



Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Física

# Conducción eléctrica en Nanotubos de Carbono bajo presión

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad  
de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

**Miguel Hugo Monteverde**

Directores de tesis: Carlos Enrique Acha  
Manuel Núñez Regueiro

Lugares de trabajo: Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de  
Física, Universidad de Buenos Aires, Argentina.  
Centre de Recherches de très Bases températures,  
Centre Nationale de la Recherche Scientifique,  
Grenoble, Francia.

Buenos Aires, Abril 2005



# Conducción eléctrica en Nanotubos de Carbono bajo presión

Se realizó un estudio detallado de las propiedades de transporte eléctrico sobre conjuntos de manojos de nanotubos de pared simple (SWNT) y conjuntos de nanotubos multipared (MWNT) bajo alta presión cuasihidrostática. Si bien se midieron cantidades macroscópicas de nanotubos, su conducción eléctrica, interpretada como un conjunto de barreras túnel en serie, posee una estrecha relación con la correspondiente a un nanotubo individual. Los resultados son interpretados en el marco del transporte en sistemas unidimensionales descritos por la teoría de líquido de Luttinger, observándose leyes de potencia en la conductancia en función de temperatura y en función del voltaje, así como un adecuado ajuste de los datos experimentales mediante una ley de escaleo.

El efecto de la presión se focaliza en la variación de la cantidad de canales de conducción de los nanotubos que conforman las juntas túnel. Este hecho, posibilita el contraste de expresiones teóricas que describen la amplitud de transición de una junta en función de la cantidad de canales.

Se observa y explica el comportamiento anómalo del transporte eléctrico a alta temperatura en los MWNT a diferentes presiones con un simple modelo. El mismo tiene en cuenta que la excitación térmica de los electrones los lleva a ocupar (o desocupar) bandas que a bajas temperaturas no participan del transporte. Así también, se observó evidencia del colapso de SWNT a presiones suficientemente elvadas.

Palabras claves: nanotubos, SWNT, MWNT, presión, conducción eléctrica, líquido de Luttinger, sistema nanoscópico, tuneleo.



# Electric conduction in carbon nanotubes under pressure

An extensive and detailed work on electric transport properties on networks of single wall (SWNT) and multiwall (MWNT) nanotubes under pressure was realised. Although we present measurements of networks consisting on great number of nanotubes, its electric conduction was interpreted as a network of tunnel junctions so it is in close relation with the conduction of a single nanotube. These results were interpreted using a one dimensional system model, Luttinger liquid theory, obtaining power law behaviour in conductance vs. temperature and in conductance vs. voltage, obtaining a good agreement with the predicted scaling law.

The effect of pressure is focalized in changing the amount of conducting channels of nanotubes at both sides of each tunnel junction. This fact allows to test expressions for transition probabilities of a tunnel junction as function of the number of channels.

We observe and explain an anomalous behaviour of the electric transport at high temperatures and at all pressures in MWNT with a simple model. This model takes into account the thermal excitations of electrons or holes that begin to fill (or leave) bands that otherwise, at low temperatures, should be totally empty or filled so they dont collaborate to transport. We also observe evidence of SWNT collapse under high pressure.

Key words: nanotubes, SWNT, MWNT, pressure, electric conduction, transport properties, Luttinger liquid, nanoscopic system, tunnelling.



# Agradecimientos

Quisiera agradecer especialmente a mis directores Manolo y Charly, por haber pasado una muy buena experiencia de trabajo y a CONICET por haber apoyado financieramente este doctorado. A toda la gente de LBT, especialmente a Gastón, Ales y Zoco, por compartir cotidianamente el trabajo en el laboratorio. A los tesisistas y gente de Grenoble que han trabajado conmigo o me han ayudado, Vincent, Elsa, Thierry, Romain, Sivette, Pierre Haen y Jean Soulettie. Y al resto de la banda que conocí en Grenoble: mis compañeros de piso Maria, Robertita, David, Marcelo, Fabrizio, Barry, Anette y Evan; y mis amigos y compañeros de travesías Chiara, Aurora, Mun, Ana, Maricrua, Yamil, Barbara, Richard, Darren, Jordi, Fabrizio & Dino, Manuel y Danielle.



# Índice

## Introducción:

<b>Motivación:</b>	<b>1</b>
Resumen	3
Historia de los nanotubos	3
Aplicaciones	4
Enfoque de esta Tesis	6
Bibliografía	7

## **Propiedades eléctricas:** **9**

Cálculo LCAO en grafito	11
Resumen	11
Estructura de bandas del grafito	11
Estructura de Bandas en SWNT	17
Resumen	17
Clasificación de SWNT	17
Celda unidad y 1 <sup>er</sup> zona de Brillouin	19
Estructura de bandas de SWNT	23
Ejemplos	24
LCAO a 1 <sup>ros</sup> vecinos, AB inicio y LCAO a 3 <sup>ros</sup> vecinos	29
Densidad de Estados en SWNT	31
Bibliografía	34

Líquido de Luttinger	35
Resumen	35
Líquido de Fermi versus Líquido de Luttinger	35
Líquido de Luttinger, Bosonización	36
Líquido de Luttinger	37
Conductancia a dos terminales en un líquido de Luttinger puro	38
Tuneleo a un líquido de Luttinger	40
Experimentos de Conducción túnel en SWNT y MWNT	42
Expresiones refinadas para el Tuneleo a un líquido de Luttinger	45
Significado de $\gamma$	45
Ley de escaleo	46
Elemento de Matriz de tuneleo	47
Conclusiones	47
Notas y Bibliografía	49

## Experimental:

Altas presiones:	51
Resumen	53
Bases y principios de alta presión cuasi hidrostática	53
Encastre y armado de yunques	55
El equipo de alta presión	56
El montaje de la celda de alta presión	57

La calibración de la presión	59
Bibliografía	60
<b>Sistema de medición:</b>	<b>61</b>
Resumen	61
Control de Temperatura	61
Sistema de adquisición y control	63
<b>Las Muestras:</b>	<b>65</b>
Resumen	65
SWNT	65
MWNT	67
Bibliografía	69

## **Resultados:**

<b>SWNT:</b>	<b>71</b>
Resistencia $R(T)$ en SWNT bajo presión	73
Resumen	73
Mediciones	73
Observaciones	75
Conductancia $G(T)$ en SWNT bajo presión	77
Resumen	77
Mediciones y obtención de $\alpha(P)$	77
Dependencia de $\alpha(P)$	81
Observaciones	82
Conductancia $G(V)$ en SWNT bajo presión	83
Resumen	83
Ley de escaleo	83
Ejemplos típicos de escaleo	86
Dependencia de $\chi(P)$	87
Dependencia de $\alpha(P)$	88
Discusión	90
<b>MWNT:</b>	<b>93</b>
Resistencia $R(T)$ en MWNT bajo presión	95
Resumen	95
Mediciones	95
Observaciones	98
Conductancia $G(T)$ en MWNT bajo presión	99
Resumen	99
Mediciones y obtención de $\alpha(P)$	99
Dependencia de $\alpha(P)$	104
Observaciones	105
Conductancia $G(V)$ en MWNT bajo presión	107
Resumen	107
Ley de escaleo	107
Ejemplos típicos de escaleo	110
Dependencia de $\alpha(P)$	111

Observaciones	112
<b><u>Análisis:</u></b>	
<b>SWNT:</b>	<b>113</b>
Cálculo del parámetro $\omega$	115
Resumen	115
Descripción del modelo y ajuste	115
Conclusiones	118
Notas y Bibliografía	120
Hipótesis de dopado por presión	121
Resumen	121
Descripción del modelo, Introducción	121
Determinación de los SWNT a utilizar para el cálculo	122
Determinación de la DOS, canales $N$ y dopado	123
Contraste del modelo con los datos experimentales	124
Conclusiones sobre la viabilidad de este modelo	126
Notas y Bibliografía	129
Efecto de la presión en los SWNT	131
Resumen	131
Estudio de $\alpha(P)$	131
Extrapolación $\alpha(P=0)$	133
Incremento de $\alpha^{-1}$ con presión	133
Anomalía a alta presión en la muestra A	135
Conclusiones	138
Notas y Bibliografía	139
<b>MWNT:</b>	<b>141</b>
Cálculo del parámetro $g$	143
Resumen	143
Descripción del modelo	143
Mediciones	144
Cálculo de $g$	145
Conclusiones	147
Cálculo del parámetro $\omega$	149
Resumen	149
Descripción del modelo y ajuste	149
Conclusiones	151
Notas y Bibliografía	152
Incremento de $G$ inducida por $T$	153
Resumen	153
Descripción del modelo	154
Contraste del modelo con las datos experimentales	158
Comentarios sobre otros posibles modelos	160
Conclusiones sobre la viabilidad de este modelo de conducción	161
Notas y Bibliografía	162
Hipótesis de dopado por presión	163
Resumen	163
Descripción del modelo y cálculo del dopado	163
Conclusiones sobre la viabilidad de este modelo	166

Efecto de la presión en los MWNT	169
Resumen	169
Estudio de $\alpha(P)$	169
Conclusiones	173
Notas y Bibliografía	175
<b><u>Conclusiones:</u></b>	<b>177</b>
Conclusiones	179
<b><u>Apéndices</u></b>	<b>183</b>
Sobre sumas de leyes de potencias	185
Resumen	185
Para elementos de idéntico $\alpha$ sumados en serie y paralelo	186
Para elementos de distinto $\alpha$ sumados en paralelo	186
Para elementos de distinto $\alpha$ sumados en serie	190
Resultados	190
Cálculo del parámetro $\omega$	191
Resumen	189
Descripción del algoritmo de ajuste	189
Descripción del proceso de ajuste	190
Algoritmos	195
Algoritmo minimizador	195
Algoritmo utilizado para el cálculo del dopado	201
<b><u>Publicaciones</u></b>	<b>205</b>
Publicaciones	207

# *Introducción: Motivación*



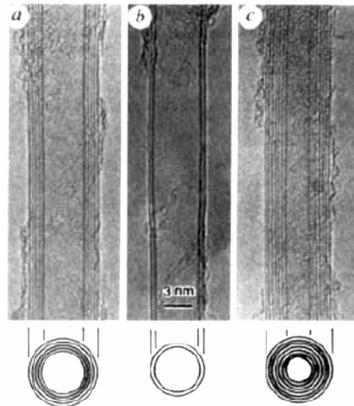
## Motivación

### .1 Resumen:

Aquí, primero se realiza una breve introducción histórica al descubrimiento de esta serie de compuestos. Luego se realiza una recopilación de aplicaciones, algunas solo hipotéticas, otras posibles y otras reales y tangibles, juntos con los nuevos aportes que día a día se realizan en comprensión de la física y dominio de técnicas sobre estos nuevos objetos, las cuales demuestran el enorme interés que hay en el área. Finalmente se ubica el enfoque de esta tesis en el gran marco de rápidos avances que se hacen en el área de nanotubos.

### .2 Historia de los nanotubos <sup>[1]</sup> y <sup>[2]</sup>:

Si bien hace mucho tiempo que se conocen dos formas cristalinas para el carbono, grafito y diamante, recién en 1985 se descubrieron nuevas estructuras denominadas fullerenos <sup>[3]</sup> (premio Nobel de Química en 1997). Estas estructuras tienen forma de pelotas, de las cuales el C<sub>60</sub> es la más conocida. Para 1990 ya fue posible realizar cantidades macroscópicas y puras de este material <sup>[4]</sup>. En 1991, Iijima <sup>[5]</sup> descubrió una nueva serie de estructuras para el carbono, con formas de pequeñas agujas huecas de átomos de carbono. En la figura 2.1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de dichas estructuras, que, como se puede apreciar, están formadas por varias capas perfectamente centradas. Estas estructuras recibirían, al poco tiempo, el nombre de nanotubos de pared múltiple (en esta tesis se referirá a este tipo de estructuras utilizando las siglas MWNT, figura 2.1). Ya para 1993 fue posible fabricar tubos de una sola pared <sup>[6]</sup>, denominados nanotubos de pared simple o única (SWNT); y para 1996 era posible producirlos en grandes cantidades.



**Figura 2.1** : Imágenes, obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, de los primeros nanotubos reportados, Iijima <sup>[5]</sup>.

### .3 Aplicaciones <sup>[1]</sup> y <sup>[2]</sup>:

Si bien el descubrimiento de estos materiales fue un gran logro en sí, las posibilidades que han abierto a nuevos desarrollos en el área de la nanociencia son muy grandes. Por un lado la alta rigidez mecánica y por otro las favorables propiedades eléctricas que poseen los hacen buenos candidatos para aplicaciones en nanotecnología.

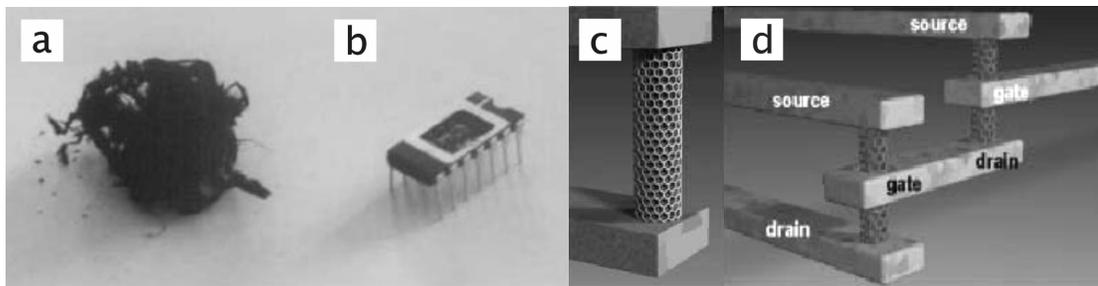
Un uso muy conveniente para nanotubos es en puntas de microscopio de efecto túnel <sup>[7]</sup>. Dado que son muy finos y largos, además de rígidos y fuerte, que eventualmente pueden doblarse en ángulos cerrados sin romperse y luego recuperan la forma original, todas estas cualidades no las aporta ningún otro tipo de material. Estas puntas pueden utilizarse para modificar superficies en escalas muy reducidas grabando líneas en superficies de silicio para almacenar información en densidades realmente elevadas ( $\sim 150 \text{ Gb/cm}^2$ ) <sup>[8]</sup>.

Otro uso es el de fabricar nanoherramientas <sup>[9]</sup>, pueden montarse dos largos nanotubos en los extremos de un par de puntas eléctricas, y dado que los mismos pueden ser conductores al aplicar un cierto voltaje se atraen electrostáticamente. De esta manera funcionan como un par de pinzas que pueden manipular objetos o partículas de tamaños inferiores al  $1 \mu\text{m}$ .

También se han sugerido usos en gran escala, como un medio para almacenar hidrógeno en grandes concentraciones <sup>[10]</sup>.

O como, realmente pequeños, sensores químicos de precisión que detecten muy pequeñas concentraciones de moléculas de gas a temperatura ambiente <sup>[11]</sup>, basándose en el cambio en la conductividad de los nanotubos producido por el aporte de carga del gas.

Pero quizás la más relevante de todas las aplicaciones posibles de estas nuevas estructuras está en la denominada electrónica molecular. Año a año la fabricación de componentes de la microelectrónica se va a escalas sucesivamente menores. Evidentemente no se puede sostener este ritmo de reducción de escala indefinidamente, pero una posibilidad es incorporar nanoestructuras en componentes electrónicos. El hecho de que los nanotubos sean fuertes, finos y largos, además de conductores eléctricos los hacen ideales para este tipo de aplicación.



**Figura 3.1 :** **a)** nanotubos tal cual salen de su fabricación, **b)** hipotético dispositivo electrónico terminado basado en nanotubos; dentro del cual se encuentran conexiones metal-nanotubo, como en **c)**, o bien transistores basados en nanotubos, como en **d)**. Imágenes tomadas de <sup>[11]</sup> y <sup>[12]</sup>.

Sin embargo se puede decir que la mayor dificultad está en como lograr un componente electrónico complejo utilizable, como el mostrado en la figura 3.1, basado en nanotubos. Los primeros intentos de conectar electrodos metálicos a MWNT fueron en 1996 <sup>[13]</sup> y <sup>[14]</sup> y un año más tarde ya se empleaban SWNT <sup>[15]</sup>. Desde entonces se han hecho progresos en la comprensión de la conducción eléctrica y propiedades de estas estructuras. Ejemplos son trabajos en tuneleo de electrones <sup>[16]</sup>, transistores a temperatura ambiente <sup>[17]</sup> y superconductividad inducida por cercanía <sup>[18]</sup> y <sup>[19]</sup>.

Para unas aplicaciones es necesario contar con un método de fabricación de nanotubos de alta calidad que sea eficiente y barato al nivel de kilogramos o toneladas. Controlando el crecimiento de los mismos en superficies combinándolas con técnicas de microfabricación. Avances están siendo llevados a cabo, en 1992 se producían MWNT en la escalas de gramos por arco de descarga <sup>[20]</sup>. Ya para 1996 se producían SWNT en cantidades 10 veces mayores <sup>[21]</sup>. Para otras aplicaciones, por otro lado, es también necesario un profundo conocimiento de las propiedades eléctricas de los nanotubos.

### **.3 Enfoque de esta Tesis:**

Está muy claro el interés en comprender y dominar todo lo referente a procesos de fabricación y manipulación de nanotubos como así también lo referente a sus propiedades eléctricas, vital para la fabricación de nanocomponentes electrónicos.

El trabajo en esta tesis, hace avances en esta última área, en la comprensión de las propiedades eléctricas de nanotubos SWNT y MWNT. Específicamente, aportando información sobre la naturaleza de la conducción en juntas entre diferentes nanotubos. Se utiliza la presión cuasi hidrostática como un elemento necesario e indispensable para poder efectuar la medición en un sistema de nanotubos. Luego, se demuestra que la misma además regula la conducción entre los diferentes nanotubos.

Esta tesis esta desarrollada de la siguiente manera: se comienza por una introducción a la estructura electrónica de bandas del grafito (en la sencilla aproximación de tight binding a primeros vecinos), seguido inmediatamente de la extrapolación necesaria para aplicarla a los nanotubos de carbono de cualquier diámetro y quiralidad. Esto nos brinda información básica sobre las propiedades eléctricas de estos elementos. Luego se hace una somera descripción de la teoría de conducción en un compuesto unidimensional (líquido de Luttinger), y se detallan los diferentes trabajos realizados hasta la fecha relacionados con la conducción eléctrica en nanotubos de carbono. A continuación se hace una breve descripción de la técnica experimental utilizada. Luego, en el capítulo de resultados, se muestran las diversas mediciones realizadas, presentando en primer lugar las mediciones realizadas sobre SWNT y en segundo lugar las de MWNT. De estos gráficos ya se puede observar una conducción típica de compuestos unidimensionales (según la teoría de líquido de Luttinger descripta anteriormente en la introducción). A continuación, en el capítulo de Análisis, se desarrolla y discute extensamente diferentes modelos que explican el tipo de conducción observada, y el efecto de la presión en la misma. Por último, en el capítulo de conclusiones, se hace un resumen de los aspectos más relevantes discutidos a lo largo de esta tesis.

**Bibliografía:**

- [1] Hongjie Dai, *Surface Science* **500** (2000) 218
- [2] J. Nygard, *Tesis de doctorado*, facultad de ciencias de la Universidad de Copenhagen (2000)
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl y R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162
- [4] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiroupoulos y D.R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354
- [5] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56
- [6] S. Iijima y T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603
- [7] S. Wong, E. Joselevich, A. Woolley, C. Cheung y C. Lieber, *Nature* **394** (1998) 52
- [8] E.B. Cooper, S.R. Manaliset, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S.C. Minne, T. Hunt, y C.F. Quate, *Applied Physics Letters* **75**, 22 (1999) 3566
- [9] P. Kim y Lieber, *Science* **286** (1999) 2148
- [10] A.C. Dillon, y M. Heben, *Journal Applied Phisic A* **72** (2001) 133.
- [11] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, S. Peng, J.J. Cho, y H. Dai, *Science* **287** (2000) 622
- [12] F. Kreupl, G.S. Deusberg, A.P. Graham, M. Liebau, E. Unger, R. Seidel, W. Pamler y W. Hönlein. Aún no publicado, Disponible en *Cond-mat* 10360 (2004)
- [13] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi y T. Thio, *Nature* **382** (1996) 54

- [14] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.P. Issi, J.P. Heremans, C.H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, y Y. Bruynseraede, *Physical Review Letters* **76** (1996) 479
- [15] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, y R.E. Smalley, *Science* **275**, (1997) 1922
- [16] S. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, y C. Dekker, *Nature* **386** (1997) 474
- [17] S. Tans, A. Verschueren y C. Dekker, *Nature* **393** (1998) 49
- [18] A.Y. Kasumov, M. Kociak, S. Guéron, B. Reulet, V.T. Volkov, D.V. Klinov y H. Bouchiat, *Science* **284**, (1999) 1508
- [19] A.F. Morpurgo, J. Kong, C. Marcus y H. Dai, *Science* **286**, (1999) 263
- [20] T.W. Ebbesen y P.M. Ajayan, *Nature* **358** (1992) 220
- [21] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer y R.E. Smalley, *Science* **273** (1996) 483

*Introducción: Propiedades  
eléctricas*



## Cálculo LCAO en grafito

### .1 Resumen:

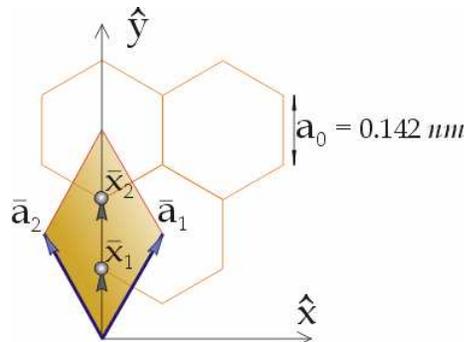
Aquí se muestra como calcular la estructura electrónica de bandas para el grafito (un plano formado por átomos de Carbono según un arreglo tipo panal de abejas) por el método de tight binding (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos ó LCAO). El mismo resultará útil para el calculo de las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono.

### .2 Estructura de Bandas del grafito:

El grafito es un arreglo de átomos de Carbono en dos dimensiones según una estructura tipo panal de abejas (Figura 2.1). Los vectores primitivos de la red real, definidos como  $\bar{a}_1$  y  $\bar{a}_2$  son en la base  $(\hat{x}, \hat{y})$ :

$$\begin{aligned} \bar{a}_1 &= a_0 \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right) & \text{y} & & \bar{a}_2 &= a_0 \left( -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right) \\ \bar{x}_1 &= a_0 (0, 1) & \text{y} & & \bar{x}_2 &= a_0 (0, 2) \end{aligned}$$

donde  $a_0 = 0.142 \text{ nm}$  es la distancia entre dos átomos de Carbono adyacentes.



**Figura .2.1:** Se representa la red del plano grafito. Se coloreo el área correspondiente a la celda de Wigner Seitz y se señalan los dos átomos de Carbono que le corresponden. Se muestran también los primitivos  $\bar{a}_1$  y  $\bar{a}_2$ , y la distancia entre 2 carbonos adyacentes y los vectores de cada uno de ellos  $\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$ .

El Carbono posee cuatro electrones de valencia, tres de ellos forman las orbitales hibridizados  $sp^2$  que unen cada átomo de carbono con sus tres vecinos del plano, mediante ligaduras covalentes extremadamente fuertes. Por otro lado, el cuarto electrón (en un orbital  $p_z$  fuera del plano) formará una banda denominada usualmente la banda  $\pi$ . Para el cálculo de la estructura de bandas tomaremos éste último orbital (de función de onda  $\phi_{(x)}$ ). Como tenemos dos átomos de Carbono por celda unidad, habrá dos orbitales atómicos en la base. La función de onda debe satisfacer la periodicidad de la red:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_n \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_n \phi_{n(\vec{x}-\vec{R})}$$

Donde  $\vec{R}$  es cualquier vector de la red y  $\phi_{n(x)}$  las funciones de onda atómicas correspondientes a cada átomo de Carbono de la celda unidad (como hay sólo dos átomos  $n$  toma valores 1 o 2).

El Hamiltoniano del Cristal está dado por la superposición del potencial de los dos átomos de Carbono de cada uno de los sitios de la red:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} (V_{at(\vec{x}-\vec{x}_1-\vec{R})} + V_{at(\vec{x}-\vec{x}_2-\vec{R})})$$

Aplicando la función de onda  $\phi_1$  que corresponde al orbital  $p_z$  del átomo 1 obtenemos:

$$H \phi_1 = E_0 \phi_1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} (V_{at(\vec{x}-\vec{x}_1-\vec{R})} + V_{at(\vec{x}-\vec{x}_2-\vec{R})}) \phi_1 + V_{at(\vec{x}-\vec{x}_2)} \phi_1$$

definiendo:

$$\Delta U_1 \equiv \sum_{\vec{R} \neq 0} (V_{at(\vec{x}-\vec{x}_1-\vec{R})} + V_{at(\vec{x}-\vec{x}_2-\vec{R})}) + V_{at(\vec{x}-\vec{x}_2)}$$

$$\Delta U_2 \equiv \sum_{\vec{R} \neq 0} (V_{at(\vec{x}-\vec{x}_1-\vec{R})} + V_{at(\vec{x}-\vec{x}_2-\vec{R})}) + V_{at(\vec{x}-\vec{x}_1)}$$

tenemos:

$$H \phi_1 = E_0 \phi_1 + \Delta U_1 \phi_1$$

$$H \phi_2 = E_0 \phi_2 + \Delta U_2 \phi_2$$

y eligiendo el cero de energía en forma adecuada:

$$H \phi_1 = \Delta U_1 \phi_1$$

$$H \phi_2 = \Delta U_2 \phi_2$$

En nuestro problema queremos encontrar  $E_{(\vec{k})}$  tal que:

$$H \psi_{\vec{k}} = E_{(\vec{k})} \psi_{\vec{k}}$$

por lo que debemos proponer una función de onda que cumpla con la periodicidad de la red, y al mismo tiempo esté expresada en términos de los orbitales atómicos  $p_z$  :

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_{(\vec{x}-\vec{R})}$$

$$\phi_{(\vec{x})} = \sum_n b_n \phi_{n(\vec{x})} = b_1 \phi_{1(\vec{x})} + b_2 \phi_{2(\vec{x})}$$

Expresada la solución de esta manera, aplicamos el Hamiltoniano del cristal a la solución y multiplicamos por  $\int \phi_1^*$  desde la izquierda...

$$\int \phi_1^* H \psi_{\vec{k}} = E_{(\vec{k})} \int \phi_1^* \psi_{\vec{k}}$$

donde:

$$\int \phi_1^* \psi_{\vec{k}} = \int \phi_1^* \left\{ \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_1 \phi_{1(\vec{x}-\vec{R})} + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_2 \phi_{2(\vec{x}-\vec{R})} \right\}$$

Ahora empezamos a hacer aproximaciones. Dado que las funciones atómicas son muy localizadas, su superposición será muy pequeña si miro las correspondientes a dos sitios muy alejados uno de otro. Por lo tanto tomamos sólo los primeros vecinos. Usando simetría e introduciendo  $\gamma_0 = \int \phi_1^* \phi_2$  (cuando ambos átomos son vecinos) y  $\alpha_{\vec{k}} = 1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}$  obtenemos:

$$\int \phi_1^* \psi_{\vec{k}} = b_1 + b_2 \int \phi_1^* \phi_2 \left( 1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) = b_1 + b_2 \gamma_0 \alpha_{\vec{k}}$$

$$\int \phi_2^* \psi_{\vec{k}} = b_2 + b_1 \int \phi_2^* \phi_1 \left( 1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) = b_2 + b_1 \gamma_0^* \alpha_{\vec{k}}^*$$

Por otro lado, la ecuación del Hamiltoniano se puede expresar en términos del potencial perturbativo según las ecuaciones [] y []. Haciendo uso de las aproximaciones anteriores nuevamente e introduciendo  $\gamma_1 = \int \phi_1^* \Delta U_1 \phi_2 = \int \phi_2^* \Delta U_2 \phi_1$  (para átomos 1 y 2 vecinos) obtenemos:

$$\int \phi_1^* \Delta U_1 \psi_{\vec{k}} = \sum_n \sum_{\vec{R}} \int \phi_1^* \Delta U_1 e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_n \phi_{n(\vec{x}-\vec{R})}$$

$$\begin{aligned}
 \int \phi_1^* \Delta U_1 \psi_{\vec{k}} &= \sum_{\vec{R}} \int \phi_1^* \Delta U_1 e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_1 \phi_{1(\vec{x}-\vec{R})} + \sum_{\vec{R}} \int \phi_1^* \Delta U_1 e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_2 \phi_{2(\vec{x}-\vec{R})} \\
 \int \phi_1^* \Delta U_1 \psi_{\vec{k}} &= b_1 \alpha_{\vec{k}} \int \phi_1^* \Delta U_1 \phi_{1(\vec{x}-\vec{R})} + b_2 \alpha_{\vec{k}}^* \int \phi_1^* \Delta U_1 \phi_{2(\vec{x}-\vec{R})} \\
 \int \phi_1^* \Delta U_1 \psi_{\vec{k}} &= \gamma_1 b_2 \alpha_{\vec{k}} \\
 \text{y} \quad \int \phi_2^* \Delta U_2 \psi_{\vec{k}} &= \gamma_1 b_1 \alpha_{\vec{k}}^*
 \end{aligned}$$

por lo que finalmente podemos escribir las ecuaciones como:

$$\begin{aligned}
 E_{(\vec{k})} \gamma_0 (b_1 + b_2 \alpha_{\vec{k}}) &= \gamma_1 b_2 \alpha_{\vec{k}} \\
 E_{(\vec{k})} \gamma_0 (b_2 + b_1 \alpha_{\vec{k}}^*) &= \gamma_1 b_1 \alpha_{\vec{k}}^*
 \end{aligned}$$

De este conjunto de ecuaciones podemos obtener la solución  $E_{(\vec{k})}$ . Luego usando que  $\gamma_0$  es pequeño, podemos simplificar el resultado quedándonos solamente con el término más importante. Posteriormente con algunas entidades trigonométricas lo expresamos en términos de los vectores de onda  $k_x$  y  $k_y$ :

$$\begin{vmatrix} E_{(\vec{k})} & \alpha_{\vec{k}} (\gamma_0 E_{(\vec{k})} - \gamma_1) \\ \alpha_{\vec{k}}^* (\gamma_0 E_{(\vec{k})} - \gamma_1) & E_{(\vec{k})} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$E_{(\vec{k})} = \pm \gamma_1 |\alpha_{\vec{k}}| \left\{ (1 + \gamma_0^2 |\alpha_{\vec{k}}|^2)^{-1} \left[ (1 + 2\gamma_0^2 |\alpha_{\vec{k}}|^2)^{1/2} \mp \gamma_0 \right] \right\}$$

$$E_{(\vec{k})} \underset{\gamma_0 \ll 1}{=} \pm \gamma_1 |\alpha_{\vec{k}}|$$

$$E_{(\vec{k})} = \pm \gamma_1 (\alpha_{\vec{k}} \alpha_{\vec{x}}^*)^{1/2} = \pm \gamma_1 \left[ (1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) (1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) \right]^{1/2}$$

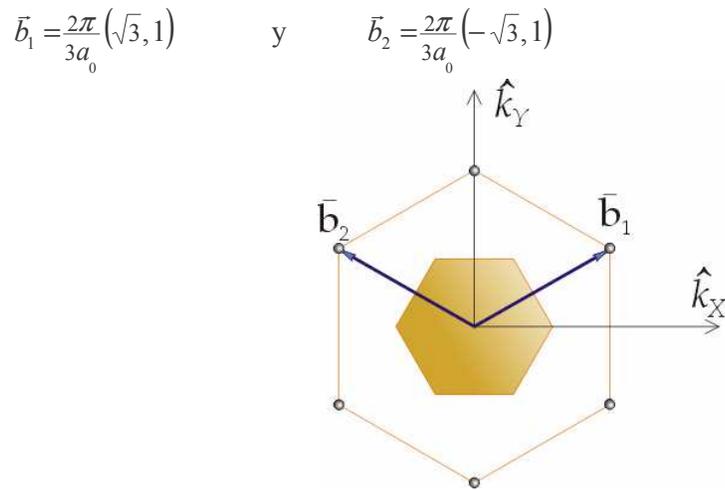
$$E_{(\vec{k})} = \pm \gamma_1 \left[ 3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) \right]^{1/2}$$

$$E_{(k_x, k_y)} = \pm \gamma_1 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{3a_0 k_y}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_0 k_x}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a_0 k_x}{2}\right) \right\}^{1/2}$$

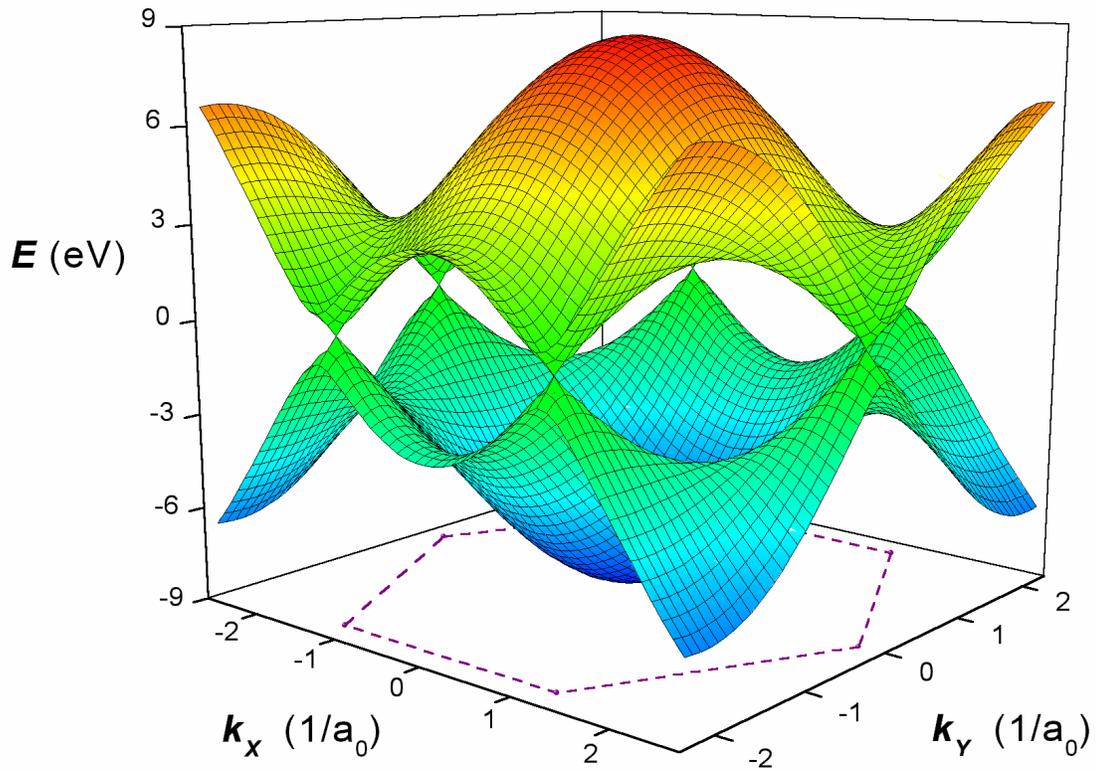
con  $\gamma_1 = 2.9eV$

Los posibles valores que pueden tomar  $k_x$  y  $k_y$  están determinados por la primer zona de Brillouin. Esta región del espacio recíproco (junto con los vectores primitivos  $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$  de la

red recíproca) se representó en la figura 2.2. Esta última expresión nos da el valor de los estados electrónicos de las dos bandas correspondientes al plano grafito (figura 2.3).



**Figura .2.2:** Se representa la red recíproca correspondiente al plano grafito. Se coloreó el área correspondiente a la primer zona de Brillouin y se señalan los vectores  $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$  del espacio recíproco.



**Figura .2.3:** Estructura electrónica de bandas correspondiente al grafito. En línea de puntos se señala la primer zona de Brillouin.



## Estructura de Bandas en SWNT

### .1 Resumen:

Aquí se muestra como se clasifican los distintos SWNT. Luego se realiza el cálculo detallado para obtener la estructura de bandas por LCAO (tight binding a 1<sup>tos</sup> vecinos), el cual utiliza el resultado obtenido en la sección anterior para la estructura de bandas del grafito. Se muestran varios ejemplos típicos y se discute la bondad de la aproximación LCAO a 1<sup>tos</sup> vecinos frente a métodos mas precisos como LCAO a 3<sup>tos</sup> vecinos y cálculos de primeros principios (AB inicio).

### .2 Clasificación de SWNT:

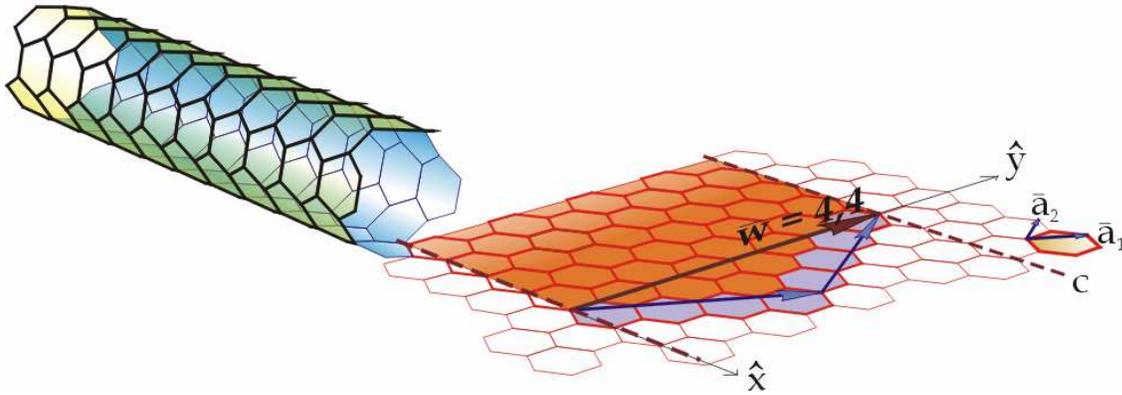
Los nanotubos de Carbono son cilindros donde los átomos de Carbono se encuentran en su superficie exterior dispuestos según un arreglo tipo panal de abejas. Esta disposición es similar a la de un plano grafito, con la salvedad que en una dirección tendremos condiciones periódicas de contorno (esta dirección es la que recorre la circunferencia del nanotubo).

Para construir un cilindro a partir de un plano solo necesitamos tomar dos aristas infinitas y paralelas, y unir las doblando la región del plano comprendida por ellas formando un cilindro infinito (figura 2.1).

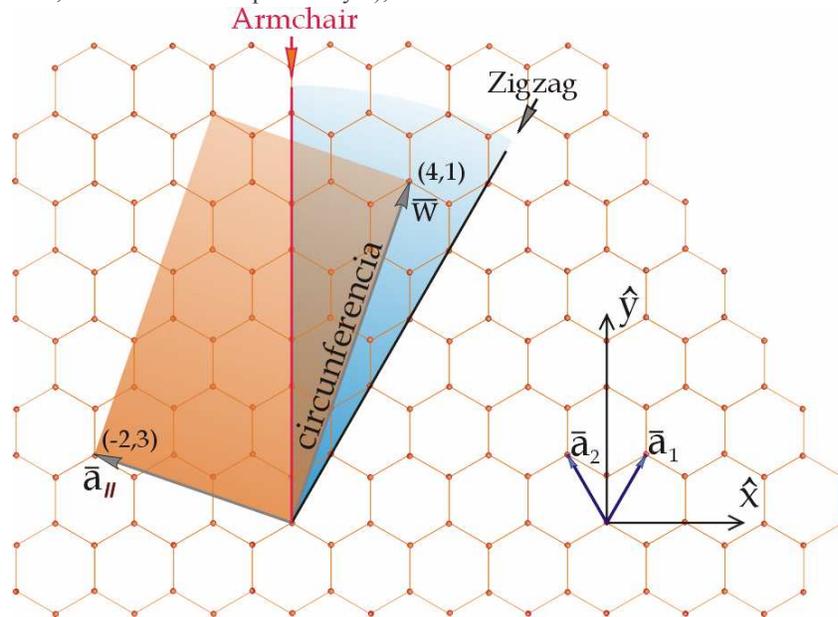
Estas dos aristas se pueden definir perfectamente mediante un vector normal a ambas que denominamos vector de doblado  $\vec{w}$ . Sin embargo, un cilindro construido de esta manera, a partir de un plano grafito, constituirá un nanotubo sólo si dicho vector se corresponde con algún vector de la red del plano grafito (definido como  $\vec{R}$  en la sección anterior). Esta imposición no es otra que pedir condiciones periódicas de contorno, es decir, partiendo de un átomo de Carbono, al dar una vuelta a la circunferencia, debemos terminar exactamente en algún átomo de Carbono equivalente. Por lo tanto el vector quiral o de doblado será  $\vec{w} = N\vec{a}_1 + M\vec{a}_2$ . Con sólo especificar estos dos números se define perfectamente el nanotubo formado, por lo que, por convención, se utiliza la nomenclatura “SWNT  $N, M$ ” para hacer mención a un determinado SWNT. Debido a la simetría del

grafito, solo es necesario considerar índices  $0 \leq |M| \leq N$  (figura 2.2), el signo de  $M$  da la helicidad.

### SWNT 4,4



**Figura .2.1:** Construcción de un nanotubo (SWNT 4,4) a partir del plano grafito. Se toma el vector de doblado que se corresponda con el nanotubo que se desea formar, en este caso  $\vec{w} = 4\vec{a}_1 + 4\vec{a}_2$ , y la región definida por este vector (sombreada, entre las líneas de puntos  $c$  y  $x$ ), se la dobla de manera de unir ambas líneas de puntos.



**Figura .2.2:** Se muestra los nanotubos SWNT  $N,N$  (Armchair) y los SWNT  $N,0$  (zigzag). El resto de los nanotubos que se pueden formar estará comprendido en el espacio definido por estas dos rectas (región sombreada, aunque para helicidades contrarias es necesario considerar  $M$  negativos). Por otro lado se muestra la celda unidad del SWNT 4,1 (rectángulo sombreado). El vector de doblado será la longitud de la circunferencia del tubo que se desea formar, en este caso  $\vec{w} = 4\vec{a}_1 + 1\vec{a}_2$ . Mientras que el parámetro de red, a lo largo del eje del tubo (denominado  $\vec{a}_{||}$ ), será el vector normal al anterior mas chico que pueda formar de manera de unir dos sitios equivalentes. En este caso la celda unidad posee 14 celdas grafito, es decir unos 28 átomos de Carbono.

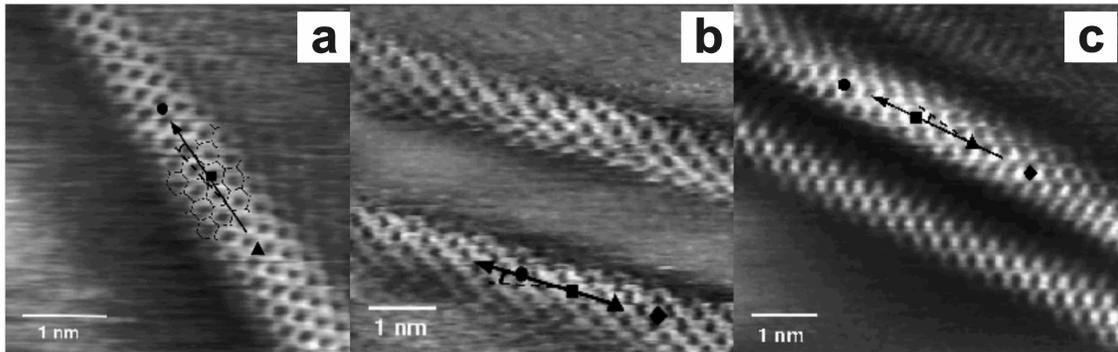
El primer valor que podemos calcular de la figura anterior es el diámetro (definido como  $d_t$ ) de un SWNT cualquiera. Entonces, dado un nanotubo (SWNT  $N, M$ ) tenemos que el vector de doblado  $\vec{w}$  como función de los vectores primitivos es:

$$\vec{w} = N \vec{a}_1 + M \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 (N - M) \hat{x} + \frac{3}{2} a_0 (N + M) \hat{y}$$

$$\pi d_t = |\vec{w}| \quad \rightarrow \quad d_t = \frac{a_0}{\pi} \left( \frac{3}{4} (N - M)^2 + \frac{9}{4} (N + M)^2 \right)^{1/2}$$

$$d_t = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_0 (N^2 + M^2 + NM)^{1/2}$$

En la figura 2.3 se muestran imágenes STM <sup>[1]</sup> de diferentes nanotubos de pared simple, donde se aprecia perfectamente la estructura interna y se puede obtener tanto el diámetro como el vector de doblado que lo forma.



**Figura .2.3:** Imagen STM de tres SWNT <sup>[1]</sup> diferentes. Los nanotubos corresponden a SWNT 11,2 o bien un 12,2 de un diámetro  $d_t \sim 0.95 \pm 0.05$  nm (a), un SWNT 12,3 de un diámetro  $d_t \sim 1.05 \pm 0.05$  nm (b), y un SWNT 14,-3 o bien un 15,-3 (helicidad opuesta a los anteriores) de un diámetro  $d_t \sim 0.95 \pm 0.05$  nm (c).

### .3 Celda unidad y 1<sup>er</sup> zona de Brillouin de SWNT:

Para definir la celda unidad necesitamos conocer primero la dirección del eje del SWNT. El versor definido por el vector de doblado  $\vec{w}$  es una dirección normal a dicho eje, dicho versor lo denominaremos  $\hat{e}_\perp$ , mientras que el versor según el eje del tubo se llamará  $\hat{e}_\parallel$ .

$$\hat{e}_\perp = \frac{\vec{w}}{|\vec{w}|} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \frac{(N-M)}{|\vec{w}|} \hat{x} + \frac{3}{2} a_0 \frac{(N+M)}{|\vec{w}|} \hat{y}$$

$$\hat{e}_\parallel = -\frac{3}{2} a_0 \frac{(N+M)}{|\vec{w}|} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \frac{(N-M)}{|\vec{w}|} \hat{y}$$

Ahora, al realizar el doblado del plano grafito para fabricar un nanotubo nos encontramos con que la función de onda electrónica debe ser periódica en la dirección de doblado. Esta condición de contorno en la dirección de doblado lleva a una cuantización en el vector de onda correspondiente, y consiguientemente una discretización de las bandas bidimensionales del grafito a bandas unidimensionales para el nanotubo. La periodicidad en la dirección de doblado,  $\hat{e}_\perp$  (dirección perpendicular al eje del tubo), se satisface exigiendo:

$$e^{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{w}} = 1 \quad \rightarrow \quad \vec{k}_{\perp m} \cdot \vec{w} = 2\pi m$$

$$\vec{k}_{\perp m} \cdot \vec{w} = k_{\perp m} \hat{e}_\perp \cdot \vec{w} = k_{\perp m} |\vec{w}| \hat{e}_\perp \cdot \hat{e}_\perp = k_{\perp m} |\vec{w}| = 2\pi m$$

$$\boxed{\vec{k}_{\perp m} = k_{\perp m} \hat{e}_\perp = \frac{2\pi m \vec{w}}{|\vec{w}|^2} = \pi m \frac{(N-M)\hat{x} + \sqrt{3}(N+M)\hat{y}}{\sqrt{3}(N^2 + NM + M^2)a_0}}$$

Por ejemplo para SWNT armchair N, N, se tiene:

$$\vec{k}_{\perp m} = \pi m \frac{2N\hat{y}}{3N^2 a_0} = \frac{2}{3} \pi \frac{m}{Na_0} \hat{y}$$

Por otro lado, el único vector primitivo de la red en el espacio real  $\vec{a}_\parallel$ , de dirección  $\hat{e}_\parallel$  (paralela al eje del tubo), es:

$$\vec{a}_\parallel = J \vec{a}_1 + L \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 (J-L) \hat{x} + \frac{3}{2} a_0 (J+L) \hat{y}$$

$$\hat{e}_\parallel = -\frac{3}{2} a_0 \frac{(N+M)}{|\vec{w}|} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \frac{(N-M)}{|\vec{w}|} \hat{y}$$

Por lo que tenemos la relación:

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{3}(J+L)}{J-L} &= -\frac{N-M}{\sqrt{3}(N+M)} & \rightarrow & 1 + \frac{2L}{J-L} = -\frac{N-M}{3(N+M)} \\ \frac{2}{\frac{J}{L}-1} &= -\frac{N-M}{3(N+M)} - 1 = -\frac{2(2N+M)}{3(N+M)} & \rightarrow & \frac{J}{L} - 1 = -\frac{3(N+M)}{2N+M} \end{aligned}$$

$$\frac{J}{L} = -\frac{3(N+M)}{2N+M} + 1 = -\frac{N+2M}{2N+M}$$

Dado que J y L corresponden al par de números enteros más pequeños que satisfagan la relación anterior, introducimos el término  $MCD$  como el máximo común divisor entre  $N+2M$  y  $2N+M$ . Finalmente:

$$\bar{a}_{||} = -\frac{N+2M}{MCD} \bar{a}_1 + \frac{2N+M}{MCD} \bar{a}_2$$

$$\bar{a}_{||} = -\frac{3\sqrt{3}}{2} a_0 \frac{N+M}{MCD} \hat{x} + \frac{3}{2} a_0 \frac{N-M}{MCD} \hat{y}$$

Ahora podemos calcular fácilmente la cantidad de celdas unidades del grafito que son necesarias para armar una celda unidad de un SWNT  $N, M$ :

$$N_c = \frac{\bar{w} \times \bar{a}_{||}}{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2} = (N, M) \times \left( -\frac{N+2M}{MCD}, \frac{2N+M}{MCD} \right) = \frac{2(N^2 + NM + M^2)}{MCD}$$

Por otro lado el vector primitivo de la red recíproca  $\bar{b}_{||}$ , es:

$$\bar{b}_{||} \cdot \bar{a}_{||} = 2\pi \quad \rightarrow \quad b_{||} \bar{e}_{||} \cdot \bar{a}_{||} = b_{||} |\bar{a}_{||}| \bar{e}_{||} \cdot \bar{e}_{||} = b_{||} |\bar{a}_{||}| = 2\pi$$

$$b_{||} \frac{1}{MCD} \frac{3}{2} a_0 \left\{ 3(N+M)^2 + (N-M)^2 \right\}^{1/2} = b_{||} \frac{1}{MCD} 3a_0 (N^2 + NM + M^2)^{1/2} = 2\pi$$

$$b_{||} \frac{\sqrt{3} |\bar{w}|}{MCD} = 2\pi \quad \rightarrow \quad b_{||} = 2\pi \frac{MCD}{\sqrt{3} |\bar{w}|}$$

$$\bar{b}_{||} = \frac{\pi a_0 MCD}{|\bar{w}|^2} \left\{ -\sqrt{3}(N+M) \hat{x} + (N-M) \hat{y} \right\}$$

De este dato podemos obtener la primer zona de Brillouin (unidimensional), definida por aquellos puntos  $\bar{k}_m$  del espacio recíproco que satisfacen:

$$\bar{k}_m = \bar{k}_{||} + \bar{k}_{\perp m}$$

Donde  $\vec{k}_{\perp m}$  fue definido antes y depende del índice  $m$  (es la condición de periodicidad a lo largo de la circunferencia del tubo,  $m \in [-N, N]$ ) y por otro lado  $\vec{k}_{\parallel} = \pm |\vec{k}_{\parallel}| \hat{e}_{\parallel}$  esta restringido hasta los bordes de la zona de Brillouin dado por  $|\vec{k}_{\parallel}| \leq \frac{1}{2} |\vec{b}_{\parallel}|$ .

Es decir que los vectores de onda con  $|\vec{k}_{\parallel}|$  mayor a este límite podrán ser representados en esta región (1<sup>er</sup> zona de Brillouin) previa adición o substracción de  $\vec{b}_{\parallel}$ .

Por ejemplo para SWNT armchair  $N, N$ , se tiene:

$$\vec{b}_{\parallel} = -\frac{\pi a_0 3N}{9 N^2 a_0^2} 2\sqrt{3}N \hat{x} = -\frac{2\pi}{\sqrt{3} a_0} \hat{x} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2} |\vec{b}_{\parallel}| = \frac{\pi}{\sqrt{3} a_0}$$

Mientras que para un SWNT zigzag  $N, 0$  se tiene:

$$\vec{b}_{\parallel} = \frac{\pi}{3 a_0} (-\sqrt{3} \hat{x} + \hat{y}) \quad \rightarrow \quad |\vec{b}_{\parallel}| = \frac{2\pi}{3 a_0} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2} |\vec{b}_{\parallel}| = \frac{\pi}{3 a_0}$$

(en este último caso  $\vec{k}_{\parallel}$  está rotado 30° respecto del anterior)

Ahora que está definida la primer zona de Brillouin podemos escribir el vector de onda  $\vec{k}_m$  como  $\vec{k}_m = (\vec{k}_m \cdot \hat{x}) \hat{x} + (\vec{k}_m \cdot \hat{y}) \hat{y}$ , y así podremos expresar cualquier vector como una combinación de vectores de onda según los ejes  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  (que denominaremos  $k_X$  y  $k_Y$ ). Asimismo podemos invertir esta relación escribiendo los vectores  $k_X$  y  $k_Y$  como función de  $\vec{k}_m$ .

$$k_X = \vec{k}_m \cdot \hat{x} = (\vec{k}_{\perp m} \cdot \hat{x}) + (\vec{k}_{\parallel} \cdot \hat{x})$$

y la equivalente para  $k_Y$ , obteniendo:

$$k_X = \frac{\pi m (N - M)}{\sqrt{3} (N^2 + NM + M^2) a_0} - \frac{\sqrt{3} |\vec{k}_{\parallel}| (N + M)}{2 (N^2 + NM + M^2)^{1/2}}$$

$$k_Y = \frac{\pi m (N + M)}{(N^2 + NM + M^2) a_0} - \frac{|\vec{k}_{\parallel}| (N - M)}{2 (N^2 + NM + M^2)^{1/2}}$$

#### **.4 Estructura de bandas de SWNT:**

La estructura electrónica de bandas de un SWNT es fácilmente calculable a partir de la estructura de bandas del plano grafito (calculada en la sección anterior). Para este último, la energía como función de los vectores del espacio recíproco  $k_X$  y  $k_Y$  es:

$$E_{(k_X, k_Y)} = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{3a_0 k_Y}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_0 k_X}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a_0 k_X}{2}\right) \right\}^{1/2}$$

con  $\gamma_0 = 2.9eV$

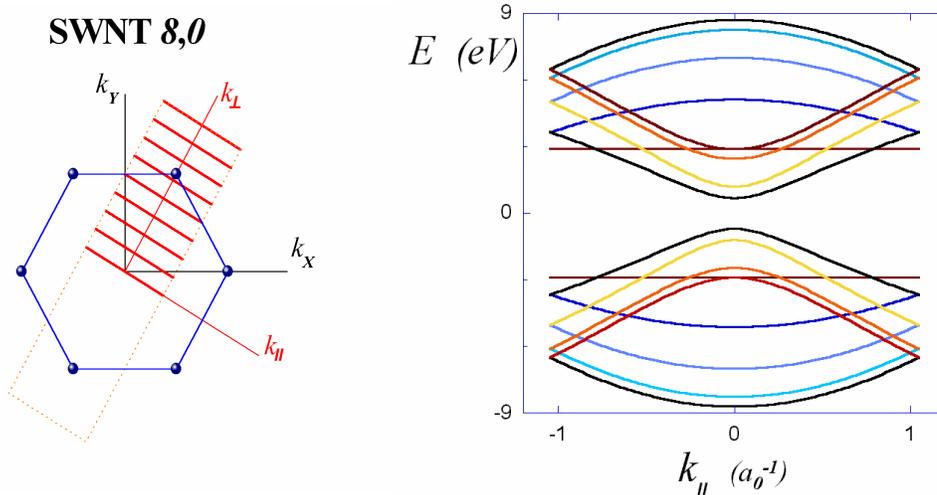
Como justamente acabamos de expresar (sección 3 del presente capítulo) cualquier vector correspondiente a la primer zona de Brillouin de un SWNT en vectores  $k_X$  y  $k_Y$  no tendremos ningún inconveniente en aplicar esta fórmula. Resulta interesante que en el fondo la estructura de bandas de cualquier SWNT no es otra cosa que la estructura de bandas del plano grafito restringida a los vectores de onda permitidos. Por ello hay que conocer cual es la primer zona de Brillouin de un SWNT.

La cantidad de bandas unidimensionales de la estructura de bandas de un nanotubo será  $n_{Bandas\ 1D} = 2 N_C$ . Donde el 2 proviene de la cantidad de átomos de carbono por celda unidad (del grafito) y  $N_C$  de la cantidad de celdas unidades (del grafito) necesarias para formar la celda unidad del nanotubo.

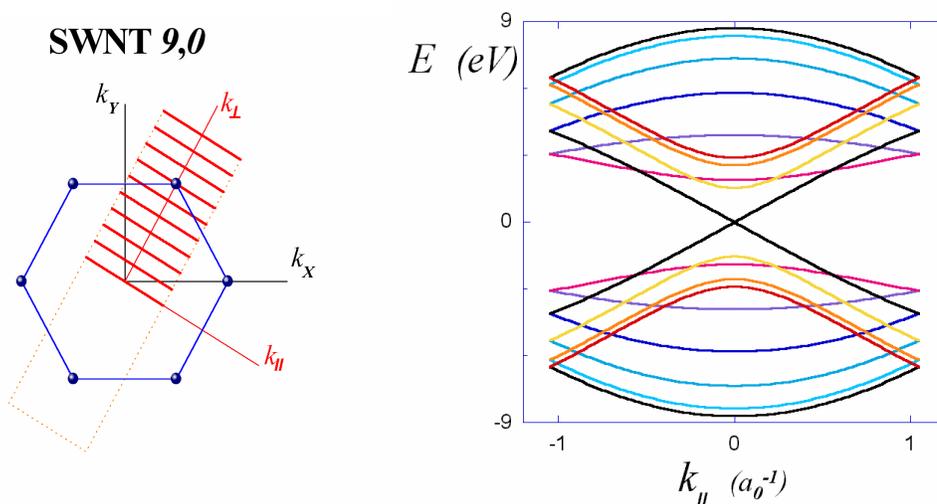
Dada la particular forma de la estructura de bandas correspondiente al plano grafito (figura 2.3 de la sección anterior), se puede apreciar que sólo algunos puntos del espacio recíproco tienen DOS (densidad de estados electrónicos) no nula en torno a la Energía de Fermi ( $E_F = 0$  eV). Dependiendo del vector de doblado elegido, estos puntos estarán (o no) incluidos entre los vectores de onda permitidos, y por ende se obtendrán nanotubos con propiedades muy diferentes (metálicos si están incluidos o semiconductores si no lo están).

A continuación se muestran las estructuras de bandas calculadas por este método (tight binding a 1<sup>ros</sup> vecinos) para cuatro tubos diferentes (figuras 5.1 a 5.4), donde se puede apreciar su condición metálica o semiconductor. Luego se evalúa la calidad del cálculo efectuado (figura 6.1).

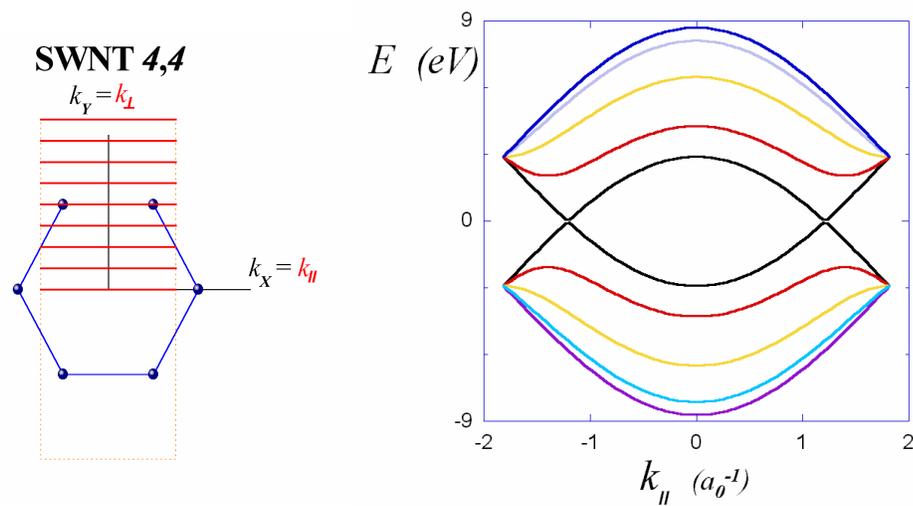
**.5 Ejemplos:**



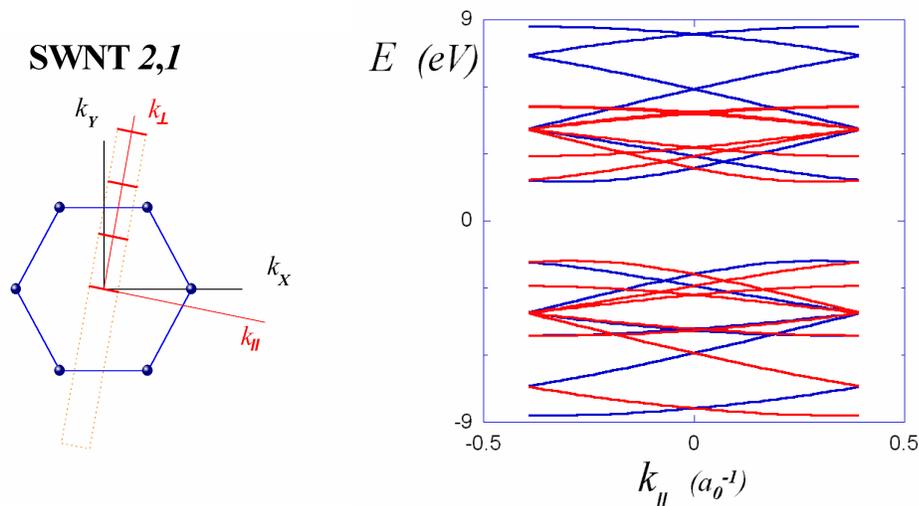
**Figura .5.1:** A izquierda, 1<sup>er</sup> Zona de Brillouin para el SWNT 8,0 (sólo se muestran las de  $m > 0$ , el hexágono corresponde a la primer zona de Brillouin de la red grafito remarcando los puntos donde  $E_K = 0$  eV). A derecha, la estructura de bandas, donde se observa que hay bandas que cruzan el nivel de Fermi,  $E_F = 0$  eV, por lo que resulta semiconductor. Además, posee 16 celdas grafito en su celda unidad, por lo que habrá 32 bandas (a excepción de las bandas mas cercanas y las mas alejadas del nivel de Fermi, el resto están doblemente degeneradas).



**Figura .5.2:** A izquierda, 1<sup>er</sup> Zona de Brillouin para el SWNT 9,0 (sólo se muestran las de  $m > 0$ , el hexágono corresponde a la primer zona de Brillouin de la red grafito remarcando los puntos donde  $E_K = 0$  eV). A derecha, la estructura de bandas, donde se observa que hay bandas que cruzan el nivel de Fermi,  $E_F = 0$  eV, por lo que resulta metálico. Además, posee 18 celdas grafito en su celda unidad, por lo que habrá 36 bandas (a excepción de las bandas mas cercanas y las mas alejadas del nivel de Fermi, el resto están doblemente degeneradas).

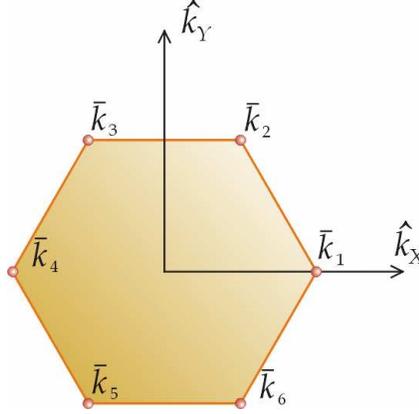


**Figura .5.3:** A izquierda, 1<sup>er</sup> Zona de Brillouin para el SWNT 4,4 (sólo se muestran las de  $m > 0$ , el hexágono corresponde a la primer zona de Brillouin de la red grafito remarcando los puntos donde  $E_K = 0$  eV). A derecha, la estructura de bandas, donde se observa que hay bandas que cruzan el nivel de Fermi,  $E_F = 0$  eV, por lo que resulta metálico. Además, posee 8 celdas grafito en su celda unidad, por lo que habrá 16 bandas (a excepción de las bandas mas cercanas y las mas alejadas del nivel de Fermi, el resto están doblemente degeneradas).



**Figura .5.4:** A izquierda, 1<sup>er</sup> Zona de Brillouin para el “hipotético” SWNT 2,1 (sólo se muestran las de  $m > 0$ , el hexágono corresponde a la primer zona de Brillouin de la red grafito remarcando los puntos donde  $E_K = 0$  eV). Este “hipotético” nanotubo tendría sólo 0.2 nm de diámetro, de cualquier modo resulta muy útil para ejemplificar como con un vector de doblado muy sencillo genera una celda unidad con gran cantidad de átomos (28) y consiguientemente una estructura de bandas muy rica. Al tener una celda unidad tan grande, el vector de red (a lo largo del eje del nanotubo) es mucho mas largo que en los casos anteriores por lo que la 1<sup>er</sup> zona de Brillouin será mucho mas angosta en comparación a los casos anteriores. A derecha, se muestra la estructura de bandas, donde se observa que hay bandas que cruzan el nivel de Fermi,  $E_F = 0$  eV, por lo que resulta semiconductor. Además, posee 14 celdas grafito en su celda unidad, por lo que habrá 28 bandas.

Evidentemente los nanotubos pueden ser tanto metálicos como semiconductores. Esta condición estará determinada de los valores de  $N$  y  $M$  del tubo considerado. El mismo será metálico sólo si los puntos  $\bar{k}$  del espacio recíproco para la red grafito donde las bandas cruzan el nivel de Fermi (definidos como  $\bar{k}_i$  con  $i \in [1,6]$ , figura 5.5), están incluidos entre los vectores  $\bar{k}$  de la primer zona de Brillouin del nanotubo considerado.



**Figura .5.5:** Se señalan los vectores de onda de la 1<sup>er</sup> zona de Brillouin del grafito donde las bandas del mismo cruzan el nivel de Fermi.

Esta condición es fácil de evaluar, simplemente realizamos la proyección de los  $\bar{k}_i$  anteriores sobre el vector de doblado del SWNT  $N,M$  considerado. Si dicha proyección coincide con  $\bar{k}_{\perp m}$  (que son los valores permitidos para dicho nanotubo), entonces y solo entonces el nanotubo será metálico. Debido a la simetría solo necesitamos evaluar tres de los  $\bar{k}_i$ . A continuación se muestra la condición para que sea metálico, los tres vectores considerados y el resultado que uno obtiene en cada caso:

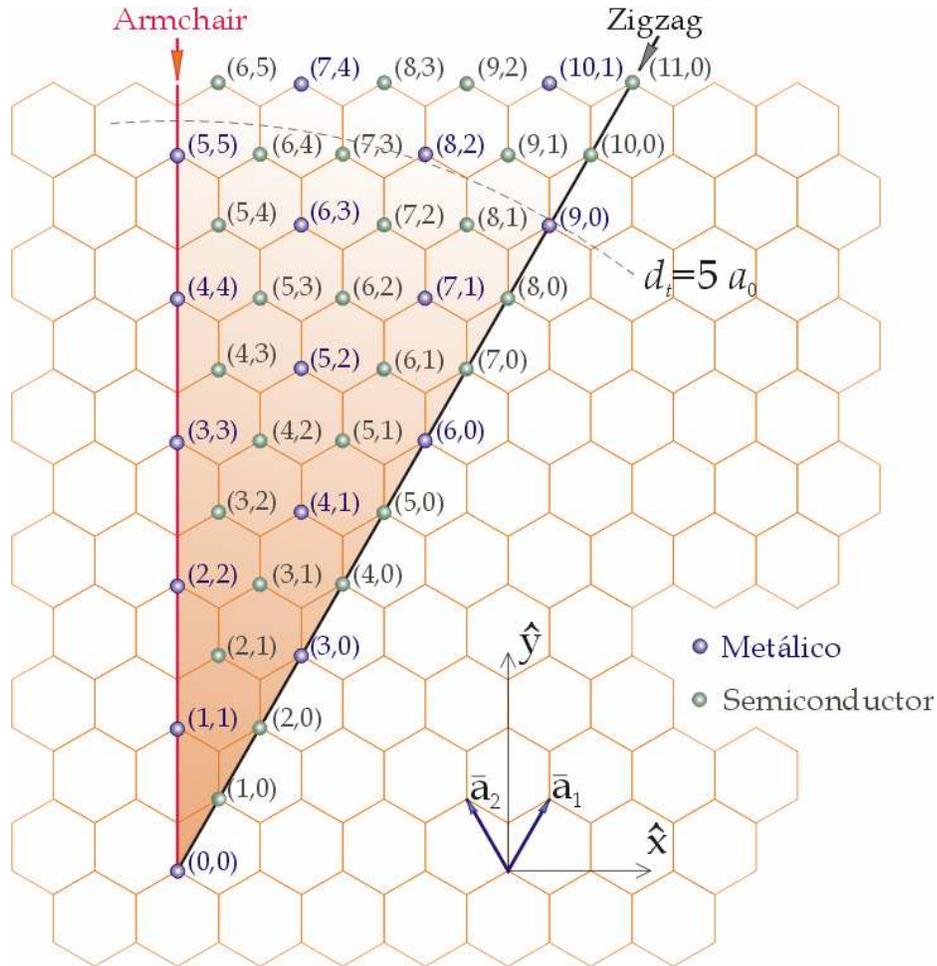
$$\bar{k}_i \cdot \hat{e}_{\perp} \begin{cases} \text{si } \exists \text{ al menos un par } m,i \text{ tq } = \bar{k}_{\perp m} \rightarrow \text{metálico} \\ \text{si } \forall m,i \text{ se cumple } \neq \bar{k}_{\perp m} \rightarrow \text{semiconductor} \end{cases}$$

$$\bar{k}_1 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a_0} \hat{x} + 0\hat{y} \quad \Rightarrow \quad N - M = 3m$$

$$\bar{k}_2 = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0} \hat{x} + \frac{2\pi}{3a_0} \hat{y} \quad \Rightarrow \quad N - M = 3(m - N) = 3m'$$

$$\bar{k}_3 = -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0} \hat{x} + \frac{2\pi}{3a_0} \hat{y} \quad \Rightarrow \quad N - M = 3(m - M) = 3m''$$

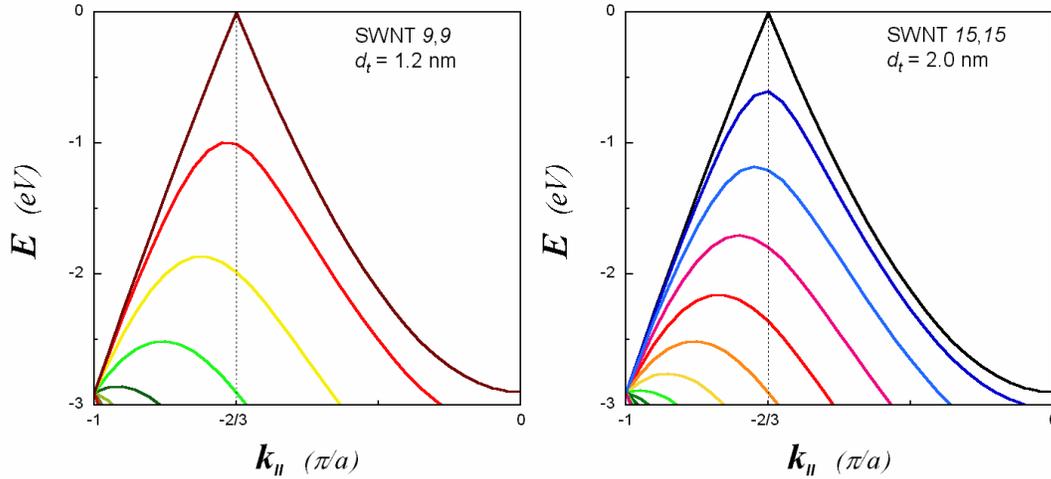
En resumen se puede decir que la condición metálica o semiconductor de un determinado tubo SWNT  $N,M$  depende solamente de los valores específicos de  $N$  y  $M$ , mas precisamente cuando su diferencia es múltiplo de 3 el nanotubo resulta metálico, mientras que en otro caso resulta semiconductor. En la figura 5.6 se muestran los nanotubos metálicos y semiconductores que uno puede formar con diámetros pequeños (hasta  $\sim 5a_0$ , notar que los mas pequeños son sólo hipotéticos).



**Figura .5.6:** Clasificación de los diferentes nanotubos que se pueden formar con diámetros pequeños (en línea de puntos se muestra como referencia el diámetro de  $d_t = 5a_0$ ). Se señalan cuales de ellos son metálicos y cuales semiconductores, como la denominación que reciben algunos de ellos.

Si bien ya podemos decir si un determinado SWNT  $N,M$  será metálico o no, todavía no caracterizamos totalmente un nanotubo. En la figura 5.7 se muestran un detalle de las bandas para dos tubos metálicos armchair, uno con mayor diámetro que el otro. Se observa que si bien la estructura es muy parecida, a medida que se consideran tubos de mayor diámetro, hay mas bandas, y consecuentemente el espaciado entre bandas (o el gap en el caso de los semiconductores) disminuye.

Sería entonces interesante calcular en el caso de los semiconductores cuanto vale el gap (o en los metálicos cuanto están espaciadas las bandas), ya que ese parámetro define una escala de energías. Luego se puede evaluar como cambian estas cantidades para tubos de diámetro grande frente a los de diámetro pequeño.



**Figura .5.7:** Detalle de la estructura electrónica de bandas para un nanotubo "armchair" ( $N=9$  izquierda y  $N=15$  derecha). Nótese la diferencia en el espaciado entre dos bandas 1D consecutivas.

Para ello proponemos un nanotubo armchair y calculamos la energía máxima de cada banda que se encuentra por debajo del nivel de Fermi, considerando un índice por cada banda (índice  $j$ ):

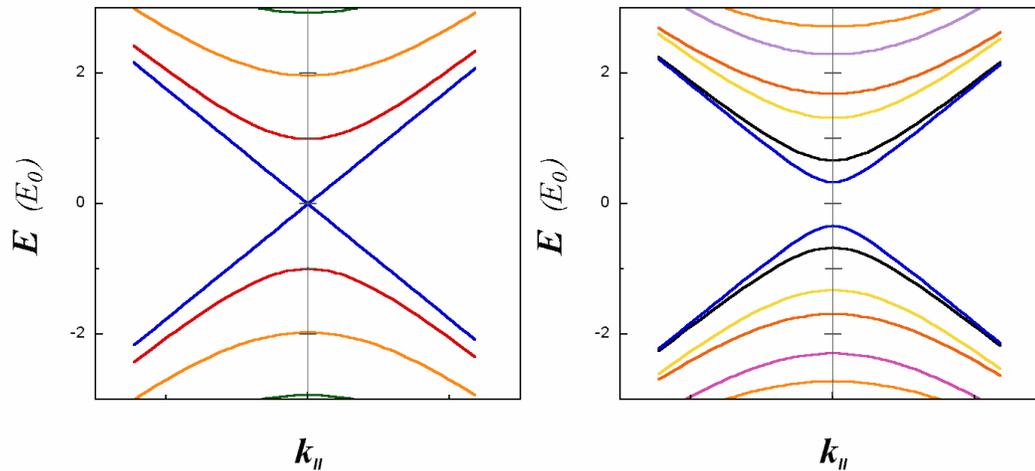
$$E_{j_{Max}} = -\gamma_0 \left[ 1 - \cos^2 \left( \frac{j\pi}{N} \right) \right]^{1/2}$$

Es decir que para nanotubos armchair el espaciado entre bandas se aproxima (para diámetros grandes y cerca del nivel de Fermi) por:

$$E_{j=1_{Max}} = \gamma_0 \left[ 1 - \cos^2 \left( \frac{\pi}{N} \right) \right]^{1/2} \approx \gamma_0 \frac{\pi}{N} = \gamma_0 \frac{3a_0}{d_t} \equiv E_0$$

Este valor ( $E_0$ ) define la escala de energías y puede generalizarse a otros nanotubos dentro de los límites de la aproximación anterior (figura 5.8).

Resulta interesante que tanto los gap en los tubos semiconductores ( $2/3 E_0$ , es decir:  $E_G \approx \gamma_0 2a_0 / d_t$ ) como el espaciado entre bandas en los tubos metálicos de diámetros típicos (SWNT 11,11 de 1.5 nm) son extremadamente elevados  $\sim 0.7$  eV. Por otro lado en nanotubos de gran diámetro estos valores son mucho menores; es el caso de los tubos mas externos en nanotubos multipared, como por ejemplo el SWNT 221,221 de diámetro  $\sim 30$ nm que posee un gap de  $E_G \sim 25$  meV (nótese que equivale a  $E_G / k_B \sim 250$  K  $\sim T_{ambiente}$ ).



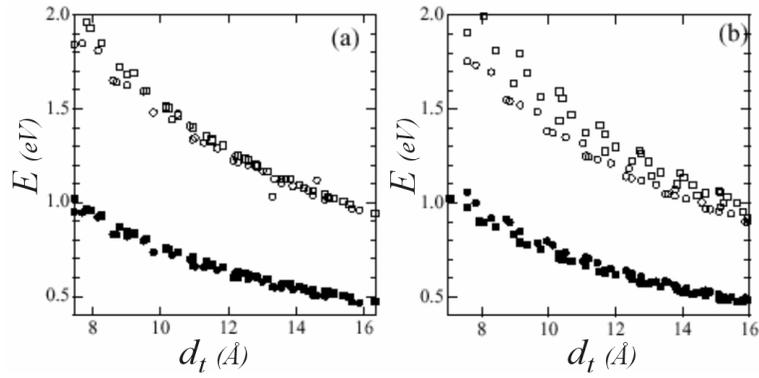
**Figura 5.8:** Detalle de la estructura electrónica de bandas para un nanotubo metálico (izquierda) y semiconductor (derecha), en la aproximación de diámetros grandes ( $d_t \sim 5$  nm), donde se aprecia la escala de energía  $E_0$ .

Resumiendo podemos decir que dado un nanotubo SWNT  $N,M$  rápidamente podemos decir si el mismo será metálico o semiconductor solo mirando si la resta de  $N$  con  $M$  es divisible por 3. Además podemos calcular la escala de energías  $E_0$  que es función del diámetro del tubo (es decir de  $N$  y  $M$ ). Dicha escala especifica el gap para los semiconductores y a que energías aparecen nuevas bandas (cerca de  $E_F$ ), tanto para los nanotubos metálicos como para los semiconductores.

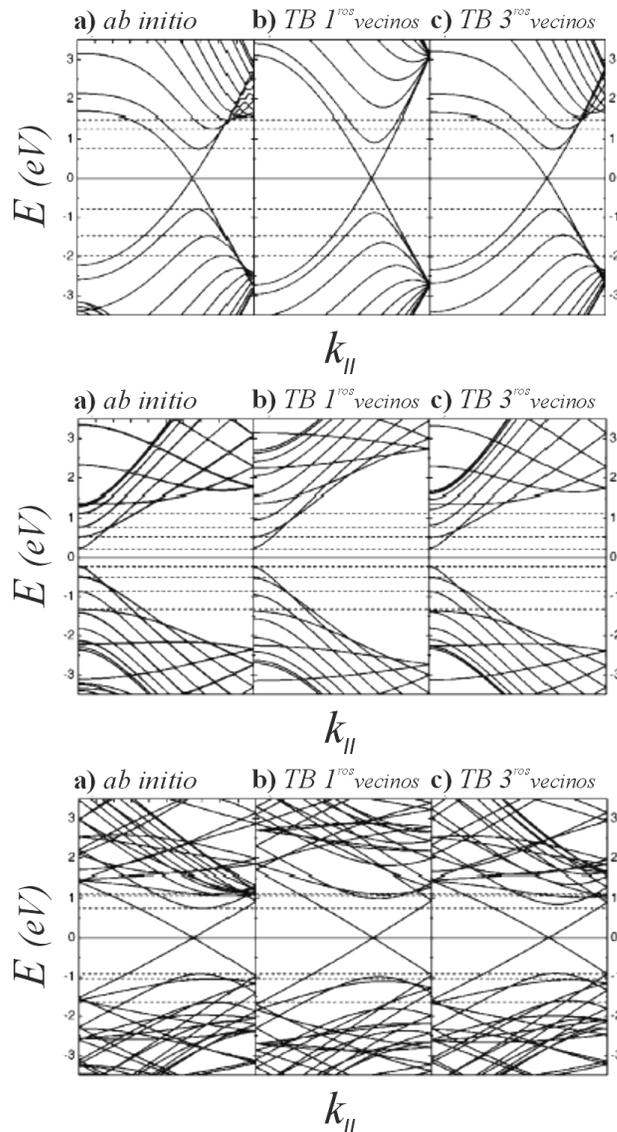
## **.6 LCAO a 1<sup>ros</sup> vecinos, AB inicio y LCAO a 3<sup>ros</sup> vecinos:**

Hasta ahora se ha realizado un análisis detallado de la estructura de bandas de cualquier nanotubo SWNT  $N,M$  por un método relativamente sencillo que es tight binding (TB) a 1<sup>ros</sup> vecinos. Evidentemente que este cálculo no es exacto para el grafito y mucho menos para nanotubos en el cual habrá que considerar efectos de curvatura que serán relevantes en tubos de diámetro pequeño. Sin embargo, trabajos<sup>[2][3]</sup> que calculan por otros métodos estas correcciones encuentran que las mismas no son muy relevantes cerca del nivel de Fermi para diámetros mayores a 1 nm (figura 6.1).

En la figura 6.2<sup>[2]</sup> se compara un detalle de la estructura de bandas calculada por distintos métodos y para diferentes nanotubos. Se puede apreciar que el método explicado tight binding (TB) a 1<sup>ros</sup> vecinos es una muy buena aproximación para energías cercanas al nivel de Fermi ( $E - E_{Fermi} < 1 eV$ ).



**Figura .6.1:**<sup>[3]</sup> Gap de energía (para SWNT semiconductores) entre las primeras (símbolos llenos) y segundas (símbolos vacíos) bandas ocupadas y desocupadas. En (a) se utilizó tight binding generalizado y en (b) análisis de doblado de zona de la estructura de bandas del grafito calculada por LDA (aprox. de densidad local).



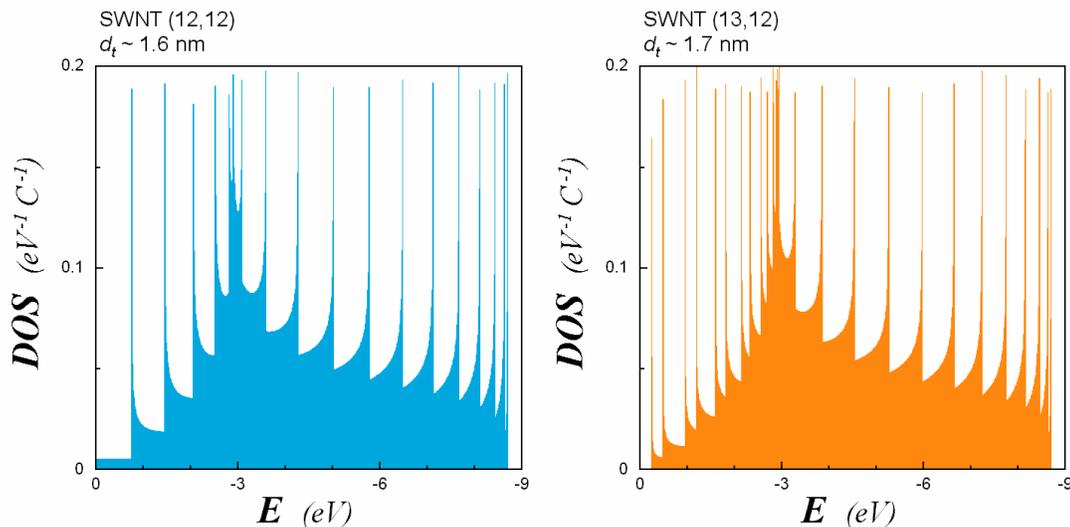
**Figura .6.2:** Estructuras de bandas de diferentes nanotubos (armchair  $10,10$  arriba, zigzag  $19,0$  centro y quiral  $12,3$  abajo). Se muestran los resultados calculados<sup>[2]</sup> por LCAO a  $1^{ros}$  vecinos, a  $3^{ros}$  vecinos y por primeros principios. Resulta notable como, cerca del nivel de Fermi,  $E_F = 0$  eV, todos los métodos resultan similares.

## .7 Densidad de estados en SWNT:

Una vez que se dispone de la estructura de bandas no es difícil calcular la densidad de estados (DOS). La misma se calcula con la siguiente expresión:

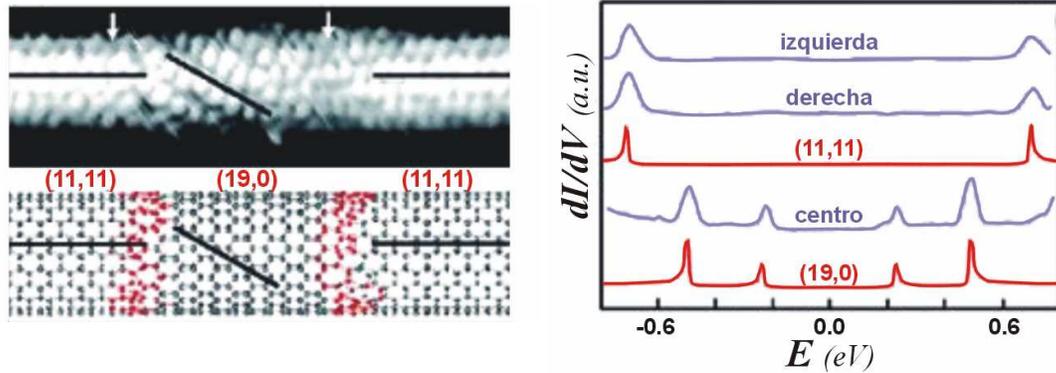
$$DOS(E') = \text{Normalización} \sum_{m, E=E'} \frac{1}{\left| \frac{dE_m(k_{\parallel})}{dk_{\parallel}} \right|}$$

Sin embargo puede llegar a resultar un trabajo tedioso en particular cuando aparecen singularidades debido a que las zonas planas de las bandas tienen derivada nula y consecuentemente la DOS diverge. Estos cálculos fueron realizados por otros grupos<sup>[4]</sup> y se muestran a continuación dos casos típicos, la DOS para un SWNT metálico y para uno semiconductor (figura 7.1). A partir de la DOS puede ser estimada la variación de dopado que produce una modificación del nivel de Fermi (figura 7.2).

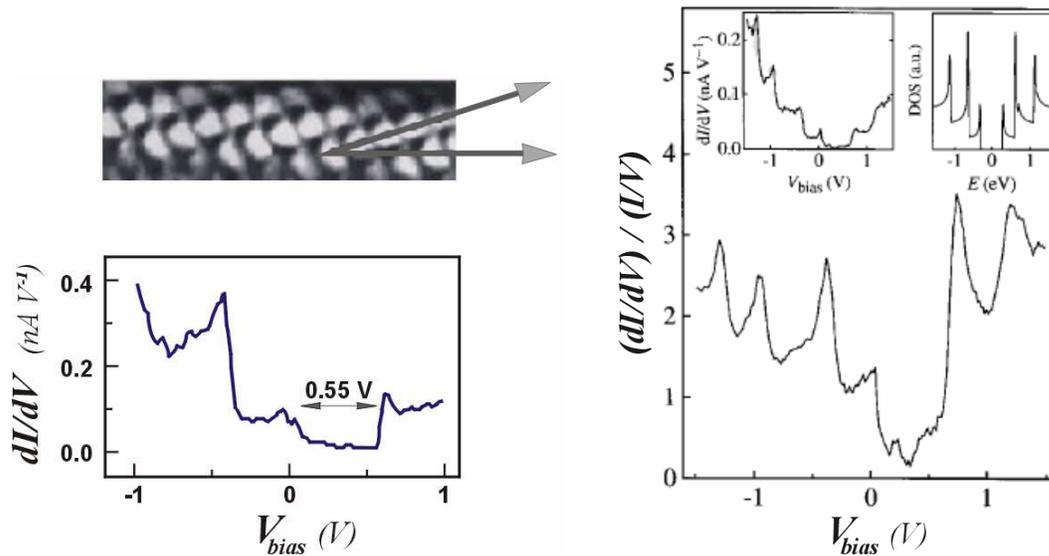


**Figura .7.1:** Densidad de estados electrónicos (DOS, por  $eV$  por átomo de Carbono y por espín del electrón) calculada en base a la estructura de bandas por  $TB$   $l^{tos}$  vecinos. Se muestran sólo los estados por debajo del nivel de Fermi (el diagrama resulta simétrico para energías positivas). Se aprecia como el SWNT  $12,12$  (metálico) tiene una DOS no nula a  $E=E_F=0 eV$ , mientras que el SWNT  $13,12$  tiene una DOS nula a  $E_F$ . Otra peculiaridad que se observa en las figuras son picos agudos en la DOS, se denominan singularidades de Van-Hoff y aparecen en arreglos periódicos unidimensionales. Los datos fueron obtenidos de <sup>[4]</sup>.

Experimentalmente se puede medir la forma de la densidad de estados mediante espectroscopia túnel. En las figuras 7.2 y 7.3 se muestran algunos ejemplos.

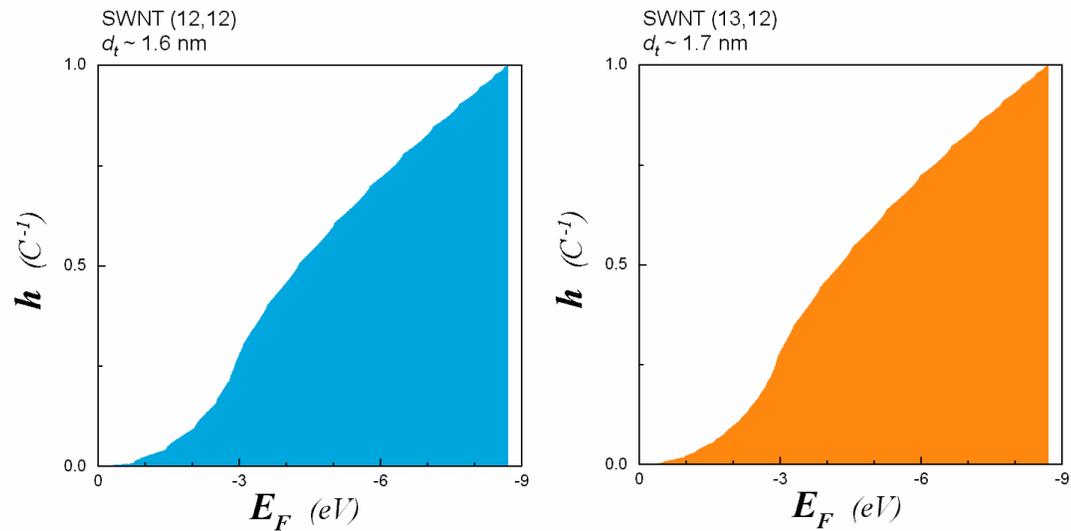


**Figura .7.2:** Imágenes STM de SWNT <sup>[6]</sup>. Izquierda, se puede obtener fácilmente el valor de la quiralidad del tubo en distintas regiones del mismo. Derecha, mediciones que representan las DOS de cada una de las regiones del tubo anterior contrastadas con DOS calculadas para las quiralidades observadas.



**Figura .7.3:** A la izquierda arriba <sup>[5]</sup>, imagen STM de un nanotubo (posiblemente SWNT  $11,10$ ), izquierda abajo <sup>[5]</sup>, corriente túnel en función del voltaje bias aplicado al nanotubo anterior utilizando un STM. El voltaje indica el corrimiento de energía respecto al nivel de Fermi del tubo, por lo que se aprecia el gap de energía del tubo semiconductor. A la derecha <sup>[5]</sup>, datos experimentales sobre otro nanotubo y contrastados con los calculados para un SWNT  $16,0$ . Se observa como en las curvas experimentales las singularidades de Van-Hoff tienen una altura finita y son mas anchas que las calculadas, este efecto es atribuido a la hibridización entre las funciones de onda del tubo y del contacto de oro.

Un detalle a remarcar es que en muchos experimentos se observa un descentrado de la DOS respecto al voltaje bias aplicado, esto se atribuye a que en muchos casos el nanotubo está dopado por el substrato, o simplemente por impurezas como el oxígeno <sup>[7]</sup> y <sup>[8]</sup> (el cual puede llegar a aportar hasta 0.1 agujeros  $h$  por átomo). Por ello, puede resultar muy útil estimar el corrimiento en el nivel de Fermi debido al dopado con agujeros o electrones. Esto no es más que realizar la integral de la DOS entre los dos niveles de Fermi sin dopar y dopado respectivamente. En la figura 7.4 se muestran estas curvas.



**Figura 7.4:** Integral de la DOS, el gráfico indica cuantos agujeros ( $h$ , por átomo de Carbono) deben agregarse al nanotubo al variar el nivel de Fermi en una cierta cantidad.

## **Bibliografía:**

- [1] T.W. Odom, J. Huang, P. Kim y C.M. Lieber, *Nature* **391**, (1998), 62
- [2] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, y P. Ordejón; *Physical Review B* **66**, 035412 (2002)
- [3] S. Okada, S. Ogawa y S. Maruyama, “Curvature effects on electron states of semiconducting nanotubes”, *Physical Review B*, (2004), submitted
- [4] Las densidades de estados electrónicos de cada SWNT fueron obtenidas de cálculos realizados por Ch. Kramberger y S. Bäs-Fischlmair, *Universidad de Viena*, disponibles en:  
[http://www.univie.ac.at/spectroscopy/DOS\\_SWCNT/DOS.html](http://www.univie.ac.at/spectroscopy/DOS_SWCNT/DOS.html)
- [5] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smaley y C. Dekker; *Nature* **391**, (1998), 59
- [6] E. Frackowiak y F. Beguin; *Carbon* **39**, (2001), 937-950
- [7] Seung-Hoon Jhi, S.G. Louie, y M.L. Cohen; *Physical Review Letter* **85**, 8 (2000), 1710
- [8] S. Dag, O. Gülseren, T. Yildirim, y S. Ciraci; *Physical Review B* **67**, 165424 (2003)
- [9] D. Östling, D. Tománek, y A. Rosén; *Physical Review B* **55**, 20 (1997) 13980

# Líquido de Luttinger

## .1 Resumen <sup>[1]</sup>:

La teoría de líquido de Fermi, resulta una aproximación adecuada para describir electrones interactuantes en 2 y 3 dimensiones. Considera a los electrones como partículas fermiónicas y entonces la interacción coulombiana entre los mismos puede ser despreciada. Sin embargo, un gas de electrones interactuantes en 1 dimensión, posee un estado fundamental fuertemente correlacionado denominado líquido de Luttinger, donde las excitaciones elementales son modos colectivos <sup>[2]</sup> (Bosones), muy diferentes a las excitaciones elementales de un líquido de Fermi. Claro que en este caso la interacción entre los electrones juega un papel muy importante ya que no puede ser despreciada, y por ende la teoría de líquido de Fermi no puede dar una descripción adecuada. Un aspecto en el cual ambas teorías arrojan diferencias realmente significativas es en el proceso de tuneleo <sup>[3]</sup>, el cual será descrito en detalle en esta sección.

## .2 Líquido de Fermi versus líquido de Luttinger <sup>[1]</sup> y <sup>[4]</sup>:

En los sistemas de materia condensada se suele trabajar con conjuntos de electrones, los cuales son fermiones. Si estos fermiones son no interactuantes tenemos un gas de Fermi, con autoestados de partículas individuales que pueden ser llenados hasta el nivel de Fermi. Excitaciones por encima del estado fundamental (a energías mayores al nivel de Fermi) son cuasi partículas o cuasi agujeros, con iguales números cuánticos a los electrones o agujeros originales. La idea detrás del líquido de Fermi es que si bien estas interacciones pueden cambiar el nivel fundamental (modificar las excitaciones o sus energías), esencialmente uno continuará viendo excitaciones de partículas fermiónicas individuales. Estas excitaciones

pueden tener sus masas o acoplamientos renormalizados, pero básicamente cada estado tiene una correspondencia uno a uno con los estados no interactuantes. Este sistema es denominado líquido de Fermi.

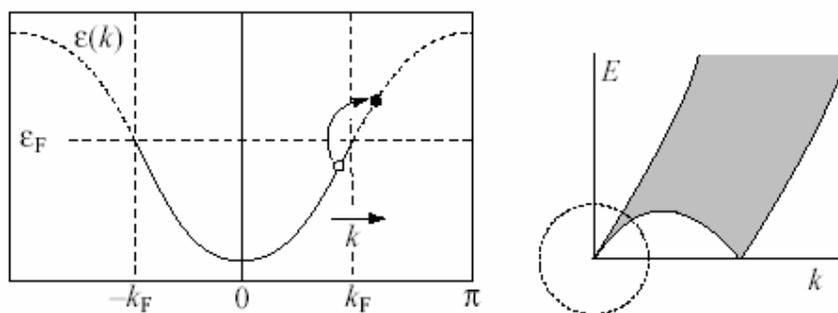
Por otro lado se describe como líquido de Luttinger a un sistema interactuante que ya no posee cuasi partículas similares al caso no interactuante. En cambio, posee excitaciones colectivas, bosónicas, que pierden toda similitud con los fermiones originales. Como así también, la carga y espín, que se mueven conjuntamente en los fermiones, se mueven independientemente en un líquido de Luttinger.

En tres dimensiones, la mayoría de los fenómenos electrónicos pueden ser comprendidos en el marco de un líquido de Fermi en forma adecuada. En dos dimensiones hay todavía controversia, ya que existen algunos fenómenos en los cuales no es claro que la teoría de líquido de Fermi sea aún aplicable. Por ejemplo, se cree que la superconductividad de alta temperatura crítica necesita correcciones debidas a un comportamiento que no obedece a un líquido de Fermi.

Finalmente, en una sola dimensión, es bien sabido que la teoría de líquido de Fermi no funciona y es por ello debe ser utilizada la teoría de líquido de Luttinger. A continuación se fundamenta este hecho.

### .3 Líquido de Luttinger, Bosonización <sup>[1]</sup>:

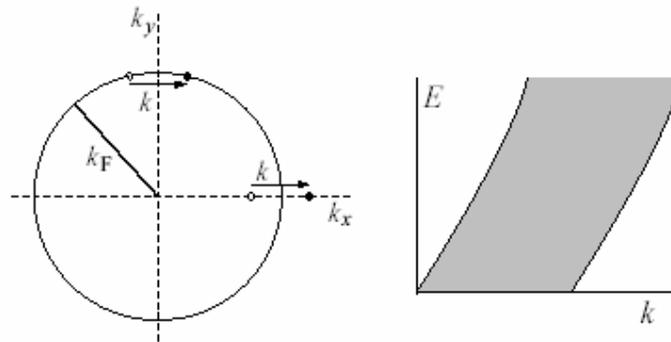
La idea subyacente de la bosonización está en que excitaciones partícula-agujero tengan carácter bosónico (se comportan como bosones), y que la mayor parte del espectro de excitaciones del gas de electrones sea de este tipo. En 1950, Tomonaga, encontró que esta posibilidad se restringía a sistemas de una dimensión. Para entenderlo, en la figura 2.1 se muestra el espectro de excitaciones partícula-agujero en una dimensión para electrones no interactuantes.



**Figura .3.1:** A la izquierda se muestra la estructura de bandas (por tight binding) de una red unidimensional de electrones no interactuantes. A la derecha, la energía de una excitación partícula-agujero de momento  $\vec{k}$ , medida respecto al nivel fundamental. Se puede apreciar que a bajas energías la relación de dispersión es muy angosta.

El hecho de que cerca del nivel de Fermi se tenga una relación de dispersión prácticamente lineal, produce que el espectro de excitaciones sea muy angosto a energías pequeñas. Consiguientemente, tanto la partícula como el agujero tendrán prácticamente la misma velocidad de grupo, propagándose juntas. Resulta entonces claro, que cualquier pequeña atracción entre partícula y agujero tendrá un efecto fundamental ligando el par en una nueva entidad, formada por ambos propagándose coherentemente.

Este fenómeno no ocurre en dimensiones más altas, si vemos en la figura 3.2 el espectro de excitaciones en dos dimensiones, con una superficie de Fermi circular, resulta claro que para un dado momento  $\vec{k}$  podemos tener un continuo de excitaciones desde energía cero.



**Figura .3.2:** A la izquierda se muestra la superficie de Fermi en dos dimensiones. A la derecha, la energía de una excitación partícula-agujero de momento  $\vec{k}$ , medida respecto al nivel fundamental. Se puede apreciar que a bajas energías la relación de dispersión ancha.

#### .4 Líquido de Luttinger <sup>[1] y [4]:</sup>

Antes de considerar transporte en un líquido de Luttinger a través de una barrera debemos modelizar el líquido de Luttinger en sí. El modelo mas sencillo de un líquido de Luttinger puede ser descrito por dos bosones, uno para la carga y otro para el espín. Haldane <sup>[5]</sup> fue el primero en realizar este tipo de descripción, expresando el operador fermiónico como función de dos operadores bosónicos. Este enfoque fue luego utilizado por Kane y Fisher <sup>[3]</sup> y a su vez por Sumathi Rao <sup>[4]</sup> quien rehace el calculo de Kane y Fisher a un mayor nivel de detalle.

En resumen, lo más relevante de esta descripción consiste en que el Lagrangiano del sistema queda dependiendo de una única constante de acoplamiento unidimensional  $g$ , llamado parámetro de Luttinger. Haldane <sup>[5]</sup> mostró que  $g$  es función de la masa  $m$  de la partícula (masa del electrón) y la compresibilidad  $\kappa = \partial\rho/\partial x$  en la siguiente expresión ( $\rho$  es la densidad electrónica):

$$g = \pi \hbar \sqrt{\frac{\rho \kappa}{m}}$$

De manera que el significado de esta constante está estrechamente vinculado al tipo de interacción entre las partículas consideradas. Para interacciones atractivas  $g > 1$ , para interacciones repulsivas  $g < 1$ , y para un gas de Fermi (partículas no interactuantes)  $g \equiv 1$ . A partir de aquí, esta constante aparecerá en todas las cantidades en las cuales un líquido de Luttinger se diferencie de un líquido de Fermi.

Estimaciones teóricas del valor de esta constante pueden realizarse a través de la energía  $U$  de carga del nanotubo y a el espaciado  $\Delta$  entre niveles de una partícula según la expresión:

$$g = \left(1 + \frac{2U}{\Delta}\right)^{-1/2}$$

De mediciones y estimaciones teóricas <sup>[6] y [7]</sup> se tiene que en SWNT  $U/\Delta \approx 6$  y consecuentemente :

$$g \approx 0.28$$

## **.5 Conductancia a dos terminales en un líquido de Luttinger puro:**

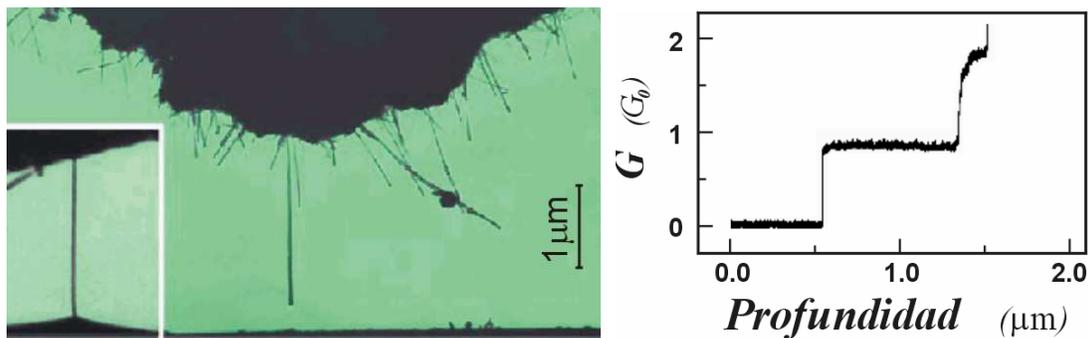
El problema que nos planteamos consiste en ver qué sucede cuando uno establece una diferencia de potencial  $V$  sobre un cable unidimensional compuesto por bosones de Luttinger? Si el cable no posee ninguna impureza (líquido de Luttinger puro), la única resistencia provendrá de los terminales de contacto a ambos extremos del cable. Estos contactos pueden ser descriptos como un líquido de Fermi tridimensional, por lo que poco importa que dentro del cable los electrones sean interactuantes o no <sup>[4]</sup>. Es decir que circulará una corriente acorde a la resistencia de los contactos (las características de estos últimos corresponden a las de líquidos de Fermi). De esta manera, dadas las dimensiones reducidas del sistema, la conductancia del sistema será un cuanto de conductancia por canal <sup>[8]</sup> :

$$G = G_0 \equiv \frac{e^2}{h}$$

Si bien, así planteado, puede parecer bastante simple el razonamiento para que la conductancia a dos terminales no dependa del tipo de interacción entre electrones dentro del cable, en un comienzo, no fue del todo evidente.

Experimentos <sup>[12]</sup> y <sup>[13]</sup> sobre MWNT han mostrado que a temperatura ambiente poseen una conducción balística sobre distancias del orden de varios micrones. El término balístico significa que al tener un camino libre medio mayor al largo del tubo, entonces la resistencia eléctrica del mismo resulta independiente del largo del tubo. Si bien ya había trabajos teóricos que predecían este comportamiento <sup>[14]</sup> y <sup>[15]</sup>, solo un año más tarde pudo medirse con un dispositivo (microscopio de barrido con nanotubos en su punta) que mide la resistencia de los nanotubos a medida que los acerca y sumerge en un recipiente con metal líquido. Tomando gran densidad de datos pueden observar que ni bien un MWNT toca el líquido aparece un salto en la conductancia, luego la misma permanece constante hasta que otro MWNT toca el líquido lo cual produce otro salto prácticamente idéntico al anterior (figura 5.1).

Posteriormente fueron medidos en forma similar SWNT <sup>[16]</sup>, <sup>[17]</sup> y <sup>[18]</sup>, lo cual evidenciaba una conducción balística también para ellos.



**Figura 5.1:** Izquierda, se representa una imagen de un nanotubo sumergiéndose en un recipiente de metal líquido <sup>[13]</sup>. Derecha, la conductividad observada en unidades de cuanto de conductancia ( $G_0 \sim 7.75 \times 10^{-5} S$ ) donde se aprecia la introducción de sucesivos nanotubos en el líquido.

## .6 Tuneleo a un líquido de Luttinger <sup>[1]</sup>:

Sea un sistema unidimensional y un contacto externo por el cual se puede inyectar electrones al sistema mediante un proceso de tuneleo. Para este propósito es conveniente contar con contactos pobres (resistivos) de manera que el transporte se de por el tuneleo secuencial de electrones individuales entre el contacto y el nanotubo (o algún otro sistema unidimensional). Por el contrario, con contactos ideales la carga en el sistema

unidimensional ya no será un buen número cuántico y el transporte se dará mediante un flujo de carga colectivo, en el cual un líquido de Luttinger no se diferencia mayormente de un líquido de Fermi <sup>[2]</sup>.

Ahora, para un contacto túnel entre un sistema unidimensional y un contacto externo, la tasa de electrones inyectados será función de la densidad de estados del contacto ( $\rho_{\text{contacto}}$ , en el nivel de Fermi del contacto), de la densidad de estados del sistema unidimensional ( $\rho_{\text{sistema}}$ , en el nivel de Fermi correspondiente), y del elemento de matriz de tuneleo  $M$  según la siguiente expresión <sup>[2]</sup>:

$$\rho_{\text{tuneleo}}(eV) = \frac{dI}{dV} = \frac{2e}{h} |M|^2 \rho_{\text{contacto}}(E_F) \rho_{\text{sistema}}(E_F + eV) \quad [6.1]$$

Usualmente se suele ignorar la dependencia con la energía de tanto la densidad de estados del contacto como del elemento de matriz de tuneleo. Por este motivo se suele hacer referencia a la conductancia diferencial ( $dI/dV$ ) como la densidad de estados de tuneleo del sistema testado a pesar de que dependa también del elemento de matriz de tuneleo. En un líquido de Luttinger estas dependencias pueden ser muy importantes <sup>[19]</sup>, ya que la creación repentina de un electrón en un sistema 1D requiere la superposición de un número infinito de plasmones. Como resultado se tiene la anulación del elemento de matriz de tuneleo <sup>[2]</sup> cerca del nivel de Fermi ( $\frac{dI}{dV}(T \rightarrow 0) \approx 0$ ), mientras que en el caso de un líquido de Fermi la densidad de estados de tuneleo es esencialmente constante cerca del nivel de Fermi.

La densidad de estados de tuneleo para un líquido de Luttinger fue modelizada en varios trabajos <sup>[20]</sup> y <sup>[3]</sup>. Fisher y Glazman <sup>[20]</sup> proponen un líquido de Luttinger interrumpido por una barrera, en el cual el proceso de tuneleo se da mediante la creación repentina de una carga localizada de un lado de la barrera, que luego se esparce lentamente para llegar al estado fundamental. Usando una aproximación semiclásica pueden obtener la función de Green <sup>[20]</sup>, y considerando la acción debido a la relajación de la carga creada a un lado de la barrera, pueden calcular la densidad de estados de tuneleo para un líquido de Luttinger <sup>[20]</sup>.

Finalmente obtienen la densidad de estados para un líquido de Luttinger,  $\rho(E) \propto |E|^\alpha$ , donde el coeficiente  $\alpha$  esta dado por las siguientes expresiones <sup>[20], [21] y [22]</sup>:

$$\alpha_{\text{end}}(N) = \frac{1}{4N} \left( \frac{1}{g} - 1 \right)$$

$$\alpha_{\text{bulk}}(N) = \frac{1}{8N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right)$$

Donde  $4N$  es la cantidad de modos de conducción <sup>[23]</sup>. En un SWNT <sup>[22]</sup>, al nivel de Fermi (sin dopado), hay dos bandas y dos orientaciones de espín, o sea 4 modos (por ende  $N=1$ ). En un MWNT <sup>[21]</sup>, que posea  $M$  tubos metálicos (al nivel de Fermi, sin dopado), la cantidad de modos será  $4N=4M$  (por ende  $N=M$ ).

Para un SWNT ( $N=1$ ), y utilizando la estimación de  $g \approx 0.28$  se tiene:

$$\alpha_{end} \approx 0.64$$

$$\alpha_{bulk} \approx 0.24$$

La diferencia entre ambos exponentes  $\alpha$  radica en cuán rápido se puede esparcir la carga introducida por el tuneo al sistema unidimensional <sup>[1]</sup>. Esta claro que al tuneo por la mitad del tubo ( $\alpha_{bulk}$ ), la carga podrá esparcirse en ambas direcciones y consecuentemente la densidad de carga será la mitad (y la región en la cual se esparce será el doble) que al tuneo por un extremo del tubo ( $\alpha_{end}$ ). Como los exponentes son descriptos por un modelo que considera la acción <sup>[20]</sup> y esta es cuadrática en la densidad de carga pero solo lineal en el tamaño del paquete de la misma, es esperable que los exponentes difieran en un factor cercano a 2.

Hasta aquí tenemos una expresión que nos predice una dependencia de la conductancia túnel con energía (ya sea debida a temperatura o a voltaje), según una ley de potencia con un exponente bien definido (en la aproximación  $M=cte$ ). Este exponente dependerá de cómo se produzca el tuneo (en que región del tubo) y también de cuantos modos o canales posee el tubo (una manera sencilla de aumentar el número de modos es dopar el tubo haciendo variar el nivel de Fermi).

Estas expresiones se muestran a continuación :

En el límite para voltajes pequeños ( $eV \ll k_B T$ ) tenemos:

$$G(T) \propto T^\alpha$$

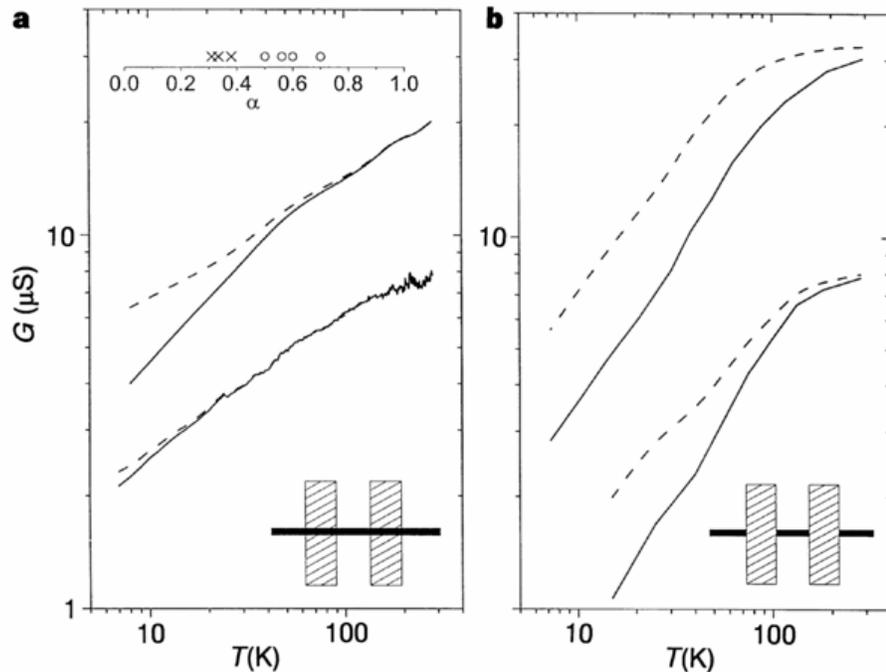
Mientras que para Voltajes elevados ( $eV \gg k_B T$ ) tenemos:

$$G(V) \propto V^\alpha$$

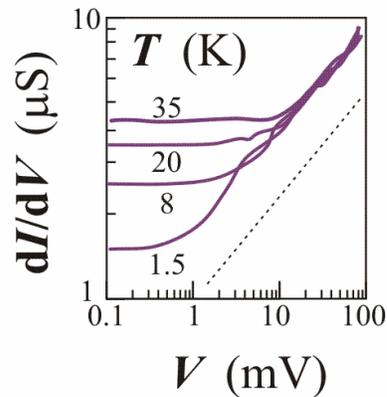
## .7 Experimentos de Conducción túnel en SWNT y MWNT:

Uno de los primeros trabajos en medir exitosamente la conductancia túnel sobre un manajo de SWNT fue el de Bockrath <sup>[24]</sup>. En la figura 7.1 se puede apreciar perfectamente la dependencia según una ley de potencia y como difiere el exponente observado del tipo de contacto realizado. Es importante mencionar que a pesar de medir una cuerda compuesta por gran cantidad de SWNT (~20 SWNT), la cantidad de SWNT metálicos no es tan grande (~1/3 de los tubos) y dada la baja calidad de los contactos la conducción se dará únicamente por aquel SWNT que posea el mejor contacto túnel. Esta hipótesis es sostenida aún en trabajos teóricos <sup>[25]</sup>.

En la figura 7.2 se muestran mediciones <sup>[26]</sup> sobre el mismo tipo de muestras pero donde se aprecia ahora la dependencia con el voltaje aplicado.

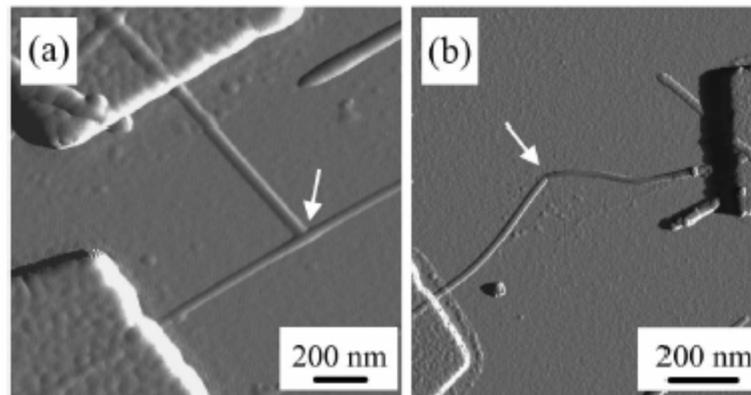


**Figura .7.1:** Mediciones sobre cuerdas (compuestas por ~20 SWNT) de SWNT<sup>[24]</sup>, conductancia diferencial  $G$  versus temperatura en ejes logarítmicos. **a)** Las cuerdas fueron depositadas sobre los contactos previamente realizados (contacto denominado *bulk*). **b)** Los contactos fueron realizados sobre las cuerdas (contactos de extremo o tipo *end*). Las curvas continuas muestran los datos crudos mientras que las líneas de trazos incluyen una corrección por efectos de bloqueo de Coulomb (CB) dependiente de temperatura. El aspecto lineal de dichas curvas sugiere un comportamiento de  $G$  como ley de potencias de  $T$ . En el detalle superior de **a)** se muestran los exponentes (pendientes) obtenidos para varias muestras (cruces para contactos tipo *bulk* obteniendo  $\alpha_{bulk} \sim 0.3$  y círculos abiertos para contactos tipo *end*, obteniendo  $\alpha_{end} \sim 0.6$ ).

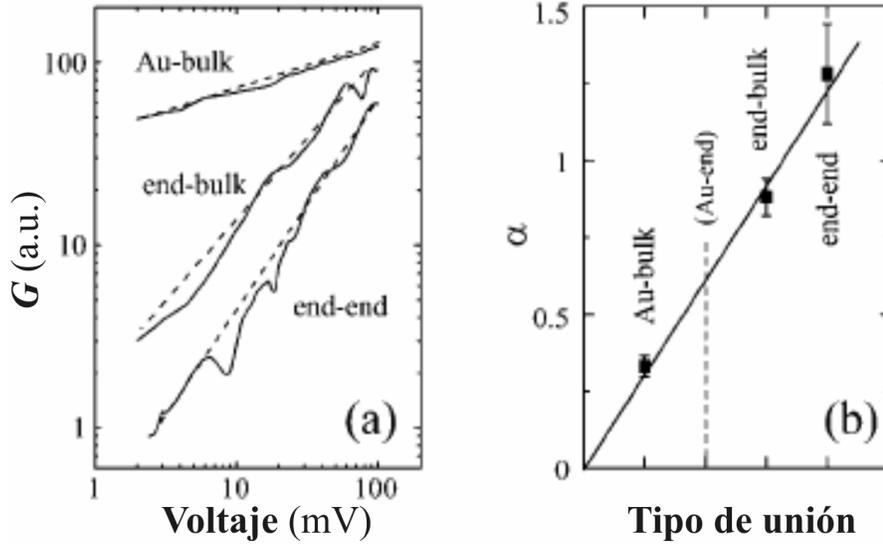


**Figura .7.2:** Mediciones sobre cuerdas (compuestas por  $\sim 20$  SWNT, contactos tipo *bulk*) de SWNT<sup>[26]</sup>, se grafica la conductancia diferencial  $G$  versus voltaje  $V$  en ejes logarítmicos. Se puede apreciar que a menores temperaturas el rango en el cual se observa la ley de potencias se extiende también hacia voltajes menores. La línea de puntos indica  $\alpha_{bulk} \sim 0.37$ .

En los experimentos anteriores<sup>[24]</sup> y <sup>[26]</sup> se midió el contacto túnel entre SWNT y un contacto metálico. Dado que el contacto metálico está caracterizado por un líquido de Fermi, su densidad de estado túnel no depende de temperatura ni voltaje por lo que posee un  $\alpha_{Fermi} = 0$ . Es decir que el exponente observado en la ley de potencia es el correspondiente al líquido de Luttinger del nanotubo medido. Siguiendo esta línea de razonamiento uno se puede preguntar qué pasaría si midiera la conductancia túnel entre dos nanotubos. Evidentemente, según la expresión [6.1] deberíamos tener la suma de los exponentes correspondientes al tipo de conducción a ambos lados de la barrera. Mediciones de Balents<sup>[27]</sup> sobre MWNT involucrando diferentes tipos de uniones comprueban la afirmación anterior (figura 7.3 y 7.4).



**Figura .7.3:** Imágenes<sup>[27]</sup> AFM de uniones entre MWNT. **a)** Unión tipo *end-bulk*. **b)** Unión tipo *end-end*.



**Figura .7.4:** en **a)** Mediciones de la conductancia diferencial  $G$  en función de voltaje  $V$  para diferentes tipo de uniones en MWNT (imágenes de las uniones se muestran en la figura 7.3). Las líneas de puntos representan exponentes de  $\alpha_{bulk-Au} \sim 0.25$ ,  $\alpha_{bulk-end} \sim 0.90$  y  $\alpha_{end-end} \sim 1.24$ . En **b)** se representa el valor del exponente observado en función del tipo de unión.

## .8 Expresiones refinadas para el Tuneleo a un líquido de Luttinger :

Hasta ahora hemos descrito de manera sencilla y exitosa el comportamiento de una unión túnel que involucre un sistema unidimensional con conducción según un líquido de Luttinger. Pero hay expresiones mas refinadas <sup>[10], [28], [29] y [30]</sup> que la anteriormente presentada (expresión [6.1]), que tienen en cuenta el elemento de matriz de tuneleo. A continuación se muestra la expresion según Grabert y Weiss <sup>[28]</sup> (expresión [8.1]), la cual expresa la conductancia túnel  $G$  de la siguiente manera:

$$G(V, T, \alpha, \omega) = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\omega} \left( \frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right)^\alpha \cosh\left( \gamma \frac{eV}{2k_B T} \right) \frac{\left| \Gamma\left( \frac{\alpha+1}{2} + i\gamma \frac{eV}{2\pi k_B T} \right) \right|^2}{\Gamma(\alpha+1)} \quad [8.1]$$

Donde  $\Delta$  es una constante con unidades de frecuencia,  $V$  el voltaje sobre la juntura,  $T$  la temperatura,  $\Gamma$  la función matemática Gamma de argumento complejo,  $\omega$  la energía al nivel de Fermi (expresada en unidades de frecuencia) <sup>[10]</sup> y por último  $\gamma$  es un factor de escaleo del voltaje relacionado con el número y resistencia de todas las junturas túnel entre los contactos de voltaje.

Evidentemente esta expresión es mucho más compleja y a continuación nos explayaremos sobre ella y alguno de sus parámetros. Sin embargo, el hecho de que esta expresión en el límite de voltaje pequeño ( $eV \ll k_B T$ ) se reduzca a  $G(T) \propto T^\alpha$ , como así

también para voltaje elevado ( $eV \gg k_B T$ ) se recupere  $G(V) \propto V^\alpha$  nos da consistencia con la expresión [6.1] y las mediciones realizadas y mostradas en el ítem anterior.

**Significado de  $\gamma$ :** Dado que la expresión [8.1] fue deducida para una única unión túnel, el voltaje  $V$  que aparece es el correspondiente a dicha unión. Ahora, al medir un nanotubo será mediante un mínimo de dos contactos (y consecuentemente dos uniones túnel), por lo cual tenemos que el voltaje medido no es el voltaje en cada unión sino la suma de ambos. Es fácil ver que si suponemos dos juntas idénticas en serie, el voltaje sobre una única unión túnel será  $\frac{1}{2}$  del voltaje medido a través de ambas. Haciendo inducción uno encuentra que  $\gamma$  es la inversa de la cantidad de juntas en serie entre los contactos de voltaje siempre y cuando todas ellas sean idénticas. Pero si relajamos esta última hipótesis y permitimos juntas diferentes tenemos dos límites: o bien son extremadamente distintas unas a otra con una junta en particular mucho más resistiva a todo el resto, por lo que  $\gamma=1$  viendo sólo la única junta relevante, o bien son todas idénticas, es decir:

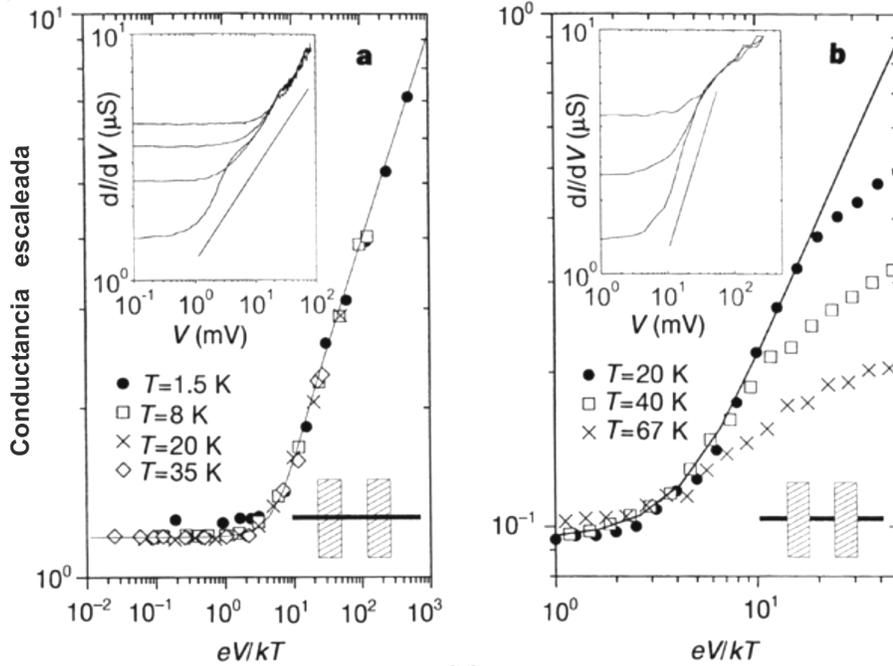
$$\frac{1}{N_{\text{juntas}}} \leq \gamma \leq 1$$

Experimentalmente  $\gamma$  resulta un parámetro de ajuste y cumple que su inversa es un límite inferior a la cantidad de juntas en serie que uno tiene en el sistema. Experimentos a dos contactos sobre SWNT individuales dan valores muy disímiles y fuertemente dependientes de la calidad (simetría, ya que la relevancia está en que ambos contactos tengan la misma calidad y no en la calidad en sí) de los contactos logrados. A continuación se detallan dos valores de  $\gamma$  reportados<sup>[24]</sup> en diferentes montajes :

$$\begin{array}{ll} N_{\text{juntas}}=2 & \gamma = 0.46 \pm 0.10 \\ N_{\text{juntas}}=2 & \gamma = 0.63 \pm 0.10 \end{array}$$

**Ley de escaleo :** Si uno observa cuidadosamente la expresión [8.1] encontrará que la dependencia del voltaje se da únicamente a través de la cantidad  $eV/k_B T$ . Esto implica que no solo se debe cumplir para voltajes elevados  $G(V) \propto V^\alpha$ , sino que para diferentes temperaturas las curvas completas de conductancia  $G$  versus voltaje  $V$  deben colapsar sobre una única curva al graficarla en función de  $eV/k_B T$  (ley de escaleo).

En la figura 8.1 se muestran las mediciones de Bockrath<sup>[24]</sup> donde se puede apreciar claramente este comportamiento. Las mediciones son sobre los manojos de SWNT mostrados previamente en la figura 7.1.



**Figura .8.1:** Mediciones sobre cuerdas de SWNT <sup>[24]</sup>, conductancia escaleada versus  $eV/k_B T$  en ejes logarítmicos. A la derecha, contactos tipo *bulk*. A la izquierda, contactos de extremo o tipo *end*. En los detalles superiores de ambos gráficos se muestran las conductancias diferenciales (no escaleadas) como función del voltaje para diferentes temperaturas. Sobre esos datos se procedió realizar el escaleo que consiste en normalizar cada curva a una única temperatura por un factor constante (mas adelante tomaremos como criterio el valor de la conductancia diferencial a voltaje pequeño, el cual se aprecia que satura).

**Elemento de Matriz de tuneleo :** La expresión [8.1], en el límite de alta temperatura o voltajes pequeños ( $eV \ll k_B T$ ), puede ser simplificada y expresada de la siguiente manera:

$$G(V \sim 0, T, \alpha, \omega) = G_0(\alpha, \omega) T^\alpha \quad \text{con}$$

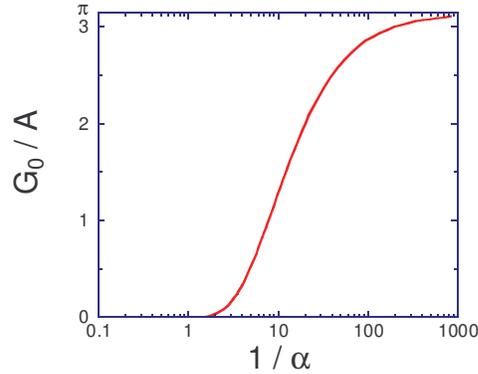
$$G_0(\alpha, \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B}{\hbar \omega} \right)^\alpha \frac{|\Gamma(\frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2})|^2}{|\Gamma(\alpha + 1)|} \quad [8.2]$$

donde se ha introducido una constante de proporcionalidad  $A$ .

Lo que nos dice esta expresión es que el elemento de matriz de tuneleo dependerá del valor del exponente  $\alpha$ , que a su vez estará determinado por el tipo de conducción (líquido de Luttinger) a ambos lados de la juntura. Hasta el momento fue irrelevante estudiar esta dependencia ya que sólo se podía variar el tipo de conducción cambiando de sistema (una muestra distinta) lo cual hacía imposible cualquier tipo de comparación o testeo de esta expresión. Nótese que  $G_0(\alpha, \omega)$  se puede obtener fácilmente de la ordenada al origen en un gráfico de  $\log G$  vs.  $\log T$ . Evidentemente si cambiamos de muestra con el fin de cambiar el parámetro  $\alpha$ , no se logrará obtener necesariamente la misma calidad de contactos, por lo cual nos será imposible comparar los valores  $G_0(\alpha, \omega)$  como función de la pendiente  $\alpha$ . En el

trabajo desarrollado en esta Tesis se logra exitosamente cambiar el tipo de conducción en una misma muestra, lo cual permite el testeo de la expresión [8.2], según podrá verse en las secciones de *Cálculo del parámetro  $\omega$*  en el capítulo de *Análisis* de esta Tesis.

En la figura 8.2 se muestra que valores toma  $G_0(\alpha, \omega) / A$  para una energía  $\hbar\omega = 1 eV$ .



**Figura .8.2:**  $G_0/A$  versus  $\alpha^{-1}$  según la expresión de [8.2] utilizando un  $\hbar\omega = 1 eV$ . Este parámetro básicamente regula para qué valor de  $\alpha^{-1}$  se pasa de  $G_0/A = 0$  a  $G_0/A = \pi$ .

## .9 Conclusiones :

Hemos mostrado que para sistemas unidimensionales la conducción no obedece la teoría de líquido de Fermi dado que las interacciones entre los electrones son relevantes. Sin embargo se puede estimar la conducción sin despreciar estas interacciones (líquido de Luttinger) y calcular como debería ser la conductancia túnel entre diferentes nanotubos o entre nanotubos y contactos metálicos. En líneas generales vemos que para un líquido de Luttinger se debe observar (en los límites adecuados) una ley de potencias en la conductancia versus temperatura, como así también en la conductancia versus voltaje, con idénticos exponentes, los cuales dependen del tipo de tuneo y el tipo de conducción que se tiene a ambos lados de la juntura. Además, las curvas de conductancia diferencial (normalizada) versus voltaje, a diferentes temperaturas, deben cumplir con una ley de escaleo universal. Por último, si fuera posible medir la conductancia túnel en función del exponente  $\alpha$ , ésta debe seguir una dependencia no trivial. Todas estas propiedades son particularidades de un líquido de Luttinger y no deberían ser observadas en un líquido de Fermi.

## **Notas y Bibliografía:**

- [1] M.W. Bockrath, *Tesis de doctorado*, Universidad de California, Berkeley (1993).  
J. Voit, *Reports on Progress in Physics* **57** (1994) 977. Disponible en cond-mat/9510014.  
D. Senechal, *CRPS-99-09, CRM Workshop on Theoretical Methods for Strongly Correlated Fermions*, Montreal, Canada (1999). Disponible en cond-mat/9908262.
- [2] L. Balents, será publicado en : *Conference Proceedings of XXXIV<sup>th</sup> Rencontres de Moriond*, Les Arcs, France (1999). Disponible en cond-mat/9906032.
- [3] C.L. Kane y M.P.A. Fisher, *Physical Review Letters* **68**, 8 (1992) 1220
- [4] Sumathi Rao, *International Journal of Modern Physics B* **14**, 19 & 20 (2000) 2157
- [5] F.D.M. Haldane, *Physical Review Letters* **47** (1981) 1840  
J.M. Luttinger, *Journal of Mathematical Physics* **4** (1963) 1154  
S. Tomonaga, *Progress of Theoretical Physics* **5** (1950) 544
- [6] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, y R.E. Smalley, *Science* **275**, (1997) 1922
- [7] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, y C. Dekker, *Nature* **386**, (1997) 474
- [8] M. Büttiker, *Physical Review Letters* **57**, (1986) 1761  
R. Landauer, *Philos. Mag.* **21**, (1970) 863
- [9] W. Apel y T.M. Rice, *Physical Review B* **26**, 12 (1982) 7063
- [10] C.L. Kane y M.P.A. Fisher, *Physical Review B* **46**, 23 (1992) 15233
- [11] D.S Fisher y P.A. Lee, *Physical Review B* **23**, (1981) 6851
- [12] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, y Walt A. de Heer, *Science* **280**, (1998) 1744

- 
- [13] P. Poncharal, C. Berger, Yan Yi, Z.L. Wang, y Walt A. de Heer, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, (2002) 12104
- [14] C.T. White, y T.N. Nodorov, *Nature* **393**, (1998) 240
- [15] T. Ando, y T. Nakanishi, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, (1999) 5098
- [16] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. Hafner, M. Tinkham, y H. Park, *Nature* **411**, (2001) 665
- [17] J. Kong, D. Yenilmez, T. Kim, W. Dai, R. Laughlin, L. Liu, C. Jayanthi, y W. Wu, *Physical Review Letter* **87**, (2001) 106801
- [18] A. Batchold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, y P. McEuen, *Physical Review Letter* **84**, (2000) 6082
- [19] H. Grabert y U. Weiss, *Physical Review Letters* **54**, 15 (1985) 1605
- [20] M.P.A. Fisher y L.I. Glazman, *Mesoscopic electron transport*, editado por L.L. Sohn, L.P. Kouwehoven y G. Schoen (1997) Kluwer Academic Publishers, Dordrscht, Boston.
- [21] R. Egger, *Physical Review Letters* **83**, (1999) 5547
- [22] K.A. Matveev y L.I. Glazman, *Physical Review Letters* **70**, 7 (1993) 990
- [23] A. Kleiner, *Physical Review B* **69** (2004) 081405
- [24] M. Bockrath, D.H. Cobden, Jia Lu, A.G. Rinzier, R.E. Smaley, L. Balents y P.L. McEuen, *Nature* **397**, (1999) 598
- [25] C.L. Kane, *artículo en preparación*. El trabajo establece que la única interacción importante entre los SWNT de la cuerda es electrostática. Este tipo de interacción aumentará la longitud de apantallamiento de la interacción Coulombiana. Sin embargo, dada la débil dependencia (logarítmica) de  $g$  con la longitud de apantallamiento, los valores predichos no se modificarán apreciablemente.
- [26] J. Nygard, D.H. Cobden, M. Bockrath, P.L. McEuen y P.E. Lindelof, *Applied Physics A* **69**, (1999) 297

- [27] A. Batchold, M. De Jonge, K. Grove-Rasmussen, P.L. McEuen, M. Buitelaar y C. Schöonenberger, *Physical Review Letter* **87**, 16 (2001) 166801
  
- [28] H. Grabert y U. Weiss, *Physical Review Letters* **54**, 15 (1985) 1605
  
- [29] A.O. Caldeira y A.J. Leggett, *Physical Review Letters* **46**, (1981) 211
  
- [30] M.P.A. Fisher, y A. Dorsey, *Physical Review Letter* **54**, (1985) 1609

# *Experimental*



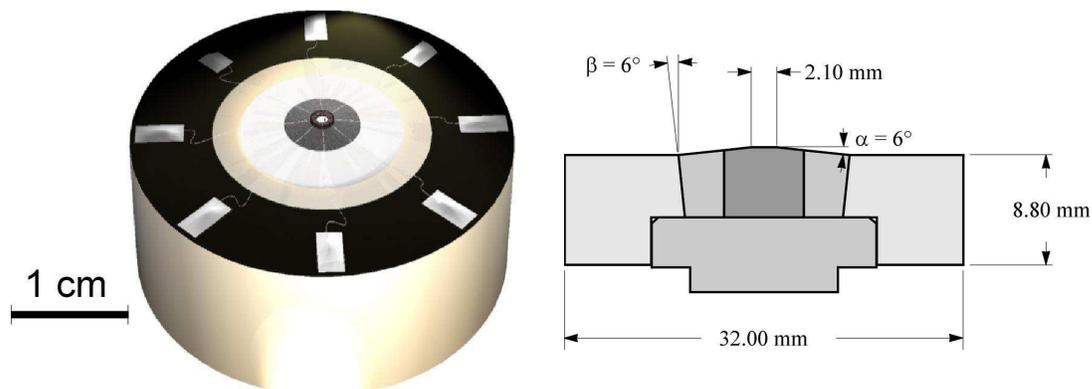
## Altas presiones

### **.1 Resumen:**

El equipo utilizado para generar alta presión cuasi-hidroestática (2 a 20 GPa) fue diseñado y desarrollado por C. Acha y M. Nuñez Regueiro, basados en desarrollos previos de Bellarbi <sup>[1]</sup>. En el *Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física* de la *Universidad de Buenos Aires* se utilizan desde 1997, fecha que el Dr. Acha trajo la técnica al país. Descripciones detalladas de esta técnica se encuentran en un trabajo de esta facultad <sup>[2]</sup>, por lo que aquí sólo se hará un resumen para poder comprender cómo funciona la misma, y se resaltarán las innovaciones realizadas que no estén descriptas en el trabajo previo <sup>[2]</sup>.

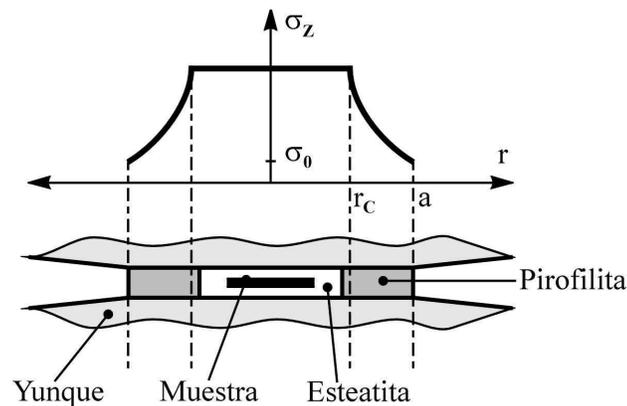
### **.2 Bases y principios de alta presión cuasi hidroestática:**

La manera más intuitiva de alcanzar presiones muy elevadas es ejerciendo una fuerza considerable sobre algún objeto cuya superficie de apoyo sea muy pequeña. Este es el principio utilizado por la celda de presión utilizada en la llamada configuración Bridgman. Más concretamente, estos objetos que apoyan sobre un área muy pequeña ( $\sim 1 \text{ mm}^2$ ) se denominan yunques, y necesitan aguantar grandes esfuerzos ( $\sim 5 \text{ ton}$ ) por lo cual se construyen de materiales sumamente resistentes (diamante sinterizado, carburo de tungsteno y aleaciones cobre-berilio o bronce-berilio). En la configuración de Bridgman se utilizan un par de yunques enfrentados. A continuación se muestra un esquema de dichas piezas (figura 2.1)



**Figura 2.1:** Izquierda, yunque utilizado en el sistema de alta presión. Los rectángulos claros de la superficie superior corresponde a contactos eléctricos estañados, que están fijados sobre una delgada superficie de Kaptón (en forma de corona circular, el Kaptón es aislante eléctrico). Derecha, sección transversal del yunque. Materiales:  diamante sinterizado,  carburo de tungsteno y  cobre-berilio.

Está claro que de esta manera uno logra ejercer una alta presión uniaxial en la pequeña superficie de contacto entre los dos yunques enfrentados. Ahora, para traducir esta presión uniaxial a una presión hidrostática o cuasi hidrostática es necesario colocar una junta delgada en forma de anillo (2 mm de diámetro exterior, 1 mm de diámetro interior, 100 a 170  $\mu\text{m}$  de espesor, material: pirofilita). Asimismo en el interior de este anillo se rellena con otro material de propiedades similares a las de un líquido (esteatita, tiene baja tensión de fluencia y baja compresibilidad). En la imagen anterior el anillo de pirofilita se aprecia como un pequeño círculo oscuro en el centro del yunque, y la esteatita que lo rellena como una región blanca en el centro de dicho anillo. Al aplastar la junta, la esteatita tratará de expandirse radialmente, pero el anillo de pirofilita (mucho más rígido) se lo impedirá. Si bien la pirofilita es resistente, hay varios factores que juegan un rol clave en este balance de fuerzas: La pirofilita tiene un altísimo coeficiente de Fricción, que evita el deslizamiento de la misma sobre la superficie del yunque. Esta propiedad, amplificada por el hecho de utilizar anillos muy delgados y altas presiones aporta una fuerza de contención nada despreciable. La pirofilita, además, posee una tensión de fluencia relativamente baja (lo cual no es deseable) pero la misma crece exponencialmente al estar sometido bajo presión hidrostática. Vale decir que si bien en el borde exterior del anillo, la pirofilita no tiene gran resistencia, a medida que vamos hacia el interior (radios mas pequeños) la presión crece y consecuentemente la resistencia de la pirofilita. Esta combinación de propiedades da lugar a un perfil de presiones como el que se muestra en la figura 2.2. Ahora resulta evidente que bajo alta presión el material blando en el interior del anillo no podrá expandirse elevando así la presión. Dado que la tensión de fluencia que soporta el mismo es muy pequeña y que las tensiones según diferentes direcciones no pueden diferir en valores mayores a la misma, tenemos que la no hidrostática será muy pequeña.



**Figura 2.2:** Distribución de presión en la celda.  $r_c$  es el radio de hidrostática,  $a$  es el radio exterior del anillo de pirofilita.

### 3 Encastre y armado de yunques:

Si bien mucho mayor detalle sobre como lograr alta presión cuasi hidrostática se puede encontrar en otros trabajos <sup>[1] a [10]</sup>. Mencionaremos aquí la forma de armado de los yunques, ya que afecta las prestaciones finales del mismo y no se encuentra con tanto nivel de detalle en las referencias antes mencionadas.

Evidentemente el centro del yunque será la región sometida a mayores esfuerzos; por ello es que se utilizan los materiales más resistentes en dicha zona. Concentrándonos sólo en el cilindro central de diamante sinterizado, podemos decir que los esfuerzos que soportará serán de compresión en la dirección axial tendiendo a reducir su altura y engrosar su diámetro. Es claro que habrá un esfuerzo máximo para el cual las deformaciones serán el límite de lo admisible, punto a partir del cual deformaciones plásticas debilitarán el sistema. Estas deformaciones máximas ocurren en el diámetro exterior del cilindro. Ahora no es difícil prever que si el cilindro es pretensionado en forma radial en su fabricación, de manera que sin ninguna carga axial aplicada esté deformado (alargado) axialmente, se deberá aplicar una fuerza el doble de grande para lograr el mismo nivel de deformación sobre su superficie exterior que la del caso anterior. Esta práctica es habitual para aumentar las resistencias de materiales combinados como bloques de hormigón pretensado con varillas de hierro o sistemas pretensados para soportar mejor dilataciones térmicas.

La forma de lograr este pretensionado es dando una forma ligeramente cónica ( $6.0^\circ$ ,  $3.0^\circ$ , o  $1.5^\circ$  según el diseño) a la superficie exterior del carburo de tungsteno y un asiento de la misma conicidad sobre el anillo de cobre berilio que debe soportar la presión radial. Sin

embargo el diámetro interior de éste último debe ser ligeramente menor, de manera que al apoyar el carburo de tungsteno sobre el asiento del anillo de cobre-berilio se tenga un desnivel en sentido vertical de (0.25, 0.60, ó 1.3mm respectivamente según el diseño). Posteriormente, se debe ejercer una fuerza en sentido vertical que introduzca el conjunto de diamante sinterizado y carburo de tungsteno hasta lograr un nivel de 0.1mm (para todos los casos) por debajo del anillo de cobre-berilio. Esto se logra con fuerzas de ~1.5ton y una pieza que copie la forma superior del conjunto de diamante sinterizado y carburo de tungsteno para no dañarla. Cabe destacar que la precisión requerida para el maquinado de estas piezas es elevada, y no fácil de lograr en cualquier taller.

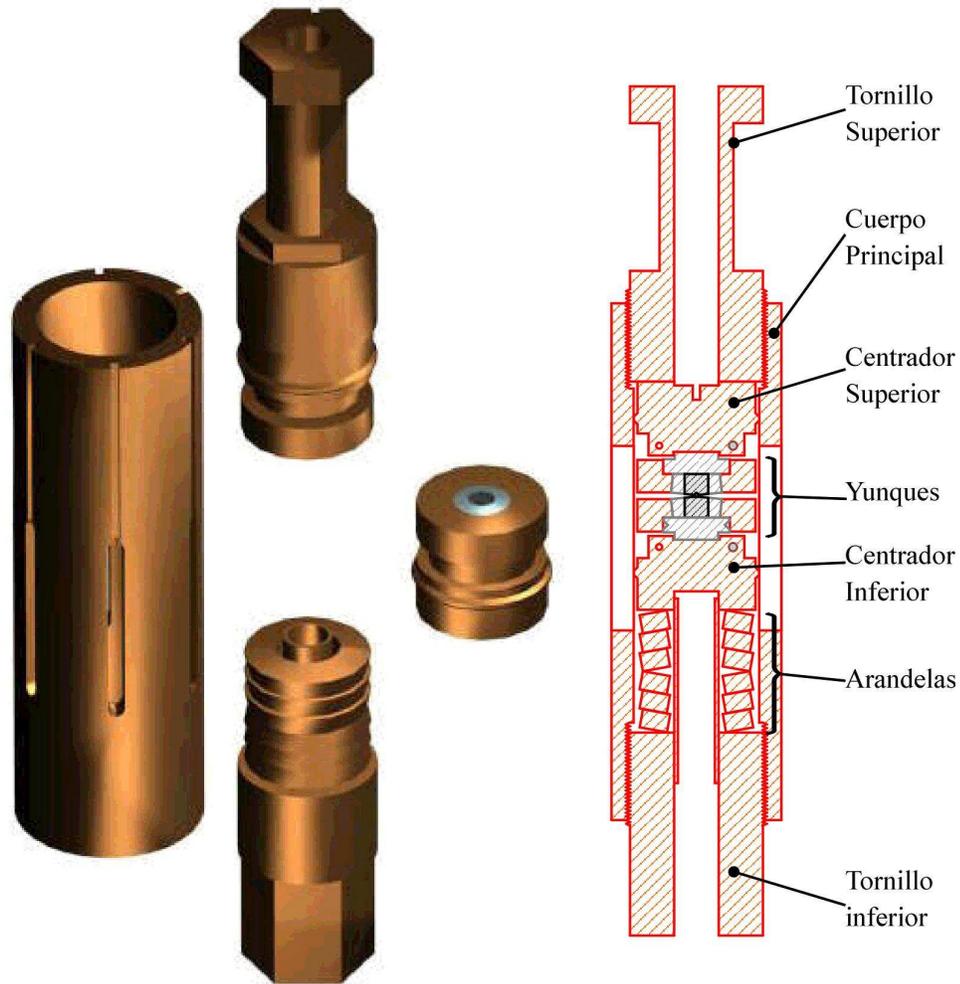
Aún mayor resistencia se puede lograr con encastres múltiples, realizando siempre los encastres desde el anillo mas externo hacia los mas internos.

En el transcurso de esta tesis se han armado 8 yunques con encastre sencillo como el mostrado en la figura 2.1, que alcanzan un máximo de 23 GPa bajo una fuerza de 7 ton. Y también se han armado 4 yunques de muy alta presión (la mayor diferencia a los mostrados en la figura 2.1 radica en el diámetro de la región plana de apoyo, de 1.5 mm en lugar de 2.2 mm, reduciendo así en forma apreciable el área, y consiguientemente aumentando la presión). Estos últimos yunques se realizaron con encastre doble y alcanzan una presión máxima de ~33 GPa bajo una fuerza de 6 ton.

#### **.4 El equipo de alta presión:**

Para lograr mantener una fuerza elevada entre los yunques enfrentados, se utiliza un sistema como el que se muestra en la figura 4.1. Consiste de un tubo con extremos roscados, donde dos tornillos aprietan un conjunto de arandelas de alta resistencia y los yunques. Prácticamente todas las piezas de este conjunto están realizadas en material altamente resistente (cobre-berilio). Es importante destacar que dado que el sistema está preparado para mediciones en un amplio rango de temperaturas ( $1K < T < 350K$ ) de utilizar materiales diferentes habría que evaluar cuidadosamente las contracciones o dilataciones térmicas.

Sin embargo, una desventaja del material utilizado es la baja conductividad térmica que posee (~20 veces inferior al cobre). Por lo que al sistema de medición se le ha implementado un cilindro de pared fina de cobre con tapas en sus extremos que homogenice la temperatura en su interior, esto es favorecido por la alta conductividad térmica que posee el gas que se encuentra en los sistemas de medición (He).



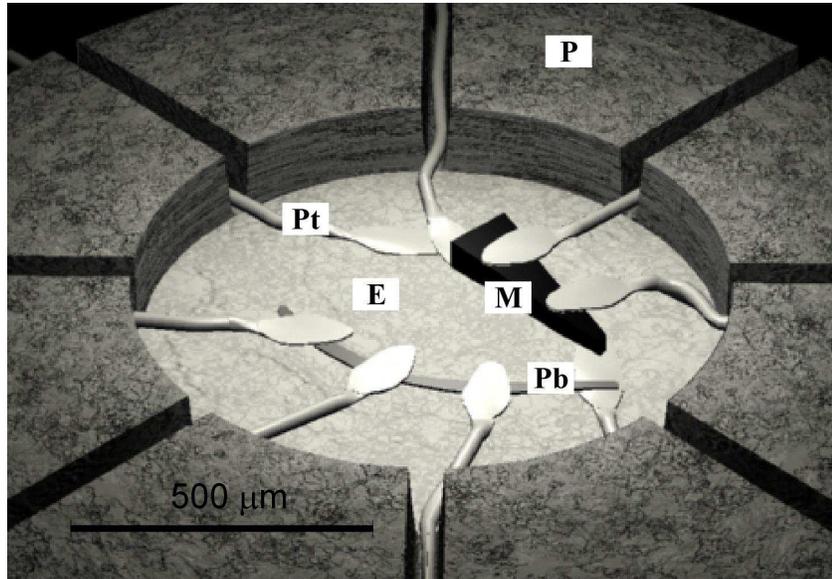
**Figura 4.1:** En la figura se pueden apreciar los diferentes componentes que conforman el equipo de altas presiones y el corte transversal de los mismos.

### **.5 El montaje de la celda de alta presión:**

Hemos visto como se logran altas presiones en un pequeño volumen, de 1mm de diámetro por 100 a 170 $\mu$ m de altura, el limitado por el anillo de pirofilita. En cuyo interior la muestra no puede exceder los 50 $\mu$ m de altura para asegurar una cuasi hidrostática adecuada.

El montaje de la celda de presión es una de las etapas más delicadas. Debido a las dimensiones reducidas de todos los elementos se trabaja sobre con una Lupa de aumento variable (x10 a x60). En la figura 2.1 se puede apreciar el tamaño y posición del montaje respecto al yunque. Un detalle del montaje puede ser apreciado en la figura 5.1 tal como

sería observado con una Lupa de 80 aumentos. En la figura 5.2 se muestra una fotografía de la mesa de trabajo con la lupa utilizada y la fotografía de un montaje realizado durante el transcurso de esta tesis. La serie completa de pasos a seguir durante el montaje se encuentra descrita en detalle en la bibliografía [2].



**Figura 5.1:** Esquema del montaje donde se aprecia el anillo de pirofilita P, el disco de esteatita E, los cables de Platino Pt, el manómetro de Plomo Pb y la muestra M.

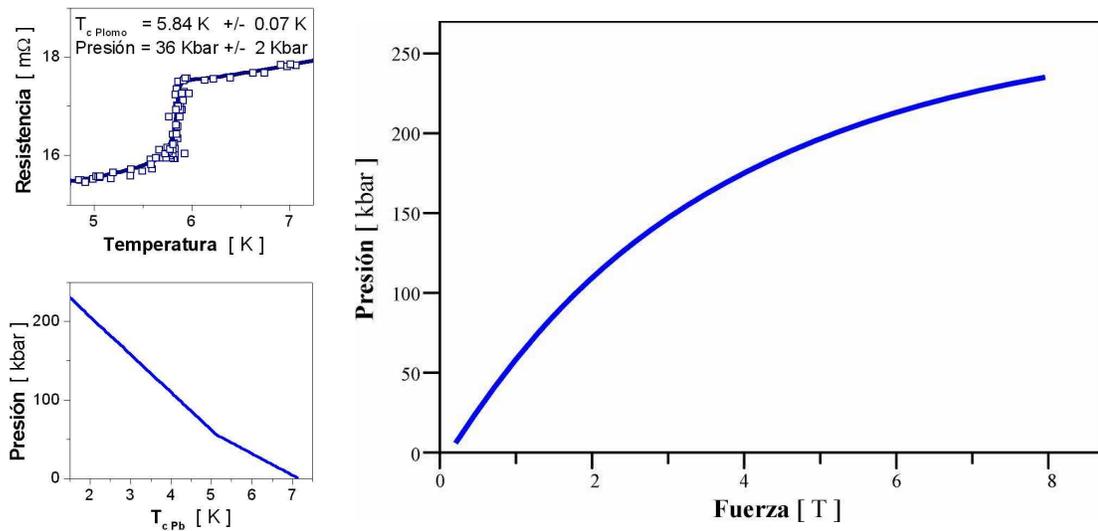


**Figura 5.2:** Izquierda, lupa de 10 a 60 aumentos utilizada para realizar los montajes. Derecha, fotografía de un montaje realizado durante el transcurso de esta tesis (manómetro de plomo a la izquierda, a dos terminales, y muestra de Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl, cobaltita, a la derecha, a cuatro terminales).

Como se aprecia en las figuras, los montajes se realizan haciendo canales por donde se pasan cables que harán de contactos eléctricos. En general se colocan dos muestras o un manómetro y una muestra.

## .6 La calibración de la presión:

En principio, es necesario conocer que presión hay en el interior de la celda, o bien, si se calibra y el sistema es repetible, conocer que fuerza aplicada es necesaria para lograr una cierta presión en el interior de la celda. En cualquier caso, es necesario utilizar un manómetro ubicado cerca de la muestra. El manómetro (plomo o bismuto, son superconductores y la transición superconductor se corre en forma conocida con presión [11]) se utiliza para poder conocer la presión y su grado de homogeneidad. En montajes estándar (yunques de 23 GPa), estos valores no cambian (dentro del 10%) por lo que puede obviarse su uso una vez calibrado (figura 6.3). Sin embargo, en los montajes de la celda de muy alta presión (~33 GPa) cualquier pequeña variación en alguna dimensión ocasiona grandes variaciones en la presión máxima alcanzada, por lo que se recomienda el uso constante de manómetros.



**Figura 6.3:** Izquierda arriba, medición típica de la transición superconductor del manómetro de plomo. Izquierda abajo, curva que traduce la temperatura de transición superconductor a presión. Derecha, Curva de calibración para la celda de 23 GPa.

### **Bibliografía:**

- [1] B. Bellarbi, *Tesis de doctorado, L'Université Scientifique et Médicale et L'Institut National Polytechnique de Grenoble* (1983).
- [2] M. Monteverde, *Tesis de Licenciatura de Física, Universidad de Buenos Aires* (2000).
- [3] A. Draperi, *Diplome Supérieur de Recherche, Université Joseph Fourier Grenoble I* (1989).
- [4] M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press Inc., New York (1996).
- [5] W.B. Holzapfel y N.S. Isaacs, *High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics*, Oxford University Press Inc., New York (1997).
- [6] P.W. Bridgman, *The physics of high pressure*, London G,Bell and Sons, LTD (1958).
- [7] Kamarad, *Review of Scientific Instruments* **51** (1980) 848.
- [8] Prins, *High Temperatures - High Pressures* **16** (1984) 657.
- [9] L. Spendeler, *Tesis de Doctorado, de l'Universite de Joseph Fourier Grenoble I* (1992).
- [10] M. Wakatsuki, K. Ichinose y T. Aoki, *Japanesse Journal of Applied Physics* **11** (1972) 578.
- [11] B. Bireckoven y J. Wittig, *Journal Physics E: Scientific Instruments* **21** (1988) 841.

## **Sistema de Medición**

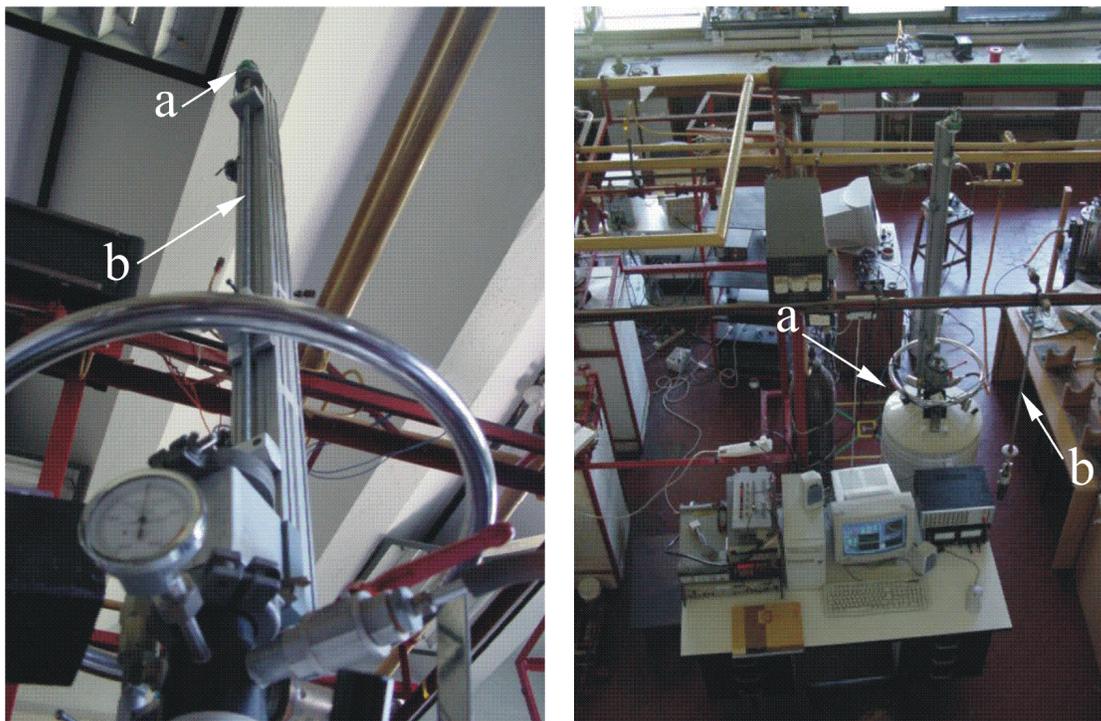
### **.1 Resumen:**

En esta tesis se desarrollan mediciones de conductividad eléctrica bajo presión hidrostática a diferentes temperaturas. Aquí se muestran los dispositivos utilizados para regular la temperatura en el rango de 4K a 300K y los instrumentos utilizados para la medición, como así también el software que los controla.

### **.2 Control de Temperatura:**

Para poder efectuar las mediciones a bajas temperaturas fue necesario contar con termos con un líquido criogénico. En nuestro caso hemos utilizado Helio líquido (4.2 K a presión ambiente). Para realizar una medición a estas temperaturas es necesario introducir el equipo de alta presión en el recipiente mencionado utilizando un crióstato, el cual básicamente es una caña de un metro de longitud, con una fijación en su extremo inferior donde se sujeta el equipo de altas presiones. Esta caña posee cables con conectores situados en sus extremos inferior y superior que vinculan los instrumentos de medición con los contactos de los termómetros, muestra y manómetro ubicados en el equipo de alta presión. Por último, la caña se coloca sobre un dispositivo que se ajusta a la boca de los distintos termos y que sujeta la caña desde un tornillo sin fin con un motor de manera que permite regular la altura y velocidad a la cual es introducido o retirado el equipo del termo. La temperatura se estabiliza según la ubicación del equipo en el gradiente térmico que forman

los gases entre el nivel del líquido (4.2K) y la boca del termo ( $T_{amb}$ ). Para favorecer el equilibrio térmico, el equipo de altas presiones es rodeado por un recipiente cerrado de un material buen conductor de la temperatura (cobre). En la figura 2.1 se aprecia el equipo de alta presión fijado al crióstato y su disposición en los diferentes recipientes en los cuales se realizaron mediciones.



**Figura 2.1:** Se muestra el dispositivo automático que sumerge la caña en el termo de helio. A la izquierda, en el extremo superior está ubicado el motor (a), la línea recta en el frente (b) corresponde al tornillo sin fin al cual es adosada la caña. A la derecha se ve el termo de Helio (a), la caña (b) junto a la computadora y los diferentes instrumentos de medición y control.

El dispositivo automático trae aparejada varias ventajas, por un lado económicas ya que el consumo de Helio líquido es muchísimo menor que el de un sistema que requiera pasar el líquido criogénico a otro recipiente (estos recipientes especiales se los denomina Dewars). Por otro lado de rapidez, ya que una medición completa requiere entre 6 y 8 horas, y al estar totalmente automatizada permite aprovechar los horarios nocturnos para realizar más mediciones.

El dispositivo mostrado en las fotos corresponde al que se encuentra en el *Laboratorio de Bajas Temperaturas* de la UBA, realizado en conjunto con el tesista Gastón Garbarino. El mismo es similar a los dos dispositivos utilizados en el CRTBT (*Centre de Recherche de Tres Bases Temperatures*) de Grenoble.

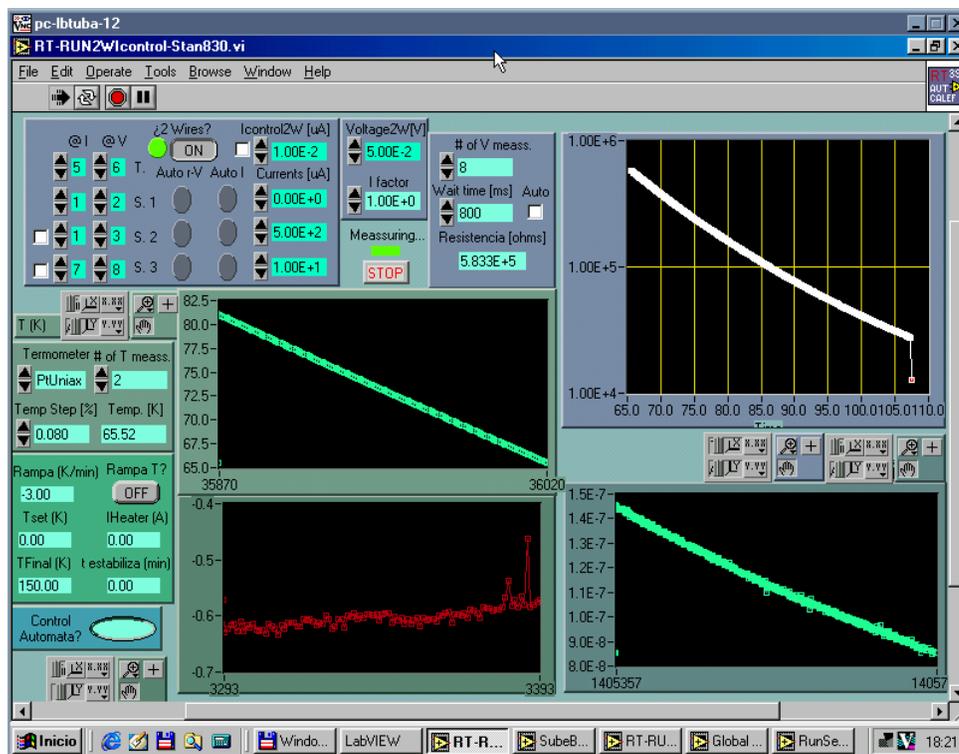
### 3 Sistema de adquisición y control:

Para controlar la medición se realizaron programas en el entorno LabView, tanto en versión para Macintosh como para Windows PC. Los programas realizados, por un lado, intercambian información con los instrumentos de medición (fuentes de corriente y nanovoltímetros) de manera de poder fijar corrientes de medición sobre la muestra y obtener el valor de la caída de potencial sobre la misma. Pero por otro lado son capaces de cambiar la configuración de contactos por los cuales se envía la corriente y se mide tensión, permitiendo medir varias muestras o varias porciones de una misma muestra. Además de medir temperatura, regular e invertir la fuente de potencia para el motor que regula la posición de la celda de presión dentro del termo de Helio y configurar el tipo de medición a realizar. En la figura 3.1 se muestra una instalación con los instrumentos típicos, la instalación en el CRTBT de Grenoble es similar. La medición de resistencia fue realizada por la conocida técnica de 4 terminales con inversión de corriente para descontar potenciales de contacto, la técnica es muy conocida por lo que no se realizará una descripción más profunda aquí).



**Figura 3.1:** Se muestra la típica disposición de elementos para una medición. De derecha a izquierda se encuentra el termo de Helio líquido **a**) con el dispositivo automático **b**) ya montado (detrás de la mesa), la caña con la celda de presión montada **c**), y ya sobre la mesa, fuente de alimentación del motor **d**) para el dispositivo automático, inversor de corriente del mismo **e**), computadora y programa controlador de instrumentos **f**), fuente de corriente **g**), nanovoltímetro **h**), y matriz scanner **i**) que permite que los dos instrumentos anteriores actúen sobre diferentes muestras y/o termómetros.

Los programas realizados tienen diversas prestaciones, realizando mediciones de resistencia en corriente continua o alterna, controlando temperatura y/o campo magnético. Para las mediciones presentadas en esta tesis una medición típica sería la siguiente: Se baja la temperatura midiendo la resistencia y temperatura de la muestra a intervalos regulares y pequeños de temperatura. A intervalos mayores se detiene el motor, y se realiza una medición de resistencia en función de corriente (comúnmente denominadas IV), luego se vuelve a arrancar el motor y se continúa midiendo la resistencia en función de temperatura. El proceso se repite hasta alcanzar la temperatura mínima deseada. Luego se invierte el motor y se mide otra muestra u otra configuración de contactos en forma análoga a la anterior durante el calentamiento. El panel de control de uno de los programas realizados se muestra en la figura 3.2.



**Figura 3.2:** Aspecto del panel de control de los programas realizados y utilizados para las mediciones. Se aprecian 4 gráficos principales desde donde se controla la medición a medida que se realiza, arriba a la izquierda temperatura en función del número de medición, abajo a la izquierda derivada de la temperatura respecto al tiempo también en función del número de medición, arriba a la derecha curva de resistencia versus temperaturas en escalas logarítmicas o lineales, y abajo a la derecha mediciones individuales de voltaje en función del número de medición.

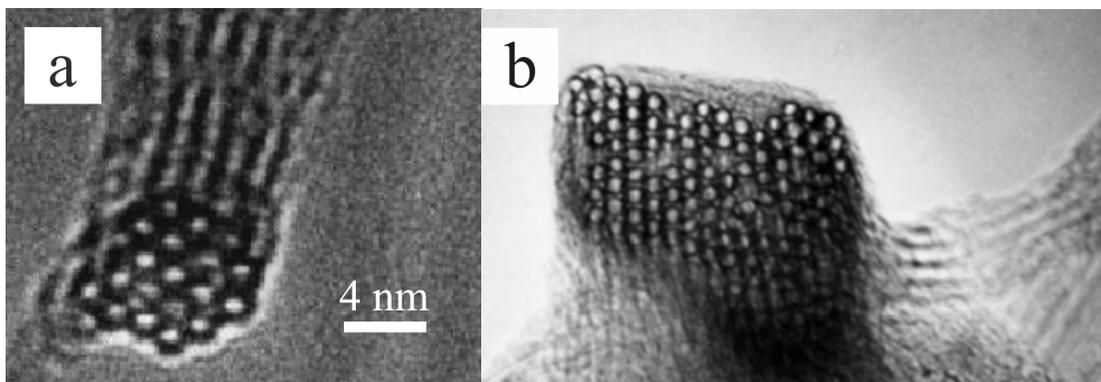
## Las muestras

### .1 Resumen:

Aquí se da información sobre la procedencia de las muestras como de su naturaleza y el aspecto de los montajes realizados.

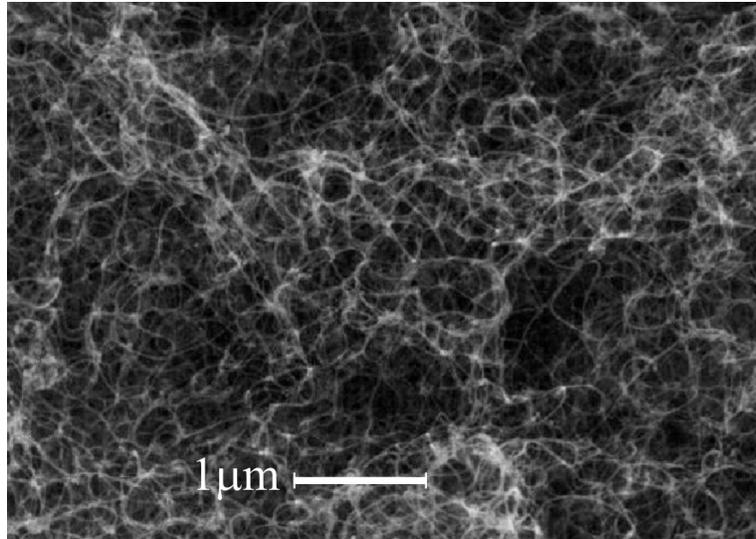
### .2 SWNT:

Los SWNT fueron provistos por Dr. Bernier del *Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Université de Montpellier II, Montpellier – Francia* <sup>[1]</sup>. Poseen un diámetro aproximado de 1.5nm, y cada uno se encuentra prolijamente ordenado formando una red con sus vecinos dentro de manojos de 20 a 60 SWNT (Figura 2.1).

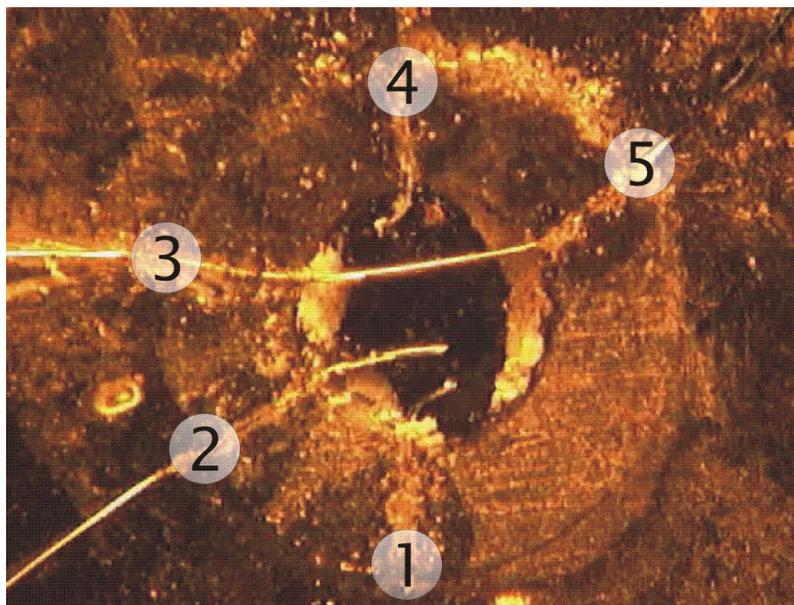


**Figura 2.1:** Se muestran dos fotografías (a y b) del detalle amplificado de una cuerda de SWNT (sección transversal). Se alcanza a apreciar (en ambas imágenes) los SWNT individuales, y su disposición ordenada según una red dentro de la misma. La cantidad de SWNT por cuerda suele ser muy variable, entre 20 y 60.

Si bien los SWNT están ordenados dentro de las cuerdas, las cuerdas no están alineadas ni ordenadas entre sí. En la figura 2.2 se aprecia la disposición de las cuerdas, y resulta claro el orden aleatorio de las mismas. Las muestras medidas en esta tesis tenían este aspecto. En la figura 2.3 se aprecia el montaje realizado con estos SWNT, donde se han numerado los contactos metálicos. Las mediciones a 4 terminales fueron efectuadas inyectando corriente entre los contactos 1 y 4, mientras que la tensión se medía entre los contactos 2 y 3. Inviertiendo la corriente se logra cancelar los diferentes potenciales termoeléctricos.



**Figura 2.2:** Se muestra el aspecto y disposición de las cuerdas de nanotubos SWNT como los utilizados para las mediciones de esta tesis <sup>[1]</sup>. Las cuerdas se encuentran mezcladas y sin ningún tipo de orden entre ellas.

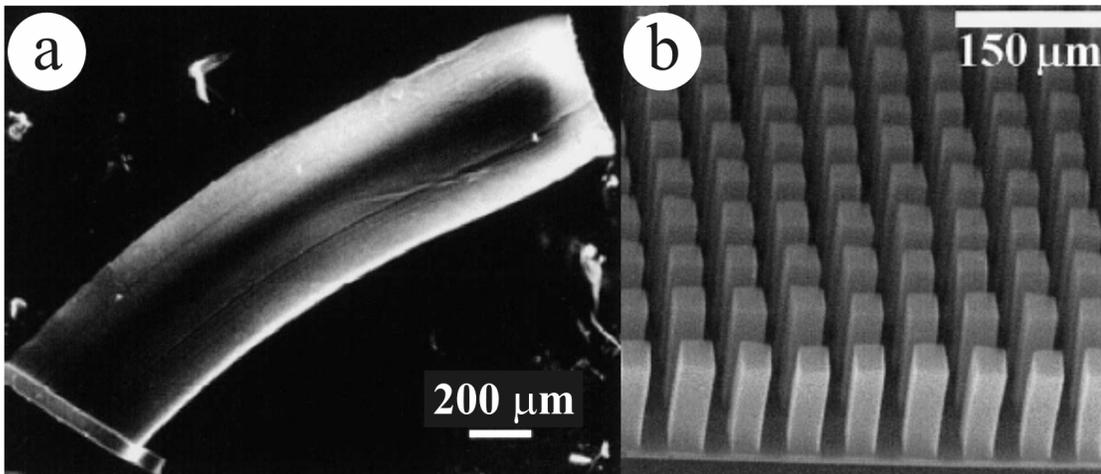


**Figura 2.3:** Aspecto de uno de los montajes realizados con SWNT. El diámetro de la celda de presión es 1.0mm, de manera que la separación entre los contactos 2-3 es de  $\sim 300\mu\text{m}$  (contactos de voltaje en la configuración de 4 terminales).

Sin embargo se ha realizado otro tipo de medición, denominada configuración cruzada que mide esencialmente la resistencia de contacto <sup>[2]</sup>. Esto se logra inyectando corriente por los contactos 1 y 5 mientras se mide tensión por los contactos 3 y 4. Evidentemente la resistencia de contacto debería ser nula o prácticamente nula (en esta configuración). Los resultados de estas mediciones serán mostrados en las próximas secciones.

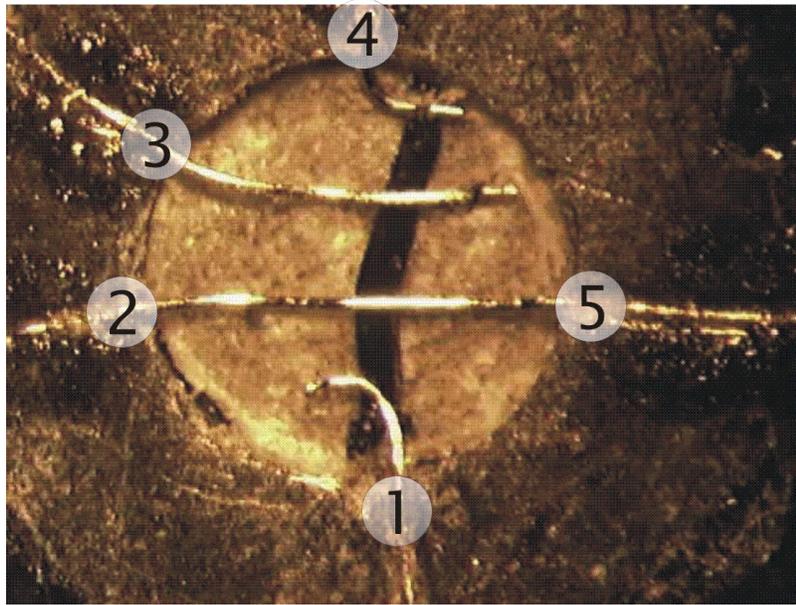
### .3 MWNT:

Los MWNT fueron provistos por el grupo de Xie <sup>[3]</sup>. Poseen un diámetro aproximado de 30nm, y cada uno se encuentra compuesto por unos 50 SWNT en promedio. Los MWNT están prolijamente alineados entre si y llegan a tener longitudes realmente enormes en comparación a su pequeño diámetro (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** Se muestran nanotubos MWNT alineados como los utilizados para las mediciones de esta tesis <sup>[3]</sup>. A la izquierda (a) se muestra un grupo de MWNT notablemente largos, ~2mm. A la derecha (b) se muestra una red de grupos de MWNT <sup>[4]</sup>. Ambos han sido fabricados con métodos de CVD (chemical vapor deposition).

En la figura 3.2 se muestra un aspecto del montaje realizado con MWNT en la celda de presión. Aquí también se han numerado los contactos de manera que para una medición típica de 4 terminales se utilizan los contactos 1 y 4 para corriente y 2 y 3 para tensión. Mientras que en la configuración cruzada se utilizan los contactos 1 y 5 para corriente y 2 y 3 para tensión.



**Figura 3.2:** Aspecto de uno de los montajes realizados con MWNT. El diámetro de la celda de presión es 1.0mm, de manera que la separación entre los contactos 2-3 es de  $\sim 250\mu\text{m}$  (contactos de voltaje en la configuración de 4 terminales).

**Bibliografía:**

- [1] Las muestras de SWNT fueron provistas por Bernier, un detalle de las mismas se puede encontrar en :  
C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee y J.E. Fischer, *Nature* **388** (1997) 756.
- [2] W. Yi, L. Lu, H. Hu, Z.W. Pan, y S.S. Xie, *Physical Review Letters* **91**, 7 (2003) 076801.
- [3] Las muestras de MWNT fueron provistas por *Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics & Center for the Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Science* – China. Los detalles de las mismas se pueden encontrar en:  
Z.W. Pan, S.S. Xie, B. Chang, y C. Wang, *Nature* **394** (1998) 631.
- [4] S. Fan, M. Chapline, N. Franklin, T. Tomblor, A. Cassell, y H. Dai, *Science* **283** (1999) 512.



## ***Resultados: SWNT***



## Resistencia $R(T)$ para SWNT bajo presión

### .1 Resumen:

Aquí se muestran las curvas medidas de resistencia en función de temperatura para diferentes presiones sobre nanotubos de pared simple (SWNT).

### .2 Mediciones:

Se realizaron 3 series de mediciones de resistencia en función de temperatura bajo diferentes presiones. En general, se realizaron unas 7 presiones por serie. Las mediciones fueron realizadas con la configuración clásica de 4 terminales con inversión de corriente. Las muestras utilizadas en cada serie corresponden a una única partida de SWNT provista por el Dr. Bernier del *Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Université de Montpellier II, Montpellier* – Francia. Esencialmente, entre una serie y otra, se varía el montaje. Estas variaciones son en la cantidad de muestra utilizada (lo cual repercute en el área transversal por donde circulará la corriente) y en la distancia de separación entre contactos de voltaje, que se encuentran entre 150 y 350 $\mu\text{m}$ . Cada serie fue nombrada con una letra diferente (A, B y C<sup>1</sup>).

A continuación se muestran los datos como fueron medidos para cada una de ellas.

---

<sup>1</sup> En varios gráficos aparecerán referenciadas como SA, SB y SC.

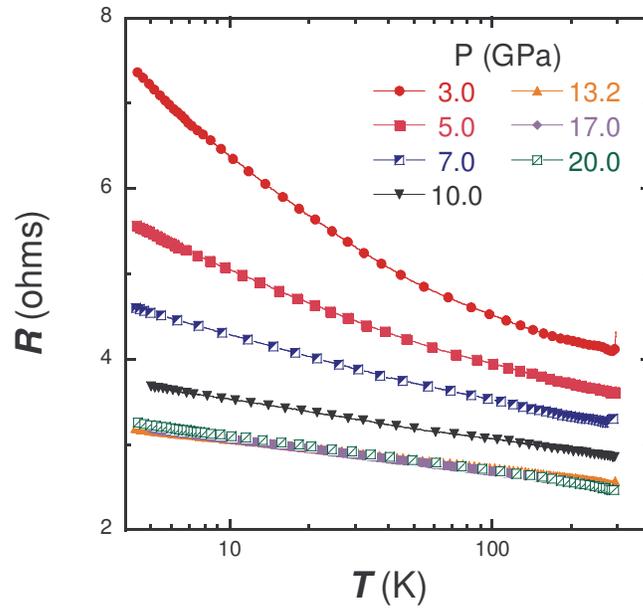


Figura .2.1: Resistencia versus temperatura para la muestra A en un gráfico *semi-log*.

En todas las muestras se presenta un gráfico con los valores resistencia  $R$  medidos versus temperatura en escalas *semi-log*.

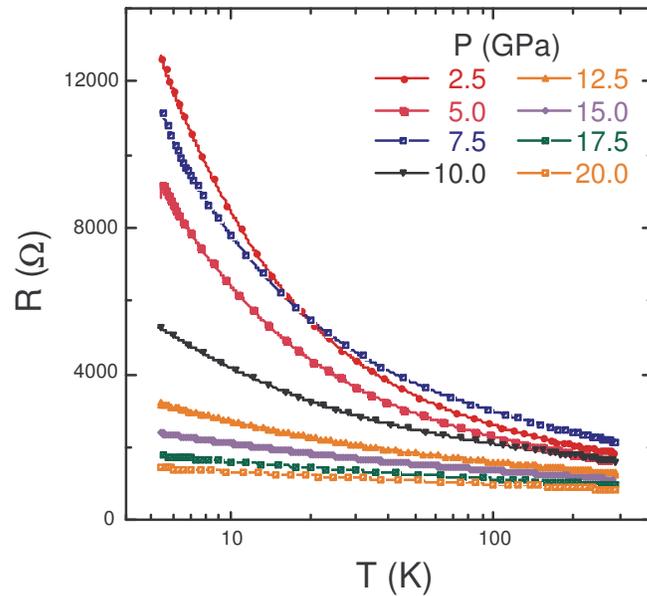


Figura .2.2: Resistencia versus temperatura para la muestra B en un gráfico *semi-Log*. Notar la gran diferencia en la resistencia medida, dada por un factor geométrico mucho más desfavorable.

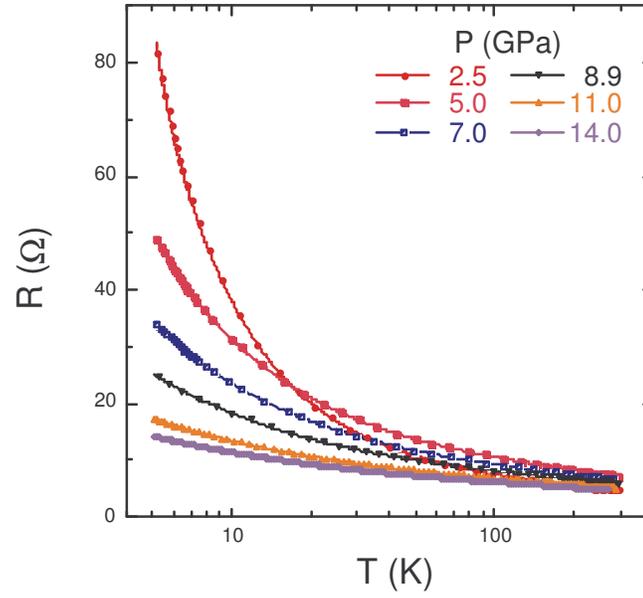


Figura .2.3: Resistencia versus temperatura para la muestra C en un gráfico semi-Log.

### .3 Observaciones:

Se observa en todas las muestras un comportamiento general cualitativamente similar en el comportamiento de la resistencia con presión y temperatura. Debe remarcarse que no se realiza ningún análisis aquí más allá de remarcar que en todos los casos la resistencia desciende al aumentar la presión, y que las diferentes muestras barren en su conjunto un buen espectro de valores de resistencia.



## Conductancia $G(T)$ en SWNT bajo presión

### **.1 Resumen:**

Una de las peculiaridades de la conducción de un líquido de Luttinger es que la conductancia  $G(T)$  sigue la ley  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ . Este comportamiento ha sido detallado en la introducción de esta tesis. El cumplimiento de esta ley es fácilmente identificable si al graficar la conductancia  $G$  versus la temperatura  $T$  en escalas logarítmicas se observa una dependencia lineal. En dicho caso la ley anterior se cumple con un exponente  $\alpha$  igual a la pendiente de las rectas observadas. Aquí se muestra como esta ley se verifica para las mediciones sobre los diferentes montajes realizados con SWNT en un cierto rango de temperaturas. Se muestra también el acuerdo que se observa entre las diferentes muestras medidas y se determina cómo varía este exponente como función de presión hidrostática aplicada.

### **.2 Mediciones y obtención de $\alpha(P)$ :**

Se realiza un primer análisis sobre las mediciones de resistencia  $R$  en función de temperatura  $T$  correspondientes a las muestras de SWNT (series A, B y C<sup>1</sup>). La intención de

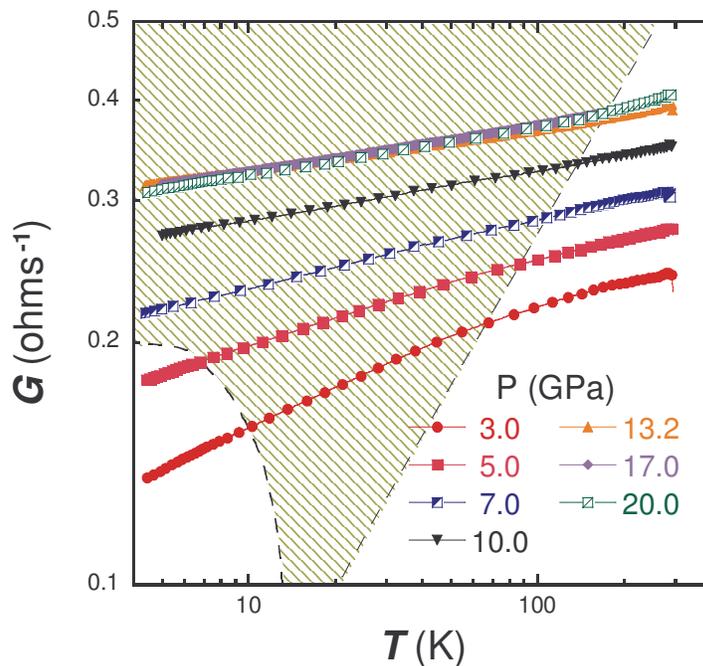
---

<sup>1</sup> En varios gráficos aparecerán referenciadas como SA, SB y SC.

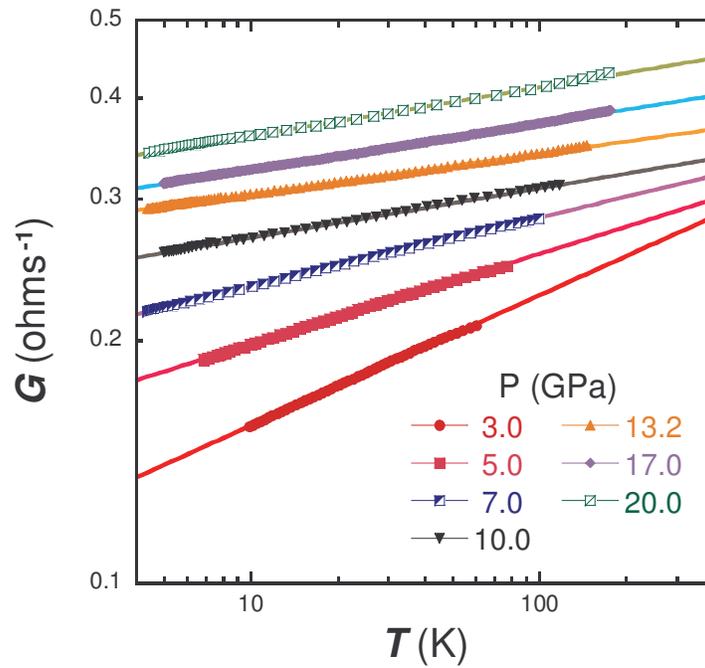
este primer análisis es establecer si se sigue una ley según  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ , característica de una conducción en líquidos de Luttinger.

En todas las muestras se presenta primero un gráfico con los valores de  $G=R^{-1}$  versus temperatura en escalas *Log-Log*. En este primer gráfico se muestra la región de temperaturas donde se sigue la ley  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$  para cada curva  $G(T)$  medida a una presión diferente. En general se deberá ser cuidadoso con el límite de bajas temperaturas en las muestras resistivas ya que han sido reportados efectos no despreciables de Bloqueo de Coulomb. Por otro lado, a altas temperaturas también ha sido reportado un efecto de saturación el cual no es bien comprendido aún. Una vez definida la región de ajuste, se muestra otro gráfico con el detalle de la regresión lineal realizada para determinar el exponente  $\alpha$ . En estos últimos gráficos, algunas curvas se han desplazado rígidamente en dirección vertical para visualizar mejor la tendencia de  $\alpha$  con la presión, según se indica oportunamente en cada caso.

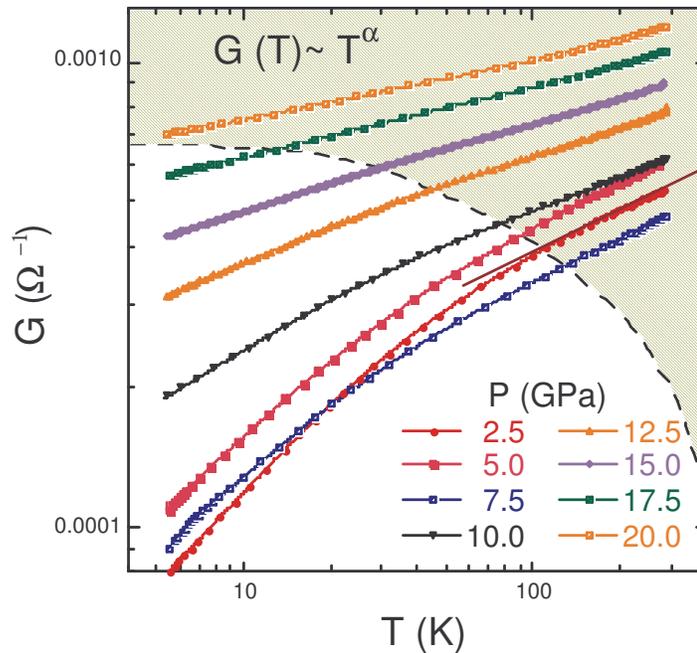
Por ultimo, las mediciones fueron realizadas con corrientes  $I$  pequeñas de manera que resulta también que  $G=R^{-1}=\frac{dI}{dV}$ , ya que no se observan no linealidades para esas corrientes (si bien dependía de la muestra, la corriente de medición rondaba  $I \sim 100 \mu\text{A}$ ).



**Figura .2.1:** Conductancia versus temperatura para la muestra A en un gráfico Log-Log, se puede apreciar una región lineal (zona de temperaturas intermedias, resaltada) donde se observa el comportamiento según  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ . En todas las muestras se ajustará el exponente  $\alpha$  en dicha región.

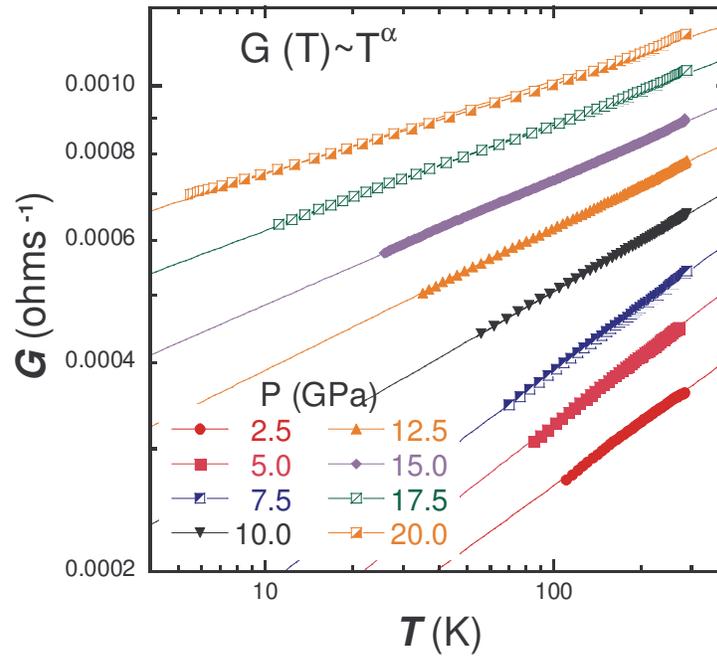


**Figura .2.2:** Conductancia versus temperatura para la muestra A en un gráfico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ . Se puede apreciar como el exponente  $\alpha$  (pendiente) decrece monótonamente con el aumento de presión hidrostática. Las conductancias correspondientes a las presiones más altas fueron desplazadas para hacer más fácil de observar el cambio de la pendiente con presión.

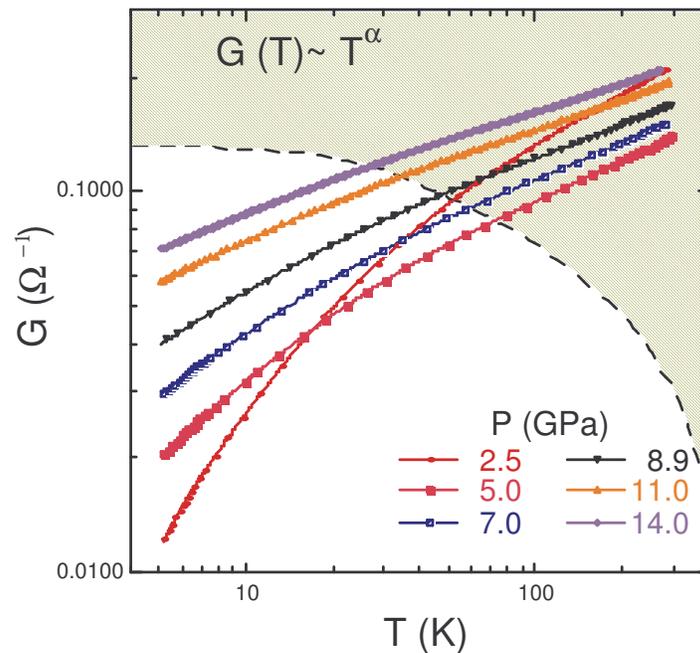


**Figura .2.3:** Conductancia versus temperatura para la muestra B en un gráfico Log-Log. Se muestra la región de valides de la ley  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ . Se debe remarcar que la resistencia de esta muestra es varios ordenes de magnitud superior a la correspondiente a la muestra A. Esto causa que a bajas presiones no se observe claramente la ley anterior, muy probablemente debido a efectos de Bloqueo de Coulomb, como fue reportado

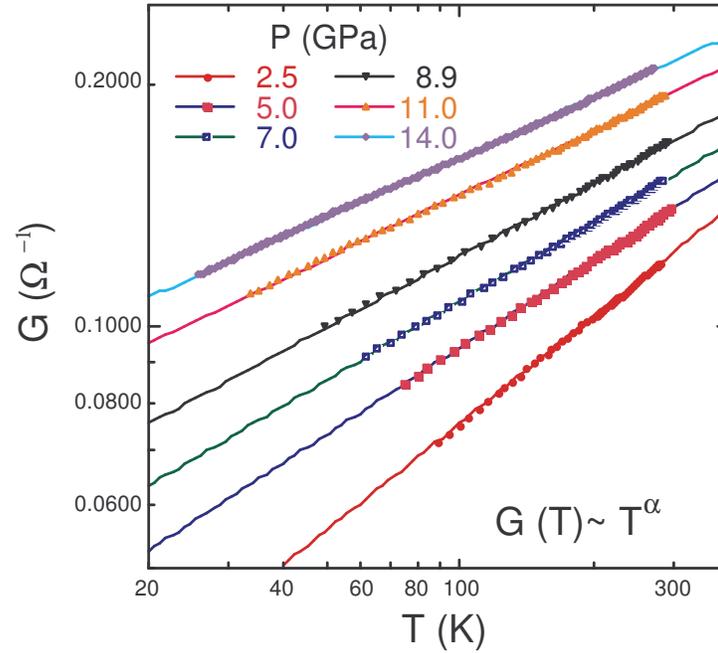
en mediciones sin presión y con valores altos de resistencia de contacto (ver sección 7 del capítulo de *Líquido de Luttinger* en la *Introducción* de esta Tesis).



**Figura .2.4:** Conductancia versus temperatura para la muestra B en un gráfico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ . Se puede apreciar como el exponente  $\alpha$  (pendiente) decrece monótonamente con presión de manera similar al de la muestra A. Las conductancias correspondientes a las presiones más bajas fueron renormalizadas para hacer más fácil de observar el cambio de la pendiente con presión.



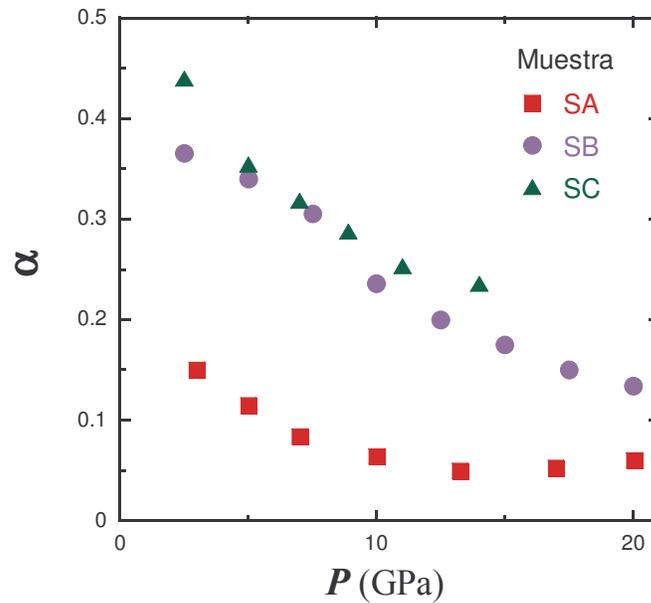
**Figura .2.5:** Conductancia versus temperatura para la muestra C en un gráfico Log-Log, se puede apreciar una región lineal (zona de altas temperaturas, resaltada) donde se observa el comportamiento según  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ . En todas las muestras se ajustara el exponente  $\alpha$  en dicha región.



**Figura .2.6:** Conductancia versus temperatura para la muestra C en un grafico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ . Se puede apreciar como el exponente  $\alpha$  (pendiente) decrece monótonamente con el aumento de presión hidrostática. La conductancia correspondiente a la presión mas baja fue renormalizada para dar claridad.

### .3 Dependencia de $\alpha(P)$ :

Si graficamos los exponentes  $\alpha(P)$  obtenidos versus presión  $P$  se puede apreciar que hay un acuerdo parcial entre todas las mediciones correspondientes a diferentes montajes. Se evidencia un decrecimiento monótono del exponente  $\alpha$  con el aumento de la presión (figura .3.1).



**Figura .3.1:** Exponente  $\alpha$  en función de presión para todas las muestras anteriores. Se observa que los exponentes obtenidos para las muestras B y C no difieren apreciablemente, pero si lo hacen respecto a la muestra A. De igual manera los exponentes tienen una tendencia a disminuir con el aumento de presión a excepción de las presiones más elevadas de la muestra A.

#### **.4 Observaciones:**

Se observa en todas las muestra un rango de temperaturas donde la conductancia sigue la ley  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$  característica de la conducción túnel en un líquido de Luttinger.

La dependencia de  $\alpha$  con presión resulta algo confusa ya que si bien, en general, tiende a reducirse con el aumento de presión, los valores son diferentes para las distintas muestras. Estas diferencias serán interpretadas luego en la sección de *Efectos de la presión en los SWNT* en el capítulo de *Análisis*.

Es importante destacar que a pesar de medir una cantidad grande de SWNT tanto en paralelo como en serie, los parámetros que se obtienen de su conductancia (donde el exponente  $\alpha$  es el más relevante) tienen que ver con el comportamiento de una única juntura promedio. Esto se ha desarrollado más extensamente en el *Apéndice : Sobre sumas de leyes de potencia*.

## Conductancia $G(V)$ en SWNT bajo presión

### .1 Resumen:

Como se ha comentado en la introducción, una de las peculiaridades de la conducción de un líquido de Luttinger es que la conductancia  $G(V)|_{T\text{ cte}}$  debe seguir una ley de escaleo determinada. Además a voltajes  $V$  elevados ( $eV \gg k_B T$ ) debe observarse una dependencia según la ley  $G(V) \propto V^\alpha$ , donde  $\alpha$  debe ser el mismo que el obtenido anteriormente de  $G(T) \propto T^\alpha$ . Este comportamiento ha sido observado anteriormente y se encuentra reportado en varias publicaciones mencionadas en la introducción. Aquí se muestra como se verifica el escaleo para todas las muestras de SWNT y todas las presiones medidas. Solo se presentarán algunos gráficos con escaleos representativos ya que habrá un escaleo diferente por cada muestra y por cada presión medida. Finalmente se verifica el acuerdo que se observa entre las diferentes muestras medidas y el acuerdo con los exponentes  $\alpha$  previamente obtenidos. Por último se muestra como varía este exponente y el número de uniones túnel en serie como función de la presión hidrostática aplicada.

### .2 Ley de escaleo:

La conductancia  $G$  se puede escribir según Grabert&Wiess<sup>1</sup> como:

$$G(V, T, \alpha, \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right)^\alpha \cosh\left( \gamma \frac{eV}{2k_B T} \right) \frac{\left| \Gamma\left( \frac{\alpha+1}{2} + i\gamma \frac{eV}{2\pi k_B T} \right) \right|^2}{\Gamma(\alpha+1)}$$

Si normalizamos por el valor de la conductancia  $G$  a voltajes  $V$  pequeños obtenemos:

$$\frac{G(V, T, \gamma, \alpha, \omega)}{G(V=0, T, \gamma, \alpha, \omega)} = F\left( \frac{eV}{k_B T}, \gamma, \alpha \right) = \cosh\left( \gamma \frac{eV}{2k_B T} \right) \frac{\left| \Gamma\left( \frac{\alpha+1}{2} + i\gamma \frac{eV}{2\pi k_B T} \right) \right|^2}{\left| \Gamma\left( \frac{1}{2}(1+\alpha) \right) \right|^2}$$

<sup>1</sup> Desarrollado en el sección 8 del capítulo de Líquido de Luttinger, en la introducción de esta tesis.

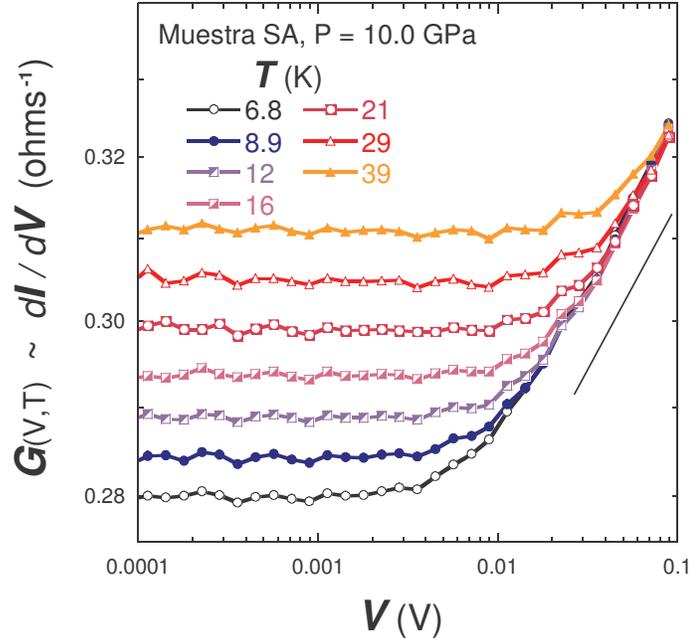
Donde se puede apreciar que esta cantidad solo es función de  $\frac{eV}{k_B T}$ . Entonces si se realizan mediciones de conductancia  $G(V,T)=dI/dV$  a distintos voltajes  $V$  y a temperaturas  $T_i$  constantes, luego cada curva a diferente temperatura  $T_i$  debe colapsar en una única curva al graficar los valores de  $G(V,T)$  versus  $\frac{eV}{k_B T}$ . Si bien no se midió la conductancia diferencial  $G(V,T)$ , esta es fácilmente calculable a partir de las mediciones de Voltaje  $V$  en función de Corriente  $I$  a temperatura constante (este tipo de mediciones recibe comúnmente el nombre de curvas IV). En los gráficos que se muestran a continuación, este paso ya fue realizado (derivando numericamente) mostrando  $G(V,T)=dI/dV$  como función de  $\frac{eV}{k_B T}$ . En la figura 2.1 se muestran derivadas típicas  $dI/dV$  obtenidas de las curvas IV realizadas sobre la muestra A a una presión de  $P=10$  GPa.

Una vez que se realiza el escaleo se puede ajustar la expresión anterior obteniendo así dos parámetros relevantes ( $\alpha$  y  $\gamma$ ).

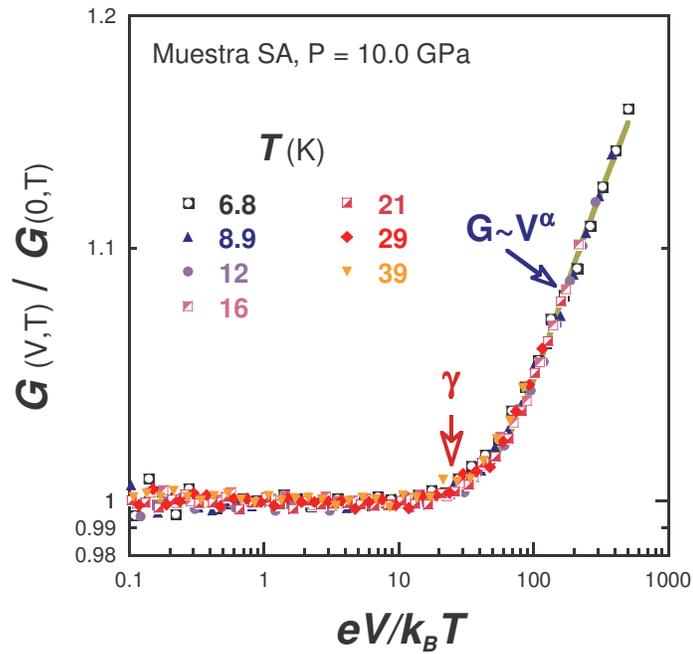
El parámetro  $\alpha$  tiene que ver con las no linealidades observadas y, a  $V$  altos, es el exponente que determina como debe depender la conductancia con el voltaje  $G(V) \propto V^\alpha$ . Mientras que el parámetro  $\gamma$  depende de la cantidad de juntas en serie que se están midiendo. Es decir, dado que se esta interpretando las mediciones como las de una junta nanotubo-nanotubo, el voltaje de muchas juntas en serie deberá ser normalizado correctamente para obtener el valor correcto de caída de potencial por junta. Ahora, en el caso de suponer juntas idénticas la normalización es trivialmente el número de juntas en serie. Pero en general, las juntas no son idénticas y por tanto habrá que hacer un promedio pesado por los valores de resistencias. En la práctica se lo suele dejar como variable de ajuste aún para el caso de 2 juntas, donde los valores límites que puede tomar son de  $\gamma = 0.5$  que correspondería a juntas idénticas ó de  $\gamma = 1$  que correspondería a una junta mucho mas resistiva que la otra, los diferentes autores suelen obtener valores intermedios  $0.5 < \gamma < 1.0$ .

En los gráficos estos dos parámetros pueden ser fácilmente identificables, la inversa del parámetro  $\gamma$  corresponde al valor de  $\frac{eV}{k_B T}$  donde comienzan las no-linealidades, mientras que el parámetro  $\alpha$  corresponde a la pendiente de la no linealidad observada (en escalas Log-Log, gráficos .2.1 y .2.2).

El ajuste de la expresión anterior se realizo mediante un programa en lenguaje c/c++ que minimiza la diferencias cuadráticas entre la función a ajustar y los puntos medidos (*Apéndice: Algoritmos*).



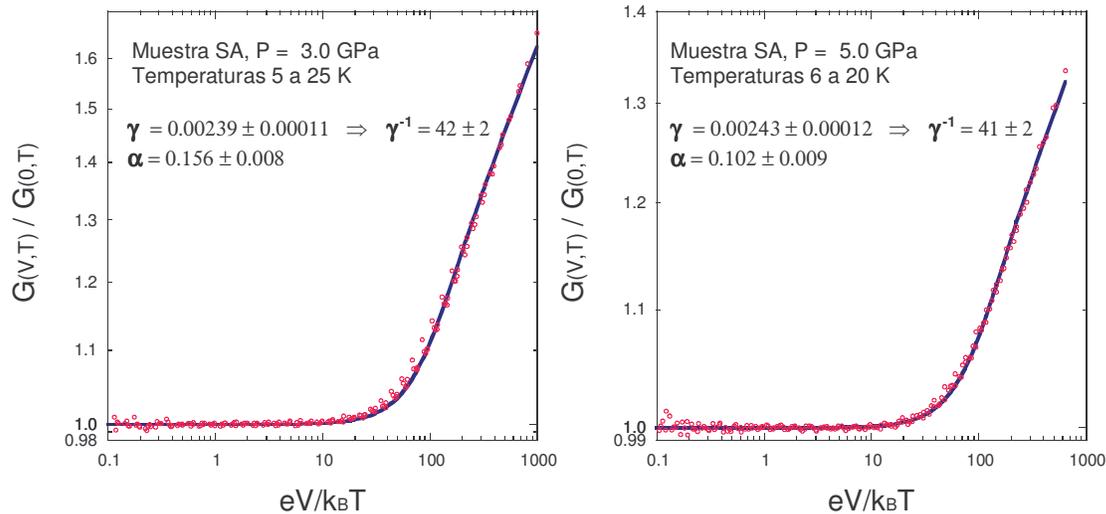
**Figura .2.1:** Conductancia  $G(V,T) = dI/dV$  en función del voltaje para la presión  $P=10.0$  GPa de la muestra A, en un gráfico Log-Log. Se puede apreciar una región lineal a voltajes elevados donde se observa el comportamiento según  $G(V) \propto V^\alpha$ .



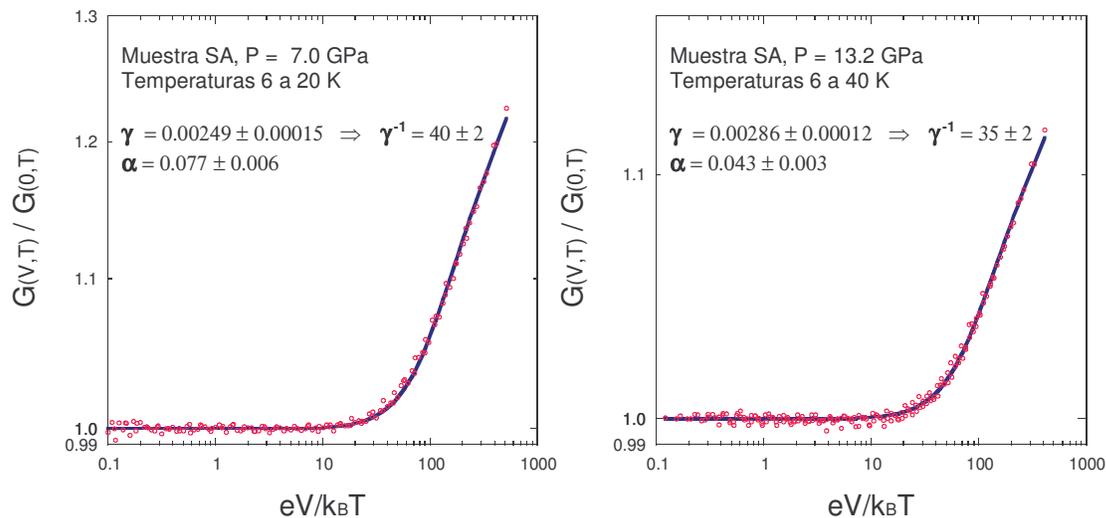
**Figura .2.2:** Conductancia normalizada versus  $eV/k_B T$  para la presión  $P=10.0$  GPa de la muestra A, en un gráfico Log-Log. Se puede apreciar una región lineal donde se observa el comportamiento según  $G(V) \propto V^\alpha$ . Como así también una región óhmica a bajo voltaje  $V$  y el punto de partida de las no linealidades que está vinculado con el valor del parámetro  $\gamma \sim 0.0267 \pm 0.0012$  el cual sugiere una cantidad mínima de uniones túnel de  $\gamma^{-1} \sim 37 \pm 2$ . Por otro lado también se obtuvo el valor del exponente  $\alpha \sim 0.054 \pm 0.004$ .

### .3 Ejemplos típicos de escaleo:

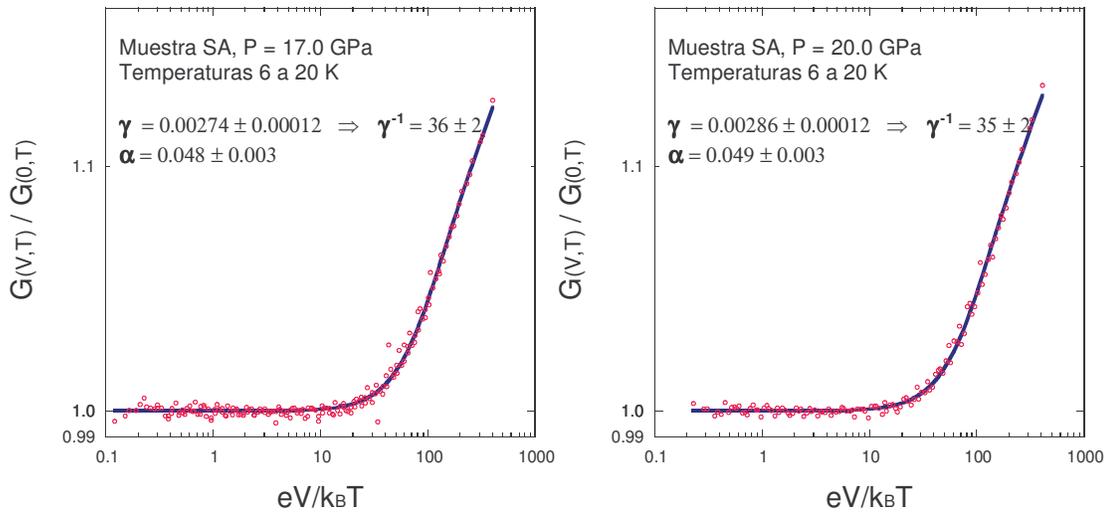
Se han realizado gran cantidad de curvas IV en varias muestras y presiones. De las mismas, en un primer paso, se obtiene numericamente su derivada (como la mostrada en la figura 2.1). En un segundo paso se renormaliza cada curva para poder observar el escaleo y ajustar los parámetros  $\alpha$  y  $\gamma$ . A continuación, sólo se muestran algunos escaleos típicos y los valores de ajuste obtenidos.



**Figura .3.1:** Escaleo de las curvas IV en diagramas Log-Log para las presión  $P=3.0$  y  $5.0$  GPa de la muestra SA. Se han utilizados las curvas IV correspondientes a temperaturas comprendidas en los rangos especificados.



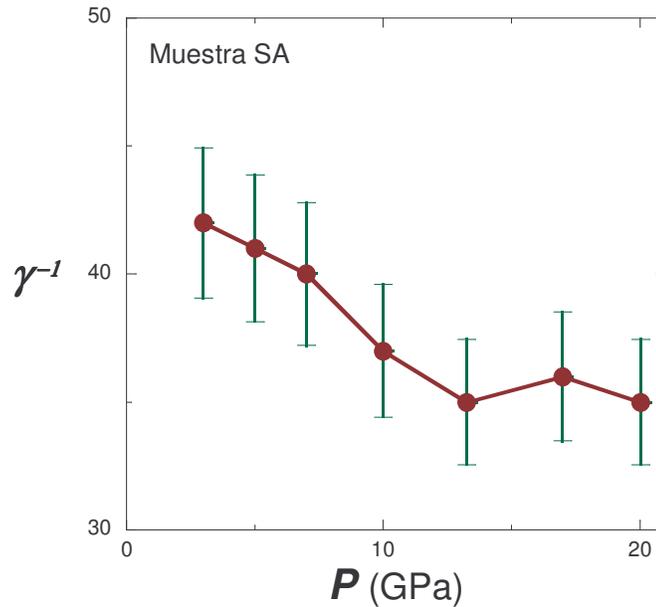
**Figura .3.2:** Escaleo de las curvas IV en diagramas Log-Log para las presión  $P=7.0$  y  $13.2$  GPa de la muestra SA (la presión  $10.0$  GPa se ha mostrado como ejemplo en la figura 2.1). Se han utilizados las curvas IV correspondientes a temperaturas comprendidas en los rangos especificados. Notar como, con el incremento de presión y consiguiente incremento de la conductancia (apreciable claramente en el capítulo de *Conductancia  $G(T)$  en SWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta Tesis) sumado a la reducción del exponente  $\alpha$ , se va reduciendo la no linealidad observada a altos voltajes.



**Figura .3.3:** Escaleo de las curvas IV en diagramas Log-Log para las dos últimas presiones  $P=7.0$  y  $13.2$  GPa de la muestra SA. Se han utilizados las curvas IV correspondientes a temperaturas comprendidas en los rangos especificados.

#### .4 Dependencia de $\gamma P$ :

Recordemos que el significado de  $\gamma^{-1}$  es la cantidad de uniones túnel en serie entre contactos de voltaje (desarrollado en la sección *Expresiones refinadas para el Tüneleo a un líquido de Luttinger* del capítulo de *Líquido de Luttinger*, en la *Introducción* de esta Tesis).

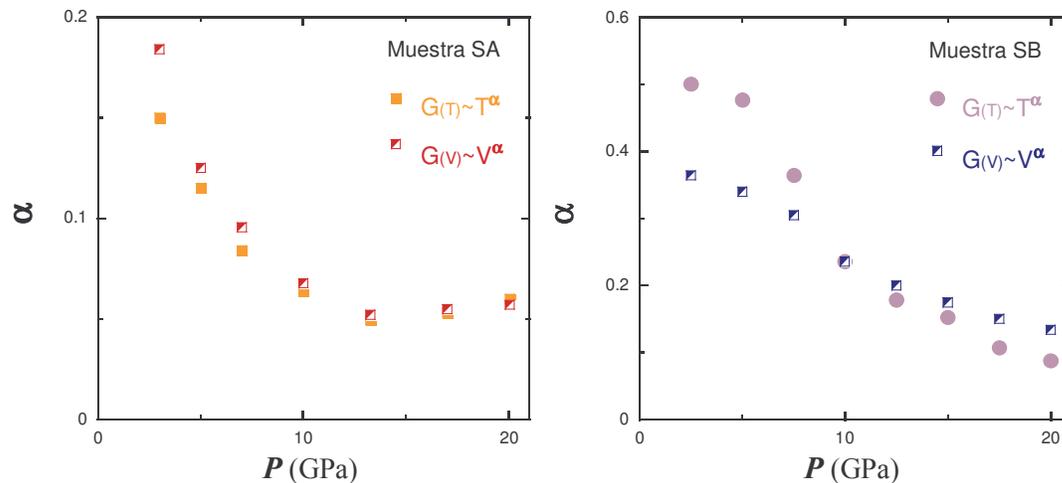


**Figura .4.1:** Cantidad de uniones túnel en serie  $\gamma^{-1}$  en función de presión para la muestra SA. Este parámetro ha sido obtenido del escaleo realizado para cada presión (mostrados en las figuras 3.1 a 3.4). Se observa una variación muy pequeña y del orden del error de la cantidad de uniones túnel al ir variando la presión.

Si graficamos los  $\gamma^{-1}$  obtenidos de los diferentes escaleos vs. presión  $P$  se puede apreciar (figura 4.1) que si bien la cantidad de uniones va disminuyendo al aumentar la presión, esta variación es muy pequeña y del orden del error con el cual fueron determinadas dichas cantidades. Esto resulta de vital importancia si se desean comparar los resultados pertenecientes a diferentes presiones de una misma muestra, ya que sería la prueba de que la cantidad de contactos entre nanotubos se ve casi inalterada por el aumento de la presión.

### .5 Dependencia de $\alpha(P)$ :

En las figuras 5.1 y 5.2 se grafican los exponentes  $\alpha$  obtenidos de los diferentes escaleos vs presión  $P$  y se comparan con los obtenidos anteriormente del análisis de la conductancia como función de la temperatura ( $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ ).

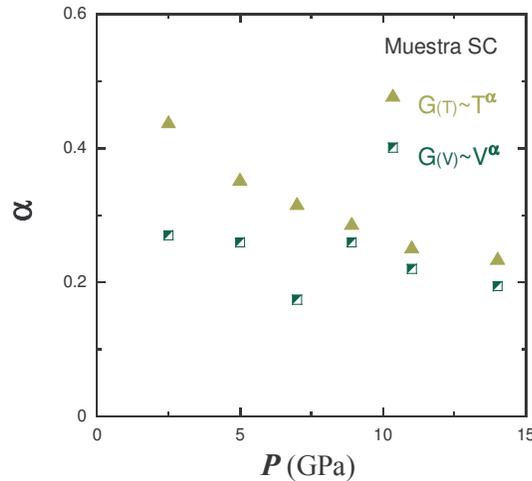


**Figura .5.1:** Exponente  $\alpha$  en función de presión para las muestras SA y SB. Se han graficado tanto los exponentes obtenidos del comportamiento según  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$  como los del comportamiento según  $G(V, T \sim 0) \propto V^\alpha$  obtenidos del escaleo anterior. Para la muestra SA se observa un excelente acuerdo, mientras que para la muestra SB el acuerdo no es muy bueno, especialmente a bajas presiones. Notar que a altas presiones en la muestra SB se obtiene un exponente ligeramente menor con el análisis del escaleo que frente al comportamiento de la conductancia en función de temperatura.

Se puede apreciar que los exponentes obtenidos para la muestra SA tienen un acuerdo casi excelente, con la posible excepción de los correspondientes a la presión mas pequeña. En la muestra SB, en cambio, las diferencias a bajas presiones son mucho mayores. La razón de esta discrepancia es fácil de entender. En un primer paso debemos comprender que el análisis del escaleo resulta posible sólo en el límite  $eV \gg k_B T$ , y por ende sólo las

temperaturas más bajas brindarán un amplio rango de voltajes donde pueda ajustarse en forma precisa un comportamiento tipo  $G(V, T \sim 0) \propto V^\alpha$ . Esto se puede entender observando la figura 2.2, la precisión del parámetro  $\alpha$  está directamente relacionada con la relación entre el máximo  $eV/k_B T$  que uno es capaz de medir y el parámetro  $\gamma$  (que es una cantidad fija). De esta manera resulta claro que a menor temperatura, mayor será el máximo valor  $eV/k_B T$  que uno podrá medir y consiguientemente mayor la precisión en el ajuste de  $\alpha$ . Es decir que el análisis resulta efectivo sólo a bajas temperaturas. Ahora, en un segundo paso, debemos revisar las curvas de conductividad  $G$  versus temperatura  $T$  y advertir los rangos de temperaturas definidos para realizar el ajuste del comportamiento  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ . En todos los casos se excluye las temperaturas bajas a presiones pequeñas, y aún mas fuertemente en las muestras mas resistivas como SB y SC (por efectos de Bloqueo de Coulomb, ver *Conductancia  $G(T)$  en SWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta Tesis).

Resumiendo, dado que el método del escaleo no es preciso en las temperaturas permitidas (temperaturas altas) es muy probable que los exponentes obtenidos para esas presiones muestren diferencias significativas con los obtenidos de  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ .



**Figura 5.2:** Exponente  $\alpha$  en función de presión para la muestra SC. Se han graficado tanto los exponentes obtenidos del comportamiento según  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$  como los del comportamiento según  $G(V, T \sim 0) \propto V^\alpha$  obtenidos del escaleo anterior. Notar el pobre acuerdo entre ambos a bajas presiones.

Finalmente, se puede afirmar que hay un buen acuerdo entre ambos exponentes. Sin embargo, el método del escaleo suele involucrar muchas más variables que la simple medición de  $G$  en función de  $T$ . Como se debe trabajar en el límite de bajas temperaturas no será una cantidad confiable para muestras resistivas. Dado que se debe lograr el mayor voltaje posible suele ser necesario aplicar altas corrientes que pueden producir calentamiento, por ende también hay un límite en el máximo voltaje aplicable y dicho límite depende de la muestra. Por otro lado, si el número de juntas en serie es elevado, entonces el voltaje necesario para obtener un comportamiento no lineal será también mayor lo cual

dificulta la determinación correcta tanto de  $\alpha$  como de  $\gamma$ . En definitiva el escaleo se puede realizar para verificar si el mismo es válido y si se obtiene un exponente similar al obtenido de  $G(V \sim 0, T) \propto T^\alpha$ , pero la precisión del valor obtenido es muy dependiente de la muestra a medir, lo cual lo hace poco universal.

## **.6 Discusión:**

Se observa en todas las muestras y presiones donde se midieron curvas IV un excelente escaleo en un amplio rango de temperaturas (desde  $\sim 5$  a  $\sim 40$  K). A temperaturas mayores a 40 K, si bien pueden medirse curvas IV, sólo se logra apreciar la parte óhmica de la curva escaleada. Esto se debe a que para lograr observar las no linealidades se debe aumentar el voltaje en forma proporcional a la temperatura. Dado que la conductividad de la muestra aumenta con temperatura, una misma corriente de excitación establecerá sobre la muestra una menor diferencia de tensión a alta temperatura frente a la que se tendría a baja temperatura. Es decir que a alta temperatura se debe aumentar la corriente enormemente como para compensar el aumento tanto en conductividad de la muestra como el aumento en temperatura. Está claro que hay límites a la máxima corriente aplicable determinados por el calentamiento de la muestra. Por lo tanto, resulta que la determinación de ambos parámetros de ajuste (exponente  $\alpha$  y constante de normalización del voltaje  $\gamma$ ) en el límite de alta temperatura es inexacta. Por el contrario, los mismos son fácilmente determinables en el límite opuesto (bajas temperaturas).

El acuerdo entre los exponentes  $\alpha$  obtenidos de este escaleo ( $G \propto V^\alpha$ ) y de la dependencia de la conductancia con temperatura,  $G \propto T^\alpha$ , se considera satisfactorio ya que se han dado razones que explican las diferencias obtenidas para las muestras más resistivas a bajas presiones.

Se estimó el valor de  $\gamma^{-1}$  para la muestra SA, del orden de  $\gamma^{-1} \sim 40$  (las otras muestras dieron valores cercanos a  $\gamma^{-1} \sim 70$ ). Lo cual indica una gran cantidad de juntas en serie (mínimo de 40 juntas idénticas). Pero lo que es aún más importante, este valor no cambia apreciablemente al ir aumentando la presión (dentro del error de aproximadamente del 7%). Esto resulta de vital importancia si se desean comparar los resultados pertenecientes a diferentes presiones de una misma muestra, ya que sería la prueba de que la cantidad de contactos entre nanotubos se ve casi inalterada por el aumento de la presión. En cambio, sí se observa una variación en el exponente  $\alpha$  que puede atribuirse a un cambio en la conductividad túnel del contacto.

Es importante destacar que a pesar de medir una cantidad grande de SWNT tanto en paralelo como en serie, los parámetros que se obtienen de su conductancia (donde el exponente  $\alpha$  es el más relevante) tienen que ver con el comportamiento de una única juntura promedio. Esto se ha desarrollado más extensamente en *Apéndice : Sobre sumas de leyes de potencia*.



## ***Resultados: MWNT***



## Resistencia $R(T)$ en MWNT bajo presión

### .1 Resumen:

Aquí se muestran las curvas de resistencia en función de temperatura para diferentes presiones sobre nanotubos multipared.

### .2 Mediciones:

Se realizaron 4 series de mediciones de resistencia en función de temperatura bajo diferentes presiones. En general, se realizaron unas 7 presiones por serie. Las mediciones fueron realizadas con la configuración clásica de 4 terminales con inversión de corriente. Las muestras utilizadas en cada serie corresponden a una única partida de MWNT provista por el *Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics & Center for the Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Science* – China. Esencialmente, entre una serie y otra, se varía el montaje. Estas variaciones son en la cantidad de muestra utilizada (lo cual repercute en el área transversal por donde circulará la corriente) y en la distancia de separación entre contactos (Separación entre contactos de voltaje entre 150 y 350um).

Cada serie fue nombrada con una letra diferente (A, B, C y D<sup>1</sup>). A continuación se muestran los datos como fueron medidos para cada una de ellas.

En todas las muestras se presenta un gráfico con los valores resistencia  $R$  medidos versus temperatura en escalas semi-Log.

---

<sup>1</sup> En varios gráficos aparecerán referenciadas como SA, SB, SC y SD.

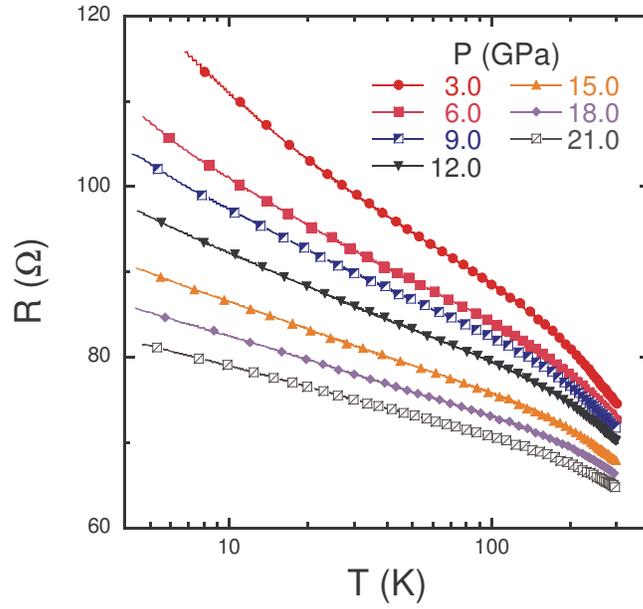


Figura .2.1: Resistencia versus temperatura para la muestra A en un grafico semi-Log.

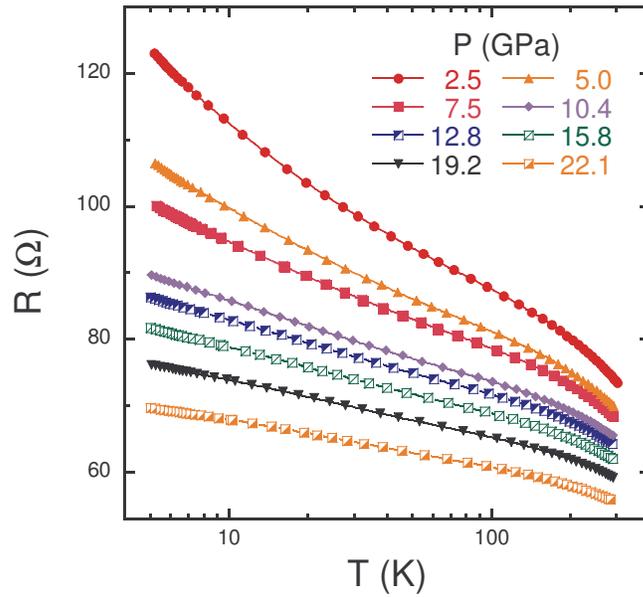
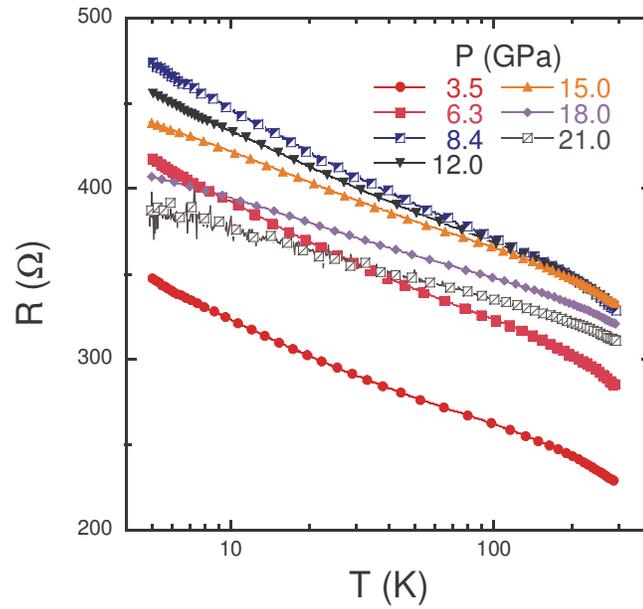
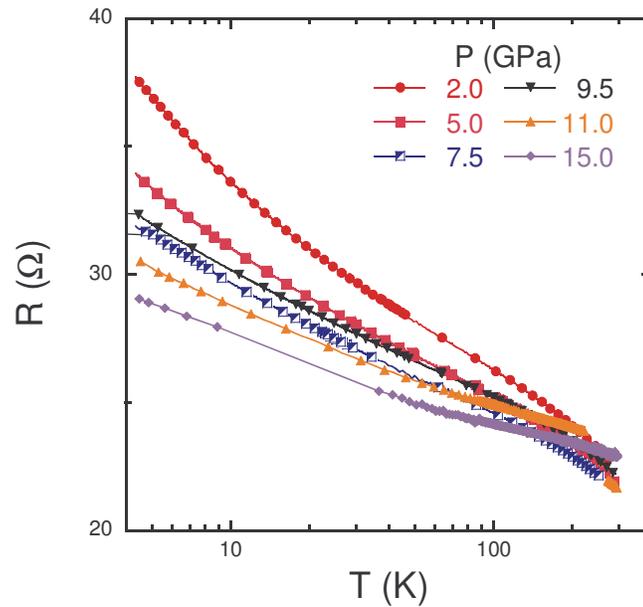


Figura .2.2: Resistencia versus temperatura para la muestra B en un grafico semi-Log.



**Figura .2.3:** Resistencia versus temperatura para la muestra C en un gráfico semi-Log. En esta muestra se observa un comportamiento algo errático de la Resistencia en función de la presión, primero (a presiones bajas) la resistencia crece con presión y luego decrece como en las muestras A y B.



**Figura .2.4:** Resistencia versus temperatura para la muestra D en un gráfico semi-Log. Aquí el comportamiento no monótono observado en las dos últimas presiones se debe a la pérdida de un contacto.

### **.3 Observaciones:**

No se realiza ningún análisis más allá de remarcar que la resistencia aumenta al bajar la temperatura, es decir, un comportamiento tipo semiconductor. Y que en todos los casos la resistencia desciende al aumentar la presión. Se remarca que en todas las muestras puede notarse un comportamiento general cualitativamente similar tanto en la dependencia de la resistencia con presión como con temperatura. Ha de tenerse en cuenta que las diferentes muestras barren, en su conjunto, un buen espectro de valores de resistencia.

## Conductancia $G(T)$ en MWNT bajo presión

### **.1 Resumen:**

Como mencionamos anteriormente, una de las peculiaridades de la conducción de un líquido de Luttinger es que la conductancia  $G(T)$  sigue la ley  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ . Aquí se muestra como esta ley se verifica para las mediciones sobre los diferentes montajes realizados con MWNT en cierto rango de temperaturas. Se muestra también el acuerdo que se observa entre las diferentes muestras medidas y se determina como varía este exponente como función de presión hidrostática aplicada.

### **.2 Mediciones y obtención de $\alpha(P)$ :**

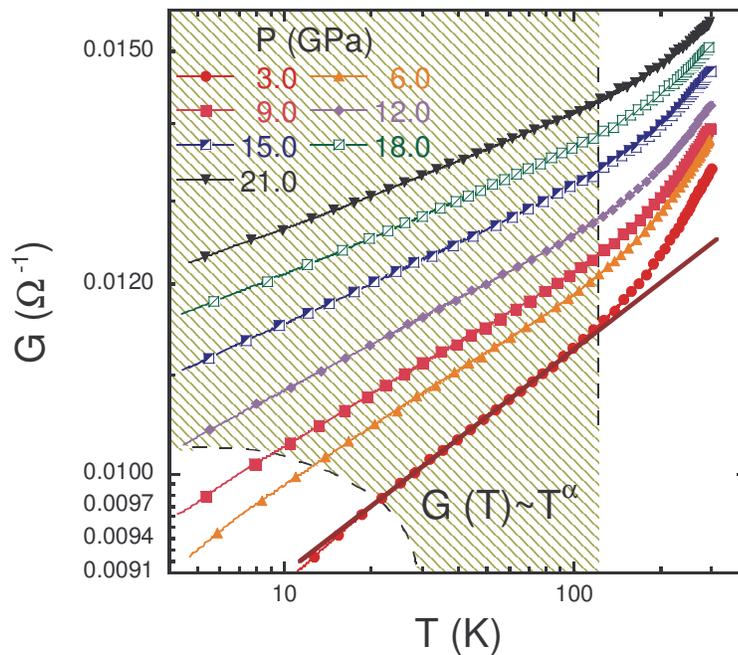
Al igual que en el caso de SWNT, se realiza un primer análisis sobre las mediciones de resistencia  $R$  en función de temperatura  $T$  correspondientes a las muestras de MWNT (series A, B, C y D<sup>1</sup>). La intención de este primer análisis es establecer si se sigue una ley según  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ , característica de una conducción en líquidos de Luttinger.

---

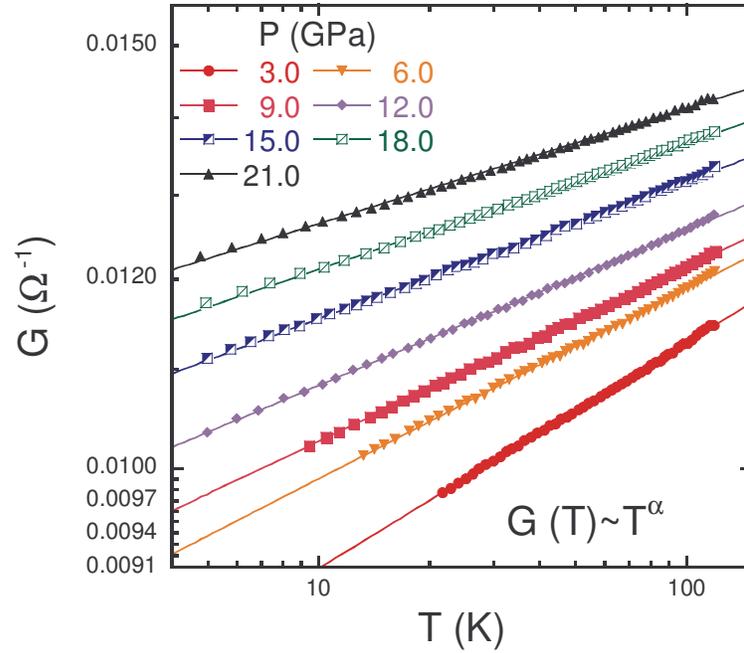
<sup>1</sup> En varios gráficos aparecerán referenciadas como SA, SB, SC y SD.

En todas las muestras se presenta primero un gráfico con los valores de  $G=R^{-1}$  versus temperatura en escalas Log-Log. En este gráfico se muestra la región de temperaturas donde se sigue la ley  $G_{(V\sim 0, T)} \propto T^\alpha$  para cada curva  $G(T)$  medida a una presión diferente. Luego se muestra otro gráfico con el detalle de la regresión lineal realizada para determinar el exponente  $\alpha$ . En estos últimos gráficos, algunas curvas se han desplazado rígidamente en dirección vertical para visualizar mejor la tendencia de  $\alpha$  con la presión, según se indica oportunamente en cada caso.

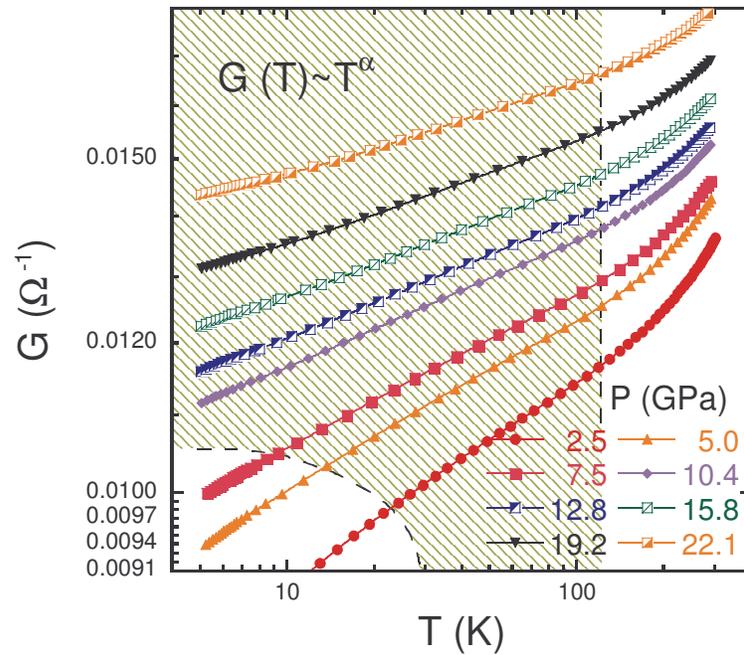
Por último, las mediciones fueron realizadas con corrientes  $I$  pequeñas de manera que resulta también que  $G=R^{-1}=\frac{dI}{dV}$ , ya que no se observan no linealidades.



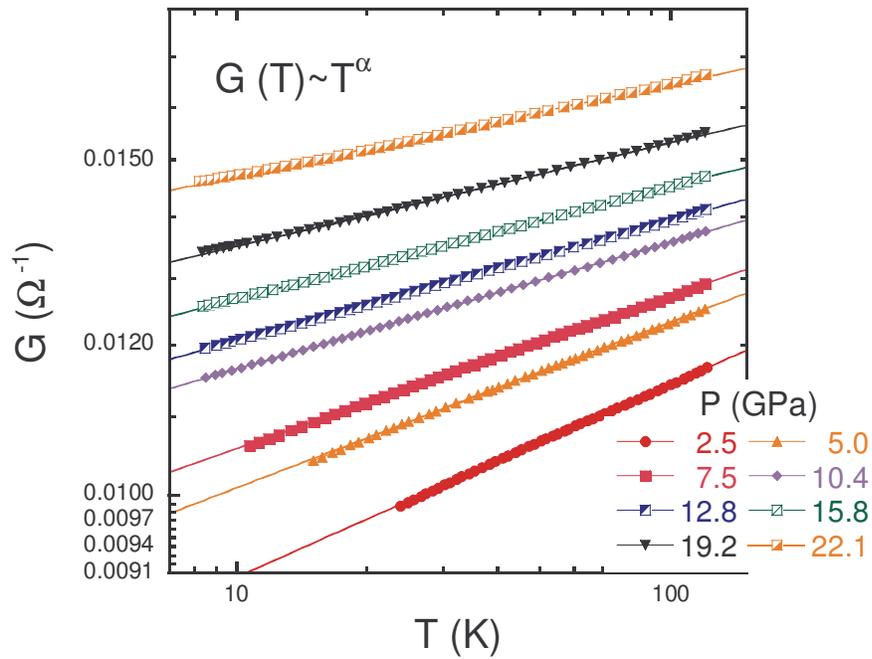
**Figura .2.1:** Conductancia versus temperatura para la muestra A en un gráfico Log-Log, se puede apreciar una región lineal donde se observa el comportamiento según  $G_{(V\sim 0, T)} \propto T^\alpha$ . En todas las muestras se ajustara solo dicha región (~4 a 100K).



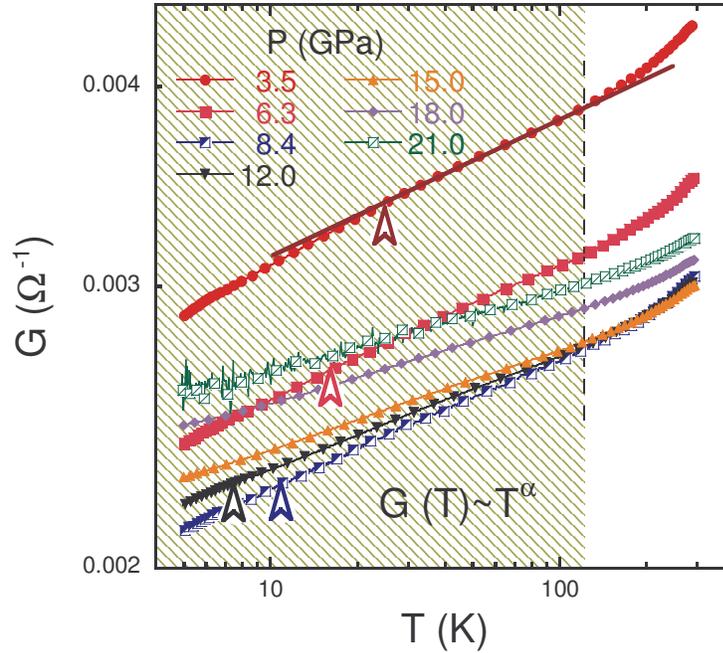
**Figura .2.2:** Conductancia versus temperatura para la muestra A en un grafico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a  $G_{(V=0,T)} \propto T^\alpha$ . Se puede apreciar como el exponente  $\alpha$  (pendiente) decrece monótonamente con el aumento de presión hidrostática.



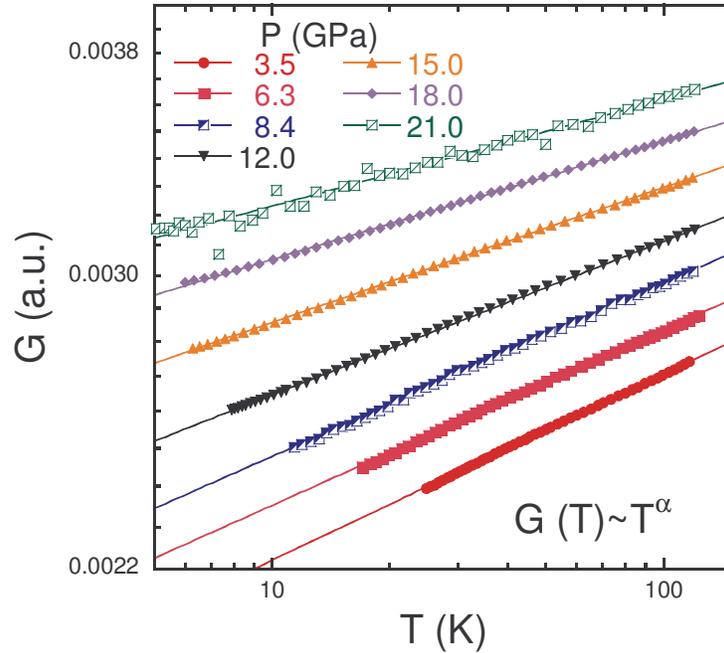
**Figura .2.3:** Conductancia versus temperatura para la muestra B en un grafico Log-Log. Se muestra la región de valides de la ley  $G_{(V=0,T)} \propto T^\alpha$ .



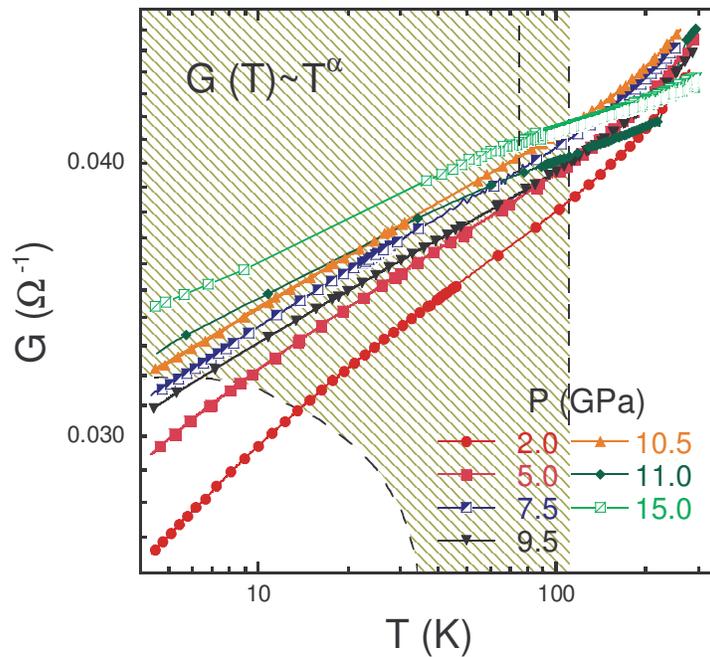
**Figura .2.4:** Conductancia versus temperatura para la muestra B en un grafico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ . Se puede apreciar como el exponente  $\alpha$  (pendiente) decrece de manera similar al de la muestra A.



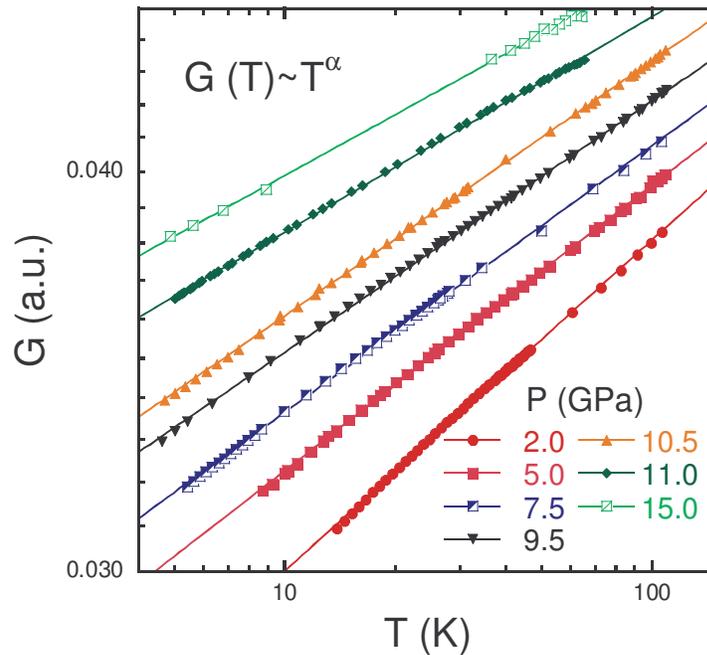
**Figura .2.5:** Conductancia versus temperatura para la muestra C en un grafico Log-Log. Se muestra la región de valides de la ley  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ , el limite inferior se le apunta con una flecha dado el comportamiento no monótono de la conductancia como función de presión (lo cual si sucedía en la muestras anteriores). Este comportamiento extraño, debe ser así, y es explicado en otra sección de este capitulo.



**Figura .2.6:** Conductancia versus temperatura para la muestra C en un grafico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a  $G_{(V=0,T)} \propto T^\alpha$ . Los datos de cada presión fueron multiplicados por una constante arbitraria para hacer más fácil de observar el cambio de la pendiente con presión. A pesar del comportamiento no monótono de la conductancia como función de presión (el cual se observa bien en el grafico anterior), se puede apreciar que el exponente  $\alpha$  (pendiente) decrece de manera similar al de las muestras A y B.



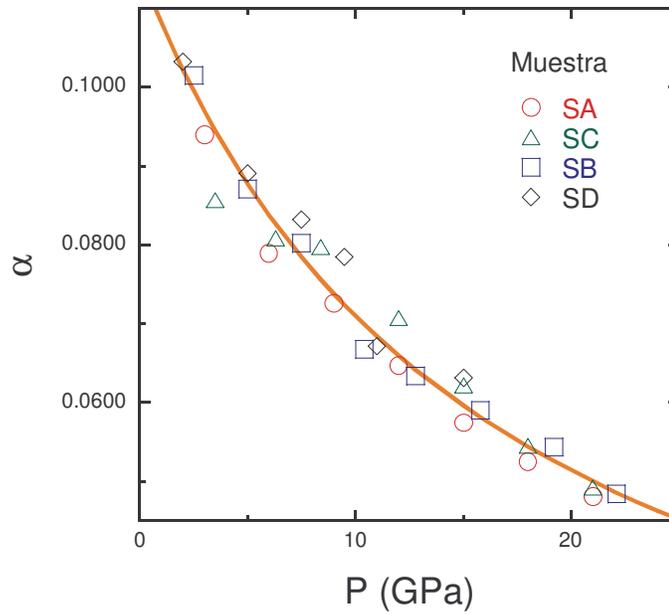
**Figura .2.7:** Conductancia versus temperatura para la muestra D en un grafico Log-Log. Se muestra la región de valides de la ley  $G_{(V=0,T)} \propto T^\alpha$ . Se ha perdido un contacto en las dos ultimas presiones por lo cual la región de valides de alta temperatura se modifica en dichas curvas dado que la pequeña resistencia de los contactos es resulta relevante.



**Figura .2.8:** Conductancia versus temperatura para la muestra D en un gráfico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$ . Los datos de algunas presiones (9.5 a 15.0 GPa) fueron multiplicados por una constante arbitraria para hacer más fácil de observar el cambio de la pendiente con presión. Aquí también el exponente  $\alpha$  (pendiente) decrece de manera similar al de las muestras A, B y C.

### .3 Dependencia de $\alpha(P)$ :

Si graficamos los exponentes  $\alpha(P)$  obtenidos vs presión  $P$  se puede apreciar que hay un buen acuerdo entre todas las mediciones correspondientes a diferentes montajes. Se evidencia un decrecimiento monótono del exponente  $\alpha$  con el aumento de la presión (figura .3.1).



**Figura .3.1:** Exponente  $\alpha$  en función de presión para todas las muestras anteriores. La línea es solo una guía para el ojo. Se observa un acuerdo entre todas las muestras para el comportamiento de dicho exponente con presión.

#### **.4 Observaciones:**

Se observa en todas las muestra un rango de temperaturas ( $\sim 10$  a  $\sim 100$ K) donde la conductancia sigue la ley  $G_{(V \sim 0, T)} \propto T^\alpha$  característica de la conducción túnel en un líquido de Luttinger.

La dependencia de  $\alpha$  con presión resulta equivalente para todas las muestras, y será interpretada en otro ítem de este capítulo.

Es importante destacar que a pesar de medir una cantidad grande de MWNT tanto en paralelo como en serie, los parámetros que se obtienen de su conductancia (donde el exponente  $\alpha$  es el más relevante) tienen que ver con el comportamiento de una única juntura promedio. Esto se ha desarrollado más extensamente en *Apéndice : Sobre sumas de leyes de potencia.*



## Conductancia $G(V)$ en MWNT bajo presión

### .1 Resumen:

Como se ha comentado en la introducción, una de las peculiaridades de la conducción de un líquido de Luttinger es que la conductancia  $G(V)|_{T\text{cte}}$  debe seguir una ley de escaleo determinada. Además a voltajes  $V$  elevados debe observarse una dependencia según la ley  $G(V) \propto V^\alpha$ , donde  $\alpha$  debe ser el mismo que el obtenido anteriormente de  $G(T) \propto T^\alpha$ . Este comportamiento ha sido observado anteriormente en la conducción de SWNT presentada en los *Resultados* de esta Tesis y reportado en varias publicaciones mencionadas en la introducción. Aquí se muestra como se verifica el escaleo para todas las muestras de MWNT y todas las presiones medidas, sin embargo, solo se muestran algunos gráficos con escaleos representativos ya que habrá un escaleo diferente por cada muestra y por cada presión medida. Finalmente se verifica el acuerdo que se observa entre las diferentes muestras medidas y el acuerdo con los exponentes  $\alpha$  previamente obtenidos. Por último se muestra como varía este exponente como función de la presión hidrostática aplicada.

### .2 Ley de escaleo:

La conductancia  $G$  se puede escribir según Grabert & Wiess<sup>1</sup> como:

$$G(V, T, \alpha, \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right)^\alpha \cosh \left( \gamma \frac{eV}{2k_B T} \right) \frac{\left| \Gamma \left( \frac{\alpha+1}{2} + i\gamma \frac{eV}{2\pi k_B T} \right) \right|^2}{\Gamma(\alpha+1)}$$

si normalizamos por el valor de la conductancia  $G$  a voltajes  $V$  pequeños obtenemos:

<sup>1</sup> Desarrollado en el sección 8 del capítulo de Líquido de Luttinger, en la introducción de esta tesis.

$$\frac{G(V, T, \gamma, \alpha, \omega)}{G(V = 0, T, \gamma, \alpha, \omega)} = F\left(\frac{eV}{k_B T}, \gamma, \alpha\right) = \cosh\left(\gamma \frac{eV}{2k_B T}\right) \frac{\left|\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{2} + i\gamma \frac{eV}{2\pi k_B T}\right)\right|^2}{\left|\Gamma\left(\frac{1}{2}(1+\alpha)\right)\right|^2}$$

Donde se puede apreciar que esta cantidad solo es función de  $\frac{eV}{k_B T}$ . Entonces, si se realizan mediciones de conductancia  $G(V, T) = dI/dV$  a distintos voltajes  $V$  y a temperaturas  $T_i$  constantes, luego cada curva a diferente temperatura  $T_i$  debe colapsar en una única curva al graficar los valores de  $G(V, T)$  versus  $\frac{eV}{k_B T}$ .

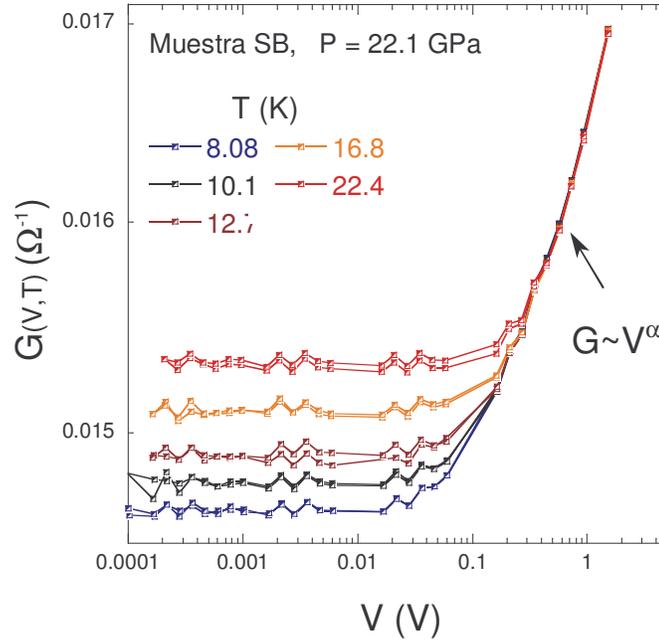
Si bien no se midió la conductancia diferencial  $G(V, T)$ , esta es fácilmente calculable a partir de las mediciones de Voltaje  $V$  en función de Corriente  $I$  a temperatura constante (este tipo de mediciones recibe comúnmente el nombre de curvas IV). En los gráficos que se muestran a continuación (figuras 2.1 a 3.3), este paso ya fue realizado (derivando numericamente) mostrando  $G(V, T) = dI/dV$  como función de  $\frac{eV}{k_B T}$ .

Una vez que se realiza el escalado se puede ajustar la expresión anterior obteniendo así dos parámetros relevantes ( $\alpha$  y  $\gamma$ ).

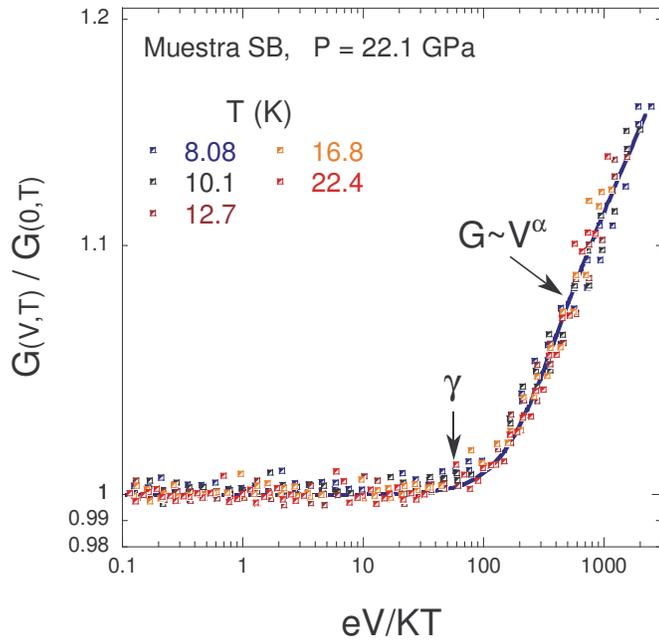
El parámetro  $\alpha$  tiene que ver con las no linealidades observadas y, a  $V$  altos, es el exponente que determina cómo debe depender la conductancia con el voltaje  $G(V) \propto V^\alpha$ . Mientras que el parámetro  $\gamma$  depende de la cantidad de juntas en serie que se están midiendo. Es decir, dado que se está interpretando las mediciones como las de una junta nanotubo-nanotubo, el voltaje de muchas juntas en serie deberá ser normalizado correctamente para obtener el valor correcto de caída de potencial por junta. Ahora, en el caso de suponer juntas idénticas la normalización es trivialmente el número de juntas en serie. Pero en general, las juntas no son idénticas y por tanto habrá que hacer un promedio pesado por los valores de resistencias. En la práctica se lo suele dejar como variable de ajuste aún para el caso de 2 juntas, donde los valores límites que puede tomar son de  $\gamma = 0.5$  que correspondería a juntas idénticas ó de  $\gamma = 1$  que correspondería a una junta mucho más resistiva que la otra, los diferentes autores suelen obtener valores intermedios  $0.5 < \gamma < 1.0$ .

En los gráficos estos dos parámetros pueden ser fácilmente identificables, la inversa del parámetro  $\gamma$  corresponde al valor de  $\frac{eV}{k_B T}$  donde comienzan las no-linealidades, mientras que el parámetro  $\alpha$  corresponde a la pendiente de la no linealidad observada (en escalas logarítmicas, gráficos .2.1 y .2.2).

El ajuste de la expresión anterior se realizó mediante un programa en lenguaje c/c++ que minimiza la diferencias cuadráticas entre la función a ajustar y los puntos medidos (*Apéndice: Algoritmos*).



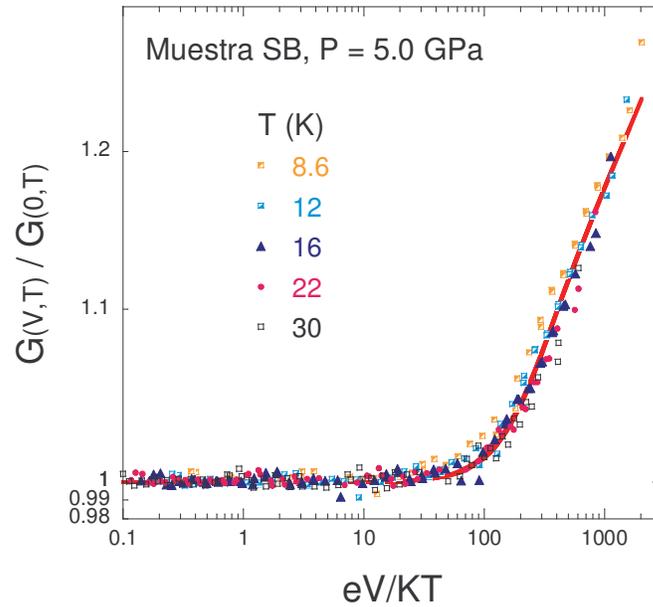
**Figura .2.1:** Conductancia  $G(V,T) = dI/dV$  en función del voltaje para la presión  $P=22.1$  GPa de la muestra B, en un gráfico Log-Log. Se puede apreciar una región lineal donde se observa el comportamiento según  $G(V) \propto V^\alpha$ .



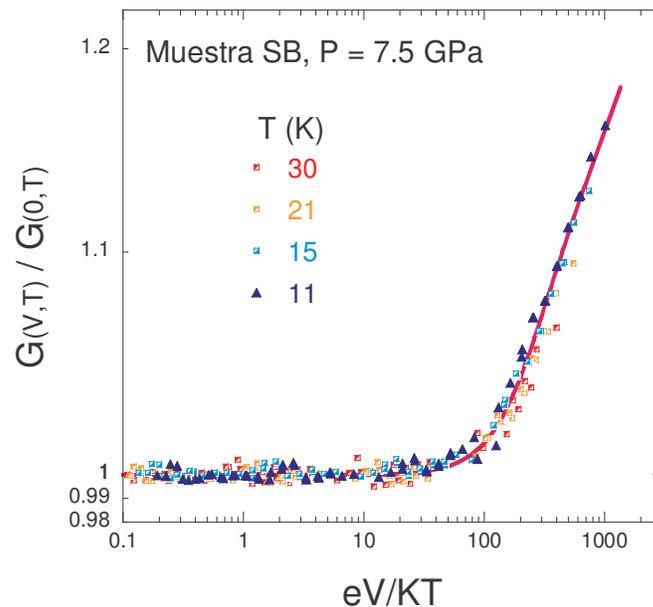
**Figura .2.2:** Conductancia normalizada versus  $eV/k_B T$  para la presión  $P=22.1$  GPa de la muestra B, en un gráfico Log-Log. Se puede apreciar una región lineal donde se observa el comportamiento según  $G(V) \propto V^\alpha$ . Como así también una región óhmica a bajo voltaje  $V$  y el punto de partida de las no linealidades que esta vinculado con el valor del parámetro  $\gamma \sim 0.0099 \pm 0.0007$  el cual sugiere una cantidad mínima de uniones túnel de  $\gamma^{-1} \sim 101 \pm 7$ . Por otro lado también se obtuvo el valor del exponente  $\alpha \sim 0.046 \pm 0.003$ .

### .3 Ejemplos típicos de escaleo:

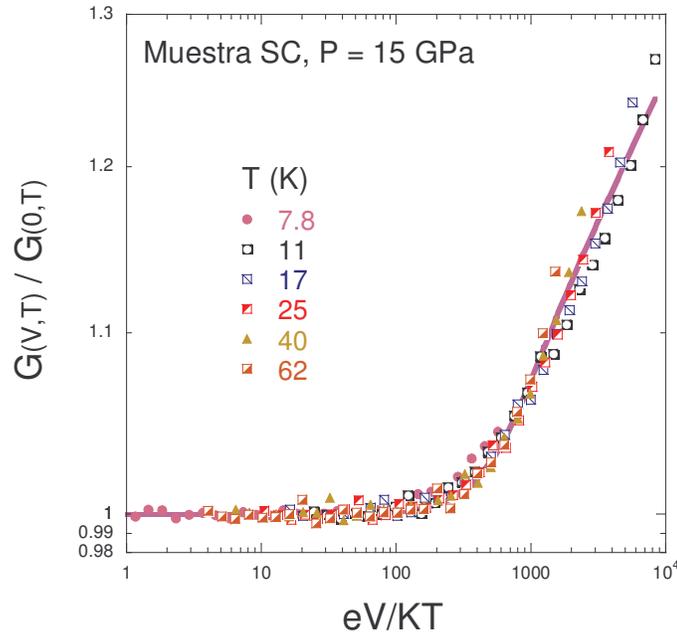
Dado que se han realizado gran cantidad de curvas IV en varias muestras y presiones, solo se mostraran un par de curvas típicas de escaleo, como la mostrada en la figura 2.2.



**Figura .3.1:** Escaleo de las curvas IV en un diagrama Log-Log para la presión  $P=5.0$  GPa de la muestra B. El valor  $\gamma \sim 0.0107 \pm 0.0008$  sugiere una cantidad mínima de uniones túnel de  $\gamma^{-1} \sim 93 \pm 7$ . Por otro lado también se obtuvo el valor del exponente  $\alpha \sim 0.072 \pm 0.005$ .



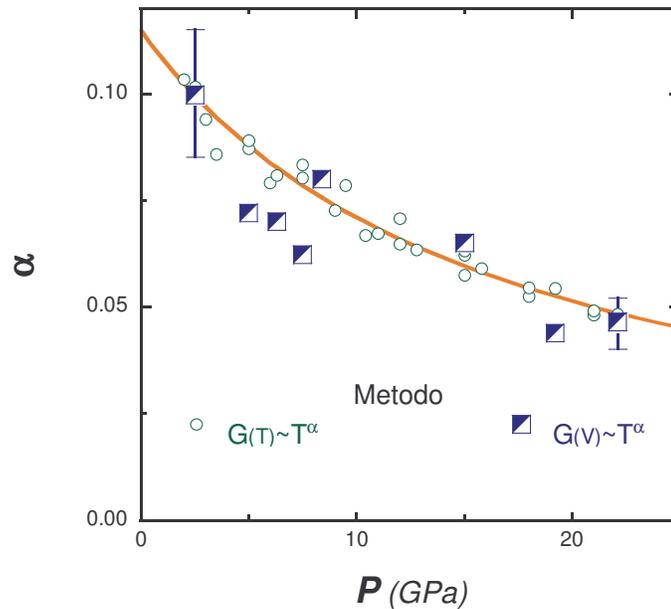
**Figura .3.2:** Escaleo de las curvas IV en un diagrama Log-Log para la presión  $P=7.5$  GPa de la muestra B. El valor  $\gamma \sim 0.0110 \pm 0.0008$  sugiere una cantidad mínima de uniones túnel de  $\gamma^{-1} \sim 91 \pm 6$ . Por otro lado también se obtuvo el valor del exponente  $\alpha \sim 0.062 \pm 0.005$ .



**Figura .3.3:** Escaleo de las curvas IV en un diagrama Log-Log para la presión  $P=15.0$  GPa de la muestra C. El valor  $\gamma \sim 0.0033 \pm 0.0002$  sugiere una cantidad mínima de uniones túnel de  $\gamma^{-1} \sim 300 \pm 20$ . Por otro lado también se obtuvo el valor del exponente  $\alpha \sim 0.065 \pm 0.005$ .

#### .4 Dependencia de $\alpha(P)$ :

Se grafica los  $\alpha(P)$  obtenidos para MWNT por el método del escaleo en conjunto con los previamente ajustados de  $G_{(T)} \propto T^\alpha$  (figura .4.1).



**Figura .4.1:** Exponente  $\alpha$  en función de presión para ambos métodos : escaleo  $G(V) \propto V^\alpha$  (símbolos azules) y dependencia con temperatura  $G(T) \propto T^\alpha$  (círculos verdes). La línea es solo una guía para el ojo. Se observa un acuerdo entre ambos métodos dentro del rango de error.

## **.5 Observaciones:**

Se observa en todas las muestras y presiones donde se midieron curvas IV un excelente escaleo en un amplio rango de temperaturas (desde  $\sim 7$  a  $\sim 50$  K). A temperaturas mayores, si bien pueden medirse curvas IV, solo se logra apreciar la parte óhmica de la curva escaleada, ya que no solo se tiene que la conductividad de la muestra aumenta y por ende para una misma corriente de excitación la tensión sobre la muestra será menor, sino que también las no linealidades aparecen recién a tensiones que son proporcionales a la temperatura. Esto dificulta la determinación de ambos parámetros de ajuste en este límite (exponente  $\alpha$  y constante de normalización del voltaje  $\gamma$ ), que, por el contrario, son fácilmente determinables en el límite opuesto ( $eV \gg k_B T$ ).

Los exponentes  $\alpha$  obtenidos de este escaleo ( $G \propto V^\alpha$ ) no se diferencian mayormente de los  $\alpha$  obtenidos de la dependencia de la conductancia con temperatura,  $G \propto T^\alpha$ , sin embargo, poseen una dispersión mucho mayor.

Se estimó el valor de  $\gamma^{-1}$ , el cual suele ser del orden de  $\gamma^{-1} \sim 100$ <sup>2</sup>. Lo cual indica una gran cantidad de juntas en serie (mínimo de 100 juntas idénticas).

Se observa una variación en el exponente  $\alpha$  al incrementar la presión que puede atribuirse a un cambio en la conductividad túnel del contacto. Esto será analizado con más detalle en el próximo capítulo (en el capítulo de *Análisis de MWNT* de esta tesis).

Es importante destacar que a pesar de medir una cantidad grande de MWNT tanto en paralelo como en serie, los parámetros que se obtienen de su conductancia (donde el exponente  $\alpha$  es el más relevante) tienen que ver con el comportamiento de una única junta promedio. Esto es análogo a lo que sucede con los SWNT y se ha desarrollado más extensamente en *Apéndice : Sobre sumas de leyes de potencia*.

---

<sup>2</sup> Este valor depende fuertemente del montaje, más específicamente, parecería ser proporcional a la distancia entre contactos de voltaje obteniéndose desde valores tan chicos como  $\gamma^{-1} \sim 35$  hasta valores tan grandes como  $\gamma^{-1} \sim 300$ .

# *Análisis: SWNT*



## Cálculo del parámetro $\omega$ para SWNT

### .1 Resumen:

Se analiza la conductividad de manojos de SWNT en el marco teórico de un líquido de Luttinger. Las características de dicha conducción obedecen a expresiones refinadas sobre la conductancia de uniones túnel las cuales fueron descritas en la introducción de esta tesis <sup>[1]</sup>. Se realiza un buen ajuste de la amplitud de la matriz de tuneo obteniéndose un valor de  $2.8 \pm 0.5$  eV para el nivel de Fermi (medido desde el fondo de banda).

### .2 Descripción del modelo y ajuste:

Recordando la expresión de la conductancia de una unión túnel según Grabert y Weiss <sup>[2]</sup>, y generalizándola a un conjunto macroscópico de uniones túnel <sup>[3]</sup> por medio de un rescaleo adecuado del voltaje se tiene la expresión <sup>[1]</sup>:

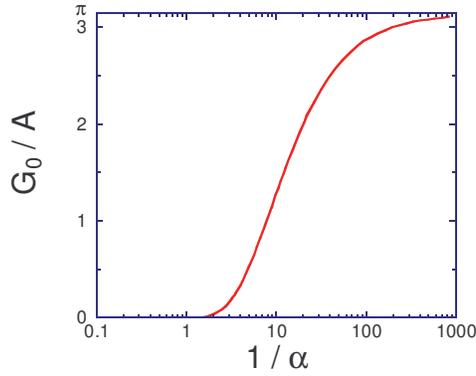
$$G(V, T, \alpha, \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right)^\alpha \cosh \left( \gamma \frac{eV}{2k_B T} \right) \frac{\left| \Gamma \left( \frac{\alpha+1}{2} + i \gamma \frac{eV}{2\pi k_B T} \right) \right|^2}{\Gamma(\alpha+1)}$$

Ahora, esta expresión, en el límite de alta temperatura o voltajes pequeños ( $eV \ll k_B T$ ), puede ser simplificada y expresada de la siguiente manera:

$$G(V \sim 0, T, \alpha, \omega) = G_0(\alpha, \omega) T^\alpha$$

$$\text{con } G_0(\alpha, \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B}{\hbar \omega} \right)^\alpha \frac{|\Gamma(\frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2})|^2}{|\Gamma(\alpha + 1)|}$$

Esta expresión predice una dependencia no trivial de  $G_0(\alpha, \omega)$  como función de la variable  $\alpha$ , la cual se representa en la figura 2.1 para un valor específico de  $\hbar\omega = 1eV$ .



**Figura .2.1:** Amplitud de la matriz de tuneleo,  $G_0/A$  versus  $\alpha^{-1}$  utilizando un  $\hbar\omega = 1eV$ . Este parámetro regula, básicamente, el valor de  $\alpha^{-1}$  para el cual se pasa de  $G_0/A = 0$  a  $G_0/A = \pi$ .

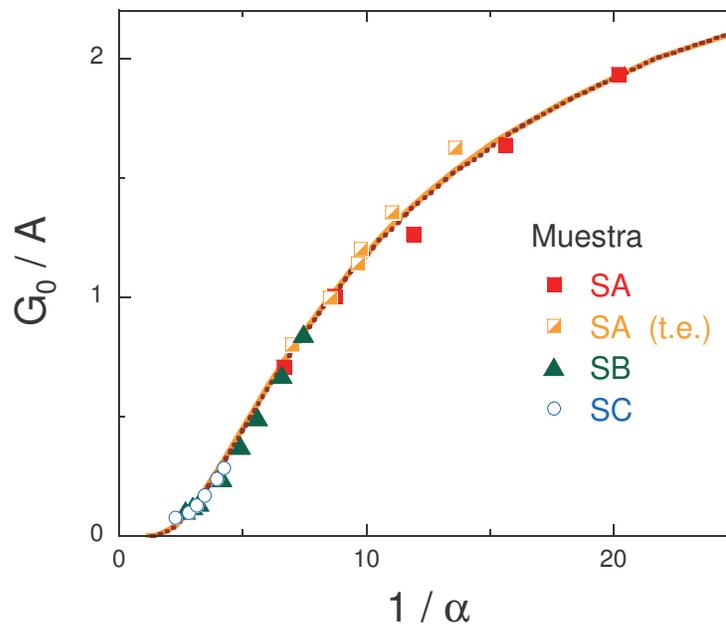
De las mediciones de conductancia en función de temperatura a voltajes pequeños <sup>[4]</sup>, se pudo corroborar un comportamiento según la ley  $G(T) \propto T^\alpha$  graficando  $G$  vs.  $T$  en un diagrama *Log-Log* y observando una relación lineal de pendiente  $\alpha$ . Pero lo que resulta relevante para este capítulo es que la ordenada al origen de dicho gráfico no es otra cosa que  $\log(G_0(\alpha, \omega))$ .

$$G(V \sim 0, T, \alpha, \omega) = G_0(\alpha, \omega) T^\alpha \quad \rightarrow \quad \log(G(V \sim 0, T, \alpha, \omega)) = \log(G_0(\alpha, \omega)) + \alpha \log(T)$$

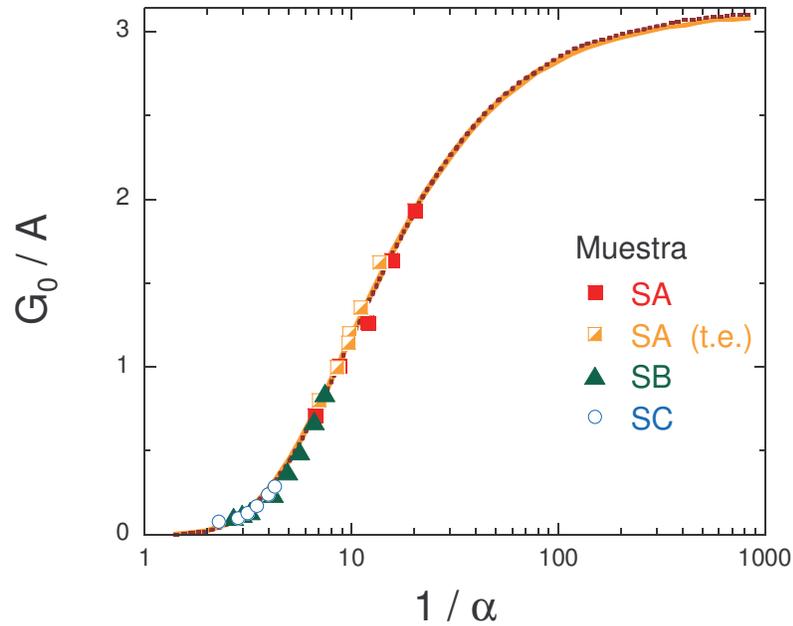
Es decir que por cada muestra, poseemos un conjunto de pares de valores  $[\alpha(P), G_0(\alpha(P), \omega)]$ ; los cuales están dados por los diferentes valores que van tomando a medida que se aumenta la presión aplicada. Está claro que diferentes muestras (montajes) tendrán diferentes factores geométricos (expresados en la constante  $A$ ), sin embargo, para una misma muestra es de esperar que a todas las presiones este factor geométrico no cambie.

Un argumento que sostiene esta hipótesis es lo poco que varía la cantidad de juntas túnel entre los contactos de tensión al ir aumentando la presión.

Basados en este hecho, podemos obtener una curva de  $G_0$  en función de  $\alpha$  por cada muestra medida. Los valores de  $G_0$  fácilmente pueden ser re-normalizados de manera de hacer coincidir las curvas correspondientes a las diferentes muestras. Esta renormalización no es otra cosa que reajustar los factores geométricos  $A$  de cada muestra de manera de hacer comparable una muestra con otra. Así se puede contrastar los datos obtenidos de las mediciones de SWNT con la curva predicha para la amplitud de la matriz de tuneleo. Este ajuste <sup>[5]</sup> se muestra en las figuras 2.2 y 2.3, de donde se puede obtener un valor para el parámetro  $\omega$ , que representa la energía del nivel de Fermi medido desde el fondo de la banda.



**Figura .2.2:**  $G_0/A$  versus  $\alpha^{-1}$  para todas las muestras medidas. El factor  $A$  es diferente para cada muestra dado que los factores geométricos difieren. Los ajustes corresponden a la amplitud de la matriz de tuneleo según Grabert y Weiss <sup>[2]</sup> (línea de trazos) y según Kane y Fischer <sup>[6]</sup> y <sup>[7]</sup> (línea llena, si bien en su artículo la predicción de la amplitud de tuneleo parece diferir de la de Grabert y Weiss, se puede ver aquí que ambas expresiones son prácticamente equivalentes describiendo un mismo comportamiento de  $G_0/A$  versus  $\alpha^{-1}$ ). El parámetro de ajuste es el valor de  $\hbar\omega$  obteniéndose para Grabert y Weiss  $\hbar\omega = 2.8 \pm 0.5 eV$ , mientras que para Kane y Fisher se obtiene  $\hbar\omega = 3.3 \pm 0.6 eV$ . Estos valores corresponden a la energía del nivel de Fermi medido desde el fondo de banda, por lo cual son valores razonables. La muestra SA (t.e.) corresponde a la muestra A a máxima presión, pero que al evolucionar el tiempo iba cambiando su conductividad y exponente  $\alpha$ . Estas mediciones, en particular, se detallarán con mayor precisión más adelante <sup>[8]</sup>.



**Figura .2.3:**  $G_0/A$  versus  $\alpha^{-1}$  en un diagrama *semi-Log* para todas las muestras medidas. Aquí se observa la forma funcional completa de  $G_0/A$  y también la región en la cual se encuentran las mediciones realizadas.

### .3 Conclusiones:

El hecho de poder contrastar diferentes expresiones para el elemento de matriz de tuneo, las cuales son cantidades universales que no se restringen a la física de tuneo de líquidos de Luttinger en nanotubos es de suma importancia. El acuerdo entre las mediciones y las expresiones que predicen dicho comportamiento es remarcable, sobre todo por la dependencia no trivial que se observa y el hecho de utilizar una normalización para cada muestra y un único parámetro de ajuste para todas las muestras. Esto pudo realizarse gracias a que se pudo variar con presión al exponente  $\alpha$  lo suficiente como para poder contrastar la porción mas relevante de la dependencia de  $G_0(\alpha, \omega)$  con  $\alpha$ . Al contrario de lo que sucede con MWNT, en el cual se verá que sólo se alcanza a contrastar una pequeña porción de la curva anterior <sup>[9]</sup>.

El valor que se obtiene del único parámetro de ajuste representa la energía de Fermi medido desde el fondo de la banda. Esta cantidad dependerá de la quiralidad del nanotubo. Por ejemplo, para nanotubos metálicos *armchair* es igual a la energía de *overlap* (superposición) de orbitales  $\pi$  entre primeros vecinos  $\gamma_0$ , relación que se obtiene haciendo un cálculo de tight-binding <sup>[10]</sup>. Experimentos <sup>[11]</sup> de microscopía de efecto túnel (STM)

encuentran un  $\gamma=2.7\pm 0.1$  eV, y experimentos <sup>[12]</sup> de resonancia Raman (RRS) un  $\gamma=2.9$  eV (cálculos de primeros principios <sup>[13]</sup> dan  $\gamma=2.5$  eV). Estos valores son muy cercanos, y están comprendidos por los resultados obtenidos,  $2.8 \pm 0.5$  eV y  $3.3 \pm 0.6$  eV según los modelos analizados.

En resumen lo que se puede concluir de este análisis es que las muestras medidas no sólo obedecen a una ley de potencias con un exponente  $\alpha$  característico de la conducción en un líquido de Luttinger (secciones anteriores), sino que también el factor que acompaña a dicha ley de potencias está estrechamente vinculado con el fenómeno de conducción, es decir, con el exponente  $\alpha$  en sí.

## **Notas y Bibliografía:**

- [1] Ver sección 8 del capítulo *Líquido de Luttinger*, en la *Introducción* de esta tesis.
- [2] H. Grabert y U. Weiss, *Physical Review Letters* **54**, 15 (1985) 1605
- [3] En *Apéndice : Sobre sumas de leyes de potencia*, se ha mostrado como un conjunto de uniones túnel ligeramente distintas entre si, sumadas en paralelo o serie, tienen esencialmente, el mismo comportamiento que la unión túnel promedio.
- [4] Estas mediciones se muestran en el capítulo *Conductancia  $G(T)$  en SWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta tesis.
- [5] El detalle de como se realizó el ajuste se encuentra descrito en *Apéndice: Cálculo del parámetro  $\omega$* .
- [6] La expresión de la matriz de tuneo dada por Kane y Fisher fue renormalizada a  $\pi$  cuando  $\alpha \rightarrow 0$  de manera de poder representarla en el mismo gráfico que la de Grabert y Weiss.  
C.L. Kane y M.P. Fisher, *Physical Review B* **46**, 23 (1992) 15233
- [7] M.P. Fisher y A.T. Dorsey, *Physical Review Letters* **54**, 15 (1985) 1609
- [8] Estas mediciones se muestran en el capítulo *Efectos de la presión en los SWNT*, en los *Análisis* de esta tesis.
- [9] Dicho ajuste será mostrado en el capítulo *Cálculo del parámetro  $\omega$* , en la sección de *MWNT* de los *Análisis* de esta tesis.
- [10] Ver el capítulo *Estructura de Bandas en SWNT*, en la *Introducción* de esta tesis.
- [11] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G.Rinzler, R.E. Smaley y C. Dekker, *Nature* **391** (1998) 59
- [12] S.D.M. Brown, P. Corio, A. Marucci, M.A. Pimenta, M.S. Dresselhaus y G. Dresselhaus, *Physical Review B* **61** (2000) 7734
- [13] J. W. Mintmire and C. T. White, *Carbon* **33** (1995) 893

## Hipótesis de dopado inducido por presión

### **.1 Resumen:**

Por un lado hemos observado que en los SWNT, la conducción como función de presión varia de una manera que puede interpretarse como un aumento en la cantidad de modos o canales (aumento de  $\alpha'$ ) que participan en la conducción al ir aumentando la presión <sup>[1]</sup>. Por otro lado hay trabajos <sup>[2]</sup> que reportan que las impurezas más habituales en nanotubos dopan a los mismos con agujeros (cada átomo de Oxígeno puede aportar hasta 0.1 agujeros). De esta manera algunas bandas 1D del SWNT que normalmente se encuentran totalmente ocupadas pasaran a despoblarse y consecuentemente contribuirán a la conducción. Estos dos motivos llevan a considerar si es posible que el dopado inducido por presión, debido a la presencia de impurezas de oxígeno, pueda ser responsable del aumento observado en la cantidad de canales y por ende de los diferentes comportamientos de la conductancia bajo presión.

Aquí se evalúa la viabilidad de que el aumento observado en la cantidad de canales sea causado por una transferencia de carga lineal con presión de los SWNT a las impurezas.

El nivel de llenado de las diferentes bandas electrónicas se calcula en la aproximación de electrones no interactuantes, la cual, por tratarse de un líquido de Luttinger, podría ser una aproximación muy pobre o errónea.

### **.2 Descripción del modelo, introducción:**

Se han reportado, en una gran mayoría de trabajos, muestras de SWNT <sup>[2]</sup> con una cantidad relativamente grande de impurezas, entre ellas el Oxígeno. Las mismas inducen un

dopado con agujeros en los SWNT con su consecuente corrimiento del nivel de Fermi. Este corrimiento, eventualmente, puede llegar a comenzar a vaciar bandas electrónicas que normalmente se encuentran totalmente llenas produciendo así una conducción adicional. Para evaluar el dopado necesario para que esto ocurra, es decir, para comenzar a vaciar bandas que se encuentran por debajo del nivel de Fermi sin dopado, es necesario primero calcular la estructura electrónica de bandas para un SWNT metálico. Luego se debe calcular la densidad de estados en función de la energía, y consecuentemente el dopado en función de la energía. Así también, se puede obtener la cantidad de bandas independientes que se encuentran semillenas al nivel de Fermi, como función del dopado. A continuación, se debe comparar la cantidad de canales observada experimentalmente en función de presión con la cantidad de canales calculada como función del dopado, donde el parámetro de ajuste será la tasa de transferencia de carga con presión. Por último, sólo restará estimar qué nivel mínimo de impurezas debe haber para conseguir la transferencia de carga deseada y juzgar si el mismo es un valor razonable, como así también el corrimiento observado en el nivel de Fermi y los posibles efectos que pueda introducir la presencia de interacciones entre los electrones.

### **.3 Determinación de los SWNT a utilizar para el cálculo:**

El primer paso consiste en determinar que SWNT utilizaremos para el cálculo del dopado. Según Kukovecz <sup>[3]</sup> la dispersión típica en el diámetro medio de un conjunto de SWNT ronda el 15%-20%. Los SWNT medidos en esta tesis poseen un diámetro promedio de 1.5 nm, lo cual significaría que deberemos considerar todos los SWNT comprendidos entre 1.2 y 1.8 nm. Por otro lado sería razonable considerar para el cálculo de la cantidad de canales de conducción, la media de los SWNT metálicos solamente, ya que los semiconductores tendrán una relevancia despreciable o nula a la conducción. Mientras que para el cálculo del dopado deberemos considerar todos los SWNT entre dichos diámetros (tanto metálicos como semiconductores).

Considerando las distintas quiralidades se pueden formar 34 SWNT metálicos diferentes de diámetros entre 1.2 nm y 1.8 nm, mientras que si incluimos a los semiconductores el total sube a 95 SWNT diferentes.

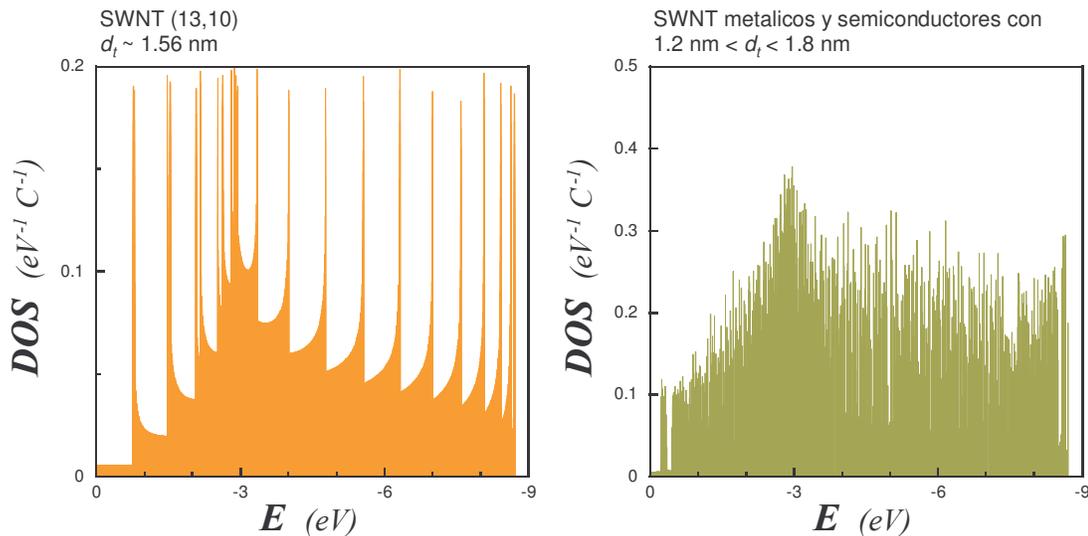
El SWNT mas pequeño considerado fue el (13,4), metálico, de 1.205 nm de diámetro y el SWNT más grande fue el (20,5), también metálico, de 1.794 nm de diámetro. A modo de ejemplo, se muestra la densidad de estados electrónicos de un SWNT metálico cercano al diámetro promedio, el (13,10) de 1.56 nm de diámetro (figura 3.1 izquierda).

### .3 Determinación de la DOS, canales $N$ y dopado:

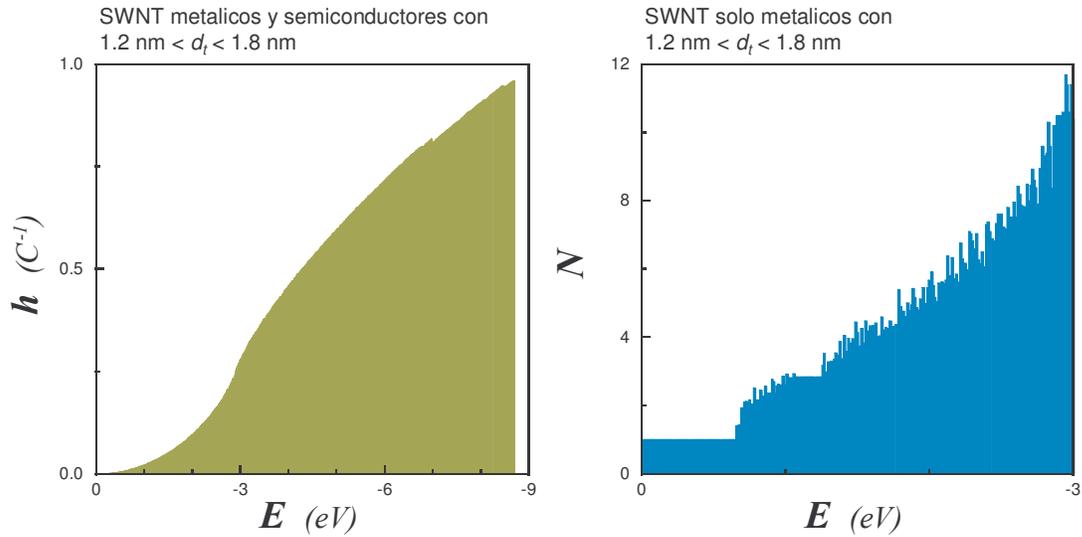
Una vez que sabemos sobre que SWNT se debe trabajar, se calcula la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) de cada uno de ellos como función de la energía <sup>[4]</sup>. Se calcula la DOS promedio simplemente promediando entre todos los tubos considerados (incluyendo los SWNT semiconductores). También se calcula la cantidad de canales  $N$  promedio en función de la energía, pero en este caso sólo se tienen en cuenta los SWNT metálicos. El dopado es muy fácil de obtener simplemente integrando la DOS recién calculada.

Cabe destacar que todas estas cuentas fueron calculadas mediante un programa en c que tomaba las DOS de cada SWNT (obtenidas de <sup>[4]</sup>) y calculaba el promedio e integral arriba mencionados.

A continuación se muestra una DOS típica correspondiente a un SWNT metálico 13,10 (figura 3.1 izquierda), la DOS promedio obtenida para el sistema de SWNT con diámetros entre 1.2 y 1.8nm (figura 3.1 derecha), la integral de la DOS anterior que nos da el nivel de dopado en agujeros  $h$  (figura 3.2 izquierda), y la cantidad de canales  $N$  promedio para el sistema de SWNT metálicos con diámetros entre 1.2 y 1.8nm (figura 3.2 derecha).



**Figura 3.1:** Izquierda : Densidad de estados electrónicos (DOS, por  $eV$  por átomo de Carbono y por espín del electrón) correspondiente al SWNT 13,10 versus la energía de Fermi (datos obtenidos de Kramberger <sup>[4]</sup>). Esta DOS es una de las tantas promediadas, mediante un algoritmo realizado en c, para obtener la DOS de un sistema compuesto por SWNT de diámetros entre 1.2 y 1.8nm (derecha).



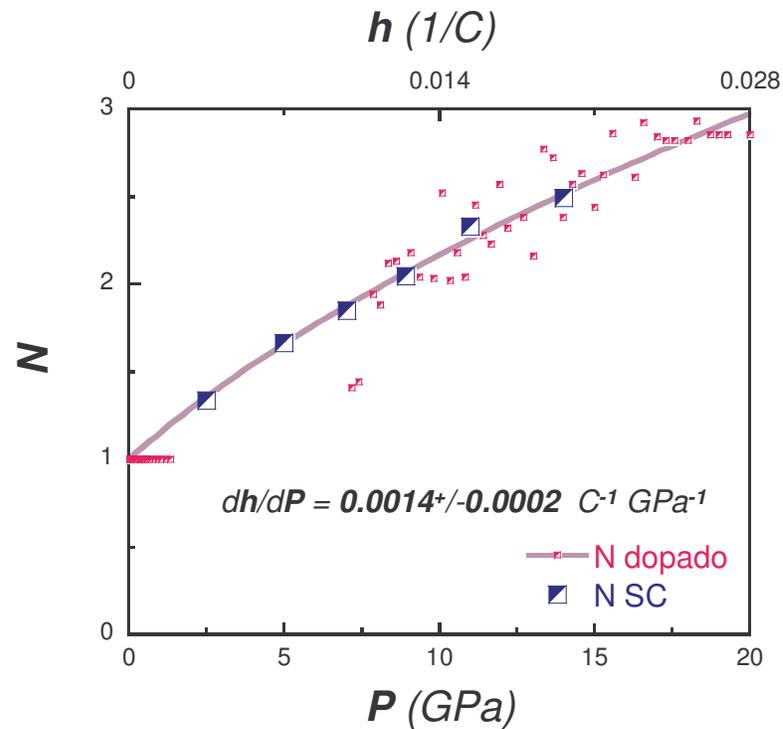
**Figura .3.2:** Izquierda : Nivel de dopado (Integral de la DOS de la figura 3.1 derecha) de un sistema compuesto por SWNT de diámetros entre 1.2 y 1.8nm en función del nivel de Fermi. Derecha : Detalle de la cantidad de canales  $N$  en función del nivel de Fermi para un sistema compuesto por SWNT metálicos de diámetros entre 1.2 y 1.8nm.

#### .4 Contraste del modelo con los datos experimentales:

Con los valores obtenidos en el punto anterior, se puede relacionar los valores de la cantidad de canales  $N$  de los SWNT metálicos con los de dopado  $h$  de todos los SWNT mediante la variable común, el nivel de Fermi. Esto permite graficar la cantidad de canales metálicos en función del dopado  $h$  de todos los SWNT.

Ahora introducimos la hipótesis de que el efecto de la presión es el de transferir carga de las impurezas a los SWNT en forma progresiva a una tasa constante. Esto no es otra cosa que suponer una relación lineal entre entre presión  $P$  y dopado  $h$ . La constante de proporcionalidad es la tasa de transferencia de carga con presión  $dh/dP$ .

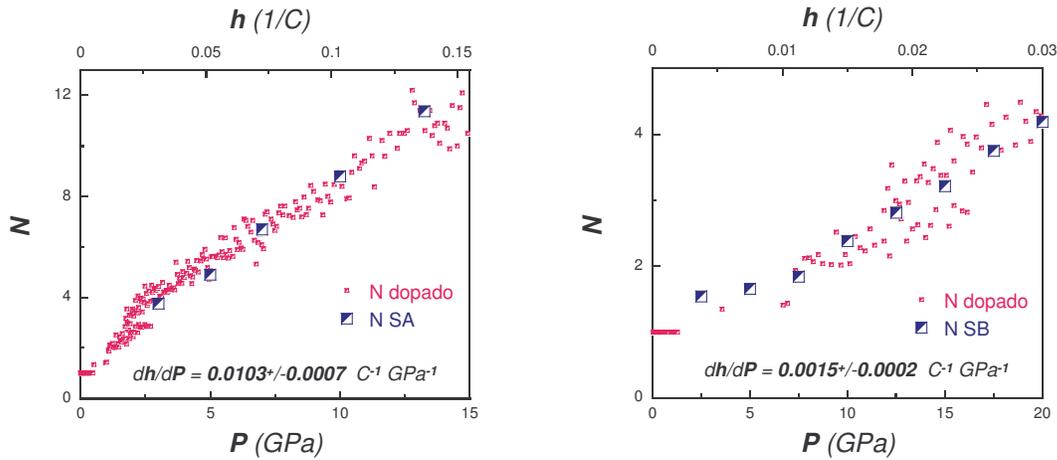
En la figura 4.1 se grafican los datos del número de canales  $N$  para la muestra SC en conjunto con el número de canales  $N$  obtenido del análisis teórico anterior. Se dibujó una línea continua para facilitar la visualización. Las escalas utilizadas fueron ajustadas para que ambos gráficos coincidan. Se puede obtener fácilmente la tasa de dopado con presión de la relación entre dichas escalas, en este caso de  $dh/dP = 0.0014 C^{-1}GPa^{-1}$ .



**Figura .4.1:** Se graficó por un lado la cantidad  $N$  ( $4N$  representa la cantidad de canales de conducción) versus presión  $P$  (eje x inferior) para la muestra SC. Estos valores se obtienen a partir de los exponentes  $\alpha$  observados en el comportamiento  $G(T) \propto T^\alpha$ . Por otro lado se graficó la cantidad  $N$  promedio sobre todos los SWNT metálicos con diámetros entre 1.2 y 1.8nm (hay 34 quiralidades distintas, sin contar las quiralidades simétricas de signo opuesto) versus (eje x superior) el dopado promedio de todos los SWNT con diámetros entre los mismos límites (tanto metálicos como semiconductores, hay 95 quiralidades diferentes). Dado que ambas variables ( $N$  y  $h$ ) fueron calculadas sobre conjuntos diferentes, la conexión se realizó a través de igualar las energías de Fermi de ambos conjuntos. Dada la gran dispersión de estos datos calculados se realizó un ajuste (en línea continua) que sirve de una guía para el ojo. Así representados ambos gráficos, se logra una buena superposición para una tasa de dopado constante de  $dh/dP = 0.0014 \text{ C}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ .

Lo que se ve en la figura 4.1 es un acuerdo excelente entre la cantidad de canales obtenidos de los datos experimentales y los calculados teóricamente asumiendo un dopado inducido por presión. Es decir que con un argumento tan simple como una transferencia lineal de carga con presión se puede dar cuenta de las variaciones observadas en el tipo de conducción de la muestra C. Es más, las grandes diferencias observadas en el comportamiento de  $\alpha$ , y consiguientemente  $N$  como función de presión para las muestras restantes A y B podrían ser atribuidas al mero hecho de que unas estaban más contaminadas que otras. Queda claro que este mismo cálculo puede ser realizado en todas las muestras (figura 4.2). Sin embargo las conclusiones más relevantes como así también la posible validez del modelo sólo dependen del análisis en la muestra C. Para las otras muestras, sólo cambiará el valor de la tasa de dopado que deberá ser mayor al de la muestra C (tanto la

muestra A como la B evidencian una mayor variación de  $N$  con presión respecto a la muestra C).



**Figura 4.2:** Se muestra un análisis análogo al realizado sobre la muestra C (figura 4.1) pero sobre las muestras SA (izquierda) y SB (derecha).

Si bien el acuerdo mostrado en las figuras 4.1 y 4.2 parece ser muy positivo para el argumento del dopado inducido por presión, hay dos cantidades importantes que pueden ser calculadas y que por ende debemos considerar si son razonables: porcentaje de impurezas y variación del nivel de Fermi.

La primera es la cantidad de átomos de Oxígeno necesarios para producir el dopado calculado. Esto es fácil de estimar si tomamos la hipótesis más conveniente de que a 20 GPa los átomos de Oxígeno transfieren la máxima carga que pueden del SWNT, es decir  $0.1 h$  <sup>[2]</sup>, uno tiene un límite inferior de 0.28 átomos de Oxígeno por cada átomo de Carbono del SWNT. En pocas palabras, la cantidad de impurezas de Oxígeno alcanzaría el 30% de los átomos de Carbono. Este valor parece improbablemente elevado si recordamos que la muestra SC es la que claramente mostró un menor aumento de canales respecto a las otras (es decir que el argumento de dopado claramente no podría servir para la muestras A ya que la cantidad de impurezas de Oxígeno superaría la cantidad de átomos de Carbono), y que estamos suponiendo que a 20 GPa la impureza transfiere el máximo de su carga.

La segunda es en cuanto energía es necesario modificar el nivel de Fermi para producir un dopado como el requerido a 20 GPa. Para la muestra C esta cantidad fue calculada y es de 1.08 eV. Esta cantidad (1.08 eV) es excesivamente grande y lo será aún más para la muestra A ( $\sim 3$  eV).

Una manera muy sencilla y rápida de obtener una estimación del valor anterior (variación del nivel de Fermi a 20 GPa) es multiplicando la cantidad  $N - 1$  de la muestra en consideración por el espaciado de las bandas correspondiente a un SWNT del diámetro

considerado (en este caso se obtendría muy rápidamente un valor muy cercano al correcto  $1.5 \text{ eV} = 2 \times 0.75 \text{ eV}$  para un *armchair* 11,11 de 1.5 nm de diámetro).

Por lo tanto, y a pesar del muy buen acuerdo mostrado en la figura anterior, este modelo no es factible dado que los valores obtenidos para estas dos cantidades son realmente excesivos aún habiendo considerado las mejores condiciones (la muestra con menor variación de cantidad de canales en combinación con una tasa de transferencia de carga de las impurezas al SWNT del 100% a 20 GPa).

### **.5 Conclusiones sobre la viabilidad de este modelo:**

El comportamiento observado en la variación de  $\alpha$  con presión puede explicarse perfectamente asumiendo un dopado con agujeros lineal con presión (con un  $dh/dP \sim 0.0014 \text{ h/GPa}$  por átomo de Carbono). Por otro lado, las diferencias entre las distintas muestras se pueden atribuir fácilmente al diámetro de la mayoría de los SWNT medidos en cada serie y la cantidad de impurezas presentes en cada una. Esto asume que la muestra con mayor  $d\alpha/dP$  (muestra A) es a su vez la muestra de mayor diámetro medio ( $\sim 2.0 \text{ nm}$ ) y por ende en la que más fácil colapsaran los SWNT bajo alta presión ( $P_{\text{colapso}} \sim 13 \text{ GPa}$ ), o bien la de mayor nivel de impurezas (aunque esto no explicaría la anomalía observada a alta presión). Mientras que la muestra de menor  $d\alpha/dP$  (muestra C) corresponde a la de menor diámetro medio (1.2 nm) con una presión de colapso mayor a la máxima presión medida (por ello que no se observe una anomalía análoga a la detectada sobre la muestra A).

Sin embargo, las implicancias de que la presencia de impurezas y el dopaje lineal con presión sean los principales responsables del comportamiento observado en  $\alpha(P)$ , implicaría aceptar que por un lado la cantidad de impurezas presentes sería enorme (al menos del 30% de los átomos correspondientes al SWNT). Y este valor fue obtenido a pesar de asumir que las impurezas aportan el máximo de agujeros posibles (0.1 h para el Oxígeno) a los SWNT a la máxima presión medida (20 GPa). Por estos motivos, parecería un valor de concentración de impurezas sumamente elevado. Por otro lado se tiene el corrimiento en el nivel de Fermi inducido por presión para el nivel de dopaje requerido, el cual debe ser del orden de  $\sim 1.5 \text{ eV}$ . Este valor también es llamativamente grande.

Por otra parte, debe remarcar que este modelo asume un llenado de bandas según el modelo de tight binding<sup>[4]</sup>. Es decir, que estamos aplicando un modelo que precisamente no es el indicado para un líquido de Luttinger, donde los electrones interactúan fuertemente unos con otros. A priori las diferencias que pueda introducir una corrección de interacción

entre electrones seguramente causarían que el llenado de las bandas se altere con objeto de no poner demasiados electrones en una misma banda, de esta manera, con un menor dopado y una menor energía se lograría el mismo efecto (aumentar el número de bandas que participan en la conducción). Esto quizás solucione en parte el hecho de que parece demasiado alto el dopaje en agujeros como así también la variación en el nivel de Fermi necesarias para que las variaciones de  $\alpha$  con presión puedan explicarse por transferencia de carga entre impurezas y nanotubos.

**Notas y Bibliografía:**

- [1] Estas mediciones se muestran en el capítulo *Conductancia  $G(T)$  en SWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta tesis.
- [2] Sehun-Hoon Jhi, S.G. Louie y M.L. Cohen, *Physical Review Letters* **85**, (2000) 1710
- [3] A. Kukovecz, *European Physical Journal B* **28**, (2002) 223
- [4] La estructura de bandas fue calculada por tight binding como fue detallado en el capítulo *Estructura de Bandas en SWNT*, en la *Introducción* de esta tesis. Sin embargo, las DOS de cada SWNT fueron obtenidas de cálculos realizados por Ch. Kramberger y S. Bäs-Fischlmair, *Universidad de Viena*, disponibles en:  
[http://www.univie.ac.at/spectroscopy/DOS\\_SWCNT/DOS.html](http://www.univie.ac.at/spectroscopy/DOS_SWCNT/DOS.html)



## Efecto de la presión en los SWNT

### .1 Resumen:

Aquí se realiza un análisis del efecto que tiene la presión cuasihidrostática en la conductancia de manojos de SWNT. Se interpreta el comportamiento de los exponentes  $\alpha$  con presión <sup>[1]</sup> como una variación en el número de canales de conducción de cada SWNT. Se observa evidencia del colapso de SWNT a presiones elevadas en una de las muestras.

### .2 Estudio de $\alpha(P)$ :

La dependencia de  $\alpha(P)$  con presión, tal como se representó previamente <sup>[1]</sup>, resulta poco clara y fuertemente dependiente de la muestra medida. Por este motivo, en un primer paso trataremos de representar dicha dependencia de otra manera. Por lo que debemos ver de qué variables depende el exponente  $\alpha$  y cuál de ellas más probablemente esté cambiando con presión.

La conducción en un líquido de Luttinger <sup>[2]</sup> obedece una ley de escaleo determinada, además, en el límite  $eV \ll k_B T$  sigue la ley  $G(T) \propto T^\alpha$  y en el límite  $eV \gg k_B T$  sigue la ley  $G(V) \propto V^\alpha$ . De todos estos comportamientos resulta evidente la relevancia del exponente  $\alpha$  en el tipo de conducción. Por otro lado este exponente puede escribirse como <sup>[3]</sup>:

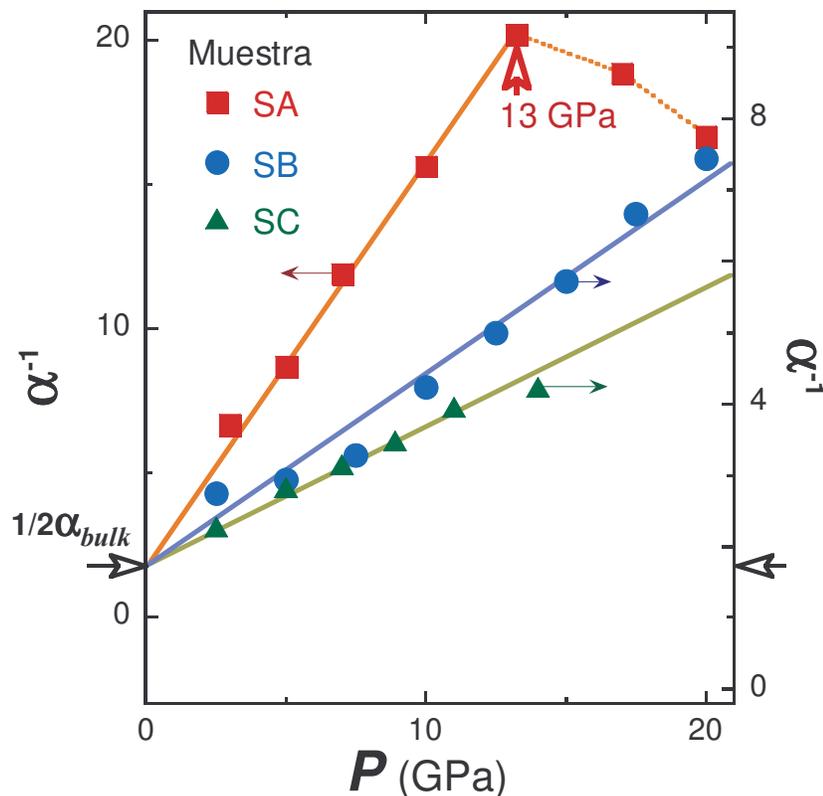
$$\alpha_{end}(N) = \frac{1}{4N} \left( \frac{1}{g} - 1 \right)$$

$$\alpha_{bulk}(N) = \frac{1}{8N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right)$$

donde  $N$  es la cantidad de modos de conducción y  $g$  el parámetro de Luttinger que tiene en cuenta la interacción entre electrones.

Dado que en función de presión observamos variaciones de este exponente, a partir de aquí hay tres posibles cursos a seguir : **a)** Asumimos  $g = cte$ , por lo cual la cantidad de modos de conducción es sensible a presión, o bien **b)** Asumimos  $N = cte$ , dando un parámetro de Luttinger función de presión, o bien **c)** ambos parámetros varían como función de presión.

En cualquier caso, además se tienen dos expresiones diferentes según el tipo de junta predominante (*end-end* y *bulk-bulk*). Sin embargo, independientemente del tipo de junta, podemos notar que para evaluar la hipótesis **a)**, en forma cualitativa, sólo necesitamos graficar la inversa del exponente  $\alpha$  como función de presión (figura 2.1). Dado que los valores obtenidos dependen fuertemente de la muestra medida, es necesario utilizar dos escalas diferentes para poder representarlas en un mismo gráfico.



**Figura .2.1** : Inversa del exponente  $\alpha$  versus presión para las muestras de SWNT A (escala izquierda), B y C (escala derecha). Así representada, la variación del exponente  $\alpha$  con presión resulta mucho mas evidente y clara (las líneas llenas son una guía para el ojo). Puede verificarse fácilmente el valor extrapolado a presión ambiente, que ha sido medido en gran cantidad de trabajos <sup>[4] y [5]</sup> (notar que ambas escalas están representadas de manera tal que arrojen idéntico valor para  $[2\alpha_{bulk}]^{-1} \approx 1.77$ ).

Del gráfico anterior resulta mucho mas claro el comportamiento de  $\alpha$  versus presión que el representado originalmente en la sección de resultados <sup>[1]</sup>. A continuación se analizan los diferentes aspectos que obtenemos de este gráfico:

**Extrapolación  $\alpha(P=0)$  :** Uno de los puntos a evaluar es el contraste de los valores obtenidos con el de otros trabajos <sup>[4]</sup> y <sup>[5]</sup>. Ahora, mientras que nosotros hemos obtenido valores de  $\alpha$  bajo presión, el resto de los trabajos reportan valores de  $\alpha$  a presión ambiente. La comparación sólo se puede hacer realizando una extrapolación a presión ambiente de nuestros valores, la cual se aprecia claramente en la figura 2.1. No solo las tres muestras tienen una clara tendencia al mismo valor de  $\alpha$  a presión cero, sino que dicho valor es igual a  $\alpha \approx 0.56$ . Este valor es similar al exponente correspondiente a una junta tipo *end*, pero también se corresponde con la suma de dos exponentes tipo *bulk*. Como se ha comentado previamente <sup>[3]</sup> para una unión tipo túnel la conducción está dada por la suma de los exponentes correspondientes al tipo de uniones involucradas. Por ende, este valor nos deja sólo dos posibilidades : O estamos midiendo juntas de contactos metálicos con SWNT tipo *end*, o bien juntas SWNT-SWNT donde ambas son tipo *bulk*. Esta última es además la que uno podría inferir del aspecto de la muestra (figura 2.2 del capítulo de *Las Muestras* de la parte *Experimental* de esta Tesis). Donde se puede apreciar claramente que los manojos entre si no están ordenados, y dado que la probabilidad de que el contacto se dé por los extremos de los manojos es ínfima, el tipo más probable de contacto entre ellos corresponde entonces al tipo *bulk-bulk*.

**Incremento de  $\alpha^{-1}$  con presión :** Aquí se propondrán diferentes modelos que expliquen la variación del exponente  $\alpha$  con presión. Vamos a tomar la hipótesis de que el parámetro de Luttinger  $g$  no cambia con presión, la cual será analizada en detalle una vez que se dispongan de los datos de MWNT <sup>[7]</sup>. En estas condiciones, uno tiene un incremento de la cantidad de canales aproximadamente lineal con presión y a tasas que dependen fuertemente de la muestra medida.

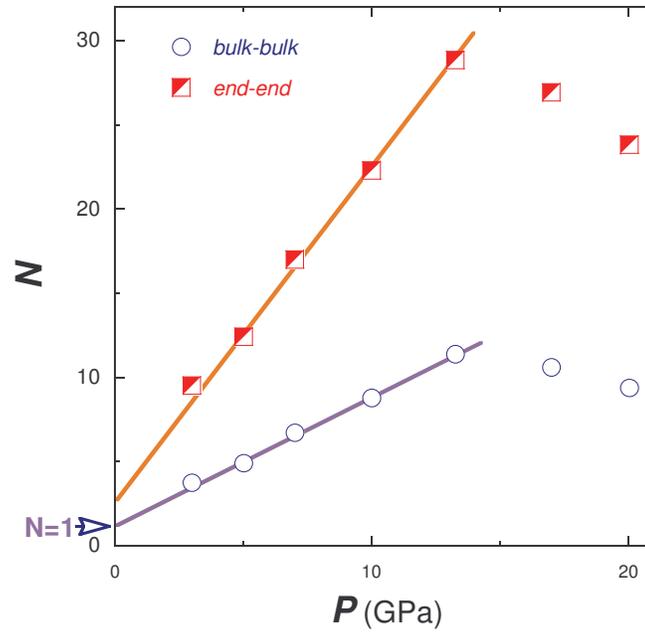
- Una posibilidad para explicar este comportamiento es el de dopado inducido por presión. El efecto del dopado es el de aportar portadores de manera que bandas que a baja presión no conducen por estar totalmente llenas (o vacías) pasen a conducir por estar parcialmente llenas (o vacías). Un punto interesante de esta hipótesis es que la tasa de dopado depende fuertemente de cuán contaminada esté la muestra, y por ende, muestras

pertenecientes a la misma partida pero con diferentes niveles de contaminación puede dar tasas de incremento en la cantidad de canales muy diferentes. Esta hipótesis corresponde a una idea muy sencilla y fue analizada con mucho detalle en otra sección de este capítulo [8], donde se mostró que era altamente improbable dada el elevado nivel de contaminación necesario para producir la variación observada.

- Otra posibilidad, se basaría en que ligeras variaciones en los diámetros de las muestras repercuten en bandas más cercanas o más lejanas ocasionando que un mismo dopado incremente la cantidad de canales en valores diferentes. Sin embargo es difícil explicar cómo, al medir conjuntos macroscópicos de manojos de SWNT, uno tenga diámetros diferentes en distintos conjuntos (grandes estadísticamente, es decir no nos referimos a SWNT individuales) de la misma partida.

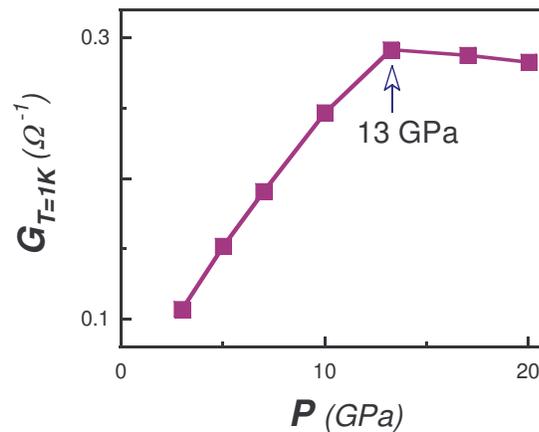
- Por último, podemos sugerir una hipótesis basada en que bajo presión se vuelve relevante la interacción de los diferentes SWNT que pertenecen a la misma cuerda (o manajo). En esta hipótesis se tiene que la conducción de la cuerda ya no será por medio de un SWNT individual sino por varios SWNT pertenecientes a la misma cuerda, o dicho de otra manera, por la estructura electrónica de bandas de la cuerda en sí. Esta visión es consistente con el hecho de que a baja presión la conducción se da por SWNT individuales ya que la interacción entre diferentes SWNT pertenecientes a la misma cuerda es mínima. Es fácil ver que, una vez aceptada esta hipótesis, uno puede pensar el efecto del incremento de  $\alpha^{-1}$  con la presión cómo el de conectar SWNT de la misma cuerda para que conduzcan en forma coherente y por ello aumentaría, consecuentemente, el número de canales conductores de la cuerda.

Esta hipótesis es muy difícil de verificar ya que depende fuertemente de cómo uno modele el efecto de la presión sobre una cuerda de SWNT (a través de los SWNT vecinos). Sin embargo se pueden obtener algunos números, como por ejemplo, la cantidad de SWNT pertenecientes a una cuerda que conducen a una dada presión (figura 2.3). En dicha figura resulta evidente que para uniones tipo *end-end* se necesitaría que la totalidad de los SWNT que pertenecen a una cuerda colaboren en la conducción, mientras que sólo 1/3 para uniones *bulk-bulk*. De manera que bajo esta hipótesis, hay un argumento extra que sostiene que el tipo de unión debe ser el *bulk-bulk*. Se ha representado sólo la muestra SA (que es la de mayor variación). Resulta curioso que una vez que se alcanza el máximo valor posible de conducción (1/3 del total de SWNT de la cuerda), a una presión de 13 GPa, luego la cantidad de SWNT que colaboran a la conducción comienza a decrecer.



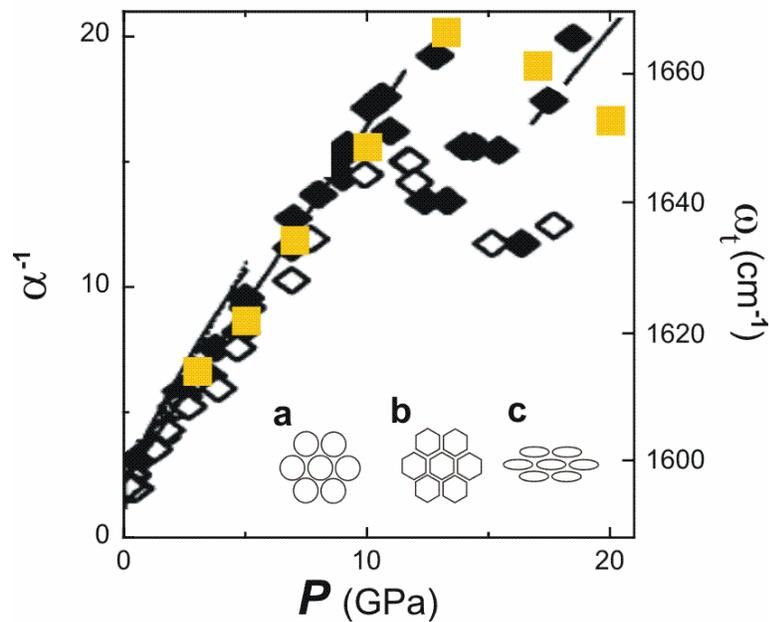
**Figura .2.3 :** Número de SWNT pertenecientes a una misma cuerda que participan de la conducción, para la muestra SA. Dado que la cuerda está compuesta de una media de 30 SWNT, y estadísticamente 30% de los SWNT resultan metálicos, se puede descartar la posibilidad de uniones *end-end* en esta hipótesis.

**Anomalía a alta presión en la muestra A :** Si bien todas las muestras evidencian un mismo comportamiento general de crecimiento monótono de la inversa del exponente  $\alpha$  como función de presión, la muestra A para presiones superiores a 13 GPa, cambia drásticamente esta tendencia. Resulta curioso que la conductancia  $G$  experimente un cambio similar (figura 2.4).



**Figura .2.4 :** Conductancia  $G$  (a bajas temperaturas, extrapolada al valor que tendría a 1K) en función de presión para la muestra SA. Se aprecia una anomalía similar a la observada en el exponente  $\alpha$  para la misma muestra (figura 2.1).

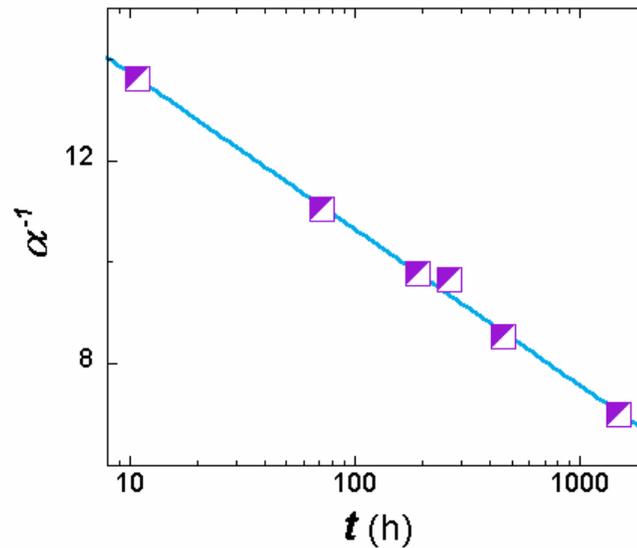
Una simple razón que podría explicar una reducción en la conductancia es que, por algún motivo los SWNT metálicos se hayan vuelto aislantes a presiones mayores a 13 GPa. Se han realizado mediciones de rayos X <sup>[9]</sup> y <sup>[10]</sup> que revelan un colapso de los SWNT a una presión del orden de 10 GPa. Otros trabajos <sup>[11]</sup> aseguran que al colapsar un SWNT metálico, el mismo se vuelve aislante. Estos dos elementos son muy importantes para cerrar una posible explicación de la anomalía observada en la muestra A. Si un SWNT que se encuentra en el camino percolativo entre ambos contactos metálicos se vuelve aislante, el circuito se cerrará por un camino percolativo diferente, provocando una reducción del exponente  $\alpha^{-1}$ . Como se puede observar en la figura 2.5, la anomalía detectada en el valor de  $\alpha$  coincide con anomalías estructurales medidas por Raman.



**Figura 2.5** : Espectroscopía Raman (escala derecha) en función de presión sobre manojos de SWNT <sup>[10]</sup>, donde se evidencia una distorsión a presiones algo mayores a 10GPa (en el detalle, **b** y **c** representan posibles distorsiones de la configuración original **a**). Se superposo los valores del exponente  $\alpha^{-1}$  (escala izquierda) como función de presión para la muestra A. Se puede ver que hay una buena correspondencia entre ambos efectos.

Es esperable que a una presión muy elevada, lo suficiente como para hacer colapsar los SWNT en cuestión, no colapsen todos inmediatamente como en un cambio de fase, sino que sea un proceso que evolucione en el tiempo. Debemos considerar que no tenemos SWNT individuales sometidos a una perfecta presión hidrostática sino que los mismos conforman cuerdas y por ello los SWNT del interior de la cuerda pueden recibir presiones que distan de ser hidrostáticas o por el contrario encontrar soporte en los SWNT vecinos, que ayuden a evitar su colapso. En cualquier caso se genera un proceso donde al depender un SWNT de si sus vecinos colapsan o no lo hacen se tienen un proceso logarítmico en el

tiempo. Para la muestra SA, una vez alcanzada la máxima presión de 22.1 GPa, se volvieron a realizar las mediciones de resistencia en función de temperatura y curvas IV para obtener los exponentes  $\alpha$  característicos de las sucesivas repeticiones (Figura 2.6). Los resultados muestran que el colapso de los SWNT metálicos es logarítmico en el tiempo.



**Figura .2.6 :** Evolución temporal de la inversa del exponente  $\alpha$  en función del tiempo (en horas) en una escala semilogarítmica para la muestra SA. Todas estas mediciones fueron realizadas a la presión máxima alcanzada en esta muestra (22.1 GPa), por lo que no hay variación de presión entre mediciones a distintos tiempos. La línea recta representa la ley de colapso de SWNT metálicos con el tiempo.

Entonces, imaginemos por un momento que la muestra A está compuesta por SWNT de mayor diámetro que los correspondientes a las muestras B y C, luego, la tasa de variación de la cantidad de canales (por dopado de impurezas) será necesariamente mayor (explicando las diferentes tasas de variación de  $\alpha^{-1}$  como función de presión), y además tendrá una presión límite de colapso menor <sup>[12]</sup> (lo que explicaría que no se observara dicho efecto en las muestras B y C). Si bien parecería bastante conveniente esta imagen, los puntos en contra respecto al dopado inducido por presión antes mencionados también son muy contundentes en este caso. Además que no se ven razones para sospechar que en una de las muestras los diámetros de los SWNT sean tan diferentes respecto a los de las otras dos.

Continuemos, entonces, con un modelo de SWNT conductores dentro de una cuerda. En este modelo, el efecto del colapso de un SWNT metálico reducirá tanto la conductancia de la cuerda como el número de canales de conducción (elevando así el exponente  $\alpha$  para presiones mayores a 13GPa). Las discrepancias en la conducción y exponentes detectadas entre las diferentes muestras se deben ahora, no a diferencias en SWNT individuales (todos ellos muy parecidos entre sí) sino que se deben a diferentes cuerdas de SWNT (que pueden

llegar a ser muy distintas, ya que las cuerdas tienen entre 20 y 40 SWNT). A presión ambiente lo que uno tiene es simplemente que sólo un SWNT de la cuerda conduce. Este modelo es bastante más viable que el anterior.

### **.3 Conclusiones :**

Se ha realizado una extensa discusión sobre las diferentes hipótesis y modelos que podrían conducir a una variación del exponente  $\alpha$  con presión. Algunos modelos muy convenientes arrojaron valores para determinadas cantidades que son irreales (como el modelo de dopado inducido por presión). Otros modelos, como el de conducción coherente por parte de mas de un SWNT perteneciente a una misma cuerda, son más complicados y fuertemente dependientes de cómo uno pueda llegar a expresar la interacción entre los diferentes SWNT.

Luego de evaluar todas estas hipótesis y modelos, se puede resumir que el modelo más convincente es el de conducción coherente. Es decir que el efecto de la presión sobre manojos de SWNT es el de hacer que distinta cantidad de ellos colabore en la conducción, modificando tanto la cantidad de canales de conducción (y por ende la conductancia) como el exponente  $\alpha$  que depende de dicha cantidad de canales.

**Notas y Bibliografía:**

- [1] Las mediciones donde se evidencia dicho comportamiento se muestran en el capítulo *Conductancia  $G(T)$  en SWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta tesis.
- [2] Desarrollado en el capítulo *Líquido de Luttinger*, en la *Introducción* de esta tesis.
- [3] Desarrollado en la sección 6 del capítulo *Líquido de Luttinger*, en la *Introducción* de esta tesis.
- [4] M. Bockrath, D.H. Cobden, Jia Lu, A.G. Rinzier, R.E. Smaley, L. Balents y P.L. McEuen, *Nature* **397**, (1999) 598
- [5] J. Nygard, D.H. Cobden, M. Bockrath, P.L. McEuen y P.E. Lindelof, *Applied Physics A* **69**, (1999) 297
- [6] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee y J.E. Fischer, *Nature* **388**, (1997) 756
- [7] Desarrollado en el capítulo *Efecto de la presión en los MWNT*, en los *Análisis* de esta tesis.
- [8] Este análisis se desarrolló en el capítulo *Hipótesis de dopado inducido por presión*, en los *Análisis* de *SWNT* de esta tesis.
- [9] U.D. Venkateswaran, A.M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzier, R.E. Smaley y P.C. Eklund, *Physical Review B* **59**, 16 (1999) 10928
- [10] I. Loa, *Journal Raman Spectroscopy* **34** (2000) 611
- [11] P.E. Lammert, Peihong Zhang y V.H. Crespi, *Physical Review Letters* **84**, 11 (2000) 2453

- [12] Simulaciones de dinámica molecular en acuerdo con datos medidos, demuestran un colapso de SWNT bajo presión hidrostática que es función del diámetro del SWNT considerado.  
J.A. Elliot, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, R.J. Young, y M.S.P. Shaffer, *Physical Review Letters* **92**, 9 (2004) 95501
- [13] Desarrollado en el capítulo *Cálculo del parámetro  $\omega$* , en los *Análisis de SWNT* de esta tesis.

# *Análisis: MWNT*



## Cálculo del parámetro $g$

### .1 Resumen:

De las mediciones IV realizadas en MWNT bajo la configuración de 4 o 2 contactos uno obtiene un comportamiento según  $G_{(V)} \propto V^\alpha$  donde el exponente  $\alpha$  corresponde a uniones tipo *bulk-bulk*. Pero es posible realizar mediciones en otra configuración, que denominaremos configuración cruzada, en la cual estamos midiendo una única unión túnel en el extremo de los MWNT, por lo que obtendría un comportamiento similar ( $G_{(V)} \propto V^\alpha$ ) pero donde el exponente  $\alpha$ , ahora, corresponde a una junta entre metal (contacto) y el extremo del nanotubo. Esta configuración fue descrita previamente en el capítulo *Experimental* de esta Tesis. Es decir que es posible medir ambos exponentes  $\alpha_{bulk}$  y  $\alpha_{end}$  para una misma muestra. A partir de este par de valores uno puede despejar fácilmente el parámetro de Luttinger  $g$ , que da cuenta de cuan fuerte son las interacciones coulombianas entre electrones. Aquí se muestra las mediciones según la configuración cruzada y se realiza un análisis del parámetro de Luttinger  $g$  para MWNT.

### .2 Descripción del modelo:

Podemos suponer que en una medición típica a 4 terminales los MWNT se conectan unos a otros mediante contactos de tipo *bulk-bulk*, ya que según vimos anteriormente es un argumento razonable. Sin embargo, en una medición cruzada la situación es diferente. Por un lado podemos asumir que sólo tenemos una única unión en serie (unión contacto metálico a MWNT), pero además dicha unión es una unión de tipo *metal-end* ya que el contacto metálico es apoyado sobre el MWNT y al aplicar presión lo aplasta, dando sólo una posibilidad de tuneo para el electrón.

A continuación se muestran las expresiones correspondientes al exponente  $\alpha$  para el tuneleo de un extremo del nanotubo a un contacto metálico ( $\alpha_{end}$ ) y para el tuneleo de un nanotubo a otro nanotubo por en regiones intermedias de los mismos ( $\alpha_{bulk-bulk}$ ).

$$\alpha_{end}(M) = \frac{1}{4M} \left( \frac{1}{g} - 1 \right)$$

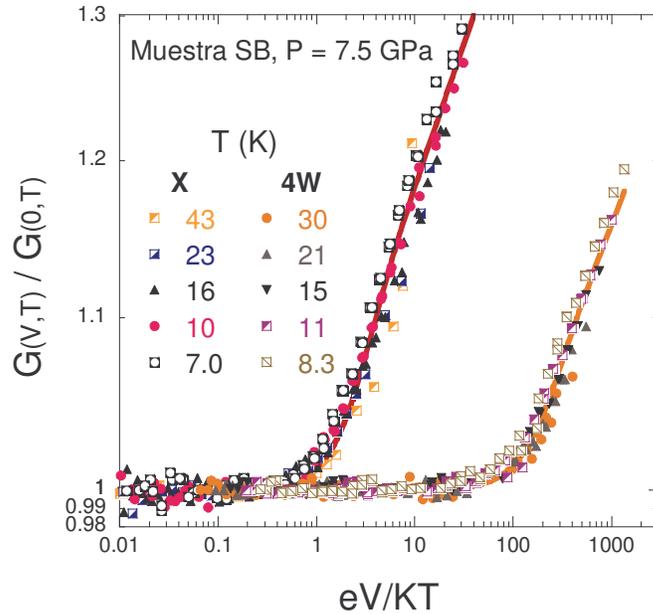
$$\alpha_{bulk-bulk}(M) = 2\alpha_{bulk}(M) = 2 \frac{1}{8M} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right)$$

de donde obtenemos la relación : 
$$\frac{\alpha_{end}(M)}{\alpha_{bulk}(M)} = 2 [1 - g]^{-1}$$

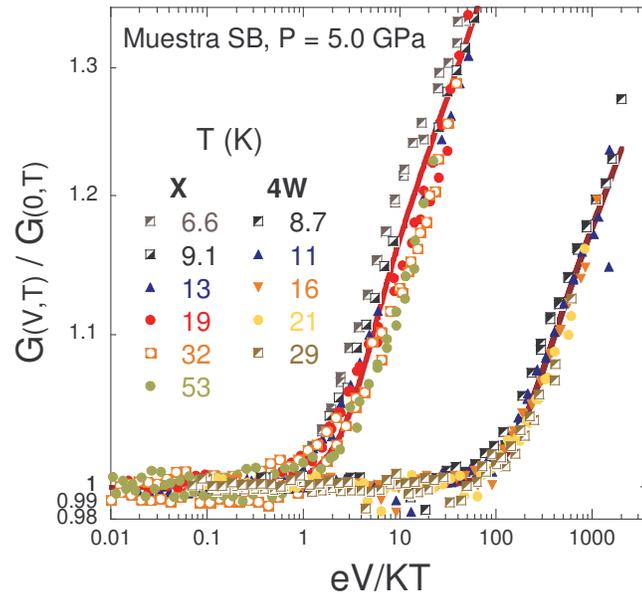
y despejando : 
$$g = 1 - \frac{2\alpha_{bulk}(M)}{\alpha_{end}(M)} = 1 - \frac{\alpha_{bulk-bulk}(M)}{\alpha_{end}(M)}$$

Es decir que, en teoría, es posible calcular el parámetro de interacción de Luttinger  $g$  a partir de la determinación experimental de  $\alpha_{end-end}$  y  $\alpha_{bulk-bulk}$ .

### .3 Mediciones :



**Figura .3.1:** Escaleo de las curvas IV en un diagrama Log-Log para la presión  $P=7.5$  GPa de la muestra B. Se muestran las curvas IV correspondientes a una medición según una configuración clásica de 4 terminales con inversión de corriente y las correspondientes a una medición según contactos cruzados (denominadas 4W y X respectivamente). Notar como el factor de normalización de voltaje se reduce notablemente para la configuración X, obteniendo  $\gamma \sim 1.17 \pm 0.08$  sugiriendo una cantidad de uniones túnel de  $\gamma^{-1} \sim 0.86 \pm 0.06$ . Este valor nos indica que en la configuración cruzada uno está midiendo el voltaje de contacto de una única unión túnel.



**Figura .3.2:** Escaleos de curvas IV en un diagrama Log-Log para la presión  $P=5.0$  GPa de la muestra B. Se muestra el escaleo correspondiente a una medición según una configuración clásica de 4 terminales y el correspondiente a una medición según contactos cruzados (denominadas 4W y X respectivamente). Notar como el factor de normalización de voltaje se reduce notablemente para la configuración X, obteniendo  $\gamma \sim 1.10 \pm 0.08$  sugiriendo una cantidad de uniones túnel de  $\gamma^{-1} \sim 0.91 \pm 0.06$ . Este valor nos indica que en la configuración cruzada uno está midiendo el voltaje de contacto de una única unión túnel.

#### .4 Cálculo de $g$ :

De las figuras anteriores resulta evidente que el parámetro  $\gamma$  es totalmente diferente en ambas mediciones. Dicho parámetro corresponde a la cantidad de juntas en serie medidas entre ambos contactos de voltaje. Hemos visto que para mediciones a 4 terminales con distancias del orden de centenas de micrones la cantidad de juntas en serie es del orden de la centena. Por otro lado en una medición cruzada, sólo se está midiendo el voltaje de contacto, por lo que si estamos midiendo una única unión túnel entre el contacto y un nanotubo el parámetro  $\gamma$  debería que ser la unidad, sin importar la cantidad de nanotubos en paralelo. En las mediciones realizadas en la configuración cruzada, efectivamente hemos obtenido valores de  $\gamma$  muy cercanos a la unidad. Esto se observa perfectamente en las figuras 3.1 y 3.2.

Por otro lado las pendientes medidas a alto voltaje son diferentes, y esto es lógico ya que una corresponde a  $\alpha_{bulk-bulk}$  mientras que la otra corresponde a  $\alpha_{end}$ .

La relación de pendientes es:

$$\frac{\alpha_{end}(M)}{\alpha_{bulk}(M)} = 2.37 \pm 0.35 \quad \rightarrow \quad \text{a 2.5 GPa}$$

$$\frac{\alpha_{end}(M)}{\alpha_{bulk}(M)} = 2.42 \pm 0.31 \quad \rightarrow \quad \text{a 5.0 GPa}$$

$$\frac{\alpha_{end}(M)}{\alpha_{bulk}(M)} = 2.23 \pm 0.44 \quad \rightarrow \quad \text{a 7.5 GPa}$$

Evidentemente el error es realmente importante. A pesar de haber medido esta configuración en sólo algunas presiones de una única muestra, las relaciones obtenidas parecen indicar que dicha relación no cambia con presión, dentro de nuestra incerteza experimental.

Matemáticamente, podemos también obtener el parámetro de Luttinger  $g$  :

$$g = 0.15 \pm 0.13 \quad \rightarrow \quad \text{a 2.5 GPa}$$

$$g = 0.17 \pm 0.11 \quad \rightarrow \quad \text{a 5.0 GPa}$$

$$g = 0.10 \pm 0.18 \quad \rightarrow \quad \text{a 7.5 GPa}$$

Sin embargo, si miramos detenidamente la expresión matemática para obtener dicho parámetro, vemos que tenemos una relación de exponentes que es muy cercana a 1, a la cual hay que restar el valor 1. Lo que uno obtiene de aplicar una fórmula así es un valor con un error enormemente amplificado, lo cual se observa claramente en los parámetros calculados. Por este motivo es evidente que experimentalmente no es posible calcular este parámetro en forma adecuada por este método. Aunque se podría argumentar que la relación no parece cambiar apreciablemente a partir de los valores obtenidos de  $\frac{\alpha_{end}(M)}{\alpha_{bulk}(M)} \approx 2.4$  (claro que el valor de  $g$  es extremadamente sensible a pequeñas variaciones en esta relación por lo que finalmente nunca podremos afirmar nada sobre el comportamiento de  $g$  bajo presión con estos datos).

Sin embargo podríamos sacar algunos números interesantes partiendo de asumir una relación de exponentes  $\alpha$  de 2.4 :

$$\frac{\alpha_{bulk}(M)}{\alpha_{end}(M)} = 2.40 \quad \rightarrow \quad g = 0.167$$

Egger (R. Egger, *Physical Review Letters* **83**, 26 [1999]) da un detalle de como depende este parámetro de la cantidad de SWNT vecinos (dentro del mismo MWNT, denominado  $N_{interacción}$ ) y de  $U \approx 16$ , una constante de acoplamiento adimensional descrita en el trabajo citado, escribiendo esta dependencia de la siguiente manera :

$$g = \frac{1}{\sqrt{1 + N_{interacción} U}}$$

de donde obtenemos  $\rightarrow N_{interacción} = 2.2$

Este valor indica que en un MWNT la conducción se ve afectada por los SWNT correspondientes a las capas inmediatamente adyacentes.

## **.5 Conclusiones :**

Evidentemente no se puede obtener un valor preciso del parámetro  $g$ . Sin embargo, es interesante que se pudiera testear el concepto de que en una medición a 4 terminales se miden una serie de uniones túnel entre diferentes MWNT, mientras que en la configuración cruzada se mide la contribución de una única unión metal-MWNT.



## Cálculo del parámetro $\omega$ para MWNT

### .1 Resumen:

Se analiza la conductividad de MWNT en el marco de un líquido de Luttinger. Las características de dicha conducción obedecen a expresiones refinadas sobre la conductancia de uniones túnel, las cuales fueron descritas en la introducción de esta tesis <sup>[1]</sup>. El análisis que se presenta es similar al realizado para SWNT <sup>[2]</sup>. Se logra un buen ajuste de la amplitud de la matriz de tuneo obteniéndose un valor de  $7 \pm 2$  eV para el nivel de Fermi (medido desde el fondo de banda).

### .2 Descripción del modelo y ajuste:

El modelo es similar al aplicado anteriormente en el caso de SWNT <sup>[3]</sup>. Recordando la expresión de la conductancia de un conjunto en serie de uniones túnel <sup>[4]</sup>:

$$G(V, T, \alpha, \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right)^\alpha \cosh \left( \gamma \frac{eV}{2k_B T} \right) \frac{\left| \Gamma \left( \frac{\alpha+1}{2} + i \gamma \frac{eV}{2\pi k_B T} \right) \right|^2}{\Gamma(\alpha+1)}$$

Donde en el límite  $eV \ll k_B T$ , puede ser simplificada y expresada de la siguiente manera:

$$G(V \sim 0, T, \alpha, \omega) = G_0(\alpha, \omega) T^\alpha$$

con 
$$G_0(\alpha, \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B}{\hbar \omega} \right)^\alpha \frac{\left| \Gamma \left( \frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{2} \right) \right|^2}{\Gamma(\alpha+1)}$$

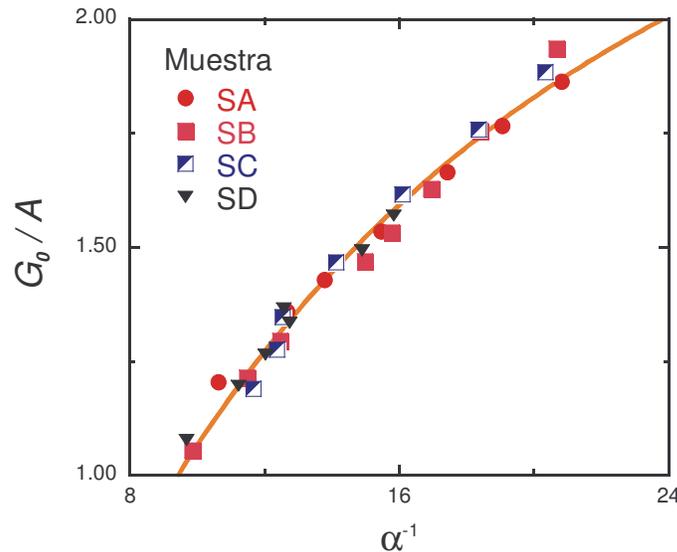
De las mediciones de conductancia en función de temperatura a voltajes pequeños sobre los MWNT <sup>[5]</sup>, se pudo corroborar un comportamiento según la ley  $G(T) \propto T^\alpha$

graficando  $G$  vs  $T$  en un diagrama *Log-Log* y observando una relación lineal de pendiente  $\alpha$ . Pero también se obtuvo la ordenada al origen de dicho gráfico no es otra cosa que  $\log(G_0(\alpha, \omega))$ .

$$G(V \sim 0, T, \alpha, \omega) = G_0(\alpha, \omega) T^\alpha \quad \rightarrow \quad \log(G(V \sim 0, T, \alpha, \omega)) = \log(G_0(\alpha, \omega)) + \alpha \log(T)$$

Es decir que por cada muestra de MWNT, poseemos un conjunto de pares de valores  $[\alpha(P), G_0(\alpha(P), \omega)]$  (al igual que en el caso de SWNT). Los valores que pertenecen a diferentes muestras han sido reescalados mediante una variable de ajuste  $A$  (uno de estos parámetros de ajuste por cada muestra). De esta manera, al igual que en el caso de SWNT, se pudo contrastar los diferentes valores de conductancia y exponente  $\alpha$  en función de presión para todas las muestras de MWNT. La razón de utilizar un único factor geométrico  $A$  para las distintas presiones de una misma muestra se basa en que este factor geométrico no cambie con presión. Un argumento que sostiene esta hipótesis es lo poco que varía la cantidad de juntas túnel entre los contactos de tensión al ir aumentando la presión.

Se pudo contrastar los datos obtenidos (conductancia  $G_0$  renormalizada por el factor de ajuste  $A$  como función de la inversa del exponente  $\alpha$ ) de las mediciones de MWNT con la curva predicha para la amplitud de la matriz de tuneleo. Este ajuste <sup>[6]</sup> se muestra en la figura 2.1, de donde se puede obtener un valor para el parámetro  $\omega$ , que representa la energía del nivel de Fermi medido desde el fondo de la banda.



**Figura .2.1:**  $G_0$  versus  $\alpha^{-1}$  para todas las muestras medidas. Se ha introducido un factor  $A$  diferente por cada serie de datos que corresponden a distintas muestras (dado que los factores geométricos difieren en cada una de ellas). El ajuste corresponde a la expresión de la amplitud del elemento de matriz de tuneleo. El parámetro libre de ajuste (mas allá de los factores  $A$  por cada muestra, que no resultan interesantes) corresponde a la energía del nivel de Fermi medido desde el fondo de banda, para lo cual se obtiene  $7 \pm 2$  eV.

### **.3 Conclusiones:**

Quizás los resultados que uno observa en la figura 2.1 no sean demasiado llamativos dado que sólo se puede contrastar una pequeña porción de la curva teórica (mostrada en <sup>[3]</sup>). Sin embargo, el mismo procedimiento aplicado a los SWNT logra contrastar un rango de valores del exponente  $\alpha$  muchísimo mayor donde la dependencia no es nada trivial, por lo cual logra más peso. El nuevo aporte que obtenemos de este análisis sobre los MWNT es una energía al fondo de banda mayor que en el caso de los SWNT (7 eV en lugar de 3 eV). Los MWNT (formados por SWNT de diámetros muy grandes) tienen mucha mayor cantidad de bandas parcialmente llenas respecto a los SWNT de diámetro pequeño. Además, poseen mucha libertad en cuanto a la quiralidad de los SWNT que los componen. Esto hace que las bandas recorran casi cualquier punto de la primer zona de Brillouin del plano grafito, donde la mayor diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el fondo de banda es de 9 eV. Por lo tanto, es de esperar que en los MWNT la diferencia entre el nivel de Fermi y el fondo de banda sea mucho mayor que para los SWNT.

## **Notas y Bibliografía:**

- [1] Ver sección 8 del capítulo *Líquido de Luttinger*, en la *Introducción* de esta tesis.
- [2] Dicho ajuste se realizó en el capítulo *Cálculo del parámetro  $\omega$* , en la sección de *SWNT* de los *Análisis* de esta tesis.
- [3] Ver el capítulo de *Cálculo del parámetro  $\omega$* , en los *Análisis* de *SWNT* de esta tesis.
- [4] H. Grabert y U. Weiss, *Physical Review Letters* **54**, 15 (1985) 1605
- [5] Estas mediciones se muestran en el capítulo *Conductancia  $G(T)$  en MWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta tesis.
- [6] El detalle de como se realizó el ajuste se encuentra descrito en *Apéndice: Cálculo del parámetro  $\omega$* .

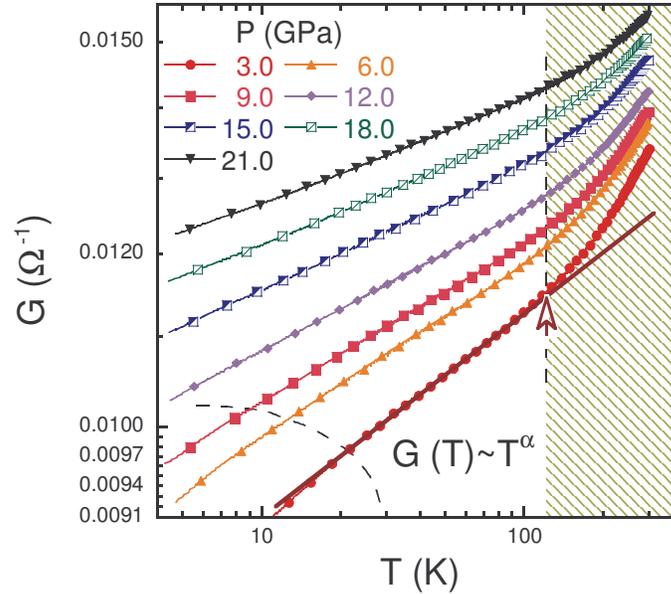
## Hipótesis de incremento de la conductancia inducida por temperatura

### .1 Resumen:

En los MWNT, se observa a alta temperatura un apartamiento de la conductancia respecto al régimen de líquido de Luttinger dado por la ley  $G \propto T^\alpha$  (figura 1.1). Esta diferencia puede ser atribuida a la contribución a la conducción por parte de las bandas que si bien no cruzan el nivel de Fermi, se encuentran cerca de él. Las mismas son pobladas con agujeros o electrones según la relación entre la energía térmica y la energía entre el fondo (para electrones) o tope (para agujeros) de la banda y el nivel de Fermi (*gap*).

Dado que en los MWNT el espaciado entre bandas es muy pequeño, temperaturas de 300 K son suficientes como para comenzar a poblar varias bandas que normalmente se encuentran totalmente llenas o totalmente vacías, las cuales modificarán la conductividad del sistema.

Aquí se desarrolla un modelo que da cuenta del cambio observado en el comportamiento de  $G \propto T^\alpha$  a altas temperaturas considerando el incremento de la conductancia por efecto de la temperatura. El modelo tiene muy pocos parámetros de ajuste y predice notablemente bien el comportamiento observado.



**Figura .1.1:** Conductancia versus temperatura en un gráfico Log-Log, se puede apreciar una región lineal que se corresponde con una conductancia que sigue la ley  $G \propto T^\alpha$ , pero asimismo se observa un apartamiento de dicho régimen a alta temperatura.

## .2 Descripción del modelo:

El exponente  $\alpha$  dado de un líquido de Luttinger depende, entre otros parámetros, de la cantidad de canales que participen en la conducción <sup>[1]</sup>.

$$\alpha_{bulk-bulk}(N) = 2 \alpha_{bulk}(N) = 2 \frac{1}{8N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right) = \frac{\alpha_{bulk-bulk}(N=1)}{N} \quad [1]$$

Donde hemos supuesto uniones por el medio del nanotubo (tipo *bulk*) entre nanotubo y nanotubo (expresado con el factor 2).

En SWNT metálicos no dopados, sólo se tienen 2 bandas con 2 orientaciones de espín cada una al nivel de Fermi (como se explicó previamente <sup>[1]</sup>, se tiene  $4N=4$ ). La excitación de un portador a una banda completamente vacía o llena ocasionará que dicha banda también contribuya a la conducción. Es decir, que la cantidad de bandas (y consecuentemente  $N$ ) podría aumentar si la temperatura se vuelve del orden del gap entre el nivel de Fermi y las bandas más próximas totalmente llenas o totalmente vacías. Es decir que para un SWNT metálico no dopado se tiene que la  $N$  será:

$$N_{SWNT(T)} = N_{SWNT(T=0)} + \Delta N_{SWNT(T)} \underset{\text{no dopado}}{=} 1 + \Delta N_{SWNT(T)}$$

Pero además debemos tener en cuenta la cantidad de SWNT metálicos  $M$  que hay dentro de un mismo MWNT, ya que participan de la conducción.

$$N_{MWNT(T)} = M \left( N_{SWNT(T=0)} + \Delta N_{SWNT(T)} \right) \underset{\text{no dopado}}{=} M \left( 1 + \Delta N_{SWNT(T)} \right)$$

Reemplazando en [1] se obtiene la siguiente expresión para el exponente  $\alpha$ :

$$\alpha_{bulk-bulk(T,M)} = \frac{\alpha_{bulk-bulk(T=0,M=1)}}{M \left( 1 + \Delta N_{SWNT(T)} \right)}$$

y a  $T=0$  tenemos  $\rightarrow \alpha_{bulk-bulk(T=0,M)} = \frac{\alpha_{bulk-bulk(T=0,M=1)}}{M}$  de manera que:

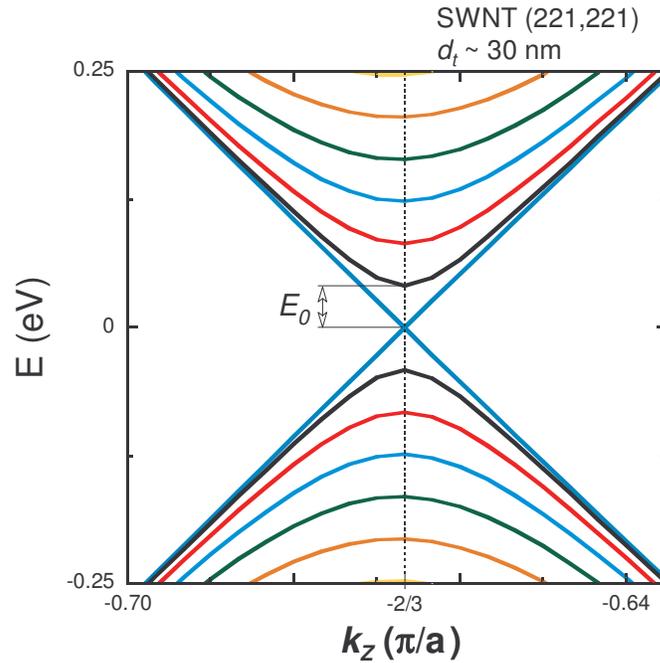
$$\alpha_{bulk-bulk(T,M)} = \frac{\alpha_{bulk-bulk(T=0,M)}}{1 + \Delta N_{SWNT(T)}}$$

Ahora,  $\alpha_{bulk-bulk(T=0,M)}$  no es otra cantidad que el exponente observado en las curvas de conductancia  $G$  vs temperatura  $T$  (comportamiento  $G \propto T^\alpha$  en el régimen de temperaturas intermedias [2]). Recordando que este exponente cambia con presión, tenemos entonces que  $\alpha_{bulk-bulk(T=0,M)}$  depende de la presión cuasi hidrostática aplicada. Podemos asumir que esta dependencia, se debe al aumento de la cantidad de nanotubos metálicos pertenecientes a un mismo MWNT que participan de la conducción. En esta hipótesis, un MWNT sin presionar sólo conducirá por los nanotubos mas externos a pesar de estar formado por una gran cantidad de nanotubos metálicos (aproximadamente 1/3). A medida que la presión aumenta se incrementa la cantidad de los que participan en la conducción. Teniendo en cuenta este razonamiento y viendo que el análisis no depende del tipo de unión considerado (para uniones entre nanotubos por los extremos, tipo *end*, el resultado es idéntico), finalmente se puede escribir:

$$\alpha_{bulk-bulk(T,M)} = \frac{\alpha_{bulk-bulk(T=0,M)}}{1 + \Delta N_{SWNT(T)}} \rightarrow \boxed{\alpha_{(T,P)} = \frac{\alpha_{(T=0,P)}}{1 + \Delta N_{SWNT(T)}}$$

Es decir que el exponente  $\alpha$  dependerá de la presión y dependerá también de la temperatura, pero de esta última, sólo a través de la cantidad  $\Delta N_{SWNT(T)}$ . Ahora pasaremos a estimar esta cantidad.

Si observamos un detalle de la estructura de bandas de un SWNT armchair de diámetro  $d_t$  igual al diámetro externo de los MWNT que disponemos (figura 2.1), veremos que hay una energía típica  $E_0$  que define el espaciado entre bandas (cerca del nivel de Fermi sin dopado). Cuando la energía térmica sea del orden del espaciado entre bandas  $E_0$ , entonces el aumento en la cantidad  $\Delta N_{(T)}$  podrá ser relevante.



**Figura .2.1:** Estructura electrónica de bandas para un nanotubo "armchair" (N=221 en este caso), en función del vector de onda en la dirección del eje del nanotubo. El diámetro de este SWNT corresponde al diámetro típico de un MWNT. Se puede observar como las fondos (y topes) de bandas están prácticamente equiespaciados en cantidades  $E_0$  de energía. Salvo las dos bandas que cruzan el nivel de Fermi ( $E=0$ ) las demás se encuentran doblemente degeneradas.

La energía de separación entre los fondos de las diferentes bandas es:

$$E_0 \approx \gamma_0 \frac{3a_0}{d_t} \approx \frac{1.235 eV nm}{d_t} \approx \frac{14340 K nm}{d_t}$$

De esta expresión se puede ver inmediatamente que para SWNT de diámetros importantes (por ahora este será nuestro modelo de MWNT) la energía necesaria para alcanzar nuevas bandas es comparable a la temperatura más alta de las mediciones realizadas ( $\sim 300$  K).

$$E_{0(d_t=30nm)} \approx 40 meV \approx 450 K$$

La cantidad de portadores que pueblan nuevas bandas por efecto de la temperatura se puede calcular con la siguiente expresión, donde en el prefactor multiplicativo se tiene en cuenta la degeneración (x2) de las bandas equiespaciadas en  $E_0$ , la degeneración de spín (x2) y la posibilidad de excitar electrones o agujeros (x2). Por otro lado se considera un factor 4 contemplado en la definición de  $N$  (x1/4).

$$\Delta N_{(T)} = \sum_{m=1} 2 \exp\left(-\frac{mE_0}{k_B T}\right) \quad \text{con} \quad m \in \mathbf{N} \quad \text{y valida para} \quad m < \frac{\gamma_0}{E_0} \underset{d_r \sim 30nm}{\sim} 70$$

Esta expresión es una buena aproximación para temperaturas no excesivamente altas, es decir  $k_B T < 2.9 \text{ eV}$ . Y puede considerarse como el modelo más sencillo de un MWNT, ya que sólo consideramos el MWNT como un conjunto de SWNT. Asumimos que los SWNT considerados deben ser metálicos, ya que teniendo muchos caminos percolativos es razonable que sólo los más convenientes sean los relevantes. Por otro lado consideramos que estos SWNT tienen un diámetro típico de  $d_r = 20 \text{ nm}$ , es decir el promedio de todos los diámetros de SWNT que conforman el MWNT (de diámetro  $d_r = 30 \text{ nm}$ ), pesado por la inversa de la separación entre bandas  $E_0$ . Los SWNT más externos (son los de menor  $E_0$ ) son mucho más relevantes que los SWNT más internos.

Resumiendo, la imagen ahora es la siguiente: Es el número de canales o bandas que participan en la conducción lo que determina el exponente  $\alpha$  de la conducción característica del líquido de Luttinger de este sistema. Este número puede variar con presión o con temperatura. Por tanto podemos escribir la expresión general con la que podemos ajustar las mediciones realizadas a voltaje pequeño ( $eV \ll k_B T$ ) sobre los MWNT de la siguiente manera:

$$G_{(T,P)} = G_{0(\alpha(T,P))} T^{\alpha(T,P)} \quad \text{para} \quad eV \ll k_B T, \quad \text{donde} \quad \alpha_{(T,P)} = \frac{\alpha_{(T=0,P)}}{1 + \Delta N_{SWNT(T)}}$$

$$G_0(\alpha(T,P), \omega) = A \left( \frac{2\pi k_B}{\hbar \omega} \right)^{\alpha(T,P)} \frac{|\Gamma(\frac{1}{2}\alpha(T,P) + \frac{1}{2})|^2}{|\Gamma(\alpha(T,P) + 1)|}$$

### **.3 Contraste del modelo con los datos experimentales:**

Se realizó el ajuste de las expresiones anteriores con los datos experimentales de valores de conductancia  $G$  versus temperatura  $T$  para diferentes presiones.

Los parámetros fijos utilizados son:

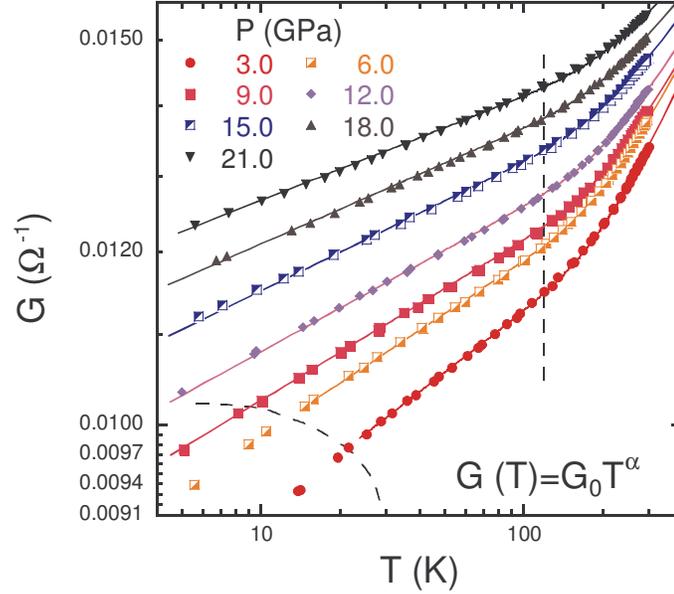
- $d_i=20\text{nm}$ , diámetro del tubo. Es el que impone la escala de energía, es decir la distancia a la próxima banda. Este valor está impuesto por el diámetro de los MWNT que hemos medido, y por tanto, no es una variable de ajuste.
- $\hbar\omega=6.6\text{eV}$ , es el nivel de Fermi medido desde el fondo de banda, fue obtenido de un ajuste realizado anteriormente <sup>[3]</sup>.

Mientras que los parámetros de ajuste son:

- $\alpha_{(T=0)}$ , el valor del exponente característico de la conducción de un líquido de Luttinger, habrá uno de estos valores por cada curva correspondiente a una presión diferente. Estos valores deben coincidir con los obtenidos anteriormente de ajustar  $G_{(T)} \propto T^{\alpha_{(T)}}$  donde se ajustaron solo los datos correspondientes a temperaturas bajas o intermedias 4-100K.
- $A$ , constante que tiene en cuenta, entre otros, factores geométricos de la muestra, por esta razón debería ser un único parámetro de ajuste para todas las curvas de presiones distintas correspondientes a la misma muestra. En realidad dicho parámetro se lo ha dejado libre constatando que varía hasta un 2% de la primera presión a la segunda presión aplicada, y luego las variaciones son de  $\sim 0.5\%$ , lo cual se considera despreciable. Esta pequeña variación observada a presión baja podría deberse a un ligero acomodamiento de la muestra que no es esperable a alta presión. Cabe destacar que este parámetro coincide también con el utilizado en el ajuste de  $G_0(\alpha, \omega)$  <sup>[3]</sup>.

Los resultados de dicho ajuste son muy buenos y se pueden observar en la figura 3.1.

La razón por la cual la conductividad  $G$  aumenta a alta temperatura, podría no ser muy evidente si uno observa que nuestro modelo se centra en que hay un aumento de la cantidad de bandas o canales de conducción y por consiguiente una disminución del exponente  $\alpha$ . Uno luego deduciría que como  $G \propto T^\alpha$  debería observarse un apartamiento de dicha ley hacia conductancias menores, y no mayores. Sin embargo el término que acompaña a  $T^\alpha$ ,  $G_0$ , es función de  $\alpha$  también y tiene mucha mayor influencia (término de la amplitud de la matriz de tuneo). Esto provoca, en definitiva, que un aumento de la cantidad de bandas o canales se traduzca en un aumento de la conductancia.



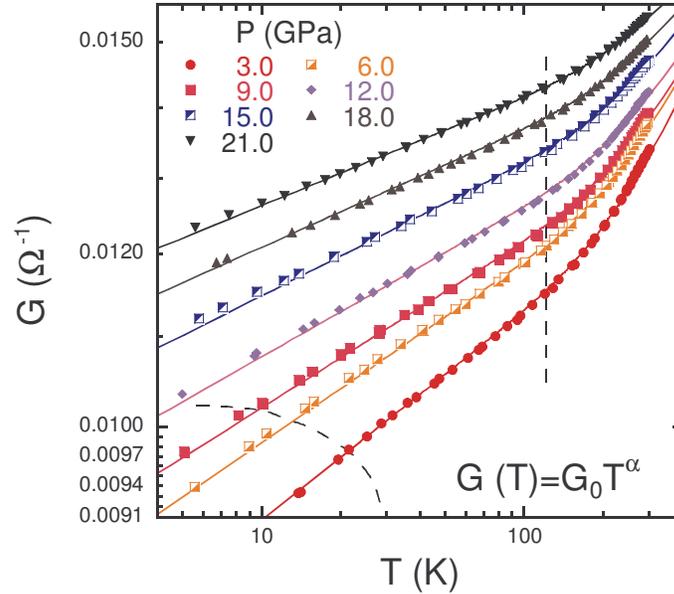
**Figura .3.1:** Ajuste realizado con el modelo explicado en el punto 1.1. El ajuste resulta muy satisfactorio por la sencillez del modelo y la pequeña cantidad de parámetros de ajuste: 1 parámetro que tiene en cuenta los factores geométricos de la muestra (constante  $A$ ) y un parámetro por cada curva (cada una corresponde a una presión distinta) que tiene en cuenta el exponente  $\alpha$  a bajas temperaturas ( $\alpha_{(T=0)}$ ), en realidad todos estos parámetros resultan idénticos o muy similares a los obtenidos anteriormente <sup>[3]</sup> y <sup>[2]</sup>. Solo un pequeño porcentaje de los datos están graficados.

Podría cuestionarse que la aproximación de un MWNT por una cierta cantidad de SWNT de diámetro "promedio" pueda ser muy burda. Sin embargo, si se realiza el mismo ajuste anterior pero utilizando un  $\Delta N$  como el siguiente:

$$\Delta N_{(T)} = \frac{1}{i_{\max}} \sum_{m=1, i=1} 2 \exp\left(-\frac{mE_{0i}}{k_B T}\right) \quad \text{con } m, i \in \mathbf{N} \text{ y válida para } m < \frac{\gamma_0}{E_0} \underset{d_i \sim 30 \text{ nm}}{\sim} 70$$

$$\text{donde } E_{0i} = \gamma_0 \frac{3a_0}{d_{ii}} \quad \text{y } d_{ii} = d_{i\max} - 0.68 \text{ nm}(i-1) \text{ e } i_{\max} = \frac{d_{i\max}}{0.68 \text{ nm}}$$

de manera de tener en cuenta toda la gama de SWNT de diámetros diferentes, desde  $d_i = 30 \text{ nm}$  hasta  $d_i \sim 1 \text{ nm}$ , se observa un ajuste muy parecido al anterior.



**Figura 3.2:** Ajuste realizado con el modelo explicado en el punto 1.1, pero teniendo en cuenta toda la gama de diámetros de SWNT que conforman un MWNT. El ajuste resulta similar al realizado anteriormente.

#### .4 Comentarios sobre otros posibles modelos:

La imagen de conducción que hemos presentado se centra en decir que la conducción de un MWNT está dada por los SWNT conectados que lo conforman. Aquellos que sean metálicos colaborarán en la conducción, mientras que los semiconductores no lo harán o bien podrán despreciarse ya que son marcadamente más resistivos. El tipo de conducción que se establece entonces es el que corresponde a una cantidad de canales igual a la suma de todos los canales de los SWNT conectados en dicho MWNT. A medida que se aumenta la presión hidrostática la cantidad de SWNT conectados aumenta también.

Otra posible imagen <sup>[4]</sup> sería la siguiente: sólo el nanotubo externo de un MWNT participa en la conducción, luego la cantidad de canales  $N$  se corresponde con la cantidad de bandas ocupadas (por dopado) y la cantidad  $\Delta N$  se corresponde con la participación de nuevas bandas a la conducción, como lo expresa la siguiente expresión:

$$\alpha_{bulk-bulk(T,N)} = \frac{\alpha_{bulk-bulk(T=0,N=1)}}{N + \Delta N_{SWNT(T)}}$$

Este tipo de modelo, considerando para  $\Delta N$ , sólo el tubo externo, arroja un ajuste muy pobre de las curvas medidas.

Cabe mencionar que también se han testeado otras expresiones que tienen en cuenta la contribución de los nanotubos semiconductores que podría haber en un MWNT, pero el ajuste resultó marcadamente peor. La explicación puede radicar simplemente en el hecho de que la conducción recae sólo en los nanotubos metálicos (es decir, los que mejor conducen), lo cual suena razonable.

## **.5 Conclusiones sobre la viabilidad de este modelo de conducción:**

El comportamiento observado en la variación de la conductancia a alta temperatura puede ser cualitativamente y cuantitativamente explicado a través del efecto que tiene la temperatura en poblar nuevas bandas y entonces abrir nuevos canales de conducción.

Para el análisis cuantitativo se utiliza un modelo extremadamente sencillo que supone un MWNT como un conjunto de SWNT que se van conectando por efecto de la presión. A su vez, cada uno de ellos puede incrementar la cantidad de canales de conducción según la temperatura y el gap de energía a la siguiente banda. Este modelo considera al MWNT de 30 nm de diámetro como un conjunto de SWNT metálicos idénticos con diámetro promedio de 20 nm (es el promedio de todos los diámetros de SWNT que conforman un MWNT pesado por las inversas de las energías que separan sus bandas). Un modelo un poco más refinado considerando cada SWNT con su diámetro correspondiente da un ajuste prácticamente indistinguible del anterior.

A pesar de lo burdo de este modelo, y que de ninguna manera tiene en cuenta el efecto de interacción entre electrones en el cálculo del espaciado entre bandas <sup>[5]</sup>, el ajuste observado de las curvas es notablemente bueno considerando la poca cantidad de parámetros utilizados.

## **Notas y Bibliografía:**

- [1] Ver secciones 3, 6 y 7 del capítulo *Líquido de Luttinger*, en la *Introducción* de esta tesis.
  
- [2] Estas mediciones se muestran en el capítulo *Conductancia  $G(T)$  en MWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta tesis.
  
- [3] El ajuste de  $G_0(\alpha, \omega)$  fue desarrollado en el capítulo *Cálculo del parámetro  $\omega$* , en los *Análisis de MWNT* de esta tesis.
  
- [4] Este modelo fue inspirado por un artículo que sugería que sólo el nanotubo externo perteneciente a un MWNT era el responsable de la conducción. Sin embargo esta afirmación se encuentra aun en controversia.
  
- [5] El espaciado entre bandas fue calculado como se detalla en la sección de *Estructura de Bandas en SWNT*, en el capítulo *Cálculo de propiedades eléctricas*, en la *Introducción* de esta tesis.

## Hipótesis de dopado inducido por presión

### .1 Resumen:

Para los MWNT se observa que la conducción como función de presión varía de una manera que puede interpretarse como un aumento en la cantidad de canales (aumento de  $\alpha'$ ) que participan en la conducción al ir aumentando la presión <sup>[1]</sup>. Este aumento puede bien ser debido al dopado de los MWNT por parte de impurezas. Este razonamiento es exactamente el mismo al utilizado para los SWNT. Si bien en los SWNT se encontró que el dopado debía ser demasiado grande para que sea una opción realista, la gran diferencia entre SWNT y MWNT en el espaciado de las bandas 1D produce que el efecto que pueda tener un mismo nivel de dopado sea muchísimo mayor en los MWNT. Por lo tanto, se debe evaluar la viabilidad de que el aumento observado en la cantidad de canales sea causado por una transferencia de carga lineal con presión de los MWNT a las impurezas.

El nivel de llenado de las diferentes bandas electrónicas se calcula en la aproximación de electrones no interactuantes.

### .2 Descripción del modelo y cálculo del dopado :

Lo primero que uno debe hacer es modelizar la conducción de un MWNT. El modelo que propondremos se describe a continuación.

Un MWNT, como los medidos, está compuesto por gran cantidad de SWNT (unos 50). Todavía es controversial cuantos de estos SWNT contribuyen a la conducción, sin embargo podemos afirmar que, estadísticamente, un tercio de ellos (unos ~17) serán

metálicos. Al igual que en el caso de dopado para SWNT, tomamos la hipótesis de que toda la variación en  $\alpha$  es debida al cambio en la cantidad de canales  $N$ . Usando el mismo modelo al utilizado para la extrapolación de la conductancia a altas temperaturas para MWNT, tenemos :

$$\alpha_{bulk-bulk}^{(N)} = 2 \alpha_{bulk}^{(N)} = 2 \frac{1}{8N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right) = \frac{\alpha_{bulk-bulk}^{(N=1)}}{N}$$

Recordemos que  $4N$  es la cantidad de bandas del MWNT que colaboran en la conducción. Si definimos la cantidad de SWNT metálicos  $M$  dentro de un MWNT que colaboran a la conducción; y que este valor no cambia con presión, entonces se tiene que :

$$N_{MWNT \text{ dopado } (P)} = M \left( N_{SWNT \text{ no dopado}} + \Delta N_{SWNT \text{ dopado } (P)} \right) = M \left( 1 + \Delta N_{SWNT \text{ dopado } (P)} \right)$$

De donde podemos fácilmente obtener :

$$\alpha_{(P)} = \frac{\alpha_{(P=0)}}{1 + \Delta N_{SWNT \text{ dopado } (P)}}$$

Esta ecuación nos dice que la relación entre los exponentes  $\alpha$  a alta presión y baja presión está dada por el incremento de bandas de conducción de un SWNT típico de los que componen al MWNT. Este incremento se da por efecto del dopado.

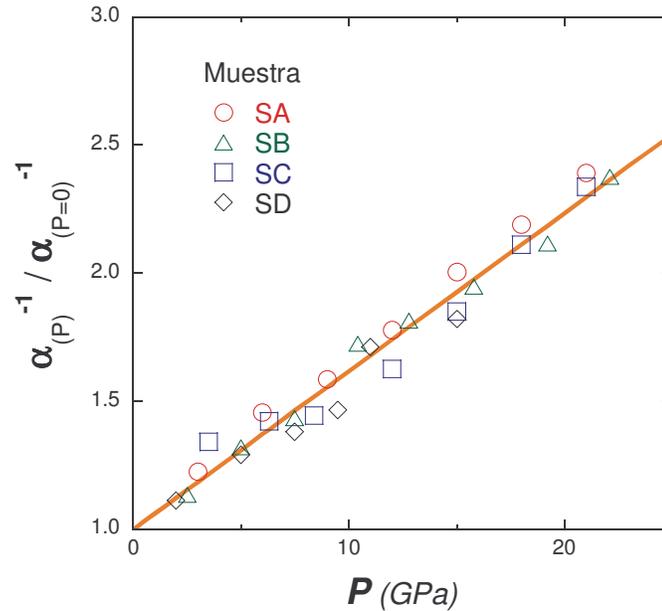
Observemos que la relación anterior descrita en términos de  $\alpha^{-1}$  es :

$$\frac{\alpha_{(P)}^{-1}}{\alpha_{(P=0)}^{-1}} = 1 + \Delta N_{SWNT \text{ dopado } (P)}$$

Por otro lado podemos graficar esta cantidad para los MWNT que hemos medido (figura 2.1) donde resulta evidente un crecimiento lineal con presión de la cantidad de canales conductores de cada SWNT que compone el MWNT. Otra información que obtenemos de este grafico es que la cantidad de bandas se incrementa en 1.25 a 20 GPa. Uno fácilmente puede obtener que variación del nivel de Fermi se corresponde con este aumento, considerando un diámetro promedio de 20 nm :

$$E_0 \approx \gamma_0 \frac{3a_0}{d_t} \approx \frac{1.235 eV nm}{d_t} \approx \frac{14340 K nm}{d_t} \quad \rightarrow \quad E_{0(d_t=20nm)} \approx 60 meV$$

Lo cual nos dice que estamos ante variaciones de  $75 \text{ meV}$  (incremento en la cantidad de bandas en 1.25 al aplicar presión, multiplicado por  $E_0$ ) para un aumento de presión de 20 GPa. Recordemos en este punto, que para SWNT habíamos obtenido aumentos en la energía de Fermi mayores a  $1 \text{ eV}$ , donde mencionamos que era un valor demasiado elevado.



**Figura .2.1:** Incremento de  $\alpha^{-1}$  con presión para MWNT. Los valores fueron normalizados al correspondiente para presión cero.

Ahora la segunda cantidad a calcular es el nivel de dopado necesario. Estimaciones basadas en los cálculos de las densidades de estados de los SWNT mas grandes que disponemos (*armchair* 22,22) dan un valor de  $0.00043 \pm 0.00005 h/C$ , a 20 GPa. Este valor, si bien discutible, nos da un orden de magnitud que es correcto. Se remarca que el valor de dopado depende mucho más fuertemente de la energía de Fermi que del diámetro del SWNT considerado, por ejemplo para un *armchair* 11,11 (la mitad del anterior) obtenemos un dopado de  $0.00043 h/C$  el cual es idéntico al anterior. Claro que para un valor más preciso sería necesario calcular la densidad de estados DOS de un SWNT de diámetro mucho mayor, por ejemplo el *armchair* 221,221, de 30 nm de diámetro. De cualquier modo, lo más importante está en que para SWNT de diámetros grandes una variación muy pequeña de la energía de Fermi es suficiente como para lograr comenzar a dopar nuevas bandas; a su vez a dicha pequeña variación de la energía de Fermi le corresponde un dopado también pequeño en SWNT de casi cualquier diámetro. Esto trae como resultado que en SWNT de diámetro chico se necesiten niveles de dopado (y consecuentemente de impurezas) muy grandes, mientras que en los de diámetro grande los niveles de dopado necesarios son muchísimo menores.

El valor de dopado calculado nos dice que necesitamos un mínimo de impurezas de Oxígeno de  $\sim 0.4\%$  (la máxima transferencia de un átomo de Oxígeno es de 0.1 h). Este valor es perfectamente razonable y mucho menor al 30% obtenido para la muestra de SWNT que experimentó la menor variación.

Respecto a la dependencia lineal, es correcto que así sea si suponemos una tasa de dopado constante con presión (de  $2.1 \times 10^{-5} h/C \text{ GPa}$ ).

Podría ser discutible la presencia de impurezas (átomos de Oxígeno) en los SWNT interiores del MWNT. Es decir que se podría pensar que las impurezas sólo pueden depositarse sobre el SWNT mas externo y que luego se repartirá la carga trasferida por todo el MWNT. En dicho caso el porcentaje de impurezas relativo a la cantidad de átomos de carbono del SWNT mas externo ronda  $\sim 10\%$ , valor aún menor al obtenido para SWNT.

Es instructivo estudiar la hipótesis de que un único nanotubo (el SWNT externo) de todo el MWNT sea el que conduce. En ese caso, dado que el incremento de bandas de conducción debe ser atribuido a un único tubo, el dopado deberá ser mucho mayor. Consiguientemente, la variación del nivel de Fermi alcanza valores de  $\sim 0.5\text{eV}$  (similares a los del caso de SWNT), el dopado a 20 GPa alcanza  $0.0044 h/C$  y la cantidad de impurezas deberá ser como mínimo  $\sim 4.5\%$ .

Si bien es posible desde el punto de vista de impurezas y dopado alcanzado, se considera todavía excesiva la variación en el nivel de Fermi. Dado que además este modelo utilizado para la conductancia a alta temperatura claramente es inadecuado si se considera un único SWNT para la conducción del MWNT.

### **.3 Conclusiones sobre la viabilidad de este modelo:**

Al contrario de la aplicación de este modelo en SWNT, para MWNT el modelo de dopado es perfectamente viable dando valores razonables en el marco donde la conducción de un MWNT esta dada por la colaboración de varios de los SWNT metálicos que lo componen. Esta hipótesis de conducción en MWNT es razonable y fue corroborada por el ajuste de la conductancia a alta temperatura (desarrollado en el capítulo *Incremento de G inducida por T*, en los *Análisis de MWNT* de esta Tesis). Se debe remarcar que modelos de conducción diferentes dan valores que no son razonables, como variaciones en el nivel de Fermi excesivamente elevados. A pesar de que todos estos aspectos no contradicen un modelo de dopado por impurezas de átomos de Oxígeno, no se piensa que la física involucrada en la conducción de los SWNT sea muy diferente a la de los MWNT. Debemos tener en cuenta que el efecto de la presión sobre la conducción en SWNT y MWNT es

cualitativamente similar, pero que el modelo de dopado en SWNT es totalmente inadecuado. Por estos motivos se piensa que si bien el dopado puede perfectamente jugar algún rol en los MWNT, no es el factor principal del cambio de conductancia bajo presión.

Al igual que para SWNT el modelo de dopado propuesto asume un llenado de bandas según el modelo de tight binding. Es decir, que estamos aplicando un modelo que precisamente no es el indicado para un líquido de Luttinger, donde los electrones interactúan fuertemente unos con otros. A priori las diferencias que pueda introducir una corrección de interacción entre electrones seguramente causarían que el llenado de las bandas se altere con objeto de no poner demasiados electrones en una misma banda, de esta manera, con un menor dopado y una menor energía se lograría el mismo efecto (aumentar el número de bandas que participan en la conducción).



## Efecto de la presión en los MWNT

### .1 Resumen:

Aquí se realiza un análisis del efecto que tiene la presión cuasihidrostática en la conductancia de MWNT. Se interpreta el comportamiento de los exponentes  $\alpha$  con presión <sup>[1]</sup> como una variación en el número SWNT que participan a la conducción dentro de cada MWNT.

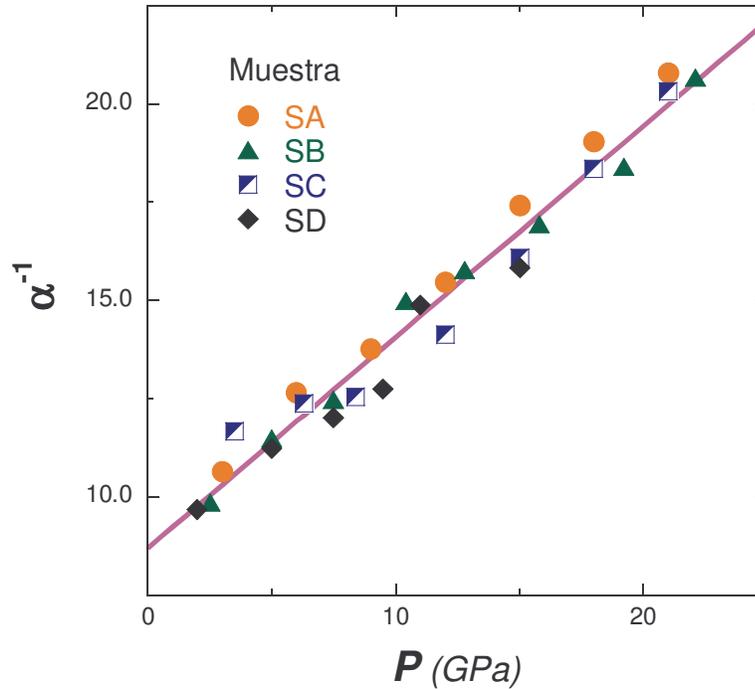
### .2 Estudio de $\alpha(P)$ :

Al igual que en SWNT, la dependencia de  $\alpha(P)$  con presión puede ser representada de una manera diferente (figura 2.1) a la mostrada previamente <sup>[1]</sup>. El exponente  $\alpha$  depende de las mismas variables que en el caso de SWNT, es decir, del parámetro  $g$  y del número de canales  $N$ . Recordemos las expresiones para el exponente  $\alpha$  :

$$\alpha_{end}(N) = \frac{1}{4N} \left( \frac{1}{g} - 1 \right)$$

$$\alpha_{bulk}(N) = \frac{1}{8N} \left( \frac{1}{g} + g - 2 \right)$$

Dado que en función de presión observamos variaciones de este exponente, a partir de aquí hay tres posibles cursos a seguir : **a)** Asumimos  $g = cte$ , por lo cual la cantidad de modos de conducción es sensible a presión, o bien **b)** Asumimos  $N = cte$ , dando un parámetro de Luttinger función de presión, o bien **c)** ambos parámetros varían como función de presión.



**Figura .2.1 :** Inversa del exponente  $\alpha$  versus presión para las muestras de MWNT. Así representada, la variación del exponente  $\alpha$  con presión resulta mucho mas evidente y clara (la línea llena es una regresión lineal sobre todos los datos).

Analicemos primero el caso **b)**, donde asumimos  $N$  constante para las diferentes presiones lo que implica que las variaciones observadas se deben exclusivamente al parámetro de Luttinger  $g$ . El primer punto a evaluar es que tipo de juntura es la predominante en la medición a 4 terminales. Del análisis de los exponentes  $\alpha$  observados según las configuraciones cruzadas y a 4 terminales <sup>[2]</sup> se deduce que en esta última configuración se está midiendo uniones túnel que corresponden al tipo *bulk-bulk*, lo cual también resulta razonable de considerar el detalle de cómo están dispuestos los diferentes MWNT que componen la muestra (figura 2.2). De todos modos, aunque no pudieramos elegir el tipo de unión predominante, es posible despejar el valor de  $g$  (en figura 2.3 se muestran el valor de  $N$  para juntas tipo *bulk-bulk* y *end-end*). Hemos asumido que no sólo el valor de  $N$  permanece constante con presión, sino que está definido por los valores de  $g$  reportados y el exponente  $\alpha$  medido a presión cero. De dicha figura resulta claro que en cualquiera de los casos se produce una gran variación del parámetro  $g$  al aplicar 20 GPa. Recordemos que un  $g \equiv 1$  corresponde a un gas de Fermi (sin interacciones). Para comprender mejor esta variación, recordemos de qué depende este parámetro de Luttinger  $g$  <sup>[3]</sup>.

$$g = \left[ 1 - \frac{2U}{\Delta} \right]^{-1/2}$$

Donde  $U$  es la energía de carga del nanotubo y  $\Delta$  es el espaciamiento entre niveles de una única partícula.

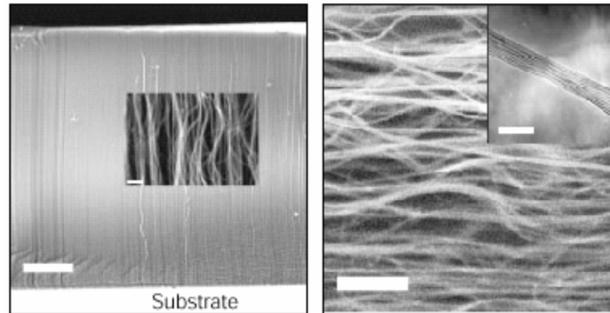


Figura .2.2 : Imagen de la disposición de los Diferentes MWNT que componen la muestra.

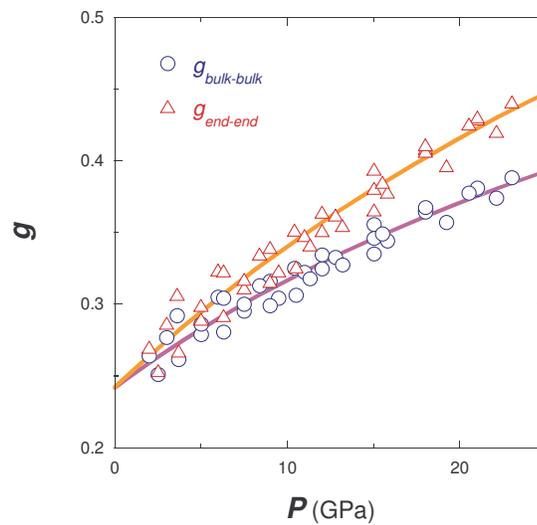


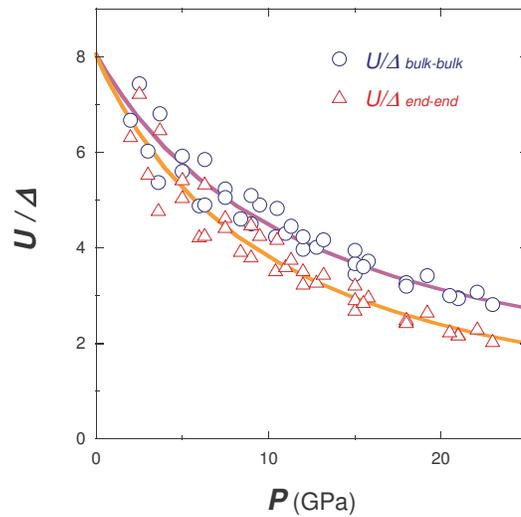
Figura .2.3 : Variaciones del parámetro de Luttinger  $g$  si se considera que la cantidad de canales es constante en función de presión. Se representa el caso de juntas túnel tipo *bulk-bulk* como el caso para juntas túnel tipo *end-end*.

A partir de este detalle podemos evaluar cómo se modifica con presión el factor  $U/\Delta$ , figura 2.4.

Ahora, según Egger <sup>[3]</sup>, la energía de carga del nanotubo depende débilmente del diámetro y del largo del mismo :

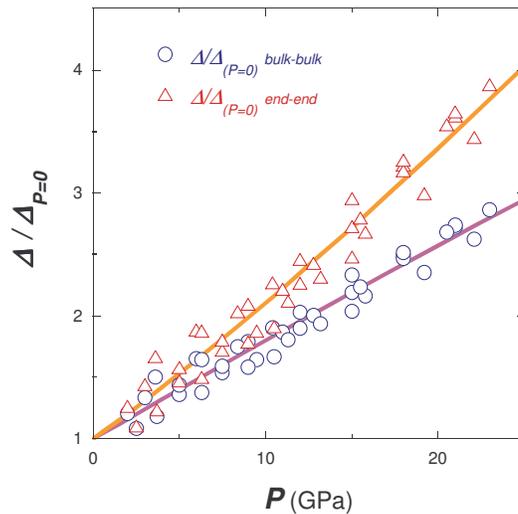
$$U \propto \ln(L/R)$$

Por otro lado Iijima <sup>[4]</sup> reporta que los SWNT se deforman muy poco y que las distancias involucradas entre diferentes SWNT apenas se modifican un 1% por GPa. Ahora, para MWNT, podemos fácilmente intuir que serán todavía más rígidos que los SWNT. Es decir que aún a 20GPa la modificación en la energía de carga  $U$  debido a una reducción de las distancias serán una corrección menor.



**Figura .2.4 :** Variaciones de la energía de carga del nanotubo  $U$  sobre el espaciamento entre niveles de una única partícula  $\Delta$  en función de presión. Se representa el caso de juntas túnel tipo *bulk-bulk* como el caso para juntas túnel tipo *end-end*.

Si la energía de carga no se modifica apreciablemente, entonces debe hacerlo el espaciamento entre niveles de una única partícula (figura 2.5). Como se muestra en la figura 2.5, no estamos hablando de pequeñas variaciones sino de cambios en factores 3 o 4, los cuales son modificaciones enormes.

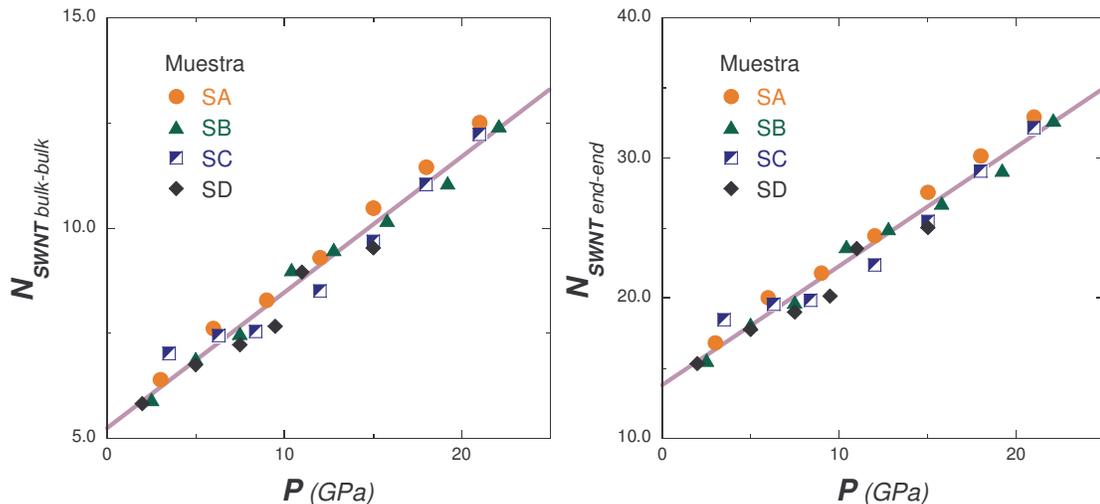


**Figura .2.5 :** Variaciones del espaciamento entre niveles de una única partícula  $\Delta$  en función de presión respecto al valor sin presión. Se representa el caso de juntas túnel tipo *bulk-bulk* como el caso para juntas túnel tipo *end-end*.

En resumen, asumir que la cantidad de canales  $4N$  permanece constante conduce a pedir cambios realmente grandes (en factores  $\sim 4$ ) en cantidades que difícilmente cambien más de algunos porcentos.

Por esta razón se abandona la hipótesis **b)** y se toma la **a)**, dejando en claro que se busca la fuente de mayor variación de los exponentes  $\alpha$ . Remarcamos que sin descartar pequeñas variaciones en  $g$ , se cree que la mayor variación de  $\alpha$  está dada por una variación en la cantidad de canales  $N$  (hipótesis **a)**).

Por lo tanto, asumiendo que el parámetro de Luttinger  $g$  cambia poco o nada, asumiremos que el aumento en la cantidad de canales se da por un aumento en la cantidad de SWNT metálicos de un mismo MWNT que colaboran en la conducción (figura 2.6). El efecto de la presión es el de ir conectando SWNT metálicos de capas cada vez más internas con su consiguiente participación en la conducción al agregar canales.



**Figura 2.6 :** Número de SWNT metálicos pertenecientes a un mismo MWNT que participan de la conducción, en función de presión. Dado que el MWNT está compuesto de una media de 40 o 50 SWNT, y estadísticamente 30% de los SWNT resultan metálicos, se puede descartar la posibilidad de uniones *end-end* en esta hipótesis ya que cerca de la totalidad de los SWNT de un MWNT deberían ser metálicos. Por otro lado se ve que para las uniones *bulk-bulk* se alcanzaría el total de tubos metálicos a una presión cercana a los  $\sim 25$  GPa.

### 3 Conclusiones :

Se ha realizado una extensa discusión sobre las diferentes hipótesis y modelos que podrían conducir a una variación del exponente  $\alpha$  con presión. Luego de evaluar todas estas hipótesis y modelos, se puede resumir que el modelo más convincente es el de conducción coherente. Es decir que el efecto de la presión sobre los MWNT es, en cierta forma, similar

al que aplicamos para manojos de SWNT. En aquel caso decíamos que la presión incrementaba la cantidad de SWNT metálicos, pertenecientes a una misma cuerda, que participan de la conducción; mientras que para MWNT decimos que se incrementa la cantidad de SWNT metálicos, dentro de un mismo MWNT, que participan a la conducción. En ambos casos suponer uniones entre sucesivos nanotubos del tipo *end-end* lleva a valores erróneos en muchos pasos de los análisis realizados. Por lo que no sólo resulta lógico, sino que los números son razonables para uniones por las partes medias de los tubos (*bulk-bulk*). En el caso de los MWNT, si bien no puede descartarse una influencia del dopado ya que los valores obtenidos son razonables, bajo esas condiciones no se logra un ajuste satisfactorio para la conductancia a alta temperatura (el ajuste para ese modelo es pésimo). Dado que, por otro lado, en SWNT tampoco funcionó dicho modelo, no se cree que sea un modelo satisfactorio para los MWNT.

De más está decir que al igual que en los SWNT, la conducción medida se puede analizar perfectamente como la conducción túnel promedio entre los diferentes MWNT; y que como el efecto de la presión es el de regular la cantidad de canales de conducción, se pudieron contrastar expresiones para la matriz de tuneo <sup>[5]</sup> (la cual no se restringe únicamente al tuneo de un líquido de Luttinger a otro líquido de Luttinger).

**Notas y Bibliografía:**

- [1] Las mediciones donde se evidencia dicho comportamiento se muestran en el capítulo *Conductancia  $G(T)$  en MWNT bajo presión*, en los *Resultados* de esta tesis.
- [2] Desarrollado en el capítulo *Cálculo del parámetro  $g$* , en los *Análisis de MWNT* de esta tesis.
- [3] R. Egger, A. Bachtol, R. Fuhrer, M. Bockrath, D. Cobden y P. McEuen, Review article in *Interacting Electrons in Nanostructures*, editado por R. Haug y H. Schoeller, p 125-146, *Springer Lecture Notes in Physics*, 2001. Disponible en cond-mat / 0008008.
- [4] J. Tang, Lu-Chang Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita y S. Iijima, *Physical Review Letters* **85**, 9 (2000) 1887
- [5] Desarrollado en el capítulo *Cálculo del parámetro  $\omega$* , en los *Análisis de MWNT* de esta tesis.



# *Conclusiones*



## Conclusiones

En esta Tesis se ha estudiado en forma detallada la conducción eléctrica en conjuntos de SWNT y MWNT bajo presión. A continuación se enuncian las diferentes conclusiones y resultados obtenidos, con un breve resumen describiendo las razones que las originaron.

**1• Se observó evidencia de una conducción acorde a un líquido de Luttinger tanto en SWNT como en MWNT para todas las presiones medidas (0 a ~20GPa).**

Esto se sostiene tanto por el comportamiento de la conductancia en función de temperatura ( $G(T) \propto T^\alpha$  para  $eV \ll k_B T$ ) como por el escaleo (en  $eV / k_B T$ ) y comportamiento de la conductancia en función del voltaje ( $G(V) \propto V^\alpha$  para  $eV \gg k_B T$ ). Sin embargo es importante mencionar que al haber medido todo el rango de presiones, en conjunto con muestras de resistencias muy diferentes, permitió identificar regiones donde estas leyes no se cumplen o se cumplen parcialmente, que se atribuyen a efectos de bloqueo de Coulomb. Estas regiones corresponden a las presiones y temperaturas más bajas. Razón por la cual gran parte de otros trabajos que solo han medido nanotubos a presión ambiente reportan fuertes influencias debido a este efecto.

**2• Se observó evidencia de una conducción según un conjunto de barreras túnel dispuestas en serie tanto en las muestras de SWNT como en las de MWNT.**

Esto puede verificarse a través de uno de los parámetros de ajuste que se obtiene de la ley de escaleo (el parámetro  $\gamma^{-1}$  que representa el número de juntas túnel), el cual toma valores acordes a las diferentes configuraciones medidas (configuración cruzada y 2 o 4 terminales). También se pudo verificar expresiones, con dependencias no triviales, que modelizan la amplitud de tuneo de dichas

junturas, obteniendo como parámetro de ajuste la energía de Fermi de los nanotubos considerados.

- 3• Se logró variar la cantidad de canales de conducción con presión, en ambas muestras, posibilitando así el contraste de expresiones que describen la amplitud de transición túnel en una junta. Esta posibilidad es de suma relevancia ya que dichas expresiones son universales y no se restringen únicamente a la Física de nanotubos.**

Esto se realizó obteniendo del comportamiento de la conductancia como función de temperatura, según  $G(T, P) = G_0(P)T^{\alpha(P)}$ , los valores de amplitud  $G_0(P)$  correspondientes a determinados exponentes  $\alpha(P)$  pueden ser ajustados con expresiones que modelizan este comportamiento. Para ello fue vital que estos parámetros sean medidos sobre la misma muestra, ya que si no, cualquier constante de proporcionalidad haría imposible la comparación.

- 4• El comportamiento de las muestras de cuerdas de SWNT al igual que de MWNT en función de presión se puede resumir en un aumento de la cantidad de SWNT metálicos (que componen la cuerda o que pertenecen al MWNT en consideración) que colaboran en la conducción.**

Esto es fruto de análisis que concluyen, por un lado, que el dopado de diferentes nanotubos no puede ser responsable de tal aumento y, por otro, que las variaciones necesarias en el parámetro de Luttinger  $g$  no pueden ser tan grandes como para que sea la causa principal de la variación del exponente  $\alpha(P)$  con presión. En definitiva se observa que la cantidad de SWNT conductores se incrementa linealmente con presión desde un único SWNT a presión ambiente (para las muestras de cuerdas de SWNT).

- 5• Se logró un excelente acuerdo en la conducción de MWNT a alta temperatura en todo el rango de presiones, utilizando un modelo muy sencillo basado en excitaciones de electrones y agujeros de bandas llenas o vacías.**

El efecto de la temperatura es el de cambiar el número de canales de conducción y por consiguiente el exponente  $\alpha(P)$ . Simplemente evaluando  $G(T, P) = G_0[\alpha(P, T)]T^{\alpha(P, T)}$  se logra un ajuste excelente con muy pocos parámetros. El ajuste utiliza dentro de sus hipótesis un modelo de conducción como el mencionado en el punto 4, habiendo testeado modelos alternativos (un modelo que incluye la conducción de los nanotubos semiconductores y otro modelo que asume la conducción del nanotubo mas externo como la única relevante) que claramente no pudieron reproducir el comportamiento observado.

6• **Se observó evidencia del colapso estructural de SWNT a alta presión.**

A presiones mayores a 13 GPa, en una de las muestras medidas, se observó una reducción de la conductancia y número de canales que se atribuye al colapso de SWNT (los SWNT colapsados se vuelven aislantes).

7• **Los contactos entre diferentes cuerdas de SWNT y diferentes MWNT son del tipo *bulk-bulk*.**

Esta conclusión se apoya en la observación de la fotografía de las muestras medidas y en los valores obtenidos de suponer diferentes tipos de contacto, los cuales sólo son razonables para contactos por regiones intermedias de las cuerdas SWNT y MWNT.

Resumiendo, la posibilidad de medir estos sistemas bajo presión ha aportado valiosa información que permite conocer con mucho más detalle la conducción eléctrica de los mismos. En este sentido, la presión es una variable más que nos permite aclarar mediciones realizadas en sistemas sin presión. Concretamente logra que las mediciones se realicen sobre gran cantidad de juntas túnel entre nanotubos en serie. Las resistencias de contacto son lo suficientemente buenas como para evitar correcciones debido al bloqueo de Coulomb, el cual está presente en prácticamente todos los experimentos llevados a cabo en mediciones sobre nanotubos individuales. En la celda de presión, el camino de percolación entre los contactos de voltaje se establece automáticamente por las conexiones menos resitivas, es decir, nanotubos metálicos y resistencias de contacto no demasiado elevadas. Por el contrario, al medir un nanotubo individual, probabilísticamente se tiene que sólo un tercio de las veces se habrá elegido un nanotubo metálico. Demás está descontar que el proceso de montaje para la medición de un nanotubo individual no es sencillo, y la manipulación del mismo puede causar deformaciones o dobleces que pueden cambiar la conducción significativamente. En definitiva, el método de medición de estas entidades en una celda de presión es muy eficiente y acertado.

**Diversos aspectos que pueden ser desarrollados e investigados en un futuro:**

- Un punto interesante sería tratar de continuar con las mediciones en la configuración cruzada, utilizando la menor cantidad de nanotubos posible de manera de obtener mejor

calidad y precisión en las mediciones. Este experimento podría aportar valiosa información sobre el comportamiento del parámetro  $g$  de Luttinger en función de presión. Recordemos que en esta tesis no se han realizado este tipo de mediciones sobre SWNT, mientras que las realizadas en MWNT fueron escasas y de calidad muy pobre como para poder obtener información relevante.

- Experimentos con altos campos magnéticos en dirección del eje de los nanotubos podrían realizarse sobre MWNT, que de por sí, se encuentran alineados. Estos experimentos podrían aportar información sobre la coherencia en la conducción.
- Tratar de buscar la presencia de superconductividad en nanotubos. Para estos experimentos sería necesario contar con un crióstato de dilución para poder alcanzar temperaturas menores de 0.5 K, pero sobretodo debe ser lo suficientemente grande como para poder colocar la bomba de presión la cual es voluminosa y pesada. Este tipo de mediciones, aportaría también información sobre el paso de un régimen de líquido de Luttinger (altas temperaturas) a un régimen de bloqueo de Coulomb (muy bajas temperaturas).
- También puede resultar interesante medir muestras dopadas de manera de bajar la presión necesaria para obtener un líquido de Fermi (estimada en 40 GPa en las muestras sin dopado). De esta manera se podría estudiar la transición de un líquido de Luttinger a un líquido de Fermi.
- Mediciones tipo FETs sobre nanotubos pueden cambiar el dopado de los mismos fácilmente estableciendo un campo eléctrico elevado entre los mismos y un contacto metálico. Sin embargo estos experimentos son difíciles de lograr ya que es necesario una delgada capa aislante entre los nanotubos a medir y la lámina metálica que establece el potencial. Mediciones preliminares utilizando esta técnica muestran que ésta lámina suele perforarse a alta presión, seguramente debido a que los nanotubos son mucho más duros que los materiales utilizados en las capas aislantes (kaptón o mylar).

# *Apéndices*



## Apéndice : Sumas de leyes de potencias

### .1 Resumen:

En este apéndice se evalúa la suma en paralelo y en serie de elementos resistivos de características no lineales. En particular se desea estudiar la no linealidad según una ley de potencias caracterizada por un exponente que llamaremos  $\alpha$ , es decir  $R = G^{-1} = G_0^{-1} V^{-\alpha}$ .

Si bien puede no resultar evidente, es muy sencillo mostrar que sumas en serie o paralelo de este tipo de elementos, con la salvedad que cada uno de ellos posea igual  $\alpha$ , conducirán a una resistencia equivalente de idéntico comportamiento, es decir dando un  $R_{eq} = G_{eq}^{-1} = G_0^{-1} V^{-\alpha}$ .

Por otro lado, no resulta nada evidente inferir que tipo de comportamiento debe tener la resistencia equivalente de una suma de elementos, como la anterior, pero donde ahora cada uno de ellos posee un  $\alpha$  específico y no necesariamente iguales entre si.

Aquí se muestra que esta segunda suma, dentro de ciertos límites, conduce a una resistencia equivalente de idénticas características no lineales (ley de potencias) y cuyo exponente no difiere apreciablemente respecto al promedio de los exponentes de los elementos involucrados.

Este resultado es de suma importancia ya que resulta esencial para las interpretaciones que se realizan en este trabajo.

## .2 Para elementos de idéntico $\alpha$ sumados en serie y paralelo:

Dados N elementos de resistencia  $R_i = G_i^{-1} = G_{0i}^{-1} V^{-\alpha}$ , la suma serie de los mismos será:

$$\sum_{i=0}^N R_i = \sum_{i=0}^N (G_{0i}^{-1} V^{-\alpha}) = V^{-\alpha} \sum_{i=0}^N (G_{0i}^{-1}) = G_{0eq}^{-1} V^{-\alpha} \propto V^{-\alpha} \quad [1]$$

Mientras que para una suma en paralelo...

$$\sum_{i=0}^N G_i = \sum_{i=0}^N (G_{0i} V^{\alpha}) = V^{\alpha} \sum_{i=0}^N (G_{0i}) = G_{0eq} V^{\alpha} \propto V^{\alpha} \quad [2]$$

Es decir que la suma, tanto en serie como en paralelo, de elementos no lineales según una ley de potencia (de exponente  $\alpha$ ) arrojarán una resistencia equivalente de idénticas características no lineales.

## .3 Para elementos de distinto $\alpha$ sumados en paralelo:

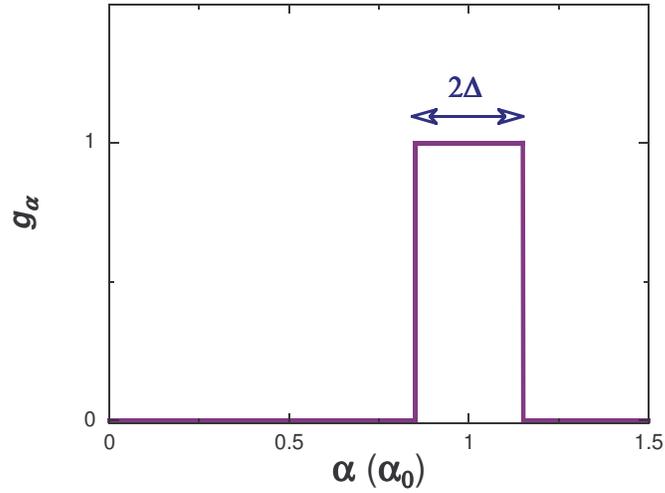
Se realizará ahora la suma anterior pero donde cada elemento tiene un exponente  $\alpha$  distinto, es decir  $R_i = G_i^{-1} = G_{0i}^{-1} V^{-\alpha_i}$ . El primer paso es tomar una cierta distribución de dichos exponentes  $\alpha_i$ . Por simplicidad se toma una distribución cuadrada como la que se muestra a continuación. La conductividad de cada elemento será:

$$G_{\alpha} \equiv g_{\alpha} V^{\alpha} \quad [3]$$

Y la distribución de exponentes de los elementos a sumar será:

$$g_{\alpha} = \begin{cases} 1 & \forall \alpha_0 - \Delta \leq \alpha \leq \alpha_0 + \Delta \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad [4]$$

donde  $g_{\alpha}$  denota la probabilidad de encontrar el exponente  $\alpha_i$ .



**Figura .3.1:** Distribución de  $\alpha$ . Para la figura se muestra  $2\Delta = 30\% \alpha_0$ .  $g_{\alpha i}$  es la probabilidad de encontrar el exponente  $\alpha_i$  (no se encuentra normalizado).

Comenzando por la suma en paralelo, de elementos según la distribución anterior, obtenemos:

$$G_{paralelo(\alpha_0, \Delta, T)} \propto \int_{\alpha_0 - \Delta}^{\alpha_0 + \Delta} T^\alpha d\alpha = \frac{T^\alpha}{\log(T)} \Big|_{\alpha_0 - \Delta}^{\alpha_0 + \Delta} = \frac{T^{\alpha_0}}{\log(T)} (T^\Delta - T^{-\Delta}) \quad [5]$$

Ahora, esta función queremos ver si puede ser interpretada en términos de una ley de potencias (con algún exponente que definiremos como  $\beta_{(\alpha_0, \Delta)}$ ), es decir:

$$G_{paralelo(\alpha_0, \Delta, T)} \stackrel{?}{\propto} T^{\beta_{(\alpha_0, \Delta)}} \quad [6]$$

Resulta evidente que la expresión de la conductancia equivalente obtenida [5] no tiene una forma de ley de potencias pura. Por lo que no sería correcto plantear la igualdad [6], sin embargo si podemos plantearla para un  $\beta_{(\alpha_0, \Delta)}$  función de  $T$ :

$$G_{paralelo(\alpha_0, \Delta, T)} \propto T^{\beta_{(\alpha_0, \Delta, T)}} \quad [7]$$

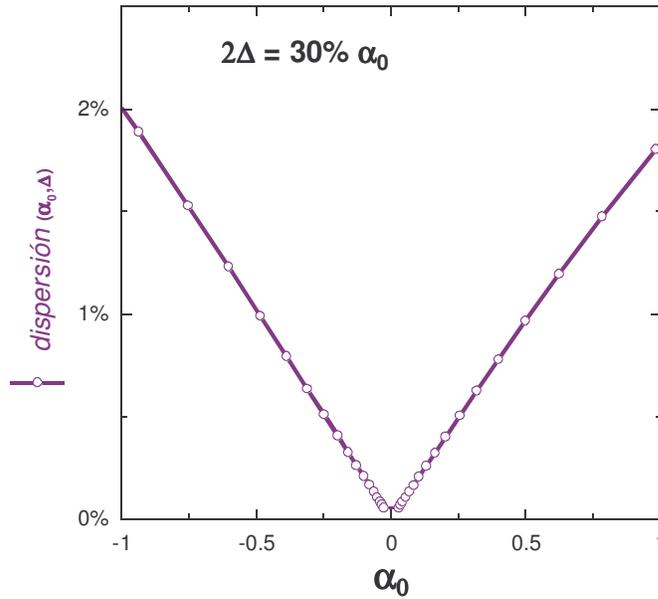
De esta expresión se puede despejar fácilmente  $\beta_{(\alpha_0, \Delta, T)}$  como la derivada logarítmica:

$$\beta_{(\alpha_0, \Delta, T)} = \frac{\log(G_{(\alpha_0, \Delta, T+dT)}) - \log(G_{(\alpha_0, \Delta, T)})}{\log(T + dT) - \log(T)} \quad [8]$$

Lo primero que cabe preguntarnos es cuán válido es interpretar la expresión [5] como una ley de potencias pura, es decir, como [6]. Para ello evaluamos la variación máxima que sufrirá el valor del exponente  $\beta_{(\alpha_0, \Delta, T)}$  para los rangos de temperaturas ( $T_{min} < T < T_{Max}$ ) y valores de exponentes ( $\alpha_0$ ) típicos. Esta variación la calculamos como:

$$dispersión_{(\alpha_0, \Delta)} = \left| \frac{\beta_{(\alpha_0, \Delta, T_{Max})}}{\beta_{(\alpha_0, \Delta, T_{min})}} - 1 \right| \quad [9]$$

En la figura 3.2 se muestra esta variación para valores típicos de  $\alpha_0$ . Se observa que es muy pequeña aún para distribuciones muy inhomogeneas ( $2\Delta = 30\% \alpha_0$ ). Es decir que no hay un error apreciable en tomar  $\beta_{(\alpha_0, \Delta, T)}$  como  $\beta_{(\alpha_0, \Delta)}$ . De esta manera se muestra que la igualdad [6] si bien no se cumple estrictamente, es una muy buena aproximación en los límites considerados.



**Figura .3.2:**  $dispersión(\alpha_0, \Delta)$  para rangos típicos de temperaturas y valores típicos de  $\alpha_0$ , considerando una inhomogeneidad del 30%. Esta  $dispersión(\alpha_0, \Delta)$  corresponde a la pérdida del comportamiento según una ley de potencias pura, cuantificando la mayor diferencia entre cualquier par de exponentes obtenidos de considerar temperaturas diferentes (dentro de los rangos típicos). Resulta remarcable que la  $dispersión(\alpha_0, \Delta)$  sea tan pequeña aún para valores elevados de inhomogeneidad.

Por este motivo calculamos el valor de  $\beta_{(\alpha_0, \Delta)}$  como:

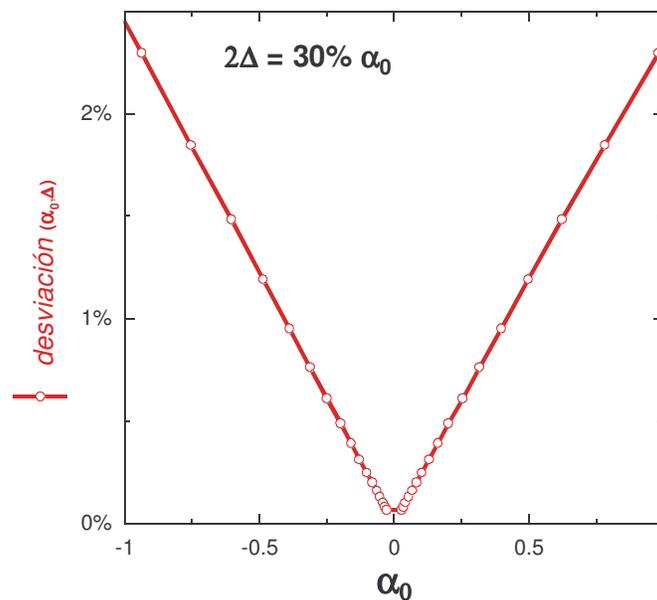
$$\beta_{(\alpha_0, \Delta)} = \frac{\log(G_{(\alpha_0, \Delta, T_{Max})}) - \log(G_{(\alpha_0, \Delta, T_{min})})}{\log(T_{Max}) - \log(T_{min})} \quad [10]$$

En este punto tenemos por un lado el comportamiento no lineal de la suma en paralelo de los elementos antes definidos, y por otro el comportamiento no lineal correspondiente al elemento promedio.

Del análisis de la  $dispersión_{(\alpha_0, \Delta)}$  podemos afirmar que en ambos casos la no linealidad es según una ley de potencias. Por lo que el siguiente paso sería evaluar cuan distintos son los exponentes de estas leyes de potencias. El elemento promedio tiene un exponente que no es otro que el correspondiente al centro de la distribución considerada, es decir,  $\alpha_0$ . En cambio, la suma de elementos en paralelo tiene un exponente que fue definido como  $\beta_{(\alpha_0, \Delta)}$ . La desviación de uno respecto al otro puede calcularse como:

$$desviación_{(\alpha_0, \Delta)} = \left| \frac{\beta_{(\alpha_0, \Delta)}}{\alpha_0} - 1 \right| \quad [11]$$

En la figura 3.3 se muestra esta variación para valores típicos de  $\alpha_0$ . Se observa que la misma es también muy pequeña aún para distribuciones muy inhomogeneas ( $2\Delta=30\%\alpha_0$ ). Podemos resumir los resultados de este análisis afirmando que por un lado la suma de los elementos considerados seguirá comportándose, en una muy buena aproximación, como una ley de potencias (figura 3.2) y que el exponente de la misma no diferirá apreciablemente del correspondiente al elemento promedio (figura 3.3).



**Figura 3.3:**  $desviación_{(\alpha_0, \Delta)}$  para rangos típicos de temperaturas y valores típicos de  $\alpha_0$ , considerando una inhomogeneidad del 30%. Esta  $desviación_{(\alpha_0, \Delta)}$  corresponde a la diferencia entre el exponente correspondiente a la ley de potencias de la suma en paralelo de los elementos considerados respecto al exponente del elemento promedio (centro de la distribución). Resulta remarcable que la  $desviación_{(\alpha_0, \Delta)}$  también sea tan pequeña aún para valores elevados de inhomogeneidad.

#### **.4 Para elementos de distinto $\alpha$ sumados en serie:**

Se realizará ahora la misma suma anterior pero en serie. Afortunadamente ahora, el análisis resulta mucho más sencillo, tomando la misma distribución anterior la suma en serie es:

$$G_{serie(\alpha_0, \Delta, T)} \propto \frac{1}{\int_{\alpha_0 - \Delta}^{\alpha_0 + \Delta} T^{-\alpha} d\alpha} = \frac{1}{G_{paralelo(-\alpha_0, \Delta, T)}} \propto \frac{1}{T^{-\beta_{(-\alpha_0, \Delta)}}} = T^{\beta_{(-\alpha_0, \Delta)}} \quad [12]$$

Esto es debido a que la regla de suma de conductancias en serie va como la suma de las inversas de cada conductancia, y como las conductancias van como [3], la inversa es simplemente un cambio de signo en  $\alpha_0$ . Como luego la suma es interpretada nuevamente como ley de potencias según fue mostrado en el punto 3.3 [6], podemos volver a cambiar el signo en el  $-\beta_{(-\alpha_0, \Delta)}$  [12]. En definitiva, dado que  $\alpha_0$  es siempre positivo y su valor es siempre menor (o mucho menor) a 1, para valores positivos de  $\alpha_0$  se analizan conjuntos de elementos sumados en paralelo mientras que para valores negativos del mismo se analizan conjuntos sumados en serie. Por este motivo ambas figuras fueron realizadas para valores tanto positivos como negativos del parámetro  $\alpha_0$ .

#### **.5 Resultados:**

Se a mostrado que sumas de elementos no lineales según leyes de potencia de exponentes distintos, ya sea en serie, paralelo o combinaciones de serie y paralelo, conforman un elemento equivalente de idénticas características no lineales (ley de potencias) y cuyo exponente no difiere apreciablemente respecto al promedio de los exponentes de los elementos involucrados. Claro esta que esta afirmación se restringe a los límites de temperaturas de medición, valores de  $\alpha_0$  obtenidos, y rangos de inhomogeneidad de  $\alpha$  menores a  $2\Delta=30\%\alpha_0$ .

## Apéndice : Cálculo del parámetro $\omega$

### .1 Resumen:

Se realizó un algoritmo en lenguaje `c` que ajustara las funciones para  $G_0/A$  detalladas en los artículos de Grabert y Weiss y Kane y Fischer <sup>1</sup>. Se detalla el criterio utilizado para obtener el mejor acuerdo y la estimación del error para el parámetro  $\omega$ .

### .2 Descripción del algoritmo de ajuste:

El algoritmo realizado (se transcribe al final de este apéndice) trata de encontrar los mejores valores para las variables de ajuste  $v_{aj}$  tal que se minimice la suma de las diferencias cuadráticas  $F(v_{aj})$  entre los datos experimentales  $y_i$  y la función de ajuste  $f(x_i)$ .

El proceso de ajuste se puede describir de la siguiente manera: En una primera etapa, consistente en una estimación grosera de  $v_{aj}$ . Se realiza un mapeo de  $F(v_{aj})$  en función de cada variable de ajuste en un rango generoso. De este mapeo se toma el mejor conjunto de variables y se utilizan como punto de partida para una segunda etapa, donde se realizan cambios aleatorios en los valores de  $v_{aj}$  que se aceptan o rechazan según mejoren o empeoren la minimización y cierta flexibilidad en la aceptación.

El proceso completo se controla mediante la elección de rangos de variación de cada variable de ajuste, flexibilidad de aceptación en la condición de minimización, velocidad de

---

<sup>1</sup> H. Grabert y U. Weiss, *Physical Review Letters* **54**, 15 (1985) 1605  
C.L. Kane y M.P. Fisher, *Physical Review B* **46**, 23 (1992) 15233  
M.P. Fisher y A.T. Dorsey, *Physical Review Letters* **54**, 15 (1985) 1609

convergencia, resolución del mapeo de la primera etapa y cantidad de pasos de la segunda etapa.

La función de minimización  $F(v_{aj})$  puede escribirse de dos maneras según el criterio elegido:

- minimizar las diferencias cuadráticas absolutas (figura 1.3.1)

$$F_{abs}(v_{aj}) = \frac{1}{n} \sum_i (f(v_{aj}, x_i) - y_i)^2$$

- minimizar las diferencias cuadráticas relativas (figura 1.3.2)

$$F_{rel}(v_{aj}) = \frac{1}{n} \sum_i \left( \frac{f(v_{aj}, x_i)}{y_i} - 1 \right)^2$$

estos dos criterios no necesariamente brindarán el mismo valor de  $v_{aj}$  óptimo.

### **.3 Descripción del proceso de ajuste:**

La función  $f(\alpha_i)$  a ajustar para el modelo de Grabert & Weiss es la siguiente:

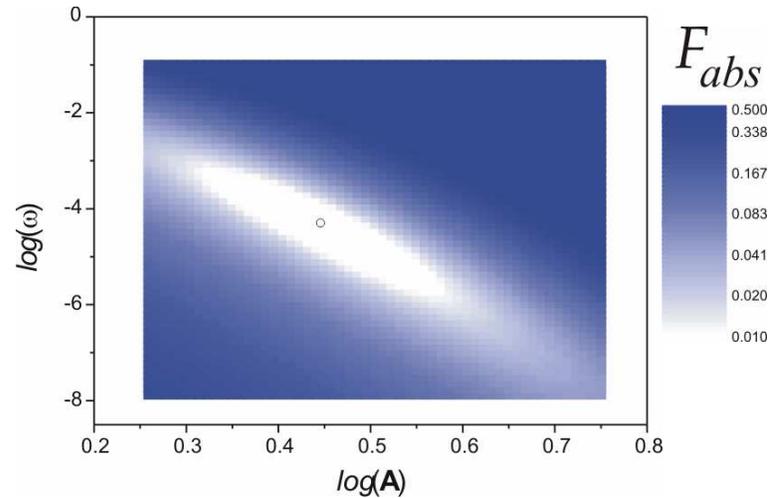
$$\frac{G_0(\alpha)}{A} = \left( \frac{2\pi k_B}{\hbar \omega} \right)^\alpha \frac{1}{|\Gamma(\alpha+1)|} |\Gamma(\frac{1}{2}(\alpha+1))|^2$$

Las variables de ajuste  $v_{aj}$  son la frecuencia  $\omega$  y el factor de amplitud  $A$ . Como este último depende de cada muestra se necesitarían 3 valores de amplitud  $A$  diferentes. En lugar de ajustar estos cuatro parámetros se procedió a eliminar dos de estos parámetros de la siguiente manera: Graficando  $G_0(\alpha)$  vs.  $\alpha$  para cada muestra, se “pegaron” las curvas de  $G_0(\alpha)$  de las diferentes muestras tal que sigan una función continua. Esto se logra dividiendo los  $G_0(\alpha)$  de la muestra B por una constante arbitraria tal que sean continuos a los de la muestra A. Lo mismo se realiza con la muestra C. Esto no resulta difícil ya que hay rangos donde se superponen y finalmente quedan todos los datos referidos a una sola muestra.

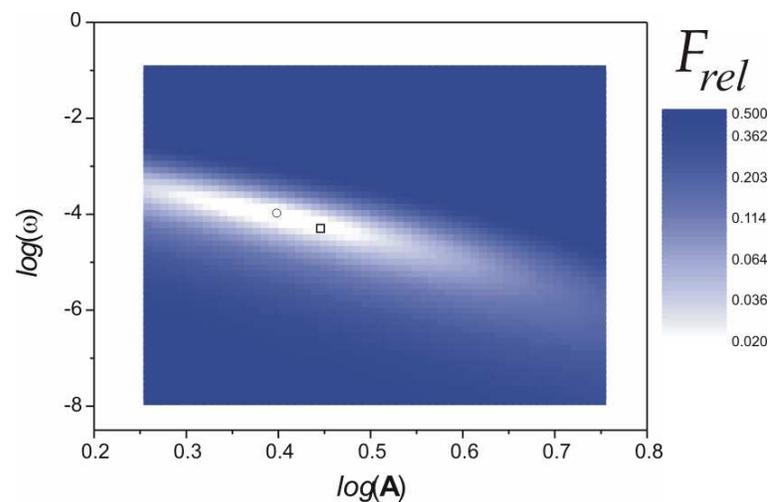
Una vez realizado esta renormalización de los valores de  $G_0(\alpha)$  estamos habilitados a realizar el ajuste sobre la totalidad de las muestras utilizando como variables de ajuste la frecuencia  $\omega$  y un único factor de amplitud  $A$ .

Los ajustes según el modelo de Grabert & Weiss se realizaron según los dos criterios definidos en .2.2 y se representa un mapeo de la calidad del ajuste en las figuras .3.1

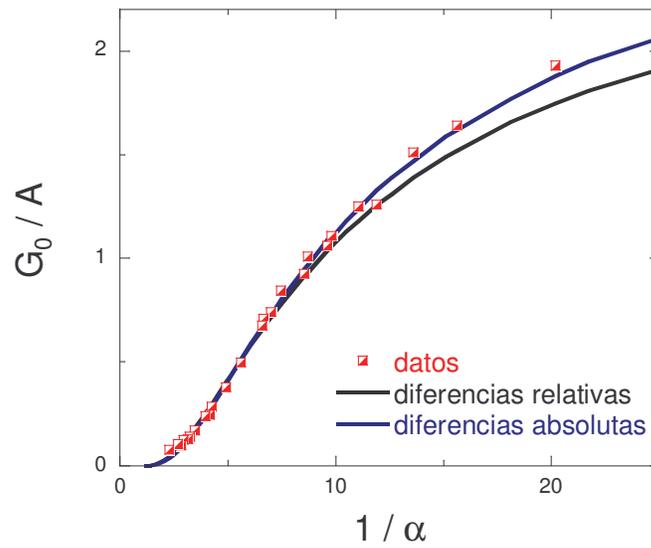
(diferencias absolutas) y .3.2 (diferencias relativas). El valor de  $\omega$  que mejor ajusta se lo tomo como la media entre el  $\omega_{rel}$  y el  $\omega_{abs}$  que brindaban cada criterio. El valor de  $A$ , por otro lado, fue el que mejor ajustaba con el  $\omega$  medio. El error fue estimado como la diferencia entre  $\omega_{rel}$  y  $\omega_{abs}$ .



**Figura .3.1:** Ejemplo de mapeo de la función de minimización  $F_{abs}$  en función de las variables de ajuste  $v_{aj}$ . Las diferentes tonalidades de sombreado marcan la bondad del ajuste, en color blanco las diferencias cuadráticas entre los datos y la función a ajustar son pequeñas, mientras que en negro son grandes. El círculo marca el mejor valor con  $F_{abs}=0.001$  (es decir que la diferencia media entre cada dato y la función de ajuste es  $\sim 0.03$  unidades).



**Figura .3.2:** Ejemplo de mapeo de la función de minimización  $F_{rel}$  en función de las variables de ajuste  $v_{aj}$  (la escala de sombreados a la derecha barre desde un 50% hasta un 2% de diferencia cuadrática entre los datos y la función de ajuste). El círculo marca el mejor valor con  $F_{rel}=1\%$ . Se puede apreciar que el mejor valor utilizando un criterio relativo no coincide con el mejor valor utilizando un criterio absoluto (representado por el cuadrado en la figura).



**Figura .3.3:** Ajustes realizados para el modelo de Grabert y Weiss según un criterio basado en las diferencias cuadráticas relativas y otro basado en diferencias cuadráticas absolutas. Dada la forma funcional, el primero acentúa la relevancia de los datos de menor  $\alpha^{-1}$  mientras que el segundo lo hace con aquellos de mayor  $\alpha^{-1}$ . La diferencia media entre cada dato y la función de ajuste es para el primer caso del 10% y para el segundo caso de 0.03 unidades.

A continuación, en la sección de *Algoritmos* en los *Apéndices* de esta Tesis, se encuentra las líneas del algoritmo minimizador utilizado.

## Algoritmo minimizador para compilar en Dev-C++ 4

```

/*          LIBRERIAS          */
#include <windows.h>
#include <iostream.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <complex.h>

/*          VARIABLE GLOBAL          */
/*          VARIABLE GLOBAL          */
double Var_Aj[3];
double Best_VA[3];
double Best_F;

/*          RANDOM GENERATOR          */
/*          linear congruential generator. Generator  $x[n+1] = a * x[n] \bmod m$           */
#define RAND_INT(l,h) (((int)(random() * ((double)(h)-(l)+1))) + (l))
double random (void);          /* return the next random number x: 0 <= x < 1*/
void rand_seed (unsigned int);          /* seed the generator          */
static unsigned int SEED = 93186752;
double random ()
{
/* The following parameters are recommended settings based on research.          */
static unsigned int a = 1588635695, m = 4294967291U, q = 2, r = 1117695901;
/* static unsigned int a = 16807, m = 2147483647, q = 127773, r = 2836;          */
SEED = a*(SEED % q) - r*(SEED / q);
return ((double)SEED / (double)m);
}
void rand_seed (unsigned int init) {if (init != 0) SEED = init;}

/*          FUNCIONES          */
/*          Funcion Gamma !!          */
complex <double> FGamma(complex <double> zz);

/*          FUNCIONES          */
/*          Funcion a minimizar !!!!          */
double Fibre(double V[1000],double G[1000],double T[1000],double Var_AjAux[3], long n);

/*          FUNCIONES          */
/*          Evalua la Funcion a fitear! Func(V,T, Alfas)          */
double Funcion(double V,double T,double Var_AjAux[3]);

/*          FUNCIONES          */
/*          Rutina de minimizacion !!          */
void FMCRoutine(long iter, double Temp, double rng_e_VA[3], double V[1000],
double G[1000],double T[1000], long n, long nVar, FILE *File4);

/*          FUNCIONES          */
/*          Mapeo !!          */
void FMapeo(double rng_e_VA[3], double V[1000], double G[1000],double T[1000],
long n, long nMapeo,long nVar);

/*          PROGRAMA          PRINCIPAL          */
/*          PROGRAMA          PRINCIPAL          */
int main()
{
cout << "Hello World!" << endl;
cout << "Press ENTER to continue..." << endl;
FILE *File1, *File1e, *File2, *File4;
char filename1[] = "D:/Usuarios/Miguel/Grenoble 2004/Desktop Folder/Word NT/Analisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/DataG0Al.txt";
char filename1e[] = "D:/Usuarios/Miguel/Grenoble 2004/Desktop Folder/Word NT/Analisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/DataG0A1extra.txt";
char filename2[] = "D:/Usuarios/Miguel/Grenoble 2004/Desktop Folder/Word NT/Analisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/DataG0fit.txt";
char filename4[] = "D:/Usuarios/Miguel/Grenoble 2004/Desktop Folder/Word NT/Analisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/Convergencia.txt";
long i, j, k, n, nVar, nMapeo, m, iter, iter_Total;
double V[1000], G[1000], T[1000], VV[100], TT[100];

```

```

double Var_AjAux[3], mge_VA[3], Temp, Temp_Max, Temp_Min, eV_Aux, F1;
char Buffer[100];

printf("Hello World, this is CodeWarrior!\n");
i=1;

/*          L E O  Puntos a Calcular          */
/*          en archivo                          */
if((File1 = fopen(filename1,"r"))==NULL)
{
    printf("Problems with input file1\n");
}
if((fgets(Buffer, 90, File1))!=NULL)          /* Primero leo los titulos en Buffer          */
{
    while((fscanf(File1, "%lf%lf%lf", &V[i], &G[i], &T[i]))!=EOF)/* Luego leo y armo vectores*/
    {
        i++;
    }
}
fclose(File1);
n=i;

/*          M U E S T R O  Puntos Leidos          */
/*          en pantalla                          */
/*i=0;
while (++i<n)
{
    printf("%f %f %f\n", V[i], G[i], T[i]);
}/**/

/*          I N I C I A L I Z A C I O N          */
/*          valores iniciales y rangos para V1 y V2          */
nVar = 2;

/*          Cantidad de Variables a Fitear*/
/*          Valor Variable de Ajuste 1      */
/*          Valor Variable de Ajuste 2      */
Var_Aj[1] = 0.5;
Var_Aj[2] = -4.5;
mge_VA[1] = 0.5;
mge_VA[2] = 7.0;

/*          Inicializacion Temperaturas          */
Temp_Max = 0.0100;          /* Variacion Minima que se desea en Alfa*/
Temp_Min = 0.00001;        /* temperatura de aceptacion inicial*/
iter_Total = 10000;        /* Total de iteraciones          */
m = (long) (1+(log(Temp_Max/Temp_Min)/log(2.0))); /* cantidad de step          */
iter = (long) (iter_Total/m); /* iteraciones por step          */
Temp = Temp_Min * pow(2.0,m); /* temperatura de aceptacion inicial */

/*          inicializo el mejor valor de V1 y V2          */
j=0;
while (j++<nVar)
{
    Best_VA[j] = Var_Aj[j];
}
Best_F = Flibre(V,G,T,Best_VA,n);

/*          mapeo de V1 y V2          */
nMapeo = 55;
FMapeo(mge_VA, V, G, T, n, nMapeo,nVar); /* */
mge_VA[1] = 2.0*mge_VA[1]/(double)nMapeo; /* Variacion inicial para Variable1 */
mge_VA[2] = 2.0*mge_VA[2]/(double)nMapeo; /* Variacion inicial para Variable2 */
j=0;
while (j++<nVar)
{
    Var_Aj[j] = Best_VA[j];
}

/*          O P T I M I Z A C I O N          */

```

```

/*          OPTIMIZACION          */
if((File4 = fopen(filename4,"w"))==NULL)
{
    printf("Problems with output file4\n");
}
i = 0;
while (i++<m)
{
    j=0;
    while (j++<nVar)
    {
        rnge_VA[j] = rnge_VA[j]/2;          /* Variacion inicial para Variable1 */
    }
    Temp=Temp/2.0;                          /* temperatura de aceptacion en este step */

    FMCRoutine(iter,Temp,rnge_VA,V,G,T,n,nVar,File4); /* Optimizo las Variables */
    F1 = Flibre(V,G,T,Var_Aj,n);
    printf("%f %f %f\n", Var_Aj[1], Var_Aj[2], F1);    /* muestro en pantalla */
}
fclose(File4);

/*          RESULTADO          */
/*          en pantalla          */
printf("%e %e %e\n", Best_VA[1], Best_VA[2], Best_F);

/*          LEO Puntos Extras          */
/*          en archivo          */
i=0;
if((File1e = fopen(filename1e,"r"))==NULL)
{
    printf("Problems with input file1e\n");
}
if((fgets(Buffer, 90, File1e)!=NULL)
{
    while((fscanf(File1e, "%lf%lf", &VV[i], &TT[i]))!=EOF) /* Luego leo, linea por linea, y armo vectores*/
    {
        i++;
    }
}
fclose(File1e);
m=i;

/*          RESULTADO (minimizacion)          */
/*          en archivo          */
if((File2 = fopen(filename2,"w"))==NULL)
{
    printf("Problems with output file2\n");
}
fprintf(File2, "V%e Gdata GFit T%e\n", Best_VA[1], Best_VA[2]); /* Titulos */

i=0;
while (++i<n)
{
    F1 = Funcion(V[i],T[i],Best_VA);
    fprintf(File2,"%e %e %e %e\n", V[i], G[i], F1, T[i]); /* Datos */
}

i=0;
while (++i<m)
{
    F1 = Funcion(VV[i],TT[i],Best_VA);
    fprintf(File2,"%e %e %e %e\n", VV[i], VV[i], F1, TT[i]); /* Datos extra */
}

fclose(File2);

getchar ();
return 0;
}

```

```

/*          FIN  PROGRAMA  PRINCIPAL          */
/*          FIN  PROGRAMA  PRINCIPAL          */

/*          FUNCIONES          */
/*          Evalua la Funcion a fitear! Func(V,T,Var_Aj)          */
double Funcion(double V,double T,double Var_AjAux[3])
{
    double Func;
    complex<double> F_Aux1,F_Aux2, F_Aux3;

    /* Grabert & Weiss */
    /*F_Aux1 = pow(abs(FGamma(complex<double>((V+1)/2,0))),2);
    F_Aux2 = abs(FGamma(complex<double>((V+1),0)));
    F_Aux3 = pow(10.0,Var_AjAux[1]) * pow(pow(10.0,Var_AjAux[2]),V) * F_Aux1/F_Aux2;*/
    /* Kane & Fisher */
    F_Aux1 = abs(FGamma(complex<double>((V+2)/2,0)));
    F_Aux2 = abs(FGamma(complex<double>((V+3)/2,0)));
    F_Aux3 = pow(10.0,Var_AjAux[1]) * pow(pow(10.0,Var_AjAux[2]),V) * F_Aux1/F_Aux2;*/

    Func = abs(F_Aux3);

    return Func;
}

/*          FUNCIONES          */
/*          Funcion a minimizar! Abs(Func(xi)-y(xi))          */
double Flibre(double V[1000],double G[1000],double T[1000],double Var_AjAux[3],long n)
{
    double F1, Normalizacion;
    long k;
    k=0;
    F1=0;
    Normalizacion = 0;          /* T es el error relativo por punto*/

    while (++k<n)
    {
        Normalizacion = Normalizacion + G[k];
        F1 = F1 + pow( ( Funcion(V[k],T[k], Var_AjAux) - G[k] ),2);          /* absoluto          */
        /*F1 = F1 + pow( ( Funcion(V[k],T[k], Var_AjAux) / G[k] - 1 ),2);          /* relativo          */
    }

    /*Normalizacion = (double)n;          /* relativo          */
    return (F1 / Normalizacion);
}

/*          FUNCIONES          */
/*          Funcion Gamma !! Lanczos Aprox, z > 0 !!! err < 2e-10 !!          */
complex <double> FGamma(complex <double> zz)
{
    double q[7];
    complex <double> Gamma, GammaAux1, GammaAux2;
    int i;
    q[7] = 75122.6331530;
    q[1] = 80916.6278952;
    q[2] = 36308.2951477;
    q[3] = 8687.24529705;
    q[4] = 1168.92649479;
    q[5] = 83.8676043424;
    q[6] = 2.50662827511;

    i=0;
    GammaAux1 = q[7];
    GammaAux2 = zz;
    while (++i<7)
    {
        GammaAux1 = GammaAux1 + q[i]*pow(zz,i);
        GammaAux2 = GammaAux2 * (zz+(double)i);
    }
}

```

```

    }
    Gamma=(GammaAux1/GammaAux2)*pow(zz+5.5,zz+0.5)*exp(-(zz+5.5));
    return Gamma;
}

/*          FUNCIONES          */
/*          Rutina de minimizacion !!          */
void FMCRoutine(long iter, double Temp, double rng_VA[3], double V[1000],
               double G[1000], double T[1000], long n, long nVar, FILE *File4)
{
    double F1, F2, condition, Var_AjAux[3];
    long i,j,k;
    F1=Fiibre(V,G,T,Var_Aj,n);
    j=0;
    while (j++<nVar)
        {
            Var_AjAux[j]=Var_Aj[j];
        }
    i=0;
    while (++i<iter)
        {
            j=0;
            while (j++<nVar) /* minimizo una variable a la vez*/
                {
                    Var_AjAux[j] = Var_Aj[j] + rng_VA[j] * 2 * (-0.5+random()); /* Pruebo nuevos valores de las variables*/
                }
            F2=Fiibre(V,G,T,Var_AjAux,n); /* Calculo la minimizacion con la nueva variable */
            condition = (F2 - F1) / Temp; /* Comparo con la minimizacion de la variable sin modificar 'fabs(F1)***/
            /* Acepto o rechazo el nuevo valor de la variable*/
            if (condition > 0) /* True1 = Minimiza peor */
                {
                    if (condition < 10) /* False2 = Minimiza mucho peor -> Rechazo(P<e^-10) */
                        {
                            /* True2 = Minimiza no tan peor*/
                            if (exp(-condition) > random()) /* True3 -> Acepto (P=e^cond) */
                                {
                                    j=0;
                                    while (j++<nVar)
                                        {
                                            Var_Aj[j] = Var_AjAux[j];
                                        }
                                    F1=F2;
                                }
                    fprintf(File4, "%e %e %e\n", Var_Aj[1], Var_Aj[2], F1); /* Datos */
                    if (F1<Best_F)
                        {
                            k=0;
                            while (k++<nVar)
                                {
                                    Best_VA[k] = Var_AjAux[k];
                                }
                            Best_F = F1;
                        }
                }
            else /* False1 = Minimiza mejor -> Acepto (P=1) */
                {
                    j=0;
                    while (j++<nVar)
                        {
                            Var_Aj[j] = Var_AjAux[j];
                        }
                    F1=F2;
                    fprintf(File4, "%e %e %e\n", Var_Aj[1], Var_Aj[2], F1); /* Datos*/
                    if (F1<Best_F)
                        {

```

```

        k=0;      /* j es el indice para las distintas variables de fiteo */
        while (k++<nVar)
            {
                Best_VA[k] = Var_AjAux[k];
            }
        Best_F = F1;
    }
}

return ;
}

/*          FUNCIONES          */
/*          Mapeo !!          */
void FMapeo(double rng_VA[3], double V[1000], double G[1000],double T[1000],
            long n, long nMapeo,long nVar)
{
FILE *File3;
char filename3[] = "D:/Usuarios/Miguel/Grenoble 2004/Desktop Folder/Word NT/Analisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/Mapeo.txt";
long i, j, k;
double Var_AjAux[3], F1;

    if((File3 = fopen(filename3, "w"))==NULL)
        {
            printf("Problems with output file3\n");
        }
    i=0;
    while (i++<nMapeo)
        {
            j=0;
            while (j++<nMapeo)
                {
                    Var_AjAux[1]=((double)i/((double)nMapeo-0.5)*rng_VA[1]+Var_Aj[1]);
                    Var_AjAux[2]=((double)j/((double)nMapeo-0.5)*rng_VA[2]+Var_Aj[2]);
                    F1 = Flibre(V,G,T,Var_AjAux,n);
                    fprintf(File3,"%e %e %e\n", Var_AjAux[1], Var_AjAux[2], F1); /* Matriz1 Datos */
                    if (F1<Best_F)
                        {
                            k=0;
                            while (k++<nVar)
                                {
                                    Best_VA[k] = Var_AjAux[k];
                                }
                            Best_F = F1;
                            printf("%f %f %f\n", Best_VA[1], Best_VA[2], Best_F); /* muestro en pantalla*/
                        }
                    /*fprintf(File3,"%e ", F1); /* Matriz2 Datos */
                }
            /*fprintf(File3, "\n"); /* Matriz2 Cambio de linea */
        }
    fclose(File3);
    j=0;
    while (j++<nVar)
        {
            Var_Aj[j] = Best_VA[j];
        }
    return ;
}

```

## Algoritmo utilizado para promediar DOS, para compilar en Dev-C++ 4

```

/*          LIBRERIAS          */
#include <windows.h>
#include <iostream.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <complex.h>
#include <string.h>

/*          FUNCIONES          */
double dt(long n1, long n2);

/*          PROGRAMA          */
/*          PRINCIPAL          */
/*          PRINCIPAL          */
int main()
{
FILE *File1, *File2;
char filename0[] = "D:/Usuarios/Miguel/Grenoble 2004/Desktop Folder/Word NT/Dopado con P - SW/TDOS1020
(Dossier)/TDOS";
char filename1[120];
char filename2[] = "D:/Usuarios/Miguel/Grenoble 2004/Desktop Folder/Word NT/Dopado con P - SW/TDOS1020
(Dossier)/Data-b.txt";
long i, j, n, nE, jn[1000];
double E[10000], DOS[10000], En[1000], DOSn[1000], hn[1000], bandas[1000];
double dE, EFermi;
char Buffer[100];
long k, m;
long n1, n2, ntotal;
char str_n1[5], str_n2[5], str_n1n2[10], str_end[] = ".txt", str_car[] = "_";

printf("Hello World, this is CodeWarrior!\n");

/*          INICIALIZACION          */
/*          */
dE = 0.011;
nE = int(8.7/dE) + 2;
j=0;
while (j++<nE)
{
En[j]=0.0;
DOSn[j]=0.0;
hn[j]=0.0;
bandas[j]=0.0;
jn[j]=0;
}
printf("termine de limpiar variables\n");

ntotal=0;
n1=6;
while (n1++<24)
{
n2=-1;
while (n2++<n1)
{
if ((dt(n1,n2)>1.2) && (dt(n1,n2)<1.8)) /*TODOS*/
{
if (double((n1-n2)/3)==(double(n1-n2))/3) /*METALICOS*/
{
ntotal++;
ltoa(n2, str_n2, 10);
if ((n1<10)&&(n2<10))
{

```

```

        ltoa((n1*10), str_n1, 10);
        strcpy(str_n1n2 + 0, str_car);
        strcpy(str_n1n2 + 1, str_n1);
        strcpy(str_n1n2 + 3, str_n2);
        strcpy(str_n1n2 + 4, str_end);
    }
else
    {
        if (n2<10)
            {
                ltoa((n1*10), str_n1, 10);
                strcpy(str_n1n2 + 0, str_n1);
                strcpy(str_n1n2 + 3, str_n2);
                strcpy(str_n1n2 + 4, str_end);
            }
        else
            {
                ltoa(n1, str_n1, 10);
                strcpy(str_n1n2 + 0, str_n1);
                strcpy(str_n1n2 + 2, str_n2);
                strcpy(str_n1n2 + 4, str_end);
            }
    }
strcpy(filename1 + 0, filename0);
strcpy(filename1 + 97, str_n1n2);
printf("tubo %d %d%d %f\n", ntotal, n1, n2, dt(n1,n2));

i=1;
/*      L E O   D O S(E)      */
/*      en archivo      */
if((File1 = fopen(filename1,"r"))==NULL)
    {
        printf("Problems with input file1\n");
    }
if((fgets(Buffer, 90, File1))!=NULL) /* Primero leo los titulos en Buffer*/
    {
        while((fscanf(File1, "%lf%lf", &E[i], &DOS[i]))!=EOF)
/*Luego leo las dos columnas (T y G), linea por linea, y armo un vector de c/u*/
            {
                i++;
            }
    }
fclose(File1);
n=i;

/*      O R D E N O      */
k=0;
m=1;
i=0;
En[1+int(E[1]/dE)]=En[1+int(E[1]/dE)]+E[1];
DOSn[1+int(E[1]/dE)]=DOSn[1+int(E[1]/dE)]+DOS[1];
jn[1+int(E[1]/dE)]=jn[1+int(E[1]/dE)]+1;
hn[1+int(E[1]/dE)]=hn[1+int(E[1]/dE)]+DOS[1]*(E[2]-E[1])/2;
i++;
while (i++<n)
    {
        if ((DOS[i]>0.7) && k==0)
            {
                k=1;
                m++;
            }
        else

```



# *Publicaciones*



## Publicaciones

A continuación se muestran los trabajos publicados y enviados o en preparación que han sido desarrollados durante el transcurso de esta Tesis (Septiembre 2000 a Agosto 2004). En primer lugar se presentan dos trabajos en estrecha relación con los temas cubiertos por esta Tesis, uno de ellos enviado y aun no aceptado, mientras que el otro todavía no ha sido enviado. Estos trabajos son:

- “Pressure effects and Luttinger liquid in multiwall carbon nanotubes”  
**M. Monteverde**, G.Garbarino, M. Nuñez-Regueiro, C.Acha, X.Jing, L.Lu, Z.W.Pan and S.S.Xie.  
*En preparación, para ser enviado próximamente a **Physical Review Letters**.*
- “Pressure effects on transport in single wall nanotube ropes”  
**M. Monteverde** and M. Nuñez-Regueiro  
*Enviado en Octubre 2004 a **Physical Review Letters** (disponible en cond-mat/0411325).*

Luego se presentan trabajos publicados y enviados que han sido desarrollados durante el período de Tesis, pero de temas no relacionados a la misma.

- “High pressure effects in fluorinated Hg-1223”  
**M. Monteverde**, M. Nuñez-Regueiro, C. Acha, D.A.Pavlov, K.A. Lokshin, S.N. Putilin and E.V. Antipov.  
*Enviado en Junio 2004 a **Physical Review B** (disponible en cond-mat/0409662).*
- “Fluorinated Hg-1223 under pressure: the ultimate Tc of the cuprates?”  
**M. Monteverde**, M. Nuñez-Regueiro, C. Acha, K.A. Lokshin, D.A.Pavlov, S.N. Putilin y E.V. Antipov.  
***Physica C**, vol 408-410 (2004) pg 23.*
- “Pressure dependence of the superconducting transition temperature of MgCNi<sub>3</sub>”  
G. Garbarino, **M. Monteverde**, M. Nuñez-Regueiro, C. Acha, R. Weht, T. He, K.A. Regan, N. Rogado, M. Hayward and R.J. Cava.  
***Physica C**, vol 408-410 (2004) pg 754.*
- “Absence of a structural transition up to 40 GPa in MgB<sub>2</sub> and the relevance of magnesium nonstoichiometry”  
P.Bordet, M.Mezouar, M.Nunez-Regueiro, **M.Monteverde**, M.D.Nunez-Regueiro, N.Rogado, K.A.Regan, M.A.Hayward, T.He, S.M.Loureiro and R.J.Cava.  
***Physical Review B**, vol 64 (Nov 2001) pg 127502.*

- “Pressure dependence of the superconducting transition temperature of magnesium diboride”  
**M. Monteverde**, M. Nunez-Regueiro, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, T. He, S.M Loureiro, and R.J. Cava.  
*Science*, vol **292** (April 2001) pg 75.

Por último sólo se señalan los trabajos publicados y enviados que han sido desarrollados durante el período de Tesis, sobre temas no relacionados a la misma, pero que no se presentan a continuación.

- “Transport properties on the transverse charge density wave system  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ”  
J.C.Fernandes, R.B.Guimaraes, M.A.Continentino, E.C.Ziemath, L.Walmsley,  
**M.Monteverde**, M.Nuñez-Regueiro, J.L.Tholence and J.Dumas.  
*Enviado en Marzo 2005 a **Physical Review B***
- “Uniaxial pressure dependence of the dynamical properties of vortex lines in Bi-2212 single crystals”  
D. Zocco, **M. Monteverde**, C. Acha and M. Nuñez-Regueiro  
*Enviado en Junio 2004 a **Physica B***
- “Current-induced effects in  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ( $y=0.35$ ) single crystals”  
G. Garbarino, **M. Monteverde**, C. Acha, P. Levy, M. Quintero, T.Y. Koo and S.W. Cheong  
*Physica B*, vol 354 (2004) pg 16.
- “High pressure effects on the resistivity and ferromagnetic transition of ceramic manganite  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ”  
G. Garbarino, S. Paron, **M. Monteverde**, C. Acha, J. Briatico, G. Leyva, D. Vega, G. Polla and B. Alascio.  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 226-230 (2001) pg 843.