0 = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_B = 0$  (línea verde). Si ellas siguen un ordenamiento tipo Fibonacci 4.16(b)  $\varepsilon_A = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_0 = \varepsilon_B = 0$  (línea azul) y 4.16(d)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_0 = 0$  (línea rosa). Todas las integrales de salto son  $t_A = t_B = t$ , el número de átomos en la red es el mismo que en la Figura 4.9.



**Figura 4.18** Conductancia eléctrica versus la energía  $E$  para cuando el ordenamiento de las impurezas intersticiales es periódico (a)  $\varepsilon_A = 0.5|t|$ ,  $\varepsilon_0 = \varepsilon_B = 0$  (línea roja),  $\varepsilon_0 = 0.5|t|$ ,  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0$  (línea azul) y (c)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_0 = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_B = 0$  (línea verde). Si ellas siguen una secuencia de Fibonacci (b)  $\varepsilon_A = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_0 = \varepsilon_B = 0$  (línea azul) y (d)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 0.5|t|$  y  $\varepsilon_0 = 0$  (línea rosa).

Cabe señalar que cuando varía  $\varepsilon_A$  se forma un gap en el centro del espectro de conductancia siendo más ancho cuando el ordenamiento de las impurezas es periódico [Fig. 4.18(a) y 4.18(c)]. El espectro decae más lento en comparación con el obtenido para cuando las impurezas siguen un ordenamiento tipo

Fibonacci [Fig. 4.18(b) y 4.18(c)]. En cambio, si sólo varían las energías de los átomos principales (línea roja) no se forma un gap central y el espectro decae todavía más lentamente.



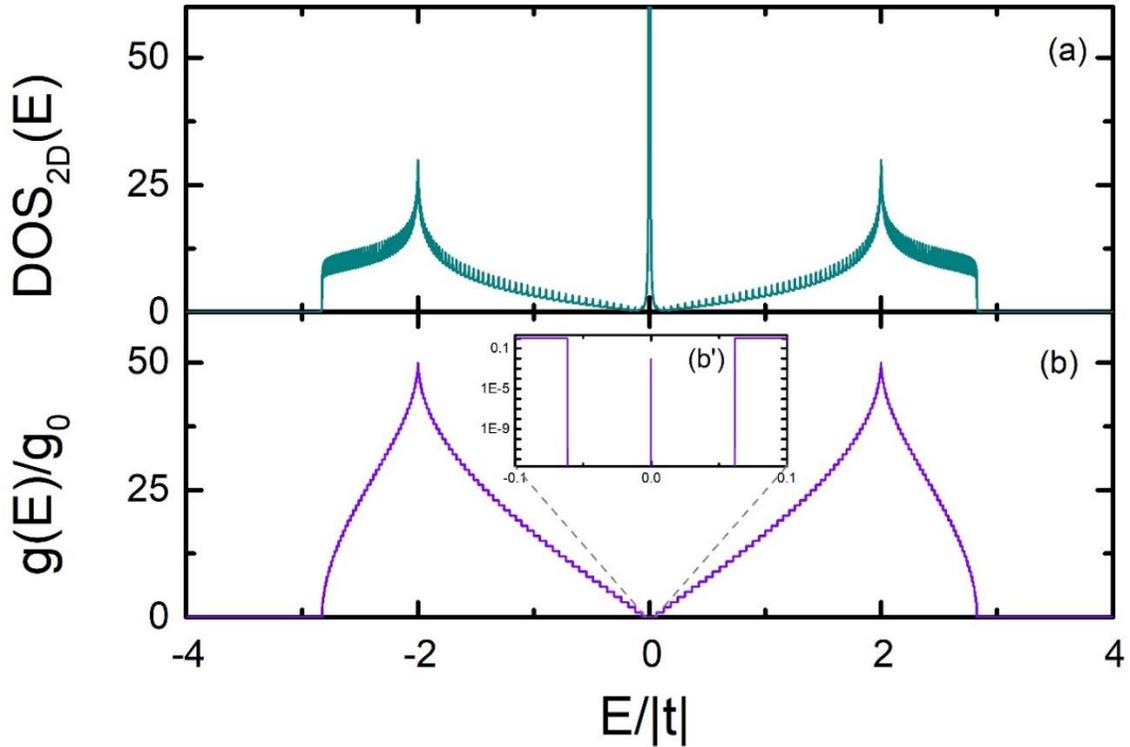
**Figura 4.19** Conductancia eléctrica versus la energía  $E$  y la variación de las energías de (a) los átomos principales  $\varepsilon_0$ , (b) las impurezas intersticiales  $\varepsilon_A$  y (c)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_0$  de forma periódica. Si las impurezas siguen la secuencia de Fibonacci (d)  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B$ . Los otros parámetros son iguales a la Figura 4.19.

Un análisis más detallado del espectro de conductancia eléctrica se encuentra en la Figura 4.19, donde al variar de forma periódica  $\varepsilon_A$  muestra como el ancho del gap central se incrementa 4.19 (b) y 4.19(c) al crecer  $\varepsilon_A$  y es evidente la pérdida de simetría del espectro. En cambio, cuando  $\varepsilon_A$  sigue la secuencia de Fibonacci todo el espectro decae rápidamente y tiene una muy pequeña contribución en  $E = \pm 2|t|$ , pero en general desaparece.

## 4.5 Redes de Lieb

En este apartado analizamos el transporte electrónico de materiales cuya topología es idéntica a las redes de Lieb, usando como referencia los espectros de la densidad de estados en dos dimensiones ( $DOS_{2D}$ ) y la conductancia eléctrica ( $g$ ) en un material perfectamente periódico sin impurezas. Debido a que en la naturaleza casi todos los materiales contienen impurezas para reducir su entropía y en algunas aleaciones para mejorar sus propiedades electrónicas, mostramos los efectos de diversas impurezas y defectos estructurales en las redes de Lieb. Iniciamos con el cambio de átomos periódicos para después introducir un desorden correlacionado, con el objetivo de tener un modelo más realista.

Dado que se modelan diversos materiales ( $CO^3$ ,  $CuO_2^{30}$ ,  $BeH_2^{68}$ ,  $Be_2C^{68}$ ,  $ZnPc - MOF^{69}$ ,  $Py(BCSB)_2^{70}$ ,  $sp^2N - COF^{71}$ ) donde su arreglo espacial de los átomos es semejante a las redes de Lieb, un primer paso ideal es conocer las propiedades físicas del material completamente puro, es decir, un arreglo periódico de átomos. El cual nos servirá como una guía para resaltar las diferencias de las propiedades electrónicas cuando la red contenga impurezas y/o defectos estructurales. Cabe mencionar que la red de Lieb periódica que se usó tiene todas sus integrales salto (o energías de enlace) iguales a  $t$  y las energías de sus átomos son nulas, los espectros de este sistema se muestran en la Figura 4.20.



**Figura 4.20** (a) Densidad de estados en dos dimensiones ( $DOS_{2D}$ ) y (b) Conductancia eléctrica ( $g$ ) en función de la energía para una red de Lieb completamente periódica con parámetros:  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon_C = 0$  y  $t_A = t_B = t_C = t$ .

La Figura 4.20(a) muestra el espectro de la densidad de estados en dos dimensiones ( $DOS_{2D}$ ) en función del potencial químico para materiales con estructura de Lieb periódica, por ejemplo  $CO^3$ ,  $CuO_2^{30}$ ,  $BeH_2^{68}$ ,  $Be_2C^{68}$ , como la mostrada en la Figura 3.1. Consideramos 102,334,156 átomos para su sección longitudinal y 50 átomos transversales. Los parámetros utilizados son: autoenergías  $\varepsilon_C = \varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon_C = 0$  e integrales de salto  $t_A = t_B = t_C = t$ , con una parte imaginaria de la energía igual a  $\eta = 1 \times 10^{-3}|t|$  para la densidad de estados. Nótese la presencia de las singularidades de Van Hove (VHS por sus siglas inglés) en  $\pm 2|t|$  debidas a la periodicidad del material y la banda plana en el centro del espectro a causa del cono de Dirac, este comportamiento se encuentra reportado por P. Kumar<sup>72</sup>, C. Feng<sup>73</sup> y D. Mayou<sup>10</sup>. La Figura 4.20(b) corresponde al espectro de la conductancia eléctrica ( $g$ ) donde es posible apreciar la cuantización en forma de escalones de altura  $g_0 = \frac{2e^2}{h}$  en el

espectro, sus máximos se encuentran en las mismas posiciones que las *VHS* de la  $DOS_{2D}$ . También se observa que la banda plana tiene una mínima conducción y es presentada en la ampliación de la Figura 4.20(b'). Una demostración de la ubicación de las singularidades de Van Hove y la banda plana la podemos realizar usando el Hamiltoniano de la red de Lieb en el espacio  $K$  (E. Kogan<sup>74</sup>) para obtener las eigenenergías

$$|\hat{H}(k) - \varepsilon I| = 2t \begin{vmatrix} -\varepsilon & \cos \frac{k_x}{2} & 0 \\ \cos \frac{k_x}{2} & -\varepsilon & \cos \frac{k_y}{2} \\ 0 & \cos \frac{k_y}{2} & -\varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad 4.11$$

donde el determinante es:

$$-\varepsilon \left[ \varepsilon^2 - \cos^2 \left( \frac{k_y}{2} \right) \right] - \cos \frac{k_x}{2} \left[ -\varepsilon \cos \frac{k_x}{2} \right] = 0, \quad 4.12$$

su ecuación característica tiene la forma:

$$-\varepsilon \left[ \varepsilon^2 - \cos^2 \left( \frac{k_y}{2} \right) - \cos^2 \frac{k_x}{2} \right] = 0. \quad 4.13$$

Las soluciones a esta ecuación son:

$$\varepsilon_0(k) = 0 \quad 4.14$$

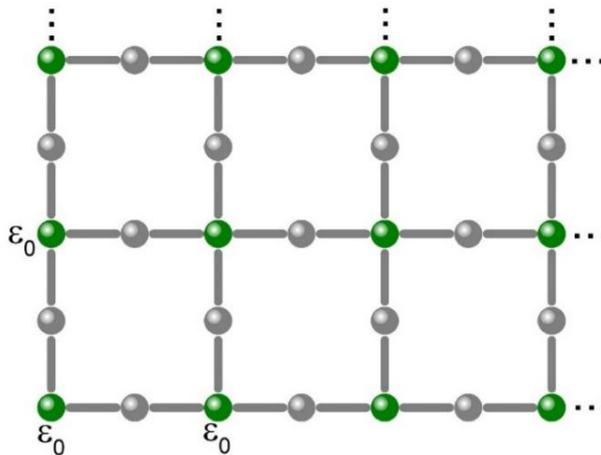
$$\varepsilon_{\pm}(k) = \pm 2t \sqrt{\cos^2 \left( \frac{k_x}{2} \right) + \cos^2 \left( \frac{k_y}{2} \right)}. \quad 4.15$$

La primera solución indica la posición de la banda plana, mientras que las siguientes se refieren a las singularidades de Van Hove ubicadas en  $\pm 2|t|$  que deben cumplir la condición

$$\cos^2\left(\frac{k_x}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k_y}{2}\right) = 1, \quad 4.16$$

$$k_x = 2 \arccos\left[\sin\left(\frac{k_y}{2}\right)\right]. \quad 4.17$$

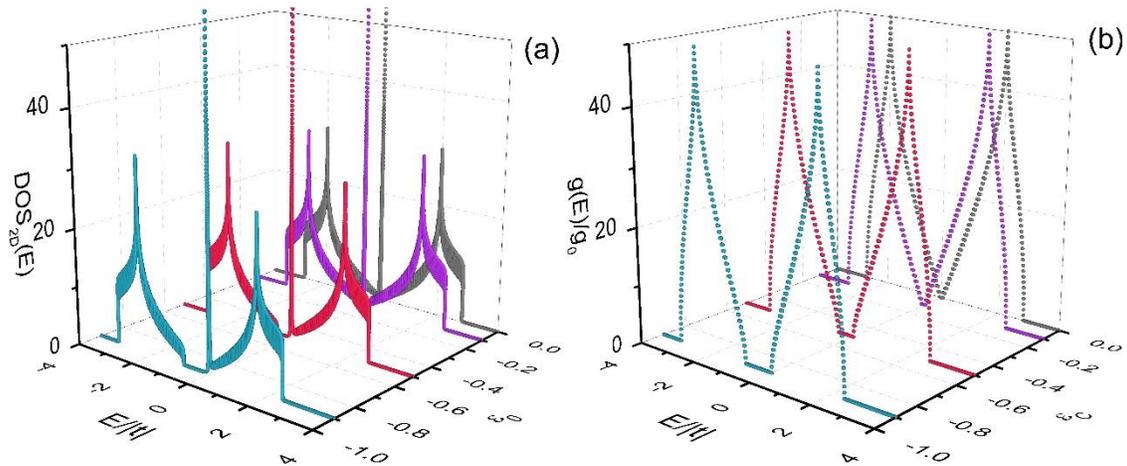
Como ya hemos mencionado la mayoría de los materiales tienen impurezas y/o defectos estructurales que incluimos en los siguientes apartados. Analizamos el efecto al cambiar las autoenergías de los átomos en los vértices de la red mencionada en la Figura 4.20, la nueva red se muestra en la Figura 4.21.



**Figura 4.21** Esquema de la red de Lieb, los átomos situados en los vértices están representados por esferas verdes con autoenergías  $\varepsilon_0$ .

Para observar los cambios en los espectros de la densidad de estados y la conductancia eléctrica producidos por las autoenergías de los átomos que se

encuentran en los vértices (representados por esferas verdes en la Figura 4.21) se tomaron cuatro valores de  $\varepsilon_0$  distintos, los resultados se presentan en la Figura 4.22.



**Fig. 4.22** (a) Densidad de estados en dos dimensiones  $DOS_{2D}$  y (b) conductancia eléctrica ( $g$ ) dependientes de la energía  $E$  y de las autoenergías ( $\varepsilon_0$ ). Los parámetros usados son  $0.9t$  (turquesa),  $0.5t$  (rosa),  $0.1t$  púrpura y  $0$  (gris).

La Figura 4.22(a) muestra los espectros de la densidad de estados ( $DOS_{2D}$ ) versus el potencial químico ( $\mu$ ) para la red de la Figura 4.21, donde  $\varepsilon_0$  toma los valores  $0.9t$  (turquesa),  $0.5t$  (rosa),  $0.1t$  púrpura y  $0$  (gris). Obsérvese que el aumento de las autoenergías de estos átomos provoca un desplazamiento en las singularidades de Van Hove hacia la izquierda de los espectros, el decaimiento de la rama derecha, pérdida de simetría y se origina una zona de estados no permitidos. Cabe señalar que la banda plana no es afectada por los cambios en el material. En la Figura 4.22(b) se presentan los respectivos espectros de conductancia eléctrica donde se tiene el mismo desplazamiento de los máximos de conductancia y una brecha cercana a cero que coincide con el gap de la  $DOS_{2D}$ , el cual crece sí  $\varepsilon_0$  aumenta.

# CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

En esta tesis hemos estudiado el transporte electrónico y la densidad de estados en materiales de una y dos dimensiones dentro del formalismo de amarre fuerte. Para llevar a cabo este estudio desarrollamos nuevos métodos de renormalización en el espacio real para redes bidimensionales y de Lieb con impurezas y deformaciones estructurales, permitiendo el estudio de sistemas que van desde escala nanoscópica (es decir unos cuantos miles de átomos) hasta escala macroscópica (del orden de  $10^{11}$  átomos).

Las principales aportaciones de esta tesis son resumidas a continuación:

- 1) El desarrollo de nuevos métodos de convolución y renormalización en espacio real para la fórmula de conductancia de Landauer y la DOS en materiales cuya topología es idéntica a las redes de Lieb.
- 2) En las redes bidimensionales con impurezas intersticiales, se observa que la banda plana es originada por las impurezas transversales, en cambio, el cono de Dirac lo originan las impurezas longitudinales.
- 3) Mostramos que los espectros de conductancia son muy sensibles a la geometría del saturador, mientras que la densidad de estados no se ve alterada.
- 4) Para redes bidimensionales con impurezas longitudinales las singularidades de van Hove en  $E = 0$  y  $E = \pm 2|t|$  tienen un comportamiento robusto, no presentan cambios al tener defectos estructurales ya sean ordenados de forma periódica o Fibonacci.
- 5) El espectro de conductancia decae fuertemente cuando las impurezas o defectos estructurales siguen un ordenamiento cuasiperiódico. Excepto en el centro de la banda, lo cual nos permitirá diseñar nuevos sensores.

- 6) Se observó que en redes de Lieb periódicas el espectro de conductancia está cuantizado, mostrando escalones de altura  $g_0 = \frac{2e^2}{h}$ .
- 7) La densidad de estados en redes de Lieb periódicas presenta singularidades de Van Hove cuando la energía de Fermi es  $\pm 2|t|$  y una banda plana en cero, como se reporta en la literatura<sup>12,26,68-72</sup>.
- 8) El aumento de las autoenergías en los átomos de vértice provoca un desplazamiento en las singularidades de Van Hove, originando un gap cercano al centro de la banda.
- 9) Los máximos de conductancia eléctrica no se ven alterados al variar las energías de los átomos de la red principal.

Este estudio se puede extender a redes tridimensionales para investigar el transporte electrónico de Perovskitas, estructuras organometálicas y orgánico covalentes.

# REFERENCIAS

- [1] A. Béraud, M. Sauvage, C. M. Bazán, M. Tie, A. Bencherifa y D. Bouilly.” Graphene field-effect transistors as bioanalytical sensors: design, operation and performance.” *Analyst* **146**, 403 (2021).
- [2] Missaoui, A., Khabthani, J. J., Trambly de Laissardière, G., y Mayou, D. “Two-dimensional electronic transport in rubrene: The impact of inter-chain coupling.” *Entropy* **21**(3), 233 (2019).
- [3] M. R. Slot”, T. S. Gardenier, P. H. Jacobse, G. C. P. van Miert, S. N. Kempkes, S J. M. Zevenhuizen, C. M. Smith, D. Vanmaekelbergh y I. Swart. “Experimental realization and characterization of an electronic Lieb lattice.” *Nature physics* **7**, 13 (2017).
- [4] X. Yao, Y. Zhang, W. Jin, Y. Hu y Y. Cui. “Carbon Nanotube Field-Effect Transistor-Based Chemical and Biological Sensors.” *Sensors* **21**, 995 (2021).
- [5] J. Wang, P. W. H. Pinkse, L. I. Segerink y J. C. T. Eijkel, “Bottom-Up Assembled Photonic Crystals for Structure-Enabled Label-Free Sensing.” *ACS Nano* **15**, 9299 (2021).
- [6] T. Jiang, K. Yin, C. Wang, J. You, H. Ouyang, R. Miao, C Zhang, K Wei, H. Li, H. Chen, R Zhang, X. Zheng, Z. Xu, X. Cheng y H. Zhang. “Ultrafast fiber lasers mode-locked by two-dimensional materials: review and prospect.” *Photonics Research* **8**, 1 (2020).
- [7] K. Khan, A. K. Tareen, M. Aslam, Y. Wang, Y. Zhang, A. Mahmood, Z. Ouyang, H. Zhang y Z. Guo, “Recent developments in emerging two-

- dimensional materials and their applications.” *Journal of Materials Chemistry C* **8**, 387 (2020).
- [8] V. K. Sangwan y M. C. Hersam. “Electronic transport in two-dimensional materials.” *Annual review of physical chemistry* **69**, 299-325 (2018).
- [9] D. Shechtman, Blech, I. Gratiás, y J. W. Cahn “Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry.” *Physical Review Letters* **53**, 20 (1984).
- [10] G. Bouzerar y D. Mayou. “Quantum transport in flat bands and supermetallicity.” *Physical Review B* **103**(7), 075415 (2021).
- [11] Z. Zarhri, M. Houmad, Y. Ziat, O. El Rhazouani, A. Slassi, A. Benyoussef y A. El Kenz. “Ab-initio study of magnetism behavior in TiO<sub>2</sub> semiconductor with structural defects.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **406**, 212-216 (2016).
- [12] Z. Zarhri, M. A. Avilés, Y. Ziat, M. Hammi, O. El Rhazouani, J. C. Cruz, D. Avellaneda. “Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO<sub>2</sub> thin films: Experiment and DFT TB-mbj.” *Journal of Alloys and Compounds* **819**, 153010 (2020).
- [13] L. Xiao, J. Xiao, X. Yu, P. Yan, J. Zheng, M. Engelhard, P. Bhattacharya, C. Wang, X. Q. Yang y J.G. Zhang. “Effects of structural defects on the electrochemical activation of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.” *Nano Energy* **16**, 143-151 (2015).
- [14] M. G. Vergniory, L. Elcoro, Claudia Felser, Nicolas Regnault, B. Andrei Bernevig y Z. Wang. “A complete catalogue of high-quality topological materials.” *Nature*. **566**, 480–485 (2019)

- [15] M. Z. Hasan y C. L. Kane. “Topological Insulators.” *Reviews of Modern Physics* **82**, 3045 (2010).
- [16] X.-L. Qi, y S.-C. Zhang. “Topological insulators and superconductors.” *Reviews of Modern Physics* **83**,1057 (2011).
- [17] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J.Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava y M. Z. Hasan. “First observation of Spin-Momentum Helical Locking in  $Bi_2Se_3$  and  $Bi_2Te_3$ , demonstration of Topological-Order at 300K and a realization of topological-transport-regime.” *Nature* **460**, 1101-1105 (2009).
- [18] Z. Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, Y. L. Chen, Z. X. Shen, A. Fang, y A. Kapitulnik. “STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of  $Bi_2Te_3$ : Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects.” *Physical Review Letters* **104**, 016401 (2010).
- [19] M. J. Gilbert. “Topological electronics.” *Communicayions Physics* **4**, 70 (2021).
- [20] A. Bhattacharya y B. Pal “Flat bands and nontrivial topological properties in an extended Lieb lattice.” *Physical Review B* **100**, 235145 (2019).
- [21] B.A. Bernevig, C. Felser y H. Beidenkopf. “Progress and prospects in magnetic topological materials.” *Nature* **603**, 41–51 (2022)
- [22] N. Goldman. “Topological phases for fermionic cold atoms on the Lieb lattice.” *Physical Review A* **83**, 063601 (2011).
- [23] Z. Wang, Y. Sun, X. Q. Chen, C. Franchini, G. Xu, H. Weng, X. Dai, y F. Zhong. “Dirac semimetal and topological phase transitions in  $A_3Bi$  ( $A = Na, K, Rb$ ).” *Physical Review B* **85**, 195320 (2012).

- [24] H. Weng, C. Fang, Z. Fang, B. A. Bernevig y X. Dai, “Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides.” *Physical Review X* **5**, 011029 (2015).
- [25] Y. Kim, B. J. Wieder, C. L. Kane y A. M. Rappe, “Dirac line nodes in inversion-symmetric crystals.” *Physical Review Letters* **115**, 036806 (2015).
- [26] E. H. Lieb. “Two theorems on the Hubbard model.” *Physical Review Letters* **62**, 1927 (1989).
- [27] A. Dauphin, M. Müller y M. A. Martin-Delgado. “Quantum simulation of a topological Mott insulator with Rydberg atoms in a Lieb lattice.” *Physical Review A* **93**, 043611 (2016).
- [28] A. Julku, S. Peotta, T. I. Vanhala, D.-H. Kim y P Törmä “Geometric Origin of Superfluidity in the Lieb-Lattice Flat Band.” *Physical Review Letters* **117**, 045303 (2016).
- [29] H. Tamura, K. Shiraishi, T. Kimura, y H. Takayanagi. “Flat-band ferromagnetism in quantum dot superlattices.” *Physical Review B* **65**, 085324 (2002).
- [30] M. Niță, B. Ostahie y A. Aldea. “Spectral and transport properties of the two-dimensional Lieb lattice.” *Physical Review B* **87**, 125428 (2013).
- [31] Y. Lei, Y. Chen, R. Zhang, Y. Li, Q. Yan, S. Lee, Y. Yu, H. Tsai, W. Choi, K. Wang, Y. Luo, Y. Gu, X. Zheng, C. Wang, C. Wang, H. Hu, Y. Li, B. Qi, M. Lin, Z. Zhang, S. A. Dayeh, M. Pharr, D. P. Fenning, Y.-H. Lo, J. Luo, K. Yang, J. Yoo, W. Nie y S. Xu “A fabrication process for flexible single-crystal perovskite devices.” *Nature* **583**, 790–795 (2020).
- [32] H. Lee, J. Park, S. Kim, S. C. Lee, Y. H. Kim, T. W. Lee. “Perovskite Emitters as a Platform Material for Down-Conversion Applications.” *Advanced Materials Technologies*. **5**, 2000091 (2020).

- [33] Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credginton, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith y R. H. Friend “Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite.” *Nature Nanotechnology* **9**, 687–692 (2014).
- [34] E. A. Rahman. “Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application.” *Saudi Pharmaceutical Journal*. **27**, 817-829 (2019).
- [35] D. Askeland y P. Phulé “Ciencia e ingeniería de los materiales.” *Thomson*. (2004).
- [36] C. Kittel. “Introducción a la física del estado sólido (8ª ed.)” *John Wiley & Sons* (2004).
- [37] R. A. Evarestov. “Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals”, *Springer Science & Business Media* (2012).
- [38] W. D. Callister, y D. G. Rethwisch. “Ciencia e ingeniería de materiales.” *Reverté* (2019).
- [39] K. Ishizaki, S. Komarneni, y M. Nanko. “Porous Materials: Process technology and applications (Vol. 4).” *Springer science & business media* (2013).
- [40] M. E. Davis “Ordered porous materials for emerging applications.” *Nature*, **417**(6891), 813-821 (2002).
- [41] T. D. Bennett, F. X. Coudert, S. L. James, y A. I. Cooper. “The changing state of porous materials.” *Nature Materials*, **20**(9), 1179-1187 (2021).

- [42] A. A. Bruce y E. Patricia. “Chemistry: Principles, patterns, and applications.” *Pearson*. (2006).
- [43] A.P. Tsai, A. Inoue, y T. Matsumoto. “A Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System”, *Japanese Journal of Applied Physics* **26**, 1505(1987).
- [44] A.P. Tsai, A. Inoue, Y. Bizen, y T. Matsumoto. “Kinetics of the amorphous to icosahedral structure transition in Al-Cu-V and Al-Mn-Si alloys”, *Acta Metallurgica* **37**, 1443 (1987).
- [45] A.P. Tsai, Y. Yokohama, A. Inoue, y T. Matsumoto. “Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys.” *Materials Transactions Japan Institute of Metals* **31** 98 (1990).
- [46] Y. K. Vekilov y M. A. Chernikov. “Quasicrystals”, *Physics-Uspekhi*. **53**, 537 (2010).
- [47] W. Steurer y S. Deloudi. “Crystallography of Quasicrystals: Concepts, Methods and Structures”. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. (2009).
- [48] J. Fan, H. Huang. “Topological states in Quasicrystals.” *Frontiers of Physics* **17**, 13203 (2022).
- [49] R. Chen “High-Order Topological Insulators in Quasicrystals”. *Physical Review Letters* **124**, 036803 (2020).
- [50] N. Ashcroft y N. Mermin. “Solid State Physics”, *Saunders College NewYork*. (1976).
- [51] E. Economou. “Green’s Functions in Quantum Physics.” *Springer*. (2006).
- [52] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, y Y. Ohta. “The tight-binding bond model.” *Journal of Physics C: Solid State Physics* **21**, 35 (1988).

- [53] C. M. Goringe, D. R. Bowler y E. Hernández. “Tight-binding modelling of materials.” *Reports on Progress in Physics* **60**, 1447(1997).
- [54] F. Sánchez, V. Sánchez y C. Wang. “Ballistic transport in aperiodic Labyrinth tiling proven through a new convolution theorem.” *The European Physical Journal B*, **91**, 1-12 (2018).
- [55] V. Sánchez y C. Wang. “Real space theory for electron and phonon transport in aperiodic lattices via renormalization.” *Symmetry*, **12**(3), 430 (2020).
- [56] V. Sánchez y C. Wang. “Application of renormalization and convolution methods to the Kubo-Greenwood formula in multidimensional Fibonacci systems.” *Physical Review B* **70**(14), 144207 (2004).
- [57] D. Ferry, y S. M. Goodnick. “Transport in nanostructures.” *Cambridge university press*. (1999).
- [58] A. Sütö. “Schrödinger difference equation with deterministic ergodic potentials. In Beyond Quasicrystals”. *Springer Berlin Heidelberg*. (1995).
- [59] V. Sánchez y C. Wang. “Application of renormalization and convolution methods to the kubo-greenwood formula in multidimensional Fibonacci systems.” *Physical Review B*, **70**, 144207 (2004).
- [60] M. Xu, T. Liang; M. Shi y H. Chen. “Graphene-Like Two-Dimensional Materials.” *Chem. Rev.* **113**, 3766–3798 (2013).
- [61] C. Tan, X. Cao, X. J. Wu, Q. He, J. Yang; X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G. H. Nam, M. Sindoro y H Zhang. “Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials.” *Chemical Reviews* **117**, 6225–6331 (2017).

- [62] R. Dong, T. Zhang y X. Feng. “Interface-Assisted Synthesis of 2D Materials: Trend and Challenges.” *Chemical Reviews* **118**, 6189–6235 (2018).
- [63] H. Zhang. “Introduction: 2D Materials Chemistry.” *Chemical Reviews* **118**, 6089–6090 (2018).
- [64] Z. Meng, R. M. Stolz, L. Mendecki y K. A. Mirica. “Electrically Transduced Chemical Sensors Based on Two-Dimensional Nanomaterials.” *Chemical Reviews* **119**, 478–598 (2019).
- [65] S. Flannigan, L. Madail, R. G. Dias, y A. J. Daley. “Hubbard models and state preparation in an optical Lieb lattice.” *New Journal of Physics*, **23**(8), 083014 (2021).
- [66] D. Román-Cortés, G. Fadic, C. Cid-Lara, D. Guzmán-Silva, B. Real y R. A. Vicencio. “Strain induced localization to delocalization transition on a Lieb photonic ribbon lattice.” *Scientific Reports* **11**, 21411 (2021).
- [67] S. Xia, C. Danieli, Y. Zhang, X. Zhao, H. Lu, L. Tang y Z. Chen. “Higher-order exceptional point and Landau–Zener Bloch oscillations in driven non-Hermitian photonic Lieb lattices.” *APL Photonics* **6**, 126106 (2021).
- [68] B. Yang, X Zhang y M Zhao “Dirac node lines in two-dimensional Lieb lattices.” *Nanoscale* **9**, 8740 (2017).
- [69] W. Jiang, S. Zhang, Z. Wang, F. Liu y T Low. “Topological Band Engineering of Lieb Lattice in Phthalocyanine-Based Metal–Organic Frameworks” *Nano Letters*. **20**,1959-1966 (2020).

- [70] W. Jiang, H. Huang y F. Liu. “A Lieb-like lattice in a covalent-organic framework and its Stoner ferromagnetism.” *Nature Communications* **10**, 2207 (2019).
- [71] B. Cui, X. Zheng, J. Wang, D. Liu, S. Xie y B. Huang “Realization of Lieb lattice in covalent-organic frameworks with tunable topology and magnetism.” *Nature Communications* **11**, 66 (2020).
- [72] P. Kumar, T. Vanhala y P. Törmä. “Temperature and doping induced instabilities of the repulsive Hubbard model on the Lieb Lattice.” *Physical Review B* **96**, 245127 (2017).
- [73] C. Feng y R. Scalettar. “Interplay of Flat Band with Holstein Phonons”, *Physical Review B* **102**, 235152 (2020).
- [74] E. Kogan y G. Gumbs “Green’s Functions and DOS for Some 2D Lattices” *Graphene* **10**, 1-12 (2021).
- [75] D. A. Keen y A. L. Goodwin. “The crystallography of correlated disorder.” *Nature*. **521**, 303(2015).
- [76] Y. K. Vekilov y M. A. Chernikov. “Quasicrystals.” *Physics-Uspekhi* **53**, 537 (2010).
- [77] A. P. Sutton. “Electronic structure of materials.” *Clarendon Press* (1994).
- [78] P. Pfeuty, R. Jullien, y K. A. Penson. “Renormalization for quantum systems.” *Real-Space Renormalization*, 119-147 (1982).
- [79] Landauer, R. (1992). “Conductance from transmission: common sense points.” *Physica Scripta*, **T42**, 110(1992).

[80] R. Fan, L. Sun, X. Shao, Y. Li y M. Zhao. “Two-dimensional Dirac materials: Tight-binding lattice models and material candidates.” *ChemPhysMater* (2022).

“Science cannot solve the ultimate mystery of nature. And that is because, in the last analysis, we ourselves are a part of the mystery that we are trying to solve.”

— Max Planck.