

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, Febrero 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 descriptos 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 junturas túnel. Este hecho, posibilita el contraste de expresiones teóricas que describen la amplitud de transición de una juntura 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 tesistas 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, Yanil, Barbara, Richard, Darren, Jordi, Fabrizio & Dino, Manuel y Danielle.

Índice

Introducción:		
Motivaciór	1:	1
	Resumen Historia de los nanotubos Aplicaciones Enfoque de esta Tesis Bibliografía	3 3 4 6 7
Propiedad	es eléctricas:	9
Cálcı Estru	alo LCAO en grafito Resumen Estructura de bandas del grafito ctura de Bandas en SWNT Resumen Clasificación de SWNT Celda unidad y 1 ^{er} zona de Brillouin Estructura de bandas de SWNT Ejemplos LCAO a 1 ^{ros} vecinos, AB initio y LCAO a 3 ^{ros} vecinos Densidad de Estados en SWNT Bibliografía	11 11 17 17 17 17 19 23 24 29 31 34
Líqui	Ado de Luttinger Resumen Líquido de Fermi versus Líquido de Luttinger Líquido de Luttinger, Bosonización Líquido de Luttinger Conductancia a dos terminales en un líquido de Luttinger puro Tuneleo a un líquido de Luttinger Experimentos de Conducción túnel en SWNT y MWNT Expresiones refinadas para el Tuneleo a un líquido de Luttinger Significado de γ Ley de escaleo Elemento de Matriz de tuneleo Conclusiones Notas y Bibliografía	35 35 36 37 38 40 42 45 45 46 47 47 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 Bibliografía	59 60
Sistema de medición:	61
Resumen	61
Control de Temperatura	61
Sistema de adquisición y control	63
Las Muestras:	65
Resumen	65
SWNT	65
MWNT	67
Bibliografía	69

Resultados:

SWNT:	71
Resistencia $R(T)$ en SWNT baio presión	73
Resumen	73
Mediciones	73
Observaciones	75
Conductancia $G(T)$ en SWNT bajo presión	
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 $\gamma(P)$	87
Dependencia de $\alpha(P)$	88
Discusión	90
MWNT:	93
Resistencia <i>R(T)</i> 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

Análisis:

SWNT:

1	1	2
T	I	J

112

Cálculo del parámetro ω	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
Notas y Bibliografía	120
Efecto de la presión en los SWNT	129
Basiman	131
Estudio do orb	121
Estudio de $\mathcal{U}(P)$ Extrapologión $\mathcal{U}(P-0)$	131
Extrapolación $\alpha(r-b)$ Incremento de α^{-1} con presión	133
Anomalía a alta presión en la muestra A	135
Conclusiones	138
Notas y Bibliografía	139
MWNT:	141
Célculo del parámetro a	1/13
Calculo del parametro g	143
Resulten Descrinción del modelo	143
Mediciones	144
Cálculo de g	145
Conclusiones	147
Cálculo del parámetro ω	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
Notas y Bibliografia	162
Hinótesis de donado nor presión	162
Passing and pot presion	103
Resumen Descrinción del modelo y cálculo del donado	103
Conclusiones sobre la viabilidad de este modelo	166

Efect	o de la presión en los MWNT Resumen Estudio de α(P) Conclusiones Notas y Bibliografía	169 169 169 173 175
Conclusiones: Conclusiones		177
		179
<u>Apéndices</u>		183
Sobre sumas de leyes de potencias		185
	Resumen	185
	Para elementos de idéntico α sumados en serie y paralelo	186
	Para elementos de distinto α sumados en paralelo	186
	Para elementos de distinto α sumados en serie	190
	Resultados	190
Cálculo del	Cálculo del parámetro ω	
	Resumen	189
	Descripción del algorítmo de ajuste	189
	Descripción del proceso de ajuste	190
Algorítmos		195
	Algoritmo minimizador	195
	Algorítmo utilizado para el cálculo del dopado	201
Publicaciones		205
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 ^{[1] y [2]}:

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 ^[3] (premio Nobel de Química en 1997). Estas estructuras tienen forma de pelotas, de las cuales el C60 es la mas conocida. Para 1990 ya fue posible realizar cantidades macroscópicas y puras de este material ^[4]. En 1991, Iijima ^[5] 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 ^[6], 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^[5].

.3 Aplicaciones ^{[1] y [2]}:

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 ^[7]. 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 (~150 Gb/cm²)^[8].

Otro uso es el de fabricar nanoherramientas ^[9], 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 electrostaticamente. De esta manera funcionan como un par de pinzas que pueden manipular objetos o partículas de tamaños inferiores al 1µm.

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

O como, realmente pequeños, sensores químicos de precisión que detecten muy pequeñas concentraciones de moléculas de gas a temperatura ambiente ^[11], 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 [1]y[12].

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 primero intentos de conectar electrodos metálicos a MWNT fueron en 1996 ^{[13] y [14]} y un año mas tarde ya se empleaban SWNT ^[15]. 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 ^[16], transistores a temperatura ambiente ^[17] y superconductividad inducida por cercanía ^{[18] y [19]}.

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 cabos, en 1992 se producían MWNT en la escalas de gramos por arco de descarga ^[20]. Ya para 1996 se producían SWNT en cantidades 10 veces mayores ^[21]. 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 junturas 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 Liebre, *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 \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son en la base (\hat{x}, \hat{y}) :

$$\vec{a}_1 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right) \qquad \text{y} \qquad \vec{a}_2 = a_0 \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right) \\ \vec{x}_1 = a_0 \left(0, 1 \right) \qquad \text{y} \qquad \vec{x}_2 = a_0 \left(0, 2 \right)$$

donde $a_0 = 0.142 nm$ 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 vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , y la distancia entre 2 carbonos adyacentes y los vectores de cada uno de ellos \vec{x}_1 y \vec{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 π . 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:

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

Donde \overline{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:

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

Aplicando la función de onda ϕ_1 que corresponde al orbital p_z del átomo 1 obtenemos:

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

definiendo:

$$\begin{split} \Delta U_1 &\equiv \sum_{\vec{R} \neq 0} \left(V_{at(\vec{x} - \vec{x}_1 - \vec{R})} + V_{at(\vec{x} - \vec{x}_2 - \vec{R})} \right) + V_{at(\vec{x} - \vec{x}_2)} \\ \Delta U_2 &\equiv \sum_{\vec{R} \neq 0} \left(V_{at(\vec{x} - \vec{x}_1 - \vec{R})} + V_{at(\vec{x} - \vec{x}_2 - \vec{R})} \right) + V_{at(\vec{x} - \vec{x}_1)} \end{split}$$

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 $E_{(k)}$ 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 :

$$\begin{split} \psi_{\bar{k}} &= \sum_{\bar{R}} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \phi_{(\bar{x}\cdot\bar{R})} \\ \phi_{(\bar{x})} &= \sum_{n} b_{n} \phi_{n(\bar{x})} = b_{1} \phi_{1(\bar{x})} + b_{2} \phi_{2(\bar{x})} \end{split}$$

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:

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

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 $\alpha_{\bar{k}} = 1 + e^{-i\bar{k}\cdot\bar{a}_1} + e^{-i\bar{k}\cdot\bar{a}_2}$ obtenemos:

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

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

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:

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

у

$$\int \phi_{1}^{*} \Delta U_{1} \psi_{\bar{k}} = \sum_{\bar{R}} \int \phi_{1}^{*} \Delta U_{1} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} b_{1} \phi_{1(\bar{x}\cdot\bar{R})} + \sum_{\bar{R}} \int \phi_{1}^{*} \Delta U_{1} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} b_{2} \phi_{2(\bar{x}\cdot\bar{R})}$$

$$\int \phi_{1}^{*} \Delta U_{1} \psi_{\bar{k}} = b_{1} \alpha_{\bar{k}} \int \phi_{1}^{*} \Delta U_{1} \phi_{1(\bar{x}\cdot\bar{R})} + b_{2} \alpha_{\bar{k}}^{*} \int \phi_{1}^{*} \Delta U_{1} \phi_{2(\bar{x}\cdot\bar{R})}$$

$$\int \phi_{1}^{*} \Delta U_{1} \psi_{\bar{k}} = \gamma_{1} b_{2} \alpha_{\bar{k}}$$

$$\int \phi_{2}^{*} \Delta U_{2} \psi_{\bar{k}} = \gamma_{1} b_{1} \alpha_{\bar{k}}^{*}$$

por lo que finalmente podemos escribir las ecuaciones como:

$$E_{(k)} \gamma_0 (b_1 + b_2 \alpha_k) = \gamma_1 b_2 \alpha_k$$
$$E_{(k)} \gamma_0 (b_2 + b_1 \alpha_k^*) = \gamma_1 b_1 \alpha_k^*$$

De este conjunto de ecuaciones podemos obtener la solución $E_{(k)}$. Luego usando que γ_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 :

$$\begin{vmatrix} E_{(\bar{k})} & \alpha_{\bar{k}} (\gamma_{0} E_{(\bar{k})} - \gamma_{1}) \\ \alpha_{\bar{k}}^{*} (\gamma_{0} E_{(\bar{k})} - \gamma_{1}) & E_{(\bar{k})} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_{1} \\ b_{2} \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{(\bar{k})} = \pm \gamma_{1} |\alpha_{\bar{k}}| \left\{ \left(1 + \gamma_{0}^{2} |\alpha_{\bar{k}}|^{2} \right)^{-1} \left[\left(1 + 2 \gamma_{0}^{2} |\alpha_{\bar{k}}|^{2} \right)^{1/2} \mp \gamma_{0} \right] \right\}$$

$$E_{(\bar{k})} = \pm \gamma_{1} |\alpha_{\bar{k}}|$$

$$E_{(\bar{k})} = \pm \gamma_{1} (\alpha_{\bar{k}} \alpha_{\bar{k}}^{*})^{1/2} = \pm \gamma_{1} \left[\left(1 + e^{-i\bar{k}\cdot\bar{a}_{1}} + e^{-i\bar{k}\cdot\bar{a}_{2}} \right) \left(1 + e^{i\bar{k}\cdot\bar{a}_{1}} + e^{i\bar{k}\cdot\bar{a}_{2}} \right) \right]^{1/2}$$

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

$$E_{(k_x,k_y)} = \pm \gamma_1 \left\{ 1 + 4\cos\left(\frac{3a_0k_y}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}a_0k_x}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a_0k_x}{2}\right) \right\}^{1/2}$$

con $\gamma_1 = 2.9 eV$

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

<u>.1 Resumen:</u>

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^{ros} 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^{ros} vecinos frente a métodos mas precisos como LCAO a 3^{ros} vecinos y cálculos de primeros principios (AB initio).

.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 unirlas 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 $0 \le |M| \le N$ (figura 2.2), el signo de M da la helicidad.



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. Armchair



Figura .2.2: Se muestra los nanotubos SWNT *N*,*N* (Armchair) y los SWNT *N*, θ (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}_{II}), 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:

$$\vec{w} = N \,\vec{a}_1 + M \,\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 (N - M) \,\hat{x} + \frac{3}{2} a_0 (N + M) \,\hat{y}$$
$$\pi \,d_t = \left| \vec{w} \right| \qquad \rightarrow \qquad d_t = \frac{a_0}{\pi} \left(\frac{3}{4} (N - M)^2 + \frac{9}{4} (N + M)^2 \right)^{1/2}$$
$$d_t = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_0 \left(N^2 + M^2 + NM \right)^{1/2}$$

En la figura 2.3 se muestran imágenes STM ^[1] 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 ^[1] 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^{er} 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}_{μ} .

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

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:

$$e^{i\vec{k}_{\perp}\cdot\vec{w}} = 1 \qquad \rightarrow \qquad \vec{k}_{\perp m}\cdot\vec{w} = 2\pi \ m$$
$$\vec{k}_{\perp m}\cdot\vec{w} = k_{\perp m}\hat{e}_{\perp}\cdot\vec{w} = k_{\perp m}\left|\vec{w}\right|\hat{e}_{\perp}\cdot\hat{e}_{\perp} = k_{\perp m}\left|\vec{w}\right| = 2\pi \ m$$
$$\vec{k}_{\perp m} = k_{\perp m}\hat{e}_{\perp} = \frac{2\pi \ m\vec{w}}{\left|\vec{w}\right|^{2}} = \pi \ m\frac{(N-M)\hat{x} + \sqrt{3}(N+M)\hat{y}}{\sqrt{3}\left(N^{2} + NM + M^{2}\right)a_{0}}$$

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

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

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

$$\begin{split} \vec{a}_{II} &= J \ \vec{a}_1 + L \ \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 (J - L) \ \hat{x} + \frac{3}{2} a_0 (J + L) \ \hat{y} \\ \hat{e}_{II} &= -\frac{3}{2} a_0 \frac{(N + M)}{|\vec{w}|} \ \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \frac{(N - M)}{|\vec{w}|} \ \hat{y} \end{split}$$

Por lo que tenemos la relación:

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

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

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:

$$\bar{a}_{II} = -\frac{N+2M}{MCD} \bar{a}_1 + \frac{2N+M}{MCD} \bar{a}_2$$
$$\bar{a}_{II} = -\frac{3\sqrt{3}}{2} a_0 \frac{N+M}{MCD} \hat{x} + \frac{3}{2} a_0 \frac{N-M}{MCD} \hat{y}$$

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

$$N_{C} = \frac{\vec{w} \times \vec{a}_{II}}{\vec{a}_{1} \times \vec{a}_{2}} = (N, M) \times \left(-\frac{N+2M}{MCD}, \frac{2N+M}{MCD}\right) = \frac{2(N^{2} + NM + M^{2})}{MCD}$$

Por otro lado el vector primitivo de la red reciproca \vec{b}_{ll} , es:

$$\begin{split} \vec{b}_{ll} \cdot \vec{a}_{ll} &= 2\pi & \to & b_{ll} \ \vec{e}_{ll} \cdot \vec{a}_{ll} &= b_{ll} \ \left| \vec{a}_{ll} \right| \ \vec{e}_{ll} \cdot \vec{e}_{ll} &= b_{ll} \ \left| \vec{a}_{ll} \right| = 2\pi \\ b_{ll} \ \frac{1}{MCD} \frac{3}{2} a_0 \Big\{ 3(N+M)^2 + (N-M)^2 \Big\}^{1/2} &= b_{ll} \ \frac{1}{MCD} 3a_0 \big(N^2 + NM + M^2 \big)^{1/2} = 2\pi \\ b_{ll} \ \frac{\sqrt{3} \left| \vec{w} \right|}{MCD} &= 2\pi & \to & b_{ll} \ = 2\pi \frac{MCD}{\sqrt{3} \left| \vec{w} \right|} \\ \vec{b}_{ll} \ &= \frac{\pi \ a_0 \ MCD}{\left| \vec{w} \right|^2} \ \Big\{ -\sqrt{3} \big(N+M \big) \ \hat{x} + (N-M) \ \hat{y} \Big\} \end{split}$$

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

$$\vec{k}_m = \vec{k}_{II} + \vec{k}_{\perp m}$$

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 $\vec{k}_{II} = \pm |\vec{k}_{II}| \hat{e}_{II}$ esta restringido hasta los bordes de la zona de Brillouin dado por $|\vec{k}_{II}| \le \frac{1}{2} |\vec{b}_{II}|$.

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

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

$$\vec{b}_{II} = -\frac{\pi a_0 \, 3N}{9 \, N^2 a_0^2} 2 \, \sqrt{3} N \, \hat{x} = -\frac{2 \, \pi}{\sqrt{3} \, a_0} \, \hat{x} \qquad \rightarrow \qquad \frac{1}{2} \left| \vec{b}_{II} \right| = \frac{\pi}{\sqrt{3} \, a_0}$$

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

$$\vec{b}_{II} = \frac{\pi}{3 a_0} \left(-\sqrt{3} \, \hat{x} + \hat{y} \right) \qquad \rightarrow \qquad \left| \vec{b}_{II} \right| = \frac{2\pi}{3 a_0} \qquad \rightarrow \qquad \frac{1}{2} \left| \vec{b}_{II} \right| = \frac{\pi}{3 a_0}$$

(en este último caso \vec{k}_{ll} 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 .

$$k_{X} = \vec{k}_{m} \cdot \hat{x} = \left(\vec{k}_{\perp m} \cdot \hat{x}\right) + \left(\vec{k}_{\parallel} \cdot \hat{x}\right)$$

y la equivalente para k_Y , obteniendo:

$$k_{X} = \frac{\pi m (N - M)}{\sqrt{3} (N^{2} + NM + M^{2}) a_{0}} - \frac{\sqrt{3} |\vec{k}_{II}| (N + M)}{2 (N^{2} + NM + M^{2})^{1/2}}$$

$$k_{Y} = \frac{\pi m (N+M)}{(N^{2} + NM + M^{2}) a_{0}} - \frac{\left|\vec{k}_{II}\right| (N-M)}{2 (N^{2} + NM + M^{2})^{1/2}}$$

.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:

$$E_{(k_x,k_y)} = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4\cos\left(\frac{3a_0k_y}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}a_0k_x}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a_0k_x}{2}\right) \right\}^{1/2}$$

 $\cos \gamma_0 = 2.9 eV$

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^{ros} vecinos) para cuatro tubos diferentes (figuras 5.1 a 5.4), donde se puede apreciar su condición metálica o semiconductora. Luego se evalúa la calidad del cálculo efectuado (figura 6.1).

.5 Ejemplos:



Figura .5.1: A izquierda, 1^{er} 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^{er} 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^{er} 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^{er} 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^{er} 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 \vec{k} del espacio recíproco para la red grafito donde las bandas cruzan el nivel de Fermi (definidos como \vec{k}_i con $i \in [1,6]$, figura 5.5), están incluidos entre los vectores \vec{k} de la primer zona de Brillouin del nanotubo considerado.



Figura .5.5: Se señalan los vectores de onda de la 1^{er} 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 \vec{k}_i anteriores sobre el vector de doblado del SWNT *N*,*M* considerado. Si dicha proyección coincide con $\vec{k}_{\perp m}$ (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 \vec{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:

$$\vec{k}_{i} \cdot \hat{e}_{\perp} \begin{cases} \text{si } \exists \text{ al menos un par } m, i \text{ tq } = \vec{k}_{\perp m} \rightarrow met \acute{a} lico \\ \text{si } \forall m, i \text{ se cumple} \quad \neq \vec{k}_{\perp m} \rightarrow semiconductor \end{cases}$$
$$\vec{k}_{1} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a_{0}} \hat{x} + 0 \hat{y} \implies N - M = 3m$$
$$\vec{k}_{2} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_{0}} \hat{x} + \frac{2\pi}{3a_{0}} \hat{y} \implies N - M = 3(m - N) = 3m'$$
$$\vec{k}_{3} = -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_{0}} \hat{x} + \frac{2\pi}{3a_{0}} \hat{y} \implies N - M = 3(m - M) = 3m''$$

En resumen se puede decir que la condición metálica o semiconductora 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 ~5 a_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.

27



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*):

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

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

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

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 ~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 ~30nm que posee un gap de $E_G \sim 25$ meV (nótese que equivale a $E_G/k_B \sim 250$ K ~ $T_{ambiente}$).



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^{ros} vecinos, AB initio y LCAO a 3^{ros} 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^{ros} 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^{[2][3]} 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 ^[2] 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^{ros} vecinos es una muy buena aproximación para energías cercanas al nivel de Fermi ($E - E_{Fermi} < 1 eV$).



Figura .6.1:^[3] 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).



 k_{\parallel} **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 ^[2] 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:

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

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^[4] 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* 1^{ros} 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 ^[4].

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^[6]. 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 ^[5], imagen STM de un nanotubo (posiblemente SWNT *11,10*), izquierda abajo ^[5], 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 ^[5], 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 $^{[7] y [8]}$ (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
- [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^[1]:

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 ^[2] (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 ^[3], el cual será descripto en detalle en esta sección.

.2 Líquido de Fermi versus líquido de Luttinger^{[1] y [4]}:

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. Acontinuación se fundamenta este hecho.

.3 Líquido de Luttinger, Bosonización^[1]:

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 ^{[1] y [4]}:

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 descripto por dos bosones, uno para la carga y otro para el espín. Haldane ^[5] 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 ^[3] y a su vez por Sumathi Rao ^[4] 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 ^[5] 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 (ρ 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 Δ entre niveles de una partícula según la expresión:

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

De mediciones y estimaciones teóricas ^{[6] y [7]} 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 ^[4]. 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 ^[8] :

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

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 ^{[12] y [13]} 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 ^{[14] y [15]}, solo un año mas 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 ^{[16], [17] y [18]}, lo cual evidenciaba una conducción balística también para ellos.



Figura .5.1: Izquierda, se representa una imagen de un nantoubo sumergiendose en un recipiente de metal líquido ^[13]. 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 ^[1]:

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^[2].

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 ($\rho_{contacto}$, en el nivel de Fermi del contacto), de la densidad de estados del sistema unidimensional ($\rho_{sistema}$, en el nivel de Fermi correspondiente), y del elemento de matriz de tuneleo *M* según la siguiente expresión ^[2]:

$$\rho_{tuneleo}(eV) = \frac{dI}{dV} = \frac{2e}{h} |M|^2 \rho_{contacto}(E_F) \rho_{sistema}(E_F + eV)$$
[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 testeado a pesar de que dependa también del elemento de matriz de tuneleo. En un líquido de Luttinger estas dependencias pueden ser muy importantes ^[19], 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 ^[2] 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 ^{[20] y [3]}. Fisher y Glazman ^[20] 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 ^[20], 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 ^[20].

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

$$\alpha_{end}(N) = \frac{1}{4N} \left(\frac{1}{g} - 1\right)$$
$$\alpha_{bulk}(N) = \frac{1}{8N} \left(\frac{1}{g} + g - 2\right)$$

Donde 4N es la cantidad de modos de conducción ^[23]. En un SWNT ^[22], 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 ^[21], 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:

$lpha_{\scriptscriptstyle end}$	≈0.64
$\alpha_{_{bulk}}$	≈ 0.24

La diferencia entre ambos exponentes α radica en cuán rápido se puede esparcir la carga introducida por el tuneleo al sistema unidimensional ^[1]. Esta claro que al tunelear por la mitad del tubo (α_{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 tunelear por un extremo del tubo (α_{end}). Como los exponentes son descriptos por un modelo que considera la acción ^[20] 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 tuneleo (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 ($eV \ll k_BT$) tenemos:

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

Mientras que para Voltajes elevados $(eV >> k_BT)$ 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 manojo de SWNT fue el de Bockrath ^[24]. 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 ^[25].

En la figura 7.2 se muestran mediciones ^[26] 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^[24], 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 ~20 SWNT, contactos tipo *bulk*) de SWNT^[26], 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 ^{[24] y [26]} se midió el contacto túnel entre SWNT y un contacto metálico. Dado que el contacto metálico esta 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 ^[27] sobre MWNT involucrando diferentes tipos de uniones comprueban la afirmación anterior (figura 7.3 y 7.4).



Figura .7.3: Imágenes^[27] 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 descripto 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 ^{[10], [28], [29] y [30]} que la anteriormente presentada (expresión [6.1]), que tienen en cuenta el elemento de matriz de tuneleo. En el apéndice A se detalla mínimamente cómo se obtiene esta expresión según Grabert y Weiss ^[28], la cual expresa la conductancia túnel *G* de la siguiente manera:

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

Donde Δ es una constante con unidades de frecuencia, V el voltaje sobre la juntura, T la temperatura, Γ la función matemática Gamma de argumento complejo, ω la energía al nivel de Fermi (expresada en unidades de frecuencia) ^[10] y por último γ 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 $(eV \ll k_BT)$ se reduzca a $G(T) \propto T^{\alpha}$, como así

también para voltaje elevado ($eV >> k_BT$) 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 γ : 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 junturas 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 γ es la inversa de la cantidad de junturas en serie entre los contactos de voltaje siempre y cuando todas ellas sean idénticas. Pero si relajamos esta última hipótesis y permitimos junturas diferentes tenemos dos límites: o bien son extremadamente distintas unas a otra con una juntura en particular mucho mas resistiva a todo el resto, por lo que γ =1 viendo sólo la única juntura relevante, o bien son todas idénticas, es decir:

$$\frac{1}{N_{junturas}} \le \gamma \le 1$$

Experimentalmente γ resulta un parámetro de ajuste y cumple que su inversa es un límite inferior a la cantidad de junturas 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 γ reportados ^[24] en diferentes montajes :

$$N_{junturas}=2 \qquad \gamma = 0.46 \pm 0.10$$
$$N_{junturas}=2 \qquad \gamma = 0.63 \pm 0.10$$

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_BT . 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_BT (ley de escaleo).

En la figura 8.1 se muestran las mediciones de Bockrath^[24] 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 ^[24], conductancia escaleada versus eV/k_BT 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 ($eV \ll k_BT$), puede ser simplificada y expresada de la siguiente manera:

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

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

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 α , 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 facilmente de la ordenada al origen en un gráfico de *logG vs. logT*. Evidentemente si cambiamos de muestra con el fin de cambiar el parámetro α , 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 α . 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* ω 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 α^{-1} según la expresión de [8.2] utilizando un $\hbar \omega = 1 eV$. Este parámetro básicamente regula para qué valor de α^{-1} se pasa de $G_0 / A = 0$ a $G_0 / A = \pi$.

<u>.9 Conclusiones :</u>

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 tuneleo 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 α , 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 XXXIVth 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. Zetll, 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. Rinzler, 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, *Aplied Physics* A 69, (1999) 297

- [27] A. Batchold, M. De Jonge, K. Grove-Rasmussen, P.L. McEuen, M. Buitelaar y C. Schönenberger, *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-hidrostática (2 a 20 GPa) fue diseñado y desarrollado por C. Acha y M. Nuñez Regueiro, basados en desarrollos previos de Bellarbi ^[1]. 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 ^[2], 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^[2].

.2 Bases y principios de alta presión cuasi hidrostática:

La manera más intuitiva de alcanzar presiones muy elevadas es ejerciendo una fuerza considerables 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 ($\sim 1 mm^2$) se denominan yunques, y necesitan aguantar grandes esfuerzos ($\sim 5 ton$) 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 µm 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 circulo 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 hidrostaticidad será muy pequeña.



Figura 2.2: Distribución de presión en la celda. r_c es el radio de hidrostaticidad, 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 ^{[1] a [10]}. 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°, 3.0°, o 1.5° 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 homogeinice 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 170µm de altura, el limitado por el anillo de pirofilita. En cuyo interior la muestra no puede exceder los 50µm de altura para asegurar una cuasi hidrostaticidad 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 descripta 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_2CoO_3Cl , 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 superconductora 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 superconductora del manómetro de plomo. Izquierda abajo, curva que traduce la temperatura de transición superconductora 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 Superieur 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.

<u>.2 Control de Temperatura:</u>

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

2 - Experimental

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 liquido 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 numero 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.

<u>.2 SWNT:</u>

Los SWNT fueron provistos por Dr. Bernier del *Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Université de Montpellier II, Montpellier* – Francia ^[1]. 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. Invirtiendo 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 ^[1]. 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 300µm (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 ^[2]. 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.

<u>.3 MWNT:</u>

Los MWNT fueron provistos por el grupo de Xie^[3]. 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 atener 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 ^[3]. A la izquierda (**a**) se muestra un grupo de MWNT notablemente largos, \sim 2mm. A la derecha (**b**) se muestra una red de grupos de MWNT ^[4]. 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 250µm (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. Tombler, 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 μ m. Cada serie fue nombrada con una letra diferente (A, B y C¹).

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

1

En varios gráficos aparecerán referenciadas como SA, SB y SC.



Figura .2.1: Resistencia versus temperatura para la muestra A en un grafico 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 liquido 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 α 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.

<u>.2 Mediciones y obtención de *a(p)*:</u>

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 C¹). La intención de

1

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 $G_{(V\sim0,T)} \propto T^{\alpha}$ 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 grafico con el detalle de la regresión lineal realizada para determinar el exponente α . En estos últimos gráficos, algunas curvas se han desplazado rígidamente en dirección vertical para visualizar mejor la tendencia de α 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*~100 µA).



Figura .2.1: Conductancia versus temperatura para la muestra A en un grafico 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 α en dicha región.



Figura .2.2: Conductancia versus temperatura para la muestra A en un grafico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a $G(V \sim 0, T) \propto T^{\alpha}$. Se puede apreciar como el exponente α (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 grafico 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 grafico Log-Log. El ajuste lineal corresponde a $G(V \sim 0, T) \propto T^{\alpha}$. Se puede apreciar como el exponente α (pendiente) decrece monótonamente con presión de manera similar al de la muestra A. Las conductancias correspondientes a las presiones mas 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 grafico 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 α 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 α (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 α con el aumento de la presión (figura .3.1).



Figura .3.1: Exponente α 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 mas 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 α 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 α 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 $G_{(V)}\Big|_{Tcte}$ debe seguir una ley de escaleo determinada. Además a voltajes V elevados ($eV >> k_BT$) debe observarse una dependencia según la ley $G_{(V)} \propto V^{\alpha}$, donde α 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 α 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&Wiess¹ 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:

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

1

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 $\frac{eV}{k_BT}$. 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 $\frac{eV}{k_BT}$. 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 $\frac{eV}{k_BT}$. En la figura 2.1 se muestran derivadas típicas dI/dV obtanidas de las auros IV realizadas sobra la muestra A

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 α 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 γ depende de la cantidad de junturas en serie que se están midiendo. Es decir, dado que se esta interpretando las mediciones como las de una juntura nanotubo-nanotubo, el voltaje de muchas junturas en serie deberá ser normalizado correctamente para obtener el valor correcto de caída de potencial por juntura. Ahora, en el caso de suponer junturas idénticas la normalización en trivialmente el número de junturas en serie. Pero en general, las junturas 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 junturas, donde los valores limites que puede tomar son de γ =0.5 que correspondería a junturas idénticas ó de γ =1 que correspondería a una juntura 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 γ corresponde al valor de $\frac{eV}{k_BT}$ donde comienzan las no-linealidades, mientras que el parámetro α 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 grafico 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_BT 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 α y γ . 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 α , 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.

<u>.4 Dependencia de yrp:</u>

Recordemos que el significado de γ^{-1} es la cantidad de uniones túnel en serie entre contactos de voltaje (desarrollado en la sección *Expresiones refinadas para el Tuneleo 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 γ^{-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 γ^{-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.

<u>.5 Dependencia de *α*(*p*):</u>

En las figuras 5.1 y 5.2 se grafican los exponentes α 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 α en función de presión para las muestras SA y SB. Se han graficado tanto los exponentes obtenidos del comportamiento según $G_{(V,T \sim 0,T)} \propto T^{\alpha}$ 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 $eV >> k_BT$, 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 α está directamente relacionada con la relación entre el máximo eV/k_BT que uno es capaz de medir y el parámetro γ (que es una cantidad fija). De esta manera resulta claro que a menor temperatura, mayor será el máximo valor eV/k_BT que uno podrá medir y consiguientemente mayor la precisión en el ajuste de α . 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 α 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 junturas 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 α como de γ . 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 ~5 a ~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. 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 α y constante de normalización del voltaje γ) 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 α 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 γ^{-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 junturas en serie (mínimo de 40 junturas idénticas). Pero lo que es aún mas 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 α 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 α 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:

1

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^1). 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.

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 grafico 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 grafico semi-Log. Aquí el comportamiento no monótono observado en las dos últimas presiones se debe a la perdida de un contacto.

.3 Observaciones:

No se realiza ningún análisis más allá de remarcar que la resitencia 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 liquido 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 varia este exponente como función de presión hidrostática aplicada.

.2 Mediciones y obtención de *a(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 D¹). 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.

1

En varios gráficos aparecerán referenciadas como SA, SB, SC y SD.

En todas las muestras se presenta primero un grafico con los valores de $G=R^{-1}$ versus temperatura en escalas Log-Log. En este grafico se muestra la región de temperaturas donde se sigue la ley $G_{(V\sim0,T)} \propto T^{\alpha}$ 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 α . En estos últimos gráficos, algunas curvas se han desplazado rígidamente en dirección vertical para visualizar mejor la tendencia de α 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.



Figura .2.1: Conductancia versus temperatura para la muestra A en un grafico 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 $G_{(V \sim 0,T)} \propto T^{\alpha}$. Se puede apreciar como el exponente α (pendiente) decrece monótonamente con el aumento de presión hidrostática.



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



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 α (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 $G_{(V \sim 0,T)} \propto T^{\alpha}$. 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 α (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 $G_{(V \sim 0,T)} \propto T^{\alpha}$. 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 grafico 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 mas fácil de observar el cambio de la pendiente con presión. Aquí también el exponente α (pendiente) decrece de manera similar al de las muestras A, B y C.

<u>.3 Dependencia de $\alpha_{(P)}$:</u>

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 α con el aumento de la presión (figura .3.1).



Figura .3.1: Exponente α 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 (~10 a ~100K) donde la conductancia sigue la ley $G_{(V\sim0,T)} \propto T^{\alpha}$ característica de la conducción túnel en un líquido de Luttinger.

La dependencia de α con presión resulta equivalente para todas las muestras, y será interpretada en otro ítem de este capitulo.

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 α 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 $G_{(V)}\Big|_{T_{cte}}$ 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 α 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 α previamente obtenidos. Por último se muestra como varia este exponente como función de la presión hidrostática aplicada.

.2 Ley de escaleo:

La conductancia G se puede escribir según Grabert & Wiess¹ 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:

1

Desarrollado en el sección 8 del capítulo de Líquido de Luttinger, en la introducción de esta tesis.

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

Donde se puede apreciar que esta cantidad solo es función de $\frac{eV}{kT}$. 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 $\frac{eV}{k.T}$.

Si bien no se midió la conductancia diferencial G(V,T), esta es facilmente 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 $\frac{eV}{k_{*}T}$.

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

El parámetro α 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 γ depende de la cantidad de junturas en serie que se están midiendo. Es decir, dado que se esta interpretando las mediciones como las de una juntura nanotubo-nanotubo, el voltaje de muchas junturas en serie deberá ser normalizado correctamente para obtener el valor correcto de caída de potencial por juntura. Ahora, en el caso de suponer junturas idénticas la normalización en trivialmente el numero de junturas en serie. Pero en general, las junturas 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 junturas, donde los valores limites que puede tomar son de γ =0.5 que correspondería a junturas idénticas ó de γ =1 que correspondería a una juntura 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 γ corresponde al valor de $\frac{eV}{k_{e}T}$ donde comienzan las no-linealidades, mientras que el parámetro α 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 grafico 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_BT 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 *a(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 α 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 ~7 a ~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 α y constante de normalización del voltaje γ), que, por el contrario, son fácilmente determinables en el límite opuesto ($eV >> k_BT$).

Los exponentes α obtenidos de este escaleo ($G \propto V^{\alpha}$) no se diferencian mayormente de los α 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 γ^{-1} , el cual suele ser del orden de $\gamma^{-1} \sim 100^{-2}$. Lo cual indica una gran cantidad de junturas en serie (mínimo de 100 junturas idénticas).

Se observa una variación en el exponente α al incrementar la presión que puede atribuirse a un cambio en la conductividad túnel del contacto. Esto será analizado con mas 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 α es el más relevante) tienen que ver con el comportamiento de una única juntura 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*.

² 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 *w* 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 descriptas en la introducción de esta tesis ^[1]. Se realiza un buen ajuste de la amplitud de la matriz de tuneleo obteniéndose un valor de 2.8 ± 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 ^[2], y generalizándola a un conjunto macroscópico de uniones túnel ^[3] por medio de un rescaleo adecuado del voltaje se tiene la expresión ^[1]:

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

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

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

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

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



Figura .2.1: Amplitud de la matriz de tuneleo, G_0 / A versus α^{-1} utilizando un $\hbar \omega = 1 eV$. Este parámetro regula, básicamente, el valor de α^{-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 ^[4], 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 α . Pero lo que resulta relevante para este capítulo es que la ordenada al origen de dicho gráfico no es otra cosa que $log(G_0(\alpha, \omega))$.

$$G(V \sim 0, T, \alpha, \omega) = G_0(\alpha, \omega) T^{\alpha} \longrightarrow log(G(V \sim 0, T, \alpha, \omega)) = log(G_0(\alpha, \omega)) + \alpha log(T)$$

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 muestran (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 junturas 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 α por cada muestra medida. Los valores de G_0 facilmente 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 ^[5] se muestra en las figuras 2.2 y 2.3, de donde se puede obtener un valor para el parámetro ω , que representa la energía del nivel de Fermi medido desde el fondo de la banda.



Figura .2.2: G_0/A versus α^{-1} para todas las muestras medidas. El factor *A* es diferente para cada muestra dado que los factores geométricos difieren. Los ajustes corresponde a la amplitud de la matriz de tuneleo según Grabert y Weiss^[2] (línea de trazos) y según Kane y Fischer^{[6] y [7]} (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 α^{-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 iva cambiando su conductividad y exponente α . Estas mediciones, en particular, se detallaran con mayor precision mas adelante ^[8].



Figura .2.3: G_0/A versus α^{-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 tuneleo, las cuales son cantidades universales que no se restringen a la física de tuneleo 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 α lo suficiente como para poder contrastar la porción mas relevante de la dependencia de $G_0(\alpha, \omega)$ con α . 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 ^[9].

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 π entre primeros vecinos γ_0 , relación que se obtiene haciendo un cálculo de tight-binding ^[10]. Experimentos ^[11] de microscopía de efecto túnel (STM)

encuentran un χ =2.7±0.1 eV, y experimentos ^[12] de resonancia Raman (RRS) un χ =2.9 eV (cálculos de primeros principios ^[13] dan χ =2.5 eV). Estos valores son muy cercanos, y están comprendidos por los resultados obtenidos, 2.8 ± 0.5 eV y 3.3 ± 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 α 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 α 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 descripto en *Apéndice: Cálculo del parámetro* ω.
- [6] La expresión de la matriz de tuneleo dada por Kane y Fisher fue renormalizada a π cuando α→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 presion en los SWNT*, en los *Análisis* de esta tesis.
- [9] Dicho ajuste será mostrado en el capítulo Cálculo del parámetro ω, 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 α^{I}) que participan en la conducción al ir aumentando la presión ^[1]. Por otro lado hay trabajos ^[2] 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 oxógeno, 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^[2] 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 ^[3] 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).

<u>.3 Determinación de la DOS, canales N y dopado:</u>

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 ^[4]. 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 ^[4]) 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^[4]). 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* (4*N* 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 α observados en el comportamiento $G(T) \propto T^{\alpha}$. Por otro lado se gráficó 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 la 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 $dh/dP = 0.0014 C^{-1}GPa^{-1}$.

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 teoricamente asumiendo un dopado inducido por presión. Es decir que con un argumento tan simple como una trasferencia 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 α , 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 mas 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^[2], 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 cuanta 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 (~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 $1.5 eV = 2 \times 0.75 eV$ 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 α con presión puede explicarse perfectamente asumiendo un dopado con agujeros lineal con presión (con un $dh/dP \sim 0.0014$ 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 (~2.0 nm) y por ende en la que mas fácil colapsaran los SWNT bajo alta presión ($P_{colapso} \sim 13$ 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 Oxigeno) 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 ~1.5 eV. Este valor también es llamativamente grande.

Por otra parte, debe remarcarse que este modelo asume un llenado de bandas según el modelo de tight binding ^[4]. Es decir, que estamos aplicando un modelo que precisamente no es el indicado para un líquido de Luttinger, donde los electrones interaccionan 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 numero 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 α 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

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 α con presión ^[1] 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 *a*(*P*) :

La dependencia de $\alpha(P)$ con presión, tal como se representó previamente ^[1], resulta poco clara y fuertementemente 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 α y cuál de ellas más probablemente esté cambiando con presión.

La conducción en un líquido de Luttinger ^[2] 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 α en el tipo de conducción. Por otro lado este exponente puede escribirse como ^[3]:

$$\alpha_{end}(N) = \frac{1}{4N} \left(\frac{1}{g} - 1\right)$$
$$\alpha_{bulk}(N) = \frac{1}{8N} \left(\frac{1}{g} + g - 2\right)$$

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 juntura predominante (*end-end* y *bulk-bulk*). Sin embargo, independientemente del tipo de juntura, podemos notar que para evaluar la hipótesis **a**), en forma cualitativa, sólo necesitamos graficar la inversa del exponente α 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 α versus presión para las muestras de SWNT A (escala izquierda), B y C (escala derecha). Así representada, la variación del exponente α 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 ^{[4] y [5]} (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 α versus presión que el representado originalmente en la sección de resultados ^[1]. 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 ^{[4] y [5]}. Ahora, mientras que nosotros hemos obtenido valores de α bajo presión, el resto de los trabajos reportan valores de α 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 α a presión cero, sino que dicho valor es igual a $\alpha \approx 0.56$. Este valor es similar al exponente correspondiente a una juntura tipo *end*, pero también se corresponde con la suma de dos exponentes tipo bulk. Como se ha comentado previamente ^[3] 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 junturas de contactos metálicos con SWNT tipo end, o bien junturas 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 α^{-1} **con presión :** Aquí se propondrán diferentes modelos que expliquen la variación del exponente α 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^[7]. 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 manojo). 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 α^{-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 α 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 α 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 ^{[9] y [10]} que revelan un colapso de los SWNT a una presión del orden de 10 GPa. Otros trabajos ^[11] 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 α^{-1} . Como se puede observar en la figura 2.5, la anomalía detectada en el valor de α coincide con anomalías estructurales medidas por Raman.



Figura .2.5 : Espectroscopía Raman (escala derecha) en función de presión sobre manojos de SWNT ^[10], 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 α^{-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 evoluciones 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 una 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 α 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 α 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 α^{-1} como función de presión), y además tendrá una presión límite de colapso menor ^[12] (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 α 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 α 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 α 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. Rinzler, 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, *Aplied 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.
- U.D. Venkateswaran, A.M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, 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 ω*, 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 α 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 α , ahora, corresponde a una juntura entre metal (contacto) y el extremo del nanotubo. Esta configuración fue descripta previamente en el capítulo *Experimental* de esta Tesis. Es decir que es posible medir ambos exponentes α_{bulk} y α_{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 tuneleo para el electrón. A continuación se muestran las expresiones correspondientes al exponente α para el tuneleo de un extremo del nanotubo a un contacto metálico (α_{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.

<u>.4 Cálculo de g :</u>

De las figuras anteriores resulta evidente que el parámetro γ es totalmente diferente en ambas mediciones. Dicho parámetro corresponde a la cantidad de junturas 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 junturas 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 γ 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 γ 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 α_{end} .

La relación de pendientes es:

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

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

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

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 presiónl, dentro de nuestra incerteza experimental.

Matemáticamente, podemos también obtener el parámetro de Luttinger g :

$g = 0.15 \pm 0.13$	\rightarrow	a 2.5 GPa
$g = 0.17 \pm 0.11$	\rightarrow	a 5.0 GPa
$g = 0.10 \pm 0.18$	\rightarrow	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 α de 2.4 :

$$\frac{\alpha_{bulk}(M)}{\alpha_{end}(M)} = 2.40 \qquad \longrightarrow \qquad g = 0.167$$

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 descripta en el trabajo citado, escribiendo esta dependencia de la siguiente manera :

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

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 *w* 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 descriptas en la introducción de esta tesis ^[1]. El análisis que se presenta es similar al realizado para SWNT ^[2]. Se logra un buen ajuste de la amplitud de la matriz de tuneleo obteniéndose un valor de 7 ± 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^[3]. Recordando la expresión de la conductancia de un conjunto en serie de uniones túnel^[4]:

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

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

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

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

De las mediciones de conductancia en función de temperatura a voltajes pequeños sobre los MWNT^[5], 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 α . Pero también se obtuvo la ordenada al origen de dicho gráfico no es otra cosa que $log(G_0(\alpha, \omega))$.

$$G(V \sim 0, T, \alpha, \omega) = G_0(\alpha, \omega) T^{\alpha} \longrightarrow log(G(V \sim 0, T, \alpha, \omega)) = log(G_0(\alpha, \omega)) + \alpha log(T)$$

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 reescaleados 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 α 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 junturas 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 α) de las mediciones de MWNT con la curva predicha para la amplitud de la matriz de tuneleo. Este ajuste ^[6] se muestra en la figura 2.1, de donde se puede obtener un valor para el parámetro ω , que representa la energía del nivel de Fermi medido desde el fondo de la banda.



Figura .2.1: G_0 versus α^{-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 ± 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 ^[3]). Sin embargo, el mismo procedimiento aplicado a los SWNT logra contrastar un rango de valores del exponente α 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 ω*, en la sección de *SWNT* de los *Análisis* de esta tesis.
- [3] Ver el capítulo de *Cálculo del parámetro a*, 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 descripto en *Apéndice: Cálculo del parámetro ω*.

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 grafico 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 α dado de un líquido de Luttinger depende, entre otros parámetros, de la cantidad de canales que participen en la conducción ^[1].

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

$$N_{SWNT(T)} = N_{SWNT(T=0)} + \Delta N_{SWNT(T)} = 1 + \Delta N_{SWNT(T)}$$

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.

$$N_{MWNT(T)} = M \left(N_{SWNT(T=0)} + \Delta N_{SWNT(T)} \right) = M \left(1 + \Delta N_{SWNT(T)} \right)$$

Reemplazando en [1] se obtiene la siguiente expresión para el exponente α :

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

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:

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

Es decir que el exponente α 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 (~300 K).

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

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_{θ} , 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).

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

Esta expresión es una buena aproximación para temperaturas no excesivamente altas, es decir $k_BT < 2.9 eV$. 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 $d_t=20$ nm, es decir el promedio de todos los diámetros de SWNT que conforman el MWNT (de diámetro $d_t=30$ 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 α 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 ($eV \ll k_BT$) sobre los MWNT de la siguiente manera:

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

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

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

Mientras que los parámetros de ajuste son:

- α(T=0), el valor del exponente a 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) ∝ T^{α(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 ~0.5%, lo cual se considera despreciable. Esta pequeña variación observada a presión baja podría deberse a un ligero reacomodamiento de la muestra que no es esperable a alta presión. Cabe destacar que este parámetro coincide también con el utilizado en el ajuste de G₀(α, ω) ^[3].

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 α . 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^{α} , G_{θ} , es función de α también y tiene mucha mayor influencia (término de la amplitud de la matriz de tuneleo). 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 α a bajas temperaturas ($\alpha_{(T=0)}$), en realidad todos estos parámetros resultan idénticos o muy similares a los obtenidos anteriormente ^{[3] y [2]}. 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 ΔN como el siguiente:

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

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

de manera de tener en cuenta toda la gama de SWNT de diámetros diferentes, desde $d_t=30$ nm hasta $d_t\sim1$ 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 ^[4] 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 ΔN 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 ΔN , 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 sólamente 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 ^[5], 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

<u>.1 Resumen:</u>

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 α^{-1}) que participan en la conducción al ir aumentando la presión ^[1]. 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.

<u>.2 Descripción del modelo y cálculo del dopado :</u>

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 α 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 :

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

De donde podemos fácilmente obtener :

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

Esta ecuación nos dice que la relación entre los exponentes α 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 descripta en términos de α^{-1} es :

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

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 :

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

Lo cual nos dice que estamos ante variaciones de 75 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 eV, donde mencionamos que era un valor demasiado elevado.



Figura .2.1: Incremento de α^{-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 diametro 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 $2.1 \times 10^{-5} h/C GPa$).

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 ~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 ~0.5eV (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 ~ 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 algun 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 interaccionan 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 numero 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 α con presión ^[1] como una variación en el número SWNT que participan a la conducción dentro de cada MWNT.

.2 Estudio de *a(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 ^[1]. El exponente α 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 α :

$$\alpha_{end}(N) = \frac{1}{4N} \left(\frac{1}{g} - 1\right)$$
$$\alpha_{bulk}(N) = \frac{1}{8N} \left(\frac{1}{g} + g - 2\right)$$

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 α versus presión para las muestras de MWNT. Así representada, la variación del exponente α 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 α observados según las configuraciones cruzadas y a 4 terminales ^[2] 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 junturas 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 α 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 [3].

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

Substrate

Donde U es la energía de carga del nanotubo y Δ 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 junturas túnel tipo *bulk-bulk* como el caso para junturas túnel tipo *end-end*.

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

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

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

Por otro lado Iijima ^[4] 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 espaciamiento entre niveles de una única partícula Δ en función de presión. Se representa el caso de junturas túnel tipo *bulk-bulk* como el caso para junturas túnel tipo *end-end*.

Si la energía de carga no se modifica apreciablemente, entonces debe hacerlo el espaciamiento 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 espaciamiento entre niveles de una única partícula Δ en función de presión respecto al valor sin presión. Se representa el caso de junturas túnel tipo *bulk-bulk* como el caso para junturas 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 porcientos.

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 α . Remarcamos que sin descartar pequeñas variaciones en g, se cree que la mayor variación de α 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 ~25GPa.

.3 Conclusiones :

Se ha realizado una extensa discusión sobre las diferentes hipótesis y modelos que podrían conducir a una variación del exponente α 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 erroneos 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 mas 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 tuneleo ^[5] (la cual no se restringe únicamente al tuneleo 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 Nanoestructures*, editado por R. Haug y H Schoeller, p 125-146, *Springer Lecture Notes in Physics*, 2001. Disponible en condmat / 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 ω*, 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 $eV \ll k_BT$) como por el escaleo (en eV/k_BT) y comportamiento de la conductancia en función del voltaje ($G(V) \propto V^{\alpha}$ para $eV \gg k_BT$). Sin embargo es importante mencionar que al haber medido todo el rango de presiones, en conjunto con muestras de resistencias muy diferentes, posibilitó 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 mas 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 γ^{-1} que representa el número de junturas 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 tuneleo 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 juntura. 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 mas 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 junturas 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 practicamente 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 la conexiones menos resitivas, es decir, nanotubos metálicos y resistencias de contacto no demasiado elevadas. Por el contrario, al medir un nanotubo individual, probabilisticamente 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 mas 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 α , 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 α , conducirán a una resistencia equivalente de idéntico comportamiento, es decir dando un $R_{ea} = G_{ea}^{-1} = G_0^{-1} V^{-\alpha}$.

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 α 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 α 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:

$$\sum_{i=0}^{N} R_{i} = \sum_{i=0}^{N} \left(G_{0i}^{-1} V^{-\alpha} \right) = V^{-\alpha} \sum_{i=0}^{N} \left(G_{0i}^{-1} \right) = G_{0eq}^{-1} V^{-\alpha} \quad \propto \quad V^{-\alpha}$$

$$[1]$$

Mientras que para una suma en paralelo...

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

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

.3 Para elementos de distinto a sumados en paralelo:

Se realizará ahora la suma anterior pero donde cada elemento tiene un exponente α 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 α_i . Por simplicidad se toma una distribución cuadrada como la que se muestra a continuación. La conductividad de cada elemento será:

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

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

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

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



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

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

$$G_{paralelo(\alpha_{0},\Delta,T)} \propto \int_{\alpha_{0}-\Delta}^{\alpha_{0}+\Delta} T^{\alpha} d\alpha = \frac{T^{\alpha}}{\log(T)} \Big|_{\alpha_{0}-\Delta}^{\alpha_{0}+\Delta} = \frac{T^{\alpha_{0}}}{\log(T)} \Big(T^{\Delta} - T^{-\Delta}\Big)$$
[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:

$$G_{paralelo(\alpha_0,\Delta,T)} \stackrel{?}{\propto} T^{\beta_{(\alpha_0,\Delta)}}$$
 [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 plantear la para un $\beta_{(\alpha_0, \Lambda)}$ función de *T*:

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

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

$$\beta_{(\alpha_0,\Delta,T)} = \frac{\log(G_{(\alpha_0,\Delta,T+dT)}) - \log(G_{(\alpha_0,\Delta,T)})}{\log(T+dT) - \log(T)}$$
[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 (α_0) típicos. Esta variación la calculamos como:

$$dispersión_{(a_0,\Delta)} = \left| \frac{\beta_{(a_0,\Delta,T_{Max})}}{\beta_{(a_0,\Delta,T_{min})}} - 1 \right|$$
[9]

En la figura 3.2 se muestra esta variación para valores típicos de α_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* (α_0, Δ) para rangos típicos de temperaturas y valores típicos de α_0 , considerando una inhomogeneidad del 30%. Esta *dispersión* (α_0, Δ) corresponde a la perdida 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* (α_0, Δ) sea tan pequeña aún para valores elevados de inhomogeneidad.

Por este motivo calculamos el valor de $\beta_{(a_0,\Delta)}$ como:

$$\beta_{(\alpha_0,\Delta)} = \frac{\log(G_{(\alpha_0,\Delta,T_{Max})}) - \log(G_{(\alpha_0,\Delta,T_{min})})}{\log(T_{Max}) - \log(T_{min})}$$
[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*_(a_0,Δ) 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, α_0 . En cambio, la suma de elementos en paralelo tiene un exponente que fue definido como $\beta_{(a_0,\Delta)}$. La desviación de uno respecto al otro puede calcularse como:

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

En la figura 3.3 se muestra esta variación para valores típicos de α_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 (α_0, Δ) para rangos típicos de temperaturas y valores típicos de α_0 , considerando una inhomogeneidad del 30%. Esta desviación (α_0, Δ) 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 (α_0, Δ) también sea tan pequeña aún para valores elevados de inhomogeneidad.

.4 Para elementos de distinto α 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:

$$G_{serie(\alpha_0,\Delta,T)} \propto \frac{1}{\int_{\alpha_0-\Delta}^{\alpha_0+\Delta} T^{-\alpha} d\alpha} = \frac{1}{G_{paralelo(-\alpha_0,\Delta,T)}} \propto \frac{1}{T^{-\beta_{(-\alpha_0,\Delta)}}} = T^{\beta_{(-\alpha_0,\Delta)}}$$
[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 α_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 α_0 es siempre positivo y su valor es siempre menor (o mucho menor) a 1, para valores positivos de α_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 α_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 α_0 obtenidos, y rangos de inhomogeneidad de α menores a $2\Delta=30\%\alpha_0$.

Apéndice : Cálculo del parámetro *\varnothingerline del parámetro \varnothingerline del paráme*

<u>.1 Resumen:</u>

Se realizo un algoritmo en lenguaje **c** que ajustara las funciones para G_0/A detalladas en los artículos de Grabert y Weiss y Kane y Fischer¹. Se detalla el criterio utilizado para obtener el mejor acuerdo y la estimación del error para el parámetro ω .

.2 Descripción del algoritmo de ajuste:

El algoritmo realizado (se transcribe al final de este apendice) 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 estimacion 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

1

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 vaj óptimo.

.3 Descripción del proceso de ajuste:

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

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

Las variables de ajuste v_{aj} son la frecuencia $\boldsymbol{\omega}$ y el factor de amplitud A. Como este último depende de cada muestra se necesitarian 3 valores de amplitud A diferentes. En lugar de ajustar estos cuatro parametros se procedio a eliminar dos de estos parámetros de la siguiente manera: Graficando $G_{0}(\alpha)$ vs. α para cada muestra, se "pegaron" las curvas de $G_{0}(\alpha)$ de las diferentes muestras tal que sigan una funcion continua. Esto se logra diviendo 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 dificil 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 $\boldsymbol{\omega}$ y un único factor de amplitud \boldsymbol{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 $\boldsymbol{\omega}$ que mejor ajusta se lo tomo como la media entre el $\boldsymbol{\omega}_{rel}$ y el $\boldsymbol{\omega}_{abs}$ que brindaban cada criterio. El valor de \boldsymbol{A} , por otro lado, fue el que mejor ajustaba con el $\boldsymbol{\omega}$ medio. El error fue estimado como la diferencia entre $\boldsymbol{\omega}_{rel}$ y $\boldsymbol{\omega}_{abs}$.



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 circulo marca el mejor valor con F_{abs} =0.001 (es decir que la diferencia media entre cada dato y la función de ajuste es ~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 funcion de ajuste). El circulo 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 cuadraticas relativas y otro basado en diferencias cuadráticas absolutas. Dada la forma funcional, el primero acentua la relevancia de los datos de menor α^{1} mientras que el segundo lo hace con aquellos de mayor α^{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.

A	lgoritmo minir	<u>mizador para comp</u>	oilar en Dev-C++ 4	
/* #include <windows.h> #include <iostream.h> #include <stdio.h> #include <stdlib.h> #include <math.h> #include <complex.h></complex.h></math.h></stdlib.h></stdio.h></iostream.h></windows.h>	LIBRERIAS		*/	
/* /* double Var_Aj[3]; double Best_VA[3]; double Best_F;	V A R I A B L E V A R I A B L E	G L O B A L G L O B A L	*/ */	
/* linear congruer #define RAND_INT(I,h) (((i double random (void); void rand_seed (unsigned static unsigned int SEED = double random ()	RANDOM G ntial generator. Generato nt)(random() * ((double) d int); 93186752;	E N E R A T O R pr x[n+1] = a * x[n] mod m)(h)-(l)+1))) + (l)) /* return the next random nu /* seed the generator	*/ */ umber x: 0 <= x < 1*/ */	
<pre>{ /* The following parameter static unsigned int a = 15 /* static unsigned int a = 10 SEED = a*(SEED % q) - r* return ((double)SEED / }</pre>	s are recommended sett 88635695, m = 4294963 6807, m = 2147483647, (SEED / q); (double)m);	tings based on research. 7291U, q = 2, r = 1117695901; q = 127773, r = 2836;	*/ */	
void rand_seed (unsigned	int init) {if (init != 0) SE	EED = init;}		
/* /* complex < double > FGamr	FUNCIONES Funcion Gamma ma(complex < double > z	5 !! z);	*/ */	
/* /* double Flibre(double V[10	F U N C I O N E S Funcion a minimiz 000], double G[1000], do	3 zar <i>!!!!</i> uble T[1000], double Var_AjAux	*/ */ x[3], long n);	
/* /* Eval double Funcion(double V	F U N C I O N E S ua la Funcion a fitear! Fu double T,double Var_A	S unc(V,T, Alfas) AjAux[3]);	*/ */	
/* /* void FMCRoutine(long ite double G[1000	F U N C I O N E S Rutina de minimiz r, double Temp, double],double T[1000], long r	S <i>racion !!</i> a rnge_VA[3], double V[1000], n, long nVar, FILE *File4);	*/ */	
/* /* void FMapeo(double rnge	FUNCIONES Mapeo !! e_VA[3], double V[1000] long n, long nMape	S , double G[1000], double T[100 eo, long nVar);	*/ */ D0],	
/* PRO /* PRO int main() { cout << "Hello World!" << e cout << "Press ENTER to o FILE *File1, *File2 char filename1[] = "D:/Usu char filename1[] = "D:/Usu char filename2[] = "D:/Usu	O G R A M A O G R A M A endl; continue" << endl; , *File4; arios/Miguel/Grenoble 2 arios/Miguel/Grenoble 2 arios/Miguel/Grenoble 2	PRINCIPAL PRINCIPAL 004/Desktop Folder/Word NT/A 2004/Desktop Folder/Word NT/A	*/ */ nalisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/DataG0AI.txt"; Analisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/DataG0Alextr palisis G0 - MW/G0 K&F vs G&W/DataG0Alextr	a.txt";
char filename4[] = "D:/Usu	arios/Miguel/Grenoble 20	004/Desktop Folder/Word NT/A	nalisis 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], rnge_VA[3], Temp, Temp_Max, Temp_Min, eV_Aux, F1;
char Buffer[100];
```

```
printf("Hello World, this is CodeWarrior!\n");
        i=1;
        /*
                                        LEO 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;
        /*
                                        MUESTRO Puntos Leidos
                                                                                              */
        /*
                                                                                              */
                                                   en pantalla
        /*i=0;
        while (++i<n)
                   printf("%f %f %f\n", V[i], G[i], T[i]);
        } /**/
                                        INICIALIZACION
                                                                                              */
        /*
                                 valores inicales y rangos para V1 y V2
                                                                                              */
        nVar = 2;
                                                              /* Cantidad de Variables a Fitear*/
        Var_Aj[1] = 0.5;
                                                              /* Valor Variable de Ajuste 1
                                                                                              */
        Var_Aj[2] = -4.5;
                                                              /* Valor Variable de Ajuste 2
                                                                                              */
        rnge_VA[1] = 0.5;
        rnge_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
                                                              /* iteraciones por step
        iter = (long) (iter_Total/m);
                                                                                              */
        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(rnge_VA, V, G, T, n, nMapeo,nVar);
                                                              /* */
                                                              /* Variacion inicial para Variable1 */
        rnge_VA[1] = 2.0*rnge_VA[1]/(double)nMapeo;
        rnge_VA[2] = 2.0*rnge_VA[2]/(double)nMapeo;
                                                              /* Variacion inicial para Variable2 */
        j=0;
        while (j++<nVar)
                   Var_Aj[j] = Best_VA[j];
        /*
                                   OPTIMIZACION
                                                                                   */
```

```
OPTIMIZACION
                                                                                      */
          /*
          if((File4 = fopen(filename4,"w"))==NULL)
                     printf("Problems with output file4\n");
          i = 0;
          while (i++<m)
                     j=0;
                     while (j++<nVar)
                                                                                                                      */
                                                                          /* Variacion inicial para Variable1
                                rnge_VA[j] = rnge_VA[j]/2;
                                }
                     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)
                                                                           /* Primero leo los titulos en Buffer
                                                                                                                      */
                     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((Function(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 !! Lancczos 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 rnge_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=Flibre(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] + rnge_VA[j] * 2 * (-0.5+random());/* Pruebo nuevos valores de las variables*/
                     F2=Flibre(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) */
                                                     {
                                                     i=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;
                                                                }
                                                     }
                                          }
                                }
                                                                                                           */
                                          /* False1 = Minimiza mejor
                     else
                                                                         -> 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 rnge_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)*rnge_VA[1]+Var_Aj[1];
                               Var_AjAux[2]=((double)j/(double)nMapeo-0.5)*rnge_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 ;
}
```

```
/*
#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
                                                                                          */
.
/*
                                                                                          */
                           PROGRAMA
                                                      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))
                                                      £
```

Algoritmo utilizado para promediar DOS, para compilar en Dev-C++ 4

```
ltoa((n1*10), str n1, 10);
                                      strcpy(str n1n2 + 0, str car);
                                      strepy(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
                                                Ş
                                                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;
/*
                                LEO DOS(E)
                                                                                      */
/*
                                                                                      */
                                        en archivo
                            if((File1 = fopen(filename1,"r"))==NULL)
                                      ł
                                      printf("Problems with input file1\n");
                            if((fgets(Buffer, 90, File1))!=NULL) /* Primero leo los titulos en Buffer*/
                                      Ş
                                      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;
/*
                       ORDENO
                                                                   */
                            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;
                            \ln[1+int(E[1]/dE)]=\ln[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++;
                                                }
```

```
if ((DOS[i]<0.5) && k==1)
                                                                           £
                                                                           k=0;
                                                                           }
                                                        En[1+int(E[i]/dE)]=En[1+int(E[i]/dE)]+E[i];
                                                        DOSn[1+int(E[i]/dE)]=DOSn[1+int(E[i]/dE)]+DOS[i];
                                                        jn[1+int(E[i]/dE)]=jn[1+int(E[i]/dE)]+1;
                                                        hn[1+int(E[i]/dE)]=hn[1+int(E[i]/dE)]+DOS[i]*(E[i+1]-E[i-1])/2;
                                                        bandas[1+int(E[i]/dE)]=bandas[1+int(E[i]/dE)] + m;
                                                        }
                                               }
                                     }
                            }
                  }
         printf("\ntermine la 1er fase de lectura y orden de %d tubos\n",ntotal);
         /*
                                ORDENO
         j=0;
         while (j++<nE)
                  if (jn[j]!=0)
                            En[j]=En[j]/jn[j];
                           DOSn[j]=DOSn[j]/jn[j];
                           hn[j]=hn[j]/ntotal;
                           bandas[j]=bandas[j]/jn[j];
                            }
                  }
         printf("termine la 2da fase de orden\n");
         /*
/*
                                          RESULTADO
                                                                                                       */
                                                                                                       */
                                           en archivo
         if((File2 = fopen(filename2,"w"))==NULL)
                  {
                  printf("Problems with output file2\n");
         fprintf(File2,"En DOSn hn\n");
                                                       /* Titulos
                                                                                                       */
         j=0;
         while (j++<nE)
                  fprintf(File2,"%e %e %e %e n", En[j], DOSn[j], hn[j], bandas[j]); /* Datos
                                                                                                       */
         fclose(File2);
         printf("termine guardar file2\n");
         getchar ();
         return 0;
                                     FUNCIONES
                                                                                                       */
double dt(long n1, long n2)
         double diametro;
         diametro = (0.246/3.1416) * pow((double)(n1*n1+n1*n2+n2*n2),0.5);
         return diametro;
```

}

} /* **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 multiwal 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 proximamente 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 condmat/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 MgCNi₃"
 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 MgB2 and the revelance 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 (no se presentan aquí) los trabajos publicados y enviados que han sido desarrollados durante el período de Tesis, sobre temas no relacionados a la misma, en los cuales se ha tenido una participación menor.

- "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 La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO₃ (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 Ca_{1-X}Y_XMnO₃"
 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.

Pressure effects and Luttinger Liquids in multiwall carbon nanotubes

M. Monteverde^a and G. Garbarino

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 cedex 09,

38042 Grenoble and

Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, Universidad dee Buenos

Aires, Ciudad Universitaria, PAB I, 1428 Buenos Aires, Argentina

M. Núñez-Regueiro

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 cedex 09, 38042 Grenoble, France

C. Acha

Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, PAB I, 1428 Buenos Aires, Argentina

X. Jing, L. Lu, Z.W. Pan and S. S. Xie

Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics & Centre for the Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080, R. China We have measured bundles of multiwall carbon nanotubes up to pressures of 23 GPa and between 4 and 300K. The careful study through different contact geometries of the dynamical conductance, $dI/dV \approx V^{\alpha}$, shows that, at high pressure, we have a network of bulk-bulk connected Luttinger Liquids (LL). The parameter α^{-1} increases linearly with pressure, implying an increase of the number of conducting channels under compression The coefficient of the temperature dependence of the electrical conductance, $G_0(\alpha) \equiv G/T^{\alpha}$, follows the α -dependence predicted by LL theory. At high temperature we observe the thermal occupation of the semiconducting channels of the conducting nanotubes.

Individual single wall carbon nanotubes (SWNT) and bundles or ropes of SWNT's are known to be clear examples of Luttinger-Tomonaga liquids¹ (LL), with tunneling from metallic contacts into sample following a characteristic temperature dependence as a T^{α} power law due to a correlation induced suppression of the density of states near the fermi level. The α parameter depends on the number N of conducting channels of the nanotubes and the parameter g measuring the coulomb interaction within the nanotubes. The case is different for multiwall nanotubes (MWNT) formed from concentric SWNT of different warping. The ballistic nature of their internal conduction necessary for unveiling LL properties is controversial. The first, and still actual, clean measurements on untreated individual MWNT's yield neat ballistic properties for one channel exclusively on the outer layer^{2,3}. However, all other measurements done on individual MWNT's have given non-ballistic properties^{4,5}. As theoretically strong carrier scattering is expected^{6,7}, due, e.g., to the non-matching interactions among the different concentric tubes, the balance needle seems to be pointing presently to the non-LL

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina) Doctoral Fellow

character of the properties of MWNT samples. In this letter we present high pressure electrical transport measurements performed on untreated MWNT bundles. We show that our measurements can, within experimental precision, be interpreted with LL phenomenology, either eliminating other hypothesis or restricting them to some regions of our pressure and temperature phase diagram. We observe a linear with pressure variation of the α^{-1} parameter and the theoretically expected correlation between the coefficient of the conductance power law and α^{-1} , as has been recently reported in SWNT networks under pressure⁸. We attribute this result to the large statistics provided by the macroscopic sample, that picks up the highest conductance percolation path consisting of the ballistic segments of the MWNT's and their pressure improved junctions.

The MWNT's were synthesized⁹ through chemical vapour deposition (CVD). High magnification scanning electron microscopy (SEM) analysis shows that the tubules grow out perpendicularly from the substrate and are evenly spaced at an averaged intertubule distance of ~100 nm, forming a highly aligned array. A high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) study shows that most of the tubules are within a diameter range of 20–40 nm. The mean external diameter is ~30 nm and can reach millimetres in length. A tubule may contain 10–30 walls, depending on its external diameter. The samples were rather thick (0.07x0.007x0.003cc) untreated bundles of parallel MWNT contacted by four platinum leads. The electrical resistance measurements were performed in a sintered diamond Bridgman anvil apparatus using a pyrophillite gasket and two steatite disks as the pressure medium¹⁰. The Cu-Be device that locked the anvils could be cycled between 4.2K and 300K in a sealed dewar. On Fig. 1 we show the temperature dependence of the electrical conductance as a function of pressure for sample A, typical of all others measured. We observe three different regimes. At low temperatures and pressures, region I (below the dashed curve of Fig. 1), we observe power laws in the applied bias of the dynamical conductance that have been fitted to EQF behavior¹¹ in a sample from the same origin as ours. Above approximately 110K for all pressures, region III, (above dotted vertical line of Fig. 1), we observe an activated régime. In the rest of the measured range, region II, we observe a T^{α} dependence, that can be characteristic of tunneling into a LL¹, as well as to environmental quantum fluctuations theory of Coulomb blockade (EQF)¹¹.

In order to determine the origin of the power laws of region II, we have performed a detailed study of the dynamical conductance both in the four wires and crossed configurations. The former probes the whole sample between the voltage leads, while the latter allows the study of solely the platinum lead/nanotube junction, and has been used on very thin ($< 1\mu m$) MWNT bundles to show the EQF nature of the properties of these junctions at very low temperatures (0.1K < T < 20K) and ambient pressure ¹¹. Thus, focusing now on the crossed junction data, we must compare the LL ^{12,13,14} expression for the dynamical conductance,

$$G = dI/dV \; ; \; \frac{G(V,T)}{G(V=0,T)} = \cosh\left(\gamma \frac{eV}{2k_BT}\right) \frac{1}{\left[\Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^2\right]} \left[\Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2} + \gamma \frac{ieV}{2\pi k_BT}\right)^2\right] \tag{1}$$

against the respective EQF¹⁵expression,

$$\frac{G(V,T)}{G(0,T)} = \frac{\Gamma\left(\frac{2+\alpha}{2} + \gamma \frac{ieV}{2\pi k_B T}\right)}{\Gamma\left(\frac{2+\alpha}{2}\right) \left(1 + \gamma \frac{ieV}{2\pi k_B T}\right)}^2,$$
(2)

where V is the applied voltage, $\Gamma(x)$ is the gamma function, k_B the Boltzmann constant, $\hbar \omega \approx E_F$, the fermi energy, e the electron charge and the parameter γ corresponds to the inverse of the summation of the measured junctions weighted by their resistances (see, e.g., Ref.1). We show in Fig. 2 the corresponding fits for sample E at10.4GPa. Both expressions give an undistinguishable fit for the data. However, to obtain this fit we have different values of the γ parameter in each case. This parameter should be strictly equal to 1 for this crossed junction, composed of a certain number of single tunnel junctions in parallel ¹¹. We obtain 1 for the LL fit but 3 for the EQF fit, clearly favoring the LL interpretation of the power laws of region II. Thus, at high pressure the crossed junction detects a LL behavior and not the environmental fluctuations of coulomb blockade that have been demonstrated at ambient pressure and at T < 20K in samples from teh same origin¹¹.

To further test the validity of the LL interpretation of region II, we analyze the dependence of $G_0(P)$ as a function of $\alpha(P)$. As predicted by theoretical calculations, the α dependence of G_0 for a LL should be, according to eq. $(1)^{12,13,14}$

$$\frac{G_0(\alpha)}{A} = \left(\frac{2\pi k_B}{\hbar \omega}\right)^{\alpha} \frac{1}{\left|\Gamma(1+\alpha)\right|} \left[\Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)^2\right]$$
(3)

By fitting this expression to our data we find that A is sample dependent but that ω is the same for all the samples. On the lower panel of Fig. 3 we see how all the samples fall on the same curve, which we have chosen to plot as a function of α^{-1} , with $\hbar\omega = 6 \pm 1 eV$ that, according to Kane and Fisher, ref. 16, is the high energy cut-off of the LL modes and should be $\approx E_F$, verifying the LL hypothesis. Though we expect this

energy to change with pressure, the experimental error includes this variation and the obtained value agrees with the expectations.

In our 4W configuration, we do not expect to be measuring a single MWNT due to the large size of our sample and the high pressure of our measurement, but a network of interconnected MWNT junctions⁸. Thus, EQF is irrelevant for this measurement. From the LL fit we extract a $\gamma = 0.01$ indicating a minimum of ~100 bulk-bulk MWNT junctions, with an average exponent $\alpha = \alpha_{bulk-bulk} = 2\alpha_{bulk}$, similarly to what has been measured in SWNT ropes⁸. As in the SWNT experiment, pressure improves the internanotube contact, allowing an optimum value for this resistance. In these conditions, our large statistics measurement seems to pick up the percolation path of ballistic (mean free path $< 1\mu m$) LL MWNT bulk-bulk junctions. While the particular geometry of the crossed junction, should yield us an exponent corresponding to $\alpha_{\scriptscriptstyle end}$. The ratio $\alpha_{end}/\alpha_{bulk} \approx 2.4 \pm 0.1$, that we find varies little with pressure within our experimental error, allows us to extract the value of the correlation parameter $g = 0.16 \pm 0.02$. According to Egger¹⁶, $g = (1 - U \cdot N^*)^{-1/2}$, where U = 16 (from Ref. 16) is the coupling constant between the different concentric sheets of the MWNT, and N^* the number of coupled sheets, that we determine $\approx 3 \pm 0.5$ from our measurements. This number is then different from the conducting channels obtained from $\alpha_{hulk} = (g^{-1} - g + 2)/(8N), N \approx 11$ for the lowest pressure, implying probably several occupied bands in each sheet.

On the upper panel of Fig. 3, we plot the variation with pressure of $\alpha_{bulk-bulk}^{-1}$ for five different samples. As for SWNT ropes⁸, we observe a linear pressure dependence, though in this case all coincide indicating that the dispersion in diameters of our MWNT is smaller than for the SWNT ropes. We can suppose that the verified charge transfer

from impurities such as oxygen ¹⁷,¹⁸ has doped three charged shells (from N^*) and, due to the small inter-band gap, several bands (N) have been emptied in these tubes. If, as is usual, in first approximation we assume a charge transfer rate constant with pressure, we obtain from the known band structure for the measured external diameter the excellent fit where the only parameter is dn/dP = 0.0062 holes /GPa.

We have stated in the description of Fig. 1 that there are three regions in our [G,P,T] diagram. We have verified that in region II we observe LL properties, while region I has been already studied in earlier works¹¹. In region I, due to bad inter MWNT contacts, these devices probably probe a continuous MWNT from lead to lead, and, as long MWNT are expected to be highly disordered^{5,7}, the device does not yield LL properties, but an EQF dependence due to a contact resistance $R_c < R_Q$, the resistance quantum. As pressure (and temperature) improves the inter-MWNT contacts, carriers choose ballistic portions of each nanotube, tunneling from one tube to another. This is only possible because we measure a macroscopic sample with a statistically large number of possible percolation paths.

As a consequence, there should be a crossover in the [T,P] plane from an EQF dominated region (I) to a region where LL behavior is preponderant (II). To determine the crossover temperature T^* we perform the usual scaling procedure. As $G = G_0(P)T^{\alpha(P)}$ in region II, we divide the data for each pressure by this value and then we try to make the data fall into one universal curve by normalizing T by $T^*(P)$ in order to obtain the pressure dependence of the crossover temperature. We show the obtained scaling for two different measurements on Fig. 4. We thus obtain $T^*(P)$, that, as can be seen in the inset of Fig. 4, follows a $|P - P_c|^m$ law, where $m = 1 \pm 0.1$ and $P_c = 10.5 \pm 0.5 GPa$. Region III shows for all pressures a semi-conducting behavior. Due to the small inter-band gaps in MWNT ($E_0 \approx 30 meV$), we can expect a thermally activated channel occupation to be visible in MWNT at temperatures around room temperature. Thus, for large diameter nanotubes we can expect an increase in the number of conducting bands due to thermal excitation. As α depends inversely on this number, we can predict a variation in α as temperature increases beyond some critical threshold (of the order of the band separation energy E_0). So, beyond this temperature at each pressure, we should observe a deviation from a clean power law to a $G(T) = G_0[\alpha(T)] \cdot T^{\alpha(T)}$ regime where the expression for $G_0(\alpha)$ has been taken from Eq. 3 and

$$\alpha(T,P) = \alpha(T=0,P) \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \exp\left(-\frac{mE_0}{k_BT}\right) \right)^{-1}$$

where E_0 is calculated from the measured nanotube diameter, the $\alpha(T=0,P)$ values are obtained from the clean power law regime of region II and by using the two parameters extracted from the previous scaling of expression (3) shown on the lower panel of of Figure 3: A (a constant that includes geometric factors, and varies only from sample to sample) and $\hbar\omega$, that is the same for all samples. In figure 1 the solid lines show the calculated G(P,T) expressions, that, in spite of having no adjustable parameter, are in excellent agreement with the measured values.

We conclude that devices made from MWNT bundles can change their behaviour from EQF¹¹ to that corresponding to a network of LL junctions by application of high pressure, i.e. pressure changes the sample from a single junction to a multi-junction device. We attribute this change to the interconnection of the different MWNT of the bundle under pressure, with percolation path choosing ballistic portions of each tube. We show that the three tests for LL behaviour: power law dependence for the conductance $G(T) \propto T^{\alpha}$, for the dynamical conductance $dI/dV \propto V^{\alpha}$ and the predicted $G(\alpha)$ dependence are verified in region II. Furthermore, the deviation of the conductance from a power law at high temperatures in region III can be naturally accounted by the thermal population of unoccupied bands.



Figure 1. Temperature dependence of the measured conductance of MWNT sample A at different pressures. The solid lines correspond to the calculated expressions for the temperature dependence of the conductance (see text). The dashed lines delimitate the regions of linearity of the dependence in this log-log plot. The low temperature-low pressure bubble indicates the region where the Luttinger liquid behavior is no longer observed (EQF region). At high temperature, above the vertical dashed line the behavior becomes activated.



Figure 2. Normalized dynamical conductance dI/dV as a function of bias for sample E at 10.4GPa and different temperatures as indicated in the figure. For the crossed configuration (\times of the figure) the fit for both the EQF and LL expressions coincide but the γ parameter, that ought to be 1 in this case, is 3 for the EQF fit and 1.07 for the LL fit.



Figure 3. Lower panel: scaling of the G_0 coefficient of the power law in temperature for the conductance as a function of the inverse α exponent, verifying the LL nature of region II of Fig. 1. Upper panel: Pressure dependence of the inverse of the α exponent for all samples. We note that it is very similar for all the samples. The dashed line is the dependence considering a constant increase of doping under pressure (see text).



Figure 4. Scaling to obtain the variation of the crossover temperature (intersection of dashed lines on the figure) with pressure, for samples A (right) and B (left). Inset: plot showing that the pressure dependence pressure dependence of the crossover temperature T^* follows a $|P - P_c|^m$ law, where $m = 1 \pm 0.1$ and $P_c = 10.5 \pm 0.5$ GPa.

¹ M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen, Nature **397**, 598 (1999).

² S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, Science **280**, 1744 (1998).

³ P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, and W. A. de Heer, J. Phys. Chem. **B 106**, 12104 (2002).

⁴ A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, and P. L. McEuen, Phys. Rev. Lett; **84**, 6082 (2000).

⁵ A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, and Y. Ootuka, Phys. Rev. Lett. **92**, 36801-1 (2004).

⁶ R. Egger and A. O. Gogolin, Phys. Rev. Lett. **87**, 66401 (2001).

⁷ R. Egger and A. O. Gogolin, Chem. Phys. **281**, 447 (2002).

⁸ M. Monteverde and M. Núñez-Regueiro, cond-mat/0411325

⁹ Z. W. Pan et al., Nature (London) **394**, 631 (1998).

¹⁰ S. Sanfilippo et al., Phys. Rev. B **61**, R3800 (1998).

¹¹ W. Yi, L. Lu, H. Hu, Z. W. Pan, and S. S. Xie, Phys. Rev. Lett. **91**, 076801-1 (2003).

¹² H. Grabert and U. Weiss, Phys. Rev. Lett. **54**, 1605 (1985).

¹³ M. P. A. Fischer and A. L. Dorsey, Phys. Rev. Lett. **54**, 1609 (1985).

¹⁴ C. L. Kane and M. P.A. Fischer, Phys. Rev. **B46**, 15233 (1992).

¹⁵ W. Zheng and et al., Solid State Commun. **108**, 839 (1998).

¹⁶ R. Egger, Phys. Rev. Lett. **83**, 5547 (1999).

¹⁷ J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, Science **287**, 622 (2000). ¹⁸ P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, Science **287**, 1801 (2000).

Pressure control of conducting channels in singlewall nanotube networks

M. Monteverde

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 38042 Grenoble , France **and** Laboratorio de bajas Temperaturas, Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, Argentina

M. Núñez-Regueiro Centre de Recherches sur les très Basses Températures, Centre Nationales de la Recheche Scientifique, 38042 Grenoble, France

We measure electrical transport on networks of single wall nanotube ropes as a function of temperature T, voltage V and pressure up to 22GPa. We observe Luttinger liquid (LL) behavior, a conductance $\propto T^{\alpha}$ and a dynamic conductance $\propto V^{\alpha}$. With pressure conductance increases while α decreases, enabling us to test the theoretical prediction for LL on the α dependence of the T and V independent coefficient of the tunneling conductance, and to obtain the high frequency cut-off of LL modes. The possible transition to a fermi liquid at $\alpha \rightarrow 0$ is unattainable, as nanotubes collapse to an insulating state at high pressures.

61.46.+w, 73.63.Fg, 62.50.+p, 75.30.Kz

Theoretical calculations have predicted that the tunnelling rate into a LL should follow the lines of the more general quantum tunnelling of double well systems with ohmic dissipation ^{1,2,3.} They showed that the modes of the LL should play a role analogous to the Caldeira-Leggett ⁴oscillators phenomenologically used to model dissipation and that their high frequency cut-off ω could be identified with the frequency of small oscillations in each well ^{5,6}. In other terms, it should, first, bear the signature of the LL power law suppression of the energy ε density states, $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\alpha}$ (with α inversely proportional to the number *N* of conducting channels) ^{7,8}, and, second, be inversely proportional to the same power α of the LL modes high frequency cut-off ⁶. The first assertion was verified in measurements on SWNT that yielded, in the high bias *V* limit, a dynamical conductance $dI/dV \propto V^{\alpha}$, and in the low bias limit, a temperature *T* dependence of the conductance $G = G_0 T^{\alpha}$ ^{9,10} (with $G_0 \propto \omega^{-\alpha}$ ^{2,3,5,6}, has not been verified, because all the experiments performed on metal-isolated SWNT rope - metal devices have yielded exponents corresponding to only one Dirac cone^{9,10}, $\alpha \approx 0.3$. Due to the weak coupling among the tubes in the rope the tunnelling into only one SWNT dominates the measured conductance of the devices. We show here that pressure increases this coupling increasing the number of LL modes, i.e. we are able to modulate the number of Caldeira-Leggett oscillators and test the second assertion.

The samples used in this study were prepared using the electric arc discharge technique ¹¹. The three presented samples (0.07x0.05x0.007cc) were either measured as received (sample B) or previously transformed into a film by compressing with a watch glass (A and C). The electrical resistance measurements were performed in a sintered diamond Bridgman anvil apparatus using a pyrophillite gasket and two steatite disks as the pressure medium¹². The Cu-Be device that locked the anvils does not allow measurements releasing the pressure and could be cycled between 4.2K and 300K in a sealed dewar.

In Fig.1 we show the temperature dependence of the conductance at different pressures for sample A. We note that in this log-log plot there is always a clear linear regime at low temperatures that, at high pressures, extends for all the temperature

range. Previous reports had described a variable range hopping (VRH) behavior either of a 3-D ¹³ or a 2D ^{14,15} character that do not fit our data. In previous hydrostatic measurements, the sample is submerged in a liquid that can hinder good rope-rope contact, while we ensure contacts by sandwiching ropes and leads at high stresses between two soft steatite disks, allowing optimal lead-sample and rope-rope intrasample contacts. The size of our samples also matters, as thinner samples (0.05x0.01x0.001cc) gave invariably 2D VRH, i.e. maximizing the size of the samples statistically ensures a percolation path through a LL network.

On Fig. 2 we plot the dynamical conductance measurements for sample A at 10GPa. In the inset we show the dI/dV curves as a function of bias voltage at different temperatures. At high biases, we see that all curves coincide onto a V^{α} dependence. The LL theory imposes that the differential conductance must follow the universal scaling curve ^{2,3,5,6,9}

 $G \equiv dI/dV$,

$$G(V,T) = A_{\mathbb{N}}^{\mathbb{B}} \frac{2\pi k_{B}}{N\omega} \int^{\alpha} T^{\alpha} \cosh_{\mathbb{N}}^{\mathbb{B}} \gamma \frac{eV}{2k_{B}T} \int \frac{1}{|\Gamma(1+\alpha)|} \left| \Gamma_{\mathbb{N}}^{\mathbb{B}} \frac{1+\alpha}{2} + \gamma \frac{ieV}{2\pi k_{B}T} \right|^{2}$$
(1)

where $\Gamma(x)$ is the gamma function, k_B the Boltzmann constant, e the electron charge, A is a constant that, including the sample geometrical factor, and γ is related to the inverse of the number of junctions in the sample, more precisely, the inverse of the summation of the junctions weighted by their resistances. Our data collapse completely onto the universal law. From the fit of (1) on normalized dI/dV we extract an $\alpha = 0.055 \pm 0.001$ to be compared with $\alpha = 0.059 \pm 0.005$ from $G \propto T^{\alpha}$. The same type of accord is obtained for all pressures and samples. The fit to eq. (1) gives us additional information, in terms of the γ parameter. As we are measuring a SWNT mat, we do not expect to be probing a single rope, but rather an interconnected network of similar ropes. We obtain a $\gamma = 0.0267 \pm 0.005$ for the shown 10GPa data, that implies that we are measuring at least 38 rope-rope junctions. This value oscillates between 37 and 40 for the different pressures, i.e. is constant with pressure within the experimental error.

The picture that we obtain from our numerical analysis is easily transposable to the typical scanning photograph of our samples (Fig. 1 of ref. 11): we have a large number of percolation paths in parallel between the electrodes, each one with a minimum of ≈ 40 LL-LL junctions among the ropes in series. We could expect a conductivity as T^{α} for each junction, but not necessary all of them with the same α . Calculations¹⁶ show that if we assume a distribution of α near a most probable value (α_0) we should observe a behavior of the conductivity as $T^{*\alpha|}$. The value of $\langle \alpha \rangle$ differs from α_0 less than 1% for square distributions of α as large as 30% of α_0 (using typically values for α_0). Thus, our measurements yield an average α and in the following $\alpha \equiv \langle \alpha \rangle$.

We plot the value of α^{-1} as a function of pressure on Fig. 3 for samples A,B and C and observe that it is linear. Its definition ¹⁷, $\alpha_{bulk} = (1/g + g - 2)/8N$, suggests that the number of channels participating to the conduction increases linearly with pressure, if we assume that the variation of the *g* parameter in our pressure range is negligible. Theory predicts though $\alpha \propto \sqrt{N}$ at large *N* due to inter-tube interactions^{17,18}, so that the linear behaviour that we observe cannot be easily interpreted. Remarkably, the extrapolation to zero pressure is identical for the three samples. It yields a value of $\alpha(P = 0) \cong 0.6$, that corresponds to twice the value of α_{bulk} , as has been measured for two bulk contacting SWNT nanotubes¹⁹, implying that the succession of rope-rope junctions that we are measuring in all our samples are of the bulk-bulk type.

The increase in the average number of channels with pressure can be due to an augmentation with pressure of the number of hole occupied bands, i.e. a variation of the doping *n*, holes per carbon atom, originated by impurities such as, e.g. oxygen²⁰. We tentatively calculate¹⁶ the emptying of the different bands of the typical nanotubes ²¹ of our sample (all tubes of diameters betwen 1.2 and 1.8nm were considered) with a constant dn/dP and a g = 0.28, from the value of α_{bulk} (0). We see on Fig. 3 such a fit (dashed line) for sample C, with $dn/dP \approx 0.00075 \pm 0.00005$ holes $GPa^{-1}C^{-1}$. Though the fit is excellent for only one parameter, the change in the Fermi energy of $\sim 1.15 eV$ at 20 GPa seems exceedingly large for our pressure range (if we consider samples A or B this change would be even greater). Thus, the most probable reason for the decrease of α is an increase of inter-tube coupling, where the volume, including the nanotubes that furnish channels to conduction, increases with pressure, and the different numerical slopes are probably due to different rope diameter.

Although we obtain a similar linear variation of α^{-1} with pressure for all the samples and an identical ordinate to the origin, the numerical value of its slope is sample dependent. Different samples seem to contain different variety of ropes, and those of sample A appear to have a larger number of channels, besides being the only that presents an anomaly at 13.2GPa. This anomaly consists in a decrease of the conductance with increasing pressure (inset of Fig. 3) accompanied by the concomitant decrease of α shown in Fig. 3, that seem to signal a transition to a more insulating state at higher pressures. The fact that conductance drops, can be explained by a collapse of some of the conducting nanotubes, as totally squashed nanotubes are all non-metallic²². In fact, structural phases transitions have been detected either by

Raman or crystallographic measurements under pressure on SWNT ropes. Most reports coincide in that there is a first critical pressure region around 2GPa involving a reversible polygonalization of the walls of the nanotubes due to the increase of the pressure induced inter-tube interaction within a rope^{23 24 25}. Some measurements performed above 10GPa have described another structural transitions²⁶, possibly implying deformations to elliptical or flattened cross-sections²⁷. We observe a high pressure transition to an insulating state in only one sample, that with smaller α , that possibly means a larger number of conducting channels, i.e. thicker ropes or larger nanotubes in this sample. We conclude that structural transitions under pressure can be very sample dependant, explaining the differences between different reports. In our particular case, thicker bundles or bundles with larger nanotubes seem to be more prone to collapse as expected²⁸. The collapse is time dependent. In the inset of Fig. 4 we observe a logarithmic in time behavior for α^{-1} , typical of relaxation in disordered systems, e.g. spin glasses²⁹, implying a distribution of relaxation (collapsing) times for the nanotubes. The limit $\alpha \rightarrow 0$ should correspond to a fermi liquid (FL). Though the decrease of α with pressure could allow us to observe the passage form the LL to a FL, the flattening transition of the SWNT leads to a semiconducting state. In any way, the conservation of LL properties up to about a score of channels would imply incoherent hopping between nanotubes³⁰, probably precluding such a transition.

From the conductance versus temperature data, $G(V = 0, T) = G_0(P)T^{\alpha(P)}$, we can extract $G_0(P)$, which common sense would expect to increase with the number of accessible channels. The relation with the α parameter has been calculated and is, according to eq. (1)

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

By fitting this expression to our data we find that A is sample dependent but that ω is the same for all the samples. On Fig. 4 we see how all the samples (even the time evolution of the highest pressure of sample A) fall on the same curve, which we have chosen to plot as a function of α^{-1} , with an unique $\mathbf{N}\omega = 2.6 \pm 0.8 eV$ that, according to Kane and Fisher ⁶, is the high frequency cutoff $\mathbf{N}\omega \approx E_F$ of the LL modes. Though this energy may be slightly pressure and sample dependant, the experimental error includes this variation and the obtained value agrees with the expectations.

In summary, by tuning on the appropriate inter-rope contacts, application of pressure on macroscopic samples of SWNT ropes allows the observation of the LL properties of carbon nanotubes, previously detected only in nanoscopic devices fabricated from isolated bundles. Furthermore, pressure increases the number of conducting channels, seemingly by increasing the number of nanotubes that participate in transport in each rope, producing an α^{-1} exponent variation that is linear in pressure. The experiment shows an alternative way to study LL in SWNT ropes without any aggressive solvating treatment that may alter the intra-rope internanotube labile interactions.

We are grateful to Saïd Tahir and Patrick Bernier for providing us with the samples and to F.W.J. Hekking, and O. Buisson for a critical reading of the manuscript. M.M. is a CONICET from Argentina doctoral fellow.



Figure 1. Temperature dependence of the conductance of sample A for different pressures. We observe a linear behaviour (dashed line) at low temperatures that extends to all temperature at high pressures.



Figure 2. scaling of the dynamical conductivity of sample A at a pressure of 10GPa. We observe that the curves for all temperatures collapse to the same curve, that has a V^{α} dependence at high bias. Inset :same but as measured dynamical conductance curves at different temperatures.



Figure3. Pressure dependence of the α^{-1} parameter. We use two scales : left for the higher α^{-1} values sample A and right for the other, that coincide at the convergence coordinate of their dependences. We observe a linear variation for all samples that converges to the previously measured value of $\alpha_{bulk-bulk}^{-1}$ at zero pressure. The dashed fit on sample C corresponds to the one obtained with a constant dn/dP under pressure (see text). Sample A shows a phase transition towards a less conducting state at 13GPa. Inset : variation of the conductance at 1K of sample A showing the phase transition at 13 GPa.



Figure 4. Relation between the value of the coefficient of the conductance temperature power law with the α^{-1} parameter. We observe that all samples fit to the same dependence after normalization with a geometrical factor. The universal fitting factor $N = 2.6 \pm 0.8 eV$ corresponds to the fermi energy of the individual nanotubes. Inset : Time evolution of the α^{-1} parameter of sample A at 22.1GPa (final pressure). We observe a logarithmic time dependence typical of relaxation in disordered systems.

¹ A.J. Leggett et al., *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1(1987)

² H. Grabert and U. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1605 (1985).

- ³ M.P.A. Fisher and A.T. Dorsey, *Phys. Rev. Lett* 54, 1609 (1985).
- ⁴ A.O. Caldeira and A.J. Leggett, Phys. Rev. Lett. 46, 211 (1981)
- ⁵ C.L. Kane and M.P.A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1220 (1992)
- ⁶ C.L. Kane and M.P.A. Fisher, *Phys. Rev. B* 46, 15233 (1992).
- ⁷ L. Balents, (eds. Glattli, C., Sanquer, M., Trân Thanh Vân, J.) 11 (EDP Sciences, Paris 2000).
- ⁸ R. Egger and A. O. Gogolin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5082 (1997).
- ⁹ M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P.
- L. McEuen, Nature 397, 598 (1999).
- ¹⁰ J.Nygard., D.H. Cobden, M. Bockrath, P.L. McEuen and P.E. Lindelot, *Appl. Phys.* A 69, 297 (1999).
- ¹¹ C. Journet, P. Bernier, A. Loiseau, M. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R.
- Lee, and J. E. Fischer, Nature 388, 756 (1997).
- ¹² S. Sanfilippo et al., Phys. Rev. B **61**, R3800 (1998).
- ¹³ R. Gaal, J.P. Salvetat and L. Forro, *Phys. Rev. B* **61**, 7320 (2000).
- ¹⁴ B. Liu, B. Sundqvist, D. Li. and G. Zou, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11125 (2002).
- ¹⁵ J. Tang, L-C. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka and S. Iijima, J. Phys.: Condens. Matter 14, 10575 (2002).
- ¹⁶ M. Monteverde, unpublished
- ¹⁷ R. Egger, Phys. Rev. Lett. **83**, 5547 (1999).
- ¹⁸ K.A. Matveev and L.I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 990 (1993).

- ¹⁹ H. W.Ch. Postma, M. deJonge, Z. Yao and C. Dekker Phys. Rev. B **62**, R10653 (2000).
- ²⁰ S-H. Jhi, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **85**, 1710 (2000).
- ²¹ S. Rols and et al., Eur. Phys. J. B **18**, 201 (2000).
- ²² P. E. Lammert, P. Zhang, and V. H. Crespi, Phys. Rev. Lett. **84**, 2453 (2000).
- ²³ J. Tang, L-C. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, and S. Iijima, Phys.
 Rev. Lett. 85, 1887 (2000).
- ²⁴ U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E.
- Smalley, and P. C. Eklund, Phys. Rev. B 59, 10928 (1999).
- ²⁵ S. Rols, I. N. Gontcharenko, R. Almairac, J. L. Sauvajol, and I. Mirabeau, Phys. Rev. B 64, 153401 (2001).
- ²⁶ A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel,
- P. Petit, and J-L. Sauvajol, unpublished.
- ²⁷ P. V. Teredesai, A. K. Sood, V. Pallavi, D. V.S. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj,
- and C. N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 319, 5989 (2000).
- ²⁸ J. A. Elliott, J. K.W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, and M. S.P. Shaffer,
- Phys. Rev. Lett. 92, 095501-1 (2004).
- ²⁹ J.-J. Prejean and J.-L. Tholence, J. Phys. (Paris) **41**, 1335 (1980).
- ³⁰ G.C. Clarke, S.P. Strong, and P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3218 (1994)

High pressure effects in fluorinated $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$

M. Monteverde^{*} and M. Núñez-Regueiro

CRTBT, CNRS, BP166, 38042 Grenoble Cedex 09, France

C. Acha †

Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina

D. A. Pavlov, K. A. Lokshin, S. N. Putilin, and E. V. Antipov

Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow 119992, Russia

(Dated: September 27, 2004)

We have measured the pressure sensitivity of T_c in fluorinated HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+ $\delta}$} (Hg-1223) ceramic samples with different F contents, applying pressures up to 30 GPa. We obtained that T_c increases with increasing pressure, reaching different maximum values, depending on the F doping level, and decreases for a further increase of pressure. A new high T_c record (166 K \pm 1 K) was achieved by applying pressure (23 GPa) in a fluorinated Hg-1223 sample near the optimum doping level. Our results show that all our samples are at the optimal doping, and that fluorine incorporation decreases the crystallographic *a*-parameter concomitantly increasing the maximum attainable T_c . This effect reveals that the compression of the *a* axes is one of the keys that controls the T_c of high temperature superconductors.

PACS numbers: 74.62.Fj, 74.72.Jt

Since the discovery of high T_c superconductors (HTSC) many efforts have been devoted to understand the sensitivity of T_c to the structural parameters^{1,2,3,4}. This knowledge can facilitate the determination of the mechanism beneath superconductivity and can provide a way to increase the T_c of these materials. There is now a consensus, considering the correlation between the appearance of the superconducting state with the structural characteristics of the material, that the highest T_c 's can be reached if n=3 flat CuO₂ planes and small Cu-O in-plane distances (dCu-O=a/2 for flat planes) can be achieved³. To reach the maximum T_c , the doping level of the CuO₂ planes is also an important factor to consider. It was already established⁵ that:

$$T_{c}(n) = T_{c}^{M} \left[1 - \beta (n - n_{op})^{2} \right], \qquad (1)$$

where $\beta \sim 83$, n and $n_{op} = 0.16$ are the doping level and the optimum doping level of the CuO₂ planes, respectively, and T_c^M the maximum attainable T_c for a variation of the doping level. High pressure experiments contributed with significant results in this quest. They have shown, particularly for the Hg-based cuprate superconductors^{6,7,8,9,10}, that T_c increases with increasing pressure, following a quadratic law which depends on the doping level of the sample (n), on the pressureinduced charge transfer (dn/dP) and on an intrinsic factor (dT_c^M/dP) . In this phenomenological model, pressure increases linearly the doping level of the CuO₂ planes but also increases T_c^M . It can be shown that³:

$$T_c(n, P) = T_c(n, 0) + aP + bP^2,$$
 (2)

where

and

$$a = \left(\frac{dT_c^M}{dP}\right) + 2(n_{op} - n)\beta T_c^M(\frac{dn}{dP}),$$

$$b = -\beta T_c^M (\frac{dn}{dP})^2.$$

The question is: what besides doping controls the value of T_c ? The origin of this intrinsic factor is still unclear^{11,12}. In some theoretical studies it is argued that T_c^M is regulated by the interlayer¹³ or the intralayer¹⁴ coupling, showing in both cases that materials with a larger distance between CuO₂ planes (i.e. a larger c parameter) are generally those with higher values of T_c^M . On the other hand, Marsiglio et al.¹⁵ showed that relevant changes on T_c are obtained only when the in-plane Cu-O distances are changed. There are also experimental results^{3,10,16,17} that confirm either point of view, indicating that the structural relevant parameter is, in one hand, the c or, on the other, the a lattice parameter.

The incorporation of fluorine into the structure of the Hg-1223 superconductor¹⁸ and the study of the pressure sensitivity of its T_c gave us an opportunity to contribute experimentally to this search. Fluorine partially replaces the oxygen located in the (HgO_{δ} layer), producing a reduction of the in-plane Cu-O distance, while the small CuO₂ plane buckling is maintained. As a consequence, the onset of the superconducting transition determined by ac susceptibility (T_c^{xac}) increases from 134 K to 138 K for optimally oxygenated and optimally fluorinated compounds, respectively.

In this paper we have studied the pressure dependence of the T_c of the fluorinated Hg-1223 compounds, with

different fluorine contents. Our results point out the reduction of the *a*-parameter as the key factor that controls the value of T_c^M .

All the fluorinated ceramic Hg-1223 samples (Hg-1223F) studied here were synthesized and characterized previously¹⁸. Resistivity as a function of temperature (4) K < T < 300 K) for pressures from 4 GPa to approximately 30 GPa was measured for samples with different fluorine contents labelled #1 (a=3.8496 Å, $T_c^{(\chi_{ac})} \simeq 138$ K) and #2 (a=3.8536 Å, $T_c^{(\chi_{ac})} \simeq 135$ K). The high pressure was applied using a quasi-hydrostatic experimental setup, corresponding to a Bridgman configuration with sintered diamond anvils, where pyrophillite is used as a gasket and steatite as the pressure medium that favors quasi-hydrostatic conditions. The superconducting transition of Lead is used to determine the pressure inside the cell. The pressure gradient was estimated from the width of this transition and corresponds to a 5-10% of the applied pressure, for pressures lower than 10 GPa, with a saturation's value of 1 GPa for higher pressures and up to 30 GPa. A conventional 4 terminal DC technique was used to measure resistivity under high pressure at different temperatures. Electrical contacts were made using thin Pt wires pressed to the sample's surface by the pressure setup. A well calibrated Cernox thermometer thermally anchored to the anvils ensures a determination of sample's temperature with an uncertainty lower than 0.2 K for the whole Tc range studied.

The effect of pressure on the resistance of sample #1can be observed in Fig. 1. A similar behavior was obtained for samples with other F content. Zero resistance is achieved at low temperatures, in the range of 10-60 K depending on the quality of the intergrain coupling of these ceramic samples. By using the temperature derivative of the resistance we can define the onset critical temperature (T_{co}) , where the derivative departs from its normal behavior, and a peak transition temperature (T_{cp}) determined by the peak of the derivative, as can be observed in Fig. 2. The former criterion is usually dominated by thermal fluctuations and corresponds to the formation of small superconducting droplets. This criterion was also used in Ref. 7. The latter is mostly related to the appearance of a bulk superconductivity and gives a numeric value similar to $T_c^{(\chi_{ac})}$. For the whole pressure range studied, the sample #1 shows a T_{co} higher than the one reported for the non-Fluorinated Hg-1223 samples. In particular, at 23 GPa a T_{co} of (166 \pm 1) K is obtained, which to our knowledge, is the highest ever reported.

As it is shown in Fig. 3, T_{co} follows a parabolic dependence with pressure which can be well described with Eq. (2).

All the Hg-1223F samples studied here under high pressure have a T_c near the flat maximum observed in the dependence of T_c vs. the *a*-parameter (see Fig. 3 of reference 18). Thus, in principle, these samples are near or at the optimum doping level. If we assume that sample #1 is optimally doped $(T_c^{\#1} = T_c^M = 138 \text{ K}; n^{\#1} = n_{op})$



FIG. 1: Normalized resistance of sample #1 as a function of temperature for different applied pressures.



FIG. 2: Temperature derivative of the resistance of sample #1 at different pressures. T_{cp} and T_{co} illustrate how the peak and the onset transition temperature are defined for P = 4.2 GPa, respectively.

= 0.16) then, following Eq. (1), sample #2 $(T_c^{\#2} < T_c^M)$ should have a different doping level ($|n^{\#2} - n^{\#1}| \gtrsim 0.02$ holes/CuO₂). Contrary to this, the fits of the $T_c(P)$ dependence using Eq. (2) indicate that both fluorinated samples have nearly the same linear coefficient (~ 1.7 \pm 0.1 K/GPa). If the pressure-induced charge transfer of these samples is similar to the one reported for the Hg-1223 system, this fact is indicating, according to Eq. (2), that both samples have an optimum doping level $(n = n_{op} \pm 0.005 \text{ holes/CuO}_2)$. Indeed, the best fits for the $T_c(P)$ curves of samples #1 and #2 give a pressureinduced charge transfer coefficient very similar for both samples $[(dn/dP)^{\#1} = (1.7 \pm 0.1) 10^{-3} \text{ holes/GPa}$ and $(dn/dP)^{\#2} = (1.6 \pm 0.1) 10^{-3} \text{ holes/GPa}]$ that, as we supposed, is near the value obtained for the optimally



FIG. 3: Pressure dependence of T_{co} for samples #1 and #2. For comparison, the data of reference 7 is also included. Lines are fits using Eq. (2).

oxygenated Hg-1223¹⁹. The same dT_c^M/dP (= 1.7 ± 0.1 K/GPa) is also obtained, but a different T_c^M value for both samples. According to these results, F incorporation for these samples is modifying essentially their T_c^M while keeping the doping of the CuO₂ planes in the optimum doping. In other words, F is varying one of the structural parameters that controls intrinsically the value of T_c . F reduces the structural-disorder as the anion occupancy is higher in the fluorinated than in the oxygenated samples, while the doping level is kept low, probably as a consequence of the charge difference between F and O. As the main structural contribution of fluorine incorporation is the reduction of the *a*-parameter, we may conclude that the decrease of the *a*-parameter is one of the fundamental keys to the increase of T_c^M .

The high values of T_c obtained under pressure on the Hg-1223F samples are probably the consequence of having a high intrinsic term (dT_c^M/dP) and a small pressure-induced charge transfer which prevents a rapid overdoping of the CuO₂ planes, even for samples optimally doped. The intrinsic term can be associated with a positive contribution which comes from the reduction of the *a*-parameter.

The dependence of T_c^M for the Hg-12(n-1)n series to chemical variations of the *a*-parameter can be observed in Fig. 4, where fluorine incorporation has gradually extended this curve¹⁸ to lower values of *a*. It should be noted, indeed, that the $T_c(a)$ dependence for the Hg-1223F samples, near or in the optimum doping, seems to follow the linear dependence of the $T_c^M(a)$ curve for the whole Hg series.

This means that samples #1 and #2 have practically the same doping level, but a different *a*-parameter. We



FIG. 4: Structural sensitivity of the maximum critical temperature T_c^M on the chemical variation of the *a* crystallographic parameter, determined by X-Ray diffraction refinements. Intermediate points for other Hg-1223F samples than sample #1 and sample #2 are also included. The dashed line is a guide to the eye.

may track their differences to the way in which the samples were prepared, as when synthesized, oxygen from the Hg-O layer was extracted as much as possible and then fluorine was then incorporated. The same doping with a different a may be due to a different F-O relation; the sample with smaller a having a higher F to O ratio. The structural refinements introduced by fluorine incorporation into the Hg-1223 structure can then provide valuable data in order to assess the structural sensitivity of the doping mechanism and the origin of the intrinsic dependence of T_c^M .

A simple determination of the pressure sensitivity of T_c^M can be performed using the data from the slope of the curve represented in Fig. 4 and from the pressure dependence of the structural parameters²⁰. Hence, for pressures up to 10 GPa, we determine that $\frac{dT_c^M}{dP} = \frac{dT_c^M}{da} \frac{d(a)}{dP} \sim 10 \text{ K/GPa}$, which overestimates the experimental value¹⁰ of $\sim 2 \text{ K/GPa}$. It is clear that the variations of the *a*-parameter cannot fix solely the value of T_c^M . A negative contribution of an additional parameter should be considered, which can be possibly related to the increase of the buckling of the CuO₂ layers^{18,21}. The small increase of dn/dP for sample #1, easily noticed by the fact that a lower pressure is needed to reach the maximum T_c , may indicate the proximity of a sudden change of this parameter for further doping, as was observed from optimally to highly oxygenated Hg-1201 samples⁸.

Therefore, a large pressure-induced overdoping of the

CuO₂ planes can be predicted for the Hg-1223F samples with a lower *a*-parameter than that of samples #1 and #2 ($a \leq 3.8496$ Å). This is indeed what was observed when a further chemical compression was applied by increasing the fluorine content in the Hg-1223F structure¹⁸. The overdoping and the chemical difficulties to produce small *a*-parameters without increasing the buckling of the CuO₂ planes should be overcome in order to obtain higher T_c's than those obtained for the Hg-1223F compound under pressure.

To summarize, we have studied the pressure dependence of T_c for the Hg-1223F compound. In an optimally fluorine-doped sample we have obtained the highest T_c ever measured up to now. At an approximately constant

- * Scholarship of CONICET of Argentina. Also at Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina.
- [†] Also fellow of CONICET of Argentina.; Electronic address: acha@df.uba.ar
- ¹ R. J. Wijngaarden and R. Griessen (Nova Science, NY, 1989), vol. 2 of *Studies of High Temperature Superconductors*, p. 29.
- ² H. Takahashi and N. Mori (Nova Science, NY, 1995), vol. 16 of *Studies of High Temperature Superconductors*, p. 1.
- ³ M. Núñez-Regueiro and C. Acha (Nova Science, NY, 1997), vol. 24 of Studies of High Temperature Superconductors: Hg-Based High Tc Superconductors, p. 203.
- ⁴ E. V. Antipov, A. M. Abakumov, and S. N. Putilin, Supercond. Sci. Technol. **15**, R31 (2002).
- ⁵ M. R. Presland J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, and N. E. Flower, Physica C **176**, 95 (1991).
- ⁶ M. Núñez-Regueiro, J. L. Tholence, E. V. Antipov, J. J. Capponi, and M. Marezio, Science **262**, 97 (1993).
- ⁷ L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, Phys. Rev. B **50**, R4260 (1994).
- ⁸ Y. Cao, Q. Xiong, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **52**, 6854 (1995).
- ⁹ C. Acha, S. Loureiro, C. Chaillout, J.-J. Capponi, J.-L. Tholence, M. Marezio, and M. Núñez-Regueiro, Solid State Commun. **102**, 1 (1997).
- ¹⁰ C. Acha, M. Núñez-Regueiro, S. LeFloch, P. Bordet, J. J.

4

doping concentration, the optimal one, as neatly determined by our pressure experiments, the T_c^M increases with decreasing the *a*-parameter as a consequence of the variation of the fluorine-oxygen ratio. This implies that *a* plays a major role on the determination of the superconducting state of the HTSC. Further experimental results would be needed to clarify this issue, determining if effectively uniaxial compressions along the *c* axis would produce minor effects on T_c^M .

This work was partially supported by a CONICET (Argentina) - CNRS (France) cooperation grant. We are indebted to P. Tamborenea for a critical reading of the manuscript.

Capponi, C. Chaillout, and J. L. Tholence, Phys. Rev. B 57, R5630 (1998).

- ¹¹ E. V. L. de Mello and C. Acha, Phys. Rev. B 56, 466 (1997).
- 12 L. Jansen and R. Block, Physica A $\mathbf{289},\,165$ (2001).
- ¹³ S. Chakraverty, H. Y. Kee, and K. Volker, Nature **428**, 53 (2004).
- ¹⁴ E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. Lett. 87, 047003 (2001).
- ¹⁵ F. Marsiglio and J. E. Hirsch, Phys. Rev. B **41**, 6435 (1990).
- ¹⁶ A. M. Abakumov, V. L. Aksenov, V. A. Alyoshin, E. V. Antipov, A. M. Balagurov, D. A. Mikhailova, S. N. Putilin, and M. G. Rozova, Phys. Rev. Lett. **80**, 385 (1998).
- ¹⁷ J.-P.Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J. Seo, and G. V. Tendeloo, Nature **394**, 453 (1998).
- ¹⁸ K. A. Lokshin, D. A. Pavlov, S. N. Putilin, E. V. Antipov, D. V. Sheptyakov, and A. M. Balagurov, Phys. Rev. B 63, 064511 (2001).
- ¹⁹ D. J. Singh and W. E. Pickett, Physica C **233**, 237 (1994).
- ²⁰ A. R. Armstrong, W. I. F. David, I. Gameson, P. P. Edwards, J. J. Capponi, P. Bordet, and M. Marezio, Phys. Rev. B **52**, 15551 (1995).
- ²¹ J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, O. Chmaissem, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, and B. Dabrowski, *Structural Features that Optimize High Temperature Superconductivity* (Springer-Verlag, NY, 1995), Lecture Notes in Physics Series: Proc. of the First Polish-U.S. Conf. on High-Temp. Supercond., Wroclaw-Duszniki ZDR, POLAND.



Available online at www.sciencedirect.com



Physica C 408-410 (2004) 23-24



www.elsevier.com/locate/physc

Fluorinated Hg-1223 under pressure: the ultimate T_c of the cuprates?

M. Monteverde ^{a,b}, M. Núñez-Regueiro ^{a,*}, C. Acha ^b, K.A. Lokshin ^c, D.A. Pavlov ^c, S.N. Putilin ^c, E.V. Antipov ^c

^a Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., 25 Avenue des Martyrs, BP 166 Cedex 9,

38042 Grenoble, France

^b Lab. de Bajas Temperaturas, Depto. de Física—FCEyN—UBA, Ciudad Universitaria, PAB I (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina ^c Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow 119992, Russia

Abstract

High pressure experiments have revealed that T_c is affected by two main pressure-dependent parameters: the doping level of the CuO₂ planes and by an intrinsic factor. The origin of the intrinsic factor is still unclear as, depending on the experiment, it is associated with the reduction of the *c* or the *a* lattice parameters. F incorporation into the Hg-1223 structure yields an enhancement of T_c up to a susceptibility onset of 138 K, mainly related to a compression of the *a* crystallographic axis. We have obtained a new high T_c record (166 K ± 1.5 K) by applying pressure (23 GPa) in the fluorinated Hg-1223 superconductor optimally doped. T_c increases with increasing pressure, reaching different maximum values, depending on the F doping level, and decreases for a further increase of pressure. This saturation of T_c may be the highest T_c that can be obtained for the cuprates, considering the particular structural characteristics of this system. © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Pressure effects; Cuprates; Fluorinated Hg-1223

Many efforts have been devoted in order to understand which are the relevant structural parameters that determine the superconducting transition temperature (T_c) of cuprates. There is a clear consensus, based on structural studies and their correlation with the appearance of superconductivity, that the highest T_{cs} can be reached if n = 3 flat CuO₂ planes and small Cu–O in plane distances ($d_{Cu-O} = a/2$ for flat planes) can be achieved [1]. Besides, the CuO₂ planes should reach an optimum doping ($n_{op} = 0.16$), as underdoped and overdoped samples present a lower T_c , in agreement with an empirical parabolic law [2] between T_c and the doping level n ($T_c(n) = T_c^{M}[1 - \beta(n_{op} - n)^2]$, with $\beta > 83$). The fluorinated Hg-1223 compound (Hg-1223F) present all this advantages as a small $d_{\text{Cu-O}}$ distance can be achieved with a small CuO₂ plane buckling [3]. This compound reaches a maximum susceptibility onset $(T_c^{\chi\alpha c})$ of 138 K for a $d_{\text{Cu-O}}$ distance where the oxygenated samples show a reduction of their T_c .

We have learnt from high pressure experiments, particularly in the Hg-based cuprate superconductors, that T_c increases with increasing pressure following a quadratic dependence which depends on the doping level of the sample (*n*), on the pressure-induced charge transfer (dn/dP) and on an intrinsic factor (dT_c^i/dP). In this phenomenological model, pressure increases linearly the doping level of the CuO₂ planes and also increases T_c^M which is related to the intrinsic term. It can be shown that [1]:

$$T_{\rm c}(P) = T_{\rm c} + \{\mathrm{d}T_{\rm c}^{\rm i}/\mathrm{d}P + \beta(n_{\rm op} - n)T_{\rm c}^{\rm M}\mathrm{d}n/\mathrm{d}P\}P - \beta T_{\rm c}^{\rm M}(\mathrm{d}n/\mathrm{d}P)^2 P^2$$
(1)

^{*} Corresponding author. Fax: +33-476-875060.

E-mail address: nunez@grenoble.cnrs.fr (M. Núñez-Regueiro).

^{0921-4534/\$ -} see front matter $\ensuremath{\mathbb{C}}$ 2004 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.physc.2004.02.020
Resistance measurements as a function of temperature were performed on samples prepared as in Ref. [3], with different fluorine contents labelled #1 (a = 3.8496 Å, $T_c^{\chi ac}$ 138 K) and #2 (a = 3.8536 Å, $T_c^{\chi ac}$ 135 K), following a conventional 4 terminal DC technique, applying pressures up to 30 GPa by using sintered diamond anvils in a Bridgman setup and steatite as pressure medium.

The effect of pressure on a normalized resistance can be observed in Fig. 1 for sample #1. Similar results are obtained for samples with other F content. Zero resistance is attained at low temperatures 10–60 K, depending on the quality of the intergrain coupling of these ceramic samples. Using the temperature derivative of the resistance we can define the onset critical temperature (T_{co}), where derivative departs from its normal behavior, and a peak transition temperature (T_{cp}) determined by the peak of the derivative (see the inset of Fig. 1). The former criterion, usually dominated by thermal fluctuations, is the same used in Ref. [4] and corresponds to the formation of small superconducting droplets, while the later is mostly related to the appearance of a bulk superconductivity.

Pressure increases both T_{co} and T_{cp} following a parabolic law, as can be depicted in Fig. 2. The obtained values for the transition temperatures are clearly higher than the ones reported for the non-Fluorinated Hg-1223 samples. In particular, a T_{co} of 166 K, to our knowledge the highest ever reported, is obtained for sample #1 at 23 GPa. As can be observed in Fig. 2 a good fit with Eq. (1) is obtained for $T_{co}(P)$ (solid line). In order to obtain reasonable parameters (both samples shown here are near the optimum doping, large variations of dT_c^i/dP are not expected) it was necessary to consider different T_c^M depending on F content, which reflects the increase of T_c



Fig. 1. Normalized resistance of sample #1 as a function of temperature at different pressures. The inset shows the temperature derivative of the resistance which was used to determine $T_{\rm co}$ and $T_{\rm cp}$.



Fig. 2. Pressure dependence of T_{co} and T_{cp} . Solid lines are a fit of T_{co} using the expression (1). Dashed lines are guides to the eye.

produced by *F* incorporation. We effectively obtained that both samples are very near the optimum doping (n = 0.155), with dT_c^i/dP 1.5 K/GPa, and with $(dn/dP)^{\#1} > 1.7 \times 10^{-3}$ holes/GPa and $(dn/dP)^{\#2} > 1.6 \times 10^{-3}$ holes/GPa, which are nearly the same values than for optimally oxygenated Hg-1223.

This small but easily noticeable increase of dn/dP for sample #1 (as the pressure needed to obtain a maximum T_c decreases) may indicate the proximity of a sudden change of this parameter for further doping, as was observed from optimally to highly oxygenated Hg-1201 samples [5]. Thus, a large overdoping of the CuO₂ planes can be expected for a further chemical compression of the Hg-1223F structure. The overdoping and the chemical difficulties to produce small d_{Cu-O} without increasing the buckling of the CuO₂ planes should be overcome in order to obtain higher T_c s than the obtained for the Hg-1223F compound under pressure.

References

- M. Núñez-Regueiro, C. Acha, in: Studies on High T_c Superconductors, vol. 24, Nova Science, Commack, NY, 2000, and references therein.
- [2] M.R. Presland et al., Physica C 176 (1991) 95.
- [3] K.A. Lokshin et al., Phys. Rev. B 63 (2001) 064511.
- [4] Gao et al., Phys. Rev. B 50 (1994) 4260.
- [5] Cao et al., Phys. Rev. B 52 (1995) 6854.



Available online at www.sciencedirect.com



Physica C 408-410 (2004) 754-755



www.elsevier.com/locate/physc

Pressure dependence of the superconducting transition temperature of MgCNi₃

G. Garbarino^{a,b}, M. Monteverde^b, M. Núñez-Regueiro^{a,1}, C. Acha^{b,*}, R. Weht^c, T. He^d, K.A. Regan^d, N. Rogado^d, M. Hayward^d, R.J. Cava^d

^a Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., 25 Avenue des Martyrs, BP 166,

38042 Grenoble cedex 9, France

^b Lab. de Bajas Temperaturas, Depto. de Física—FCEyN—UBA, Ciudad Universitaria, PAB I (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina ^c Departamento de Física, CNEA, Avda. General Paz y Constituyentes, 1650 San Martin, Argentina

^d Department of Chemistry and Materials Institute, Princeton University, Princeton, NJ 08544, USA

Abstract

The new superconductor MgCNi₃ with a $T_{\rm C} \sim 8$ K is an interesting candidate for non-conventional superconductivity as it is in the borderline of ferromagnetism. We have performed a systematic study of several samples of this compound under pressures up to 25 GPa, measuring the electrical resistivity between 1 and 300 K. We observe a slight increase of the critical superconducting transition temperature at high pressures. Our results are compared with the evolution under pressure of the calculated electronic band structure. © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Pressure effects; Superconductivity

The recent discovery [1] of superconductivity at 8 K in the intermetallic perovskite MgCNi₃ has raised questions about the origin of superconductivity in this material. First, it has to be remarked that this compound has the same perovskite structure as many interesting oxides. Also, as it has a large proportion of Ni per unit cell, magnetic fluctuations can be expected to play a role. Most interesting is the fact that the Fermi level lies in the vicinity of a large peak of the electronic density of states suggesting that this material is near a ferromagnetic state, as has be predicted for a hole doping [2]. The question of unconventional superconducting is then relevant, though the evidence gathered up to now is not definitive. In this note we report measurements of the electrical resistivity and the variation of

*Corresponding author. Fax: +54-1145763357.

¹ Fax: +33-476-875060.

the superconducting transition temperature $(T_{\rm C})$ under pressure.

Four probe d.c. electrical resistivity measurements were performed in a sintered diamond Bridgman anvil apparatus. Samples were fabricated as described elsewhere [1], and different stoichiometries were measured: S1 a polycrystal, S2 a powder, S3 a polycrystalline sample with an excess of Ni and S4 similar to S3 but without Ni.

On Fig. 1 we have plotted the evolution of $T_{\rm C}$. We observe a different value of $T_{\rm C}$ at ambient pressure for each sample, that can be attributed to a different carbon concentration [3]. For a lower $T_{\rm C}$ sample a small decrease followed by an increase above 2 GPa has been reported [4] and related to a possible phase transition. Starting at higher pressures, we observe in our samples a monotonous increase of $T_{\rm C}$ with pressure. We note that for all the samples at high pressure $d \ln T_{\rm C}/dP$ is practically the same.

It is known that the standard behavior for s-p superconductors is a decrease of $T_{\rm C}$ with pressure due to the pressure stiffening of the lattice. While the

E-mail addresses: nunez@grenoble.cnrs.fr (M. Núñez-Regueiro), acha@df.uba.ar (C. Acha).

^{0921-4534/\$ -} see front matter © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.physc.2004.03.078



Fig. 1. Pressure dependence of the superconducting transition temperature $T_{\rm C}$ (in logarithmic scale) for different samples.

peculiarities of transition metals can yield an increase of $T_{\rm C}$ with pressure. In particular, an increase of the density of states at the Fermi level with pressure. We have done preliminary Hall constant measurements under pressure. We have found that the Hall constant seems to be rather insensitive to pressure with an apparent small increase of the density of carriers of a few percents [5]. However, the important parameter for $T_{\rm C}$ is the density of states at the Fermi level. Thus, electronic density of state calculations as a function of compression were done using the method described in Ref. [2]. The results are shown in Fig. 2. It is clear from the calculations that no sensible variation of the density of states is expected under pressure. We conclude that the increase of $T_{\rm C}$ does not follow from a variation in the density of states at the Fermi level. Due to the neighborhood of the ferromagnetic state suggested by the band structure calculations, we can speculate that the increase of $T_{\rm C}$ could be due to a reduction of the magnetic character of this material, i.e. pressure suppression of spin fluctuations, with the concomitant strengthening of the superconducting state. Another possible origin of the increase of $T_{\rm C}$ could be the vicinity of a structural transition at higher pressures inducing a phonon softening that would increase the electron-phonon interaction. In fact, it has been re-



Fig. 2. Evolution of the density of states of MgCNi₃ with pressure. Note that there is no visible change at the Fermi level.

ported from EXAFS measurements that the compound shows below 70 K a distortion from the perfect cubic lattice [6]. And ab initio calculations have shown that numerous phonons can render the cubic perovskite structure unstable [6]. A study of the evolution of the structure with pressure is then necessary to clarify this point.

References

- [1] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumaru, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature 411 (2001) 54.
- [2] H. Rosner, R. Weht, M.D. Johannes, W.E. Pickett, E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 027001.
- [3] T.G. Amos, Q. Huang, J.W. Lynn, T. He, R.J. Cava, Sol. State Comm. 121 (2001) 73.
- [4] T. Geetha Kumary et al., Phys. Rev. B 66 (2002) 064510.
- [5] G. Garbarino, et al., in press.
- [6] A. Yu. Ignatov, T.A. Tyson, S.Yu. Savrasov, communication presented at the American Physical Society March Meeting 2003, abs. K21.010.

Absence of a structural transition up to 40 GPa in MgB₂ and the relevance of magnesium nonstoichiometry

P. Bordet

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

M. Mezouar

European Synchroton Radiation Facility, B.P. 220, 38043 Grenoble Cedex, France

M. Núñez-Regueiro* and M. Monteverde[†]

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

M. D. Núñez-Regueiro

Grenoble High Field Magnetic Laboratory, MPI-FKF and CNRS, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, S. M. Loureiro, and R. J. Cava

Department of Chemistry and Materials Institute, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544 (Received 4 May 2001; published 1 October 2001)

We report measurements on MgB₂ up to ~ 40 GPa. Increasing pressure yields a monotonous decrease of the lattice parameters and of the c/a ratio, but no structural transition down to parameters smaller than those of AlB₂. The transition superconducting temperature also decreases with temperature in a sample-dependent way. The results are explained by an increase of the filling of the two-dimensional p_{xy} bands with pressure, the Mg stoichiometry determining the starting position of the Fermi level. Our measurements indicate that these hole bands are the relevant ones for superconductivity.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.172502

PACS number(s): 74.70.-b, 61.10.Nz, 74.62.Fj

The recent discovery¹ of superconductivity in MgB₂ at ~ 40 K gives an unprecedented opportunity to study a hightemperature superconductor different from the cuprates. Although up to now most of the results point towards a conventional microscopic origin, certain characteristics of the band structure²⁻⁵ suggest similarities with the cuprates. Magnesium atoms yield both electrons to the boron atoms, so we are in a situation similar to that of graphite, where the p_{z} orbitals give rise to the π bands responsible for its transport properties. However, in MgB₂ the magnesium ions also lower the energy of these π bands, allowing the σ bands formed by the p_{xy} orbitals to cross the Fermi surface, furnishing holes that have a strong two-dimensional (2D) character. These holes have an unusually strong coupling to the boron stretching bonds, yielding an intermediate superconducting coupling strength.⁶ Besides, it has been shown that Al doping has drastic consequences on the structure and behavior of this material⁷: the reduction of the c lattice parameter from 3.5 Å down to 3.4 Å causes the disappearance of superconductivity. This suggests that the proximity of MgB₂ to a structural instability could be one of the factors enhancing the superconducting transition temperature (T_c) . Another possibility has been evoked from band structure calculations: the filling of the p_{xy} bands through electron transfer from the Al atoms going against superconductivity.⁵ As stated in Ref. 8 one of the key parameters to test this hypothesis is obviously pressure. A monotonic dependence of the structure with pressure has been previously reported, mea-surements going only up to 8 GPa.^{9,10} On the other hand, the pressure results concerning the superconducting transition reported up to date on MgB₂ clearly disagree. High-pressure

quasihydrostatic resistivity measurements (≤ 25 GPa) (Ref. 11) reported a parabolic or linear decrease of T_C with pressure. While hydrostatic low-pressure measurements (≤ 2 GPa) showed a linear dependence of T_C at rates of -1.6 K/GPa (Ref. 12) or -2 K/GPa (Ref. 13), considerably steeper than that of the linear-dependent samples of the high-pressure measurements, ~ -0.8 K/GPa.¹¹

Here we perform measurements of T_C and of structure parameters for MgB₂ for pressures up to near 40 GP. We correlate our results to the evolution of the electronic structure. We illustrate this point by a tight-binding calculation of the pressure dependence of the relevant bands. We can conclude that there is no structural transition, the decrease of T_C with increasing pressure being due to the transfer of electrons from the 3D π bands to the 2D σ bands. Within this picture, the discrepancies in the T_C dependence between different samples can be attributed to Mg nonstoichiometry.

Magnesium diboride has the AlB₂-type hexagonal structure, with a = 3.08 Å, c = 3.51 Å, space group P6/mmm, and Z=1.¹⁴ The atomic positions are Mg at 1a (0 0 0) and B at 2d (1/3 2/3 1/2) (inset of Fig. 1). The structural arrangement can be described as the alternate stacking of planes of boron atoms forming a honeycomb lattice and planes of magnesium atoms forming a triangular one. Each Mg atom is at the center of an hexagonal prism made of boron atoms at a distance of ≈ 2.5 Å. Each boron atom is surrounded by three other boron atoms, forming an equilateral triangle at a distance of $a/\sqrt{3} \approx 1.78$ Å, while the in-plane Mg-Mg distances are equal to the *a* parameter.

The samples employed were synthesized by direct reaction of the elements. Starting materials were bright magne-



FIG. 1. Absolute and relative volume pressure dependence of MgB_2 . Inset: structure of MgB_2 ; small (big) spheres are boron (magnesium) atoms. The coordination polyhedron of Mg atoms is shadowed.

sium flakes (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) and submicrometer amorphous boron powder (Callery Chemical, Evans City, PA), lightly mixed in a 0.5-g batch and sealed in a molybdenum tube under argon. This tube was in turn sealed in an evacuated quartz ampoule. The material was heated 1 h at 600 °C, 1 h at 800 °C, and 2 h at 950 °C, and then lightly ground, to provide sample A. The same powder was then hot pressed at 10 kbar 1 h at 700 °C to supply the ceramic sample B. The preparation of sample C was identical but kept only 1 h at 950 °C, while sample D was prepared using a tantalum tube heated 3 h at 900 °C. Sample E was heated 1 h in an Ar/H₂ flow.

The electrical resistivity measurements were performed in a sintered diamond Bridgman reinforced anvil apparatus using a pyrophillite gasket and two steatite disks as the pressure medium.¹⁵ The Cu-Be device that locked the anvils can be cycled between 1.2 K and 300 K in a sealed Dewar. Pressure was calibrated against the various phase transitions of Bi under pressure at room temperature and by superconducting Pb and Bi manometers at low temperature. The overall uncertainty in the quasihydrostatic pressure is estimated to be $\pm 15\%$. The pressure spread across the sintered diamond anvils was previously determined on Pb manometers to be about 1.5-2 GPa depending on the applied pressure. The temperature was determined using a calibrated cernox thermometer with a maximum uncertainty (due mainly to temperature gradients across the Cu-Be clamp) of 0.5 K. Fourprobe electrical resistivity dc measurements were made using a Keithley 2182 nanovoltmeter combined with a Keithley 220 current source and by using platinum wires to make contact to the sample.

The equation of state of MgB₂ was determined up to ≈ 39 GPa by angle-resolved x-ray diffraction at the highpressure beamline ID30 of the European Synchrotron Radiation Facility. The MgB₂ powder from sample A was loaded into a membrane-driven diamond anvil cell with diamond tips of diameter 300 μ m and stainless-steel gasket with hole of 120 μ m. Nitrogen was used as pressure transmitting medium in order to keep good hydrostatic conditions. The pressure was determined by the ruby fluorescence method¹⁶ with a precision of 0.1 GPa. X-ray powder diffraction patterns were recorded every ≈ 3 GPa by angle-resolved x-ray diffraction using a focused monochromatic beam at wavelength $\lambda = 0.3738$ Å. The x-ray signal was averaged over the whole sample area with a 30-mm-diam pinhole. The diffraction patterns were recorded on a Mar345 image plate detector located at 360 mm from the sample. They were analyzed using the software package FIT2D.¹⁷ The sample-to-detector distance and the image plate inclination angles were precisely calibrated using a silicon standard located at the sample position. After removal of spurious peaks, the corrected images were averaged over 360° about the direct beam position, yielding intensity vs 2θ diffractograms. These data were analyzed by the Rietveld technique using the FULLPROF (Ref. 18) software. The peak shape was modeled with a pseudo-Voigt function. Cell and profile parameters and an overall thermal parameter were refined at each pressure. On increasing pressure, phases of solid molecular nitrogen also appeared.¹⁹ These phases were taken into account by the cell constraint refinement technique. The data could be successfully fitted with the AlB₂-type structure up to the highest pressure investigated, ≈ 39 GPa. The variable overlap of the MgB₂ Bragg peaks with those from the different phases of molecular N could lead to some inaccuracy in the determination of the MgB₂ cell parameters under pressure. Therefore, the MgB₂ cell parameters were also directly determined from the angular positions of the strong and well-defined reflections (110) and (101). The results found by both methods were in excellent agreement.

Figure 1 shows the observed p(V) dependence; the line is the fit using Vinet's equation of state:²⁰

$$p = 3B_0 \frac{(1-f_{\nu})}{f_{\nu}^2} \exp\left[\frac{3}{2}(B'_0-1)(1-f_{\nu})\right],$$

where $f_{\nu} = (V/V_0)^{1/3}$. The variable of the least-squares fit were B_0 , B'_0 , and V_0 , representing the bulk modulus, its derivative, and the cell volume at room pressure, respectively. The obtained values were $B_0 = 150(5)$ GPa, B'_0 = 4.0(3), and $V_0 = 29.00(4)$ Å³ [V_0 is in agreement with the 28.99(1) Å³ value reported in Ref. 14]. The pressure variations of the lattice parameters and c/a are shown in Fig. 2. Both cell parameters decrease monotonically with increasing pressure. No sign of structural transition is seen. It is worth noting that the Rietveld refinements did not indicate the presence of a structural change for MgB₂ in the whole pressure range investigated. The c/a ratio decreases linearly up to 38.9 GPa, with a slope of -1.3×10^{-3} GPa⁻¹. As predicted theoretically by Loa and Syassen,²¹ the compression is more isotropic than expected for a layered system.

Figure 3 shows the evolution of T_C with pressure for five samples of MgB₂. We add, for comparison, the rates reported by Lorenz *et al.*¹² and Saito *et al.*,¹³ – 1.6 K/GPa and -2 K/GPa, respectively. Clearly they give different behav-



FIG. 2. Pressure dependence of the lattice parameters of MgB₂.

iors: samples A, B, and E follow a quadratic dependence starting with a small slope of -0.35 K/GPa, while samples C and D have a linear decreasing rate but with a weaker slope than those obtained in the quoted references. It is true that those measurements have been done in hydrostatic apparata (2 GPa) while ours are performed in a quasihydrostatic anvil system. However, the spread even among our samples shows that there is an intrinsic reason for those differences.

The differences in the behavior of the resistance of our samples correlate with the T_C pressure dependences. The samples that are metallic at all temperatures and pressures have a steeper T_C pressure dependence than those that display upturns in the resistivity at high pressures. It can be argued that the temperature dependence of the resistivity may be affected by the powder nature of the sample. However, four of our five samples are powder samples and only half of them are totally metallic.

The important point is that the T_C pressure dependence normally constitutes an intrinsic parameter, not affected by



FIG. 3. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of MgB_2 . Circles: sample A. Squares: sample B. Triangles: sample C. Inverted triangles: sample D. Diamonds: sample E. The solid (dashed) line is the slope reported in Ref. 12 (13).



FIG. 4. Tight-binding calculation for the relevant bands of MgB_2 around the Fermi level. The dashed line corresponds to *c* compression (35 GPa).

the powder, ceramic, or monocrystalline nature of the sample. An example is the case of high-temperature superconducting cuprates,²² where the differences in T_C pressure dependences among different groups have been tracked down to intrinsic effects, such as oxygen ordering^{23,24} or doping.^{25,26} The observed differences for MgB₂ should then not be neglected as spurious results, but a search for the hidden parameter explaining them in a coherent manner is necessary.

We would like to point out that the issue of nonstoichiometry, which has been neglected up to now, should be crucial in this material. The control of the Mg concentration is difficult at the temperatures at which the samples are synthesized. The band structure is complex, with different bands crossing the Fermi level. Mg defects will alter the occupancy of these bands, besides being scattering centers for off-plane carriers.

In Fig. 4 we simulate the pressure dependence of these bands by adapting the tight-binding model used for graphite,²⁷ and fitting it to the MgB₂ electronic structure obtained from first principles.² Details will be given elsewhere. As in Ref. 3 the hopping parameters are scaled with the inverse of the square of the lattice parameter variation. If we consider that the compression of *c* is stronger than the one of *a* (experimentally the *c/a* ratio has decreased 4% at 35 Gpa), and thus we take the last one as constant, only the 3D p_z bands will change with pressure. Therefore the most important variation will be their shift to higher energies. The consequence of this will be the electron transfer of electrons from these π bands to the $p_{xy}(\sigma)$ bands. The decrease of T_C with pressure can then be attributed to this filling, these 2D bands resulting as the relevant ones for superconductivity.

According to Fig. 2 of Ref. 5, for the stoichiometric material the Fermi level falls just on the verge of a steep decrease of the density of states of these hole bands. A shift of the Fermi level to higher energies will cause a decrease of the density of states of these carriers and the observed decrease of T_C . Though here the exact Mg concentration could not be determined due to the very small sample size (quantitative work on this matter is in progress), we can expect that with the Mg deficiency the Fermi level will be in the

flatter region of the 2D band. In this case pressure will not produce a strong effect (samples A, B, and D). Instead for more stoichiometric samples (samples C, D, and the data from Refs. 12 and 13), the compression-induced shift will cause a more dramatic decrease of T_C .

In conclusion we have shown that the lattice parameters of MgB₂ monotonously decrease with pressure up to 40 GPa. Although we have attained smaller lattice parameters than for AlB₂, we do not observe a crystallographic transition. The pressure dependence of T_C can be naturally explained

*Corresponding author. Electronic address: nunez@polycnrs-gre.fr [†]Also at Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física-FCEyN UBA, Ciudad Universitaria Pab. I, 1428 Buenos Aires, Argentina.

- ¹J. Akimitsu (unpublished); J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Nature (London) **410**, 63 (2001).
- ²J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belaschenko, V.P. Antropov, and L.L. Boyer, Phys. Rev. Lett. 86, 4656 (2001).
- ³K. D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde, and V. P. Antropov, Phys. Rev. B **64**, 092503 (2001).
- ⁴G. Satta, G. Profeta, F. Bernardini, A. Continenza, and S. Massida, Phys. Rev. B 64, 104507 (2001).
- ⁵J.M. An and W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 86, 4366 (2001).
- ⁶Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **64**, 020501 (2001).
- ⁷J.S. Slusky, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S. Loureiro, M.K. Haas, H.W. Zandbergen, and R.J. Cava, Nature (London) **410**, 343 (2001).
- ⁸J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, and S. Short, Phys. Rev. B **63**, 224522 (2001).
- ⁹T. Vogt, G. Schneider, J.A. Hriljac, G. Yang, and J.S. Abell, Phys. Rev. B **63**, 220505 (2001).
- ¹⁰ K. Prassides, Y. Iwasa, T. Ito, Dam H. Chi, K. Uehara, E. Nishibori, M. Takata, S. Sakata, Y. Ohishi, O. Shimomura, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Phys. Rev. B **64**, 012509 (2001).
- ¹¹M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, T. He, S.L. Loureiro, and R.J. Cava, Science 292, 75 (2001).
- ¹²B. Lorenz, R.L. Meng, and C.W. Chu, Phys. Rev. B 64, 012507 (2001).

by considering that the 2D p_{xy} holes are the driving carriers for superconductivity. Furthermore, the structural instability that has been found on Al substitution is also probably the result of the complete filling of the p_{xy} bands, which can be expected in MgB₂ at even higher pressures. Finally, the system should be extremely sensitive to Mg nonstoichiometry; finding a way to control this nonstoichiometry may be the simplest way to a higher T_C .

M. Monteverde thanks Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas for financial support.

- ¹³E. Saito, T. Taknenobo, T. Ito, Y. Iwasa, and K. Prassides, J. Phys.: Condens. Matter **13**, L267 (2001).
- ¹⁴M.E. Jones and R.E. Marsh, JACSAT 76, 1434 (1954).
- ¹⁵ J. Wittig, in *High Pressure in Science and Technology*, edited by C. G. Homan, R. K. MacCrone, and E. Whalley (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- ¹⁶H.K. Mao, J. Xu, and P.M. Bell, J. Geophys. Res. **91**, 4673 (1986).
- ¹⁷ A.P. Hammersley *et al.*, High Press. Res. **14**, 235 (1996).
- ¹⁸J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
- ¹⁹M. Hanfland, M. Lorenzen, C. Wassilew-Reul, and F. Zontone, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7, 787 (1998).
- ²⁰P. Vinet, J. Ferrante, J.R. Smith, and J.H. Rose, J. Phys. C 19, L467 (1986).
- ²¹I. Loa and K. Syassen, Solid State Commun. 118, 279 (2001).
- ²²M. Núñez-Regueiro and C. Acha, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by A. Narlikar (Nova Science, New York, 1997), Vol. 24, p. 203.
- ²³S. Sadewasser, J.S. Schilling, and A.M. Hermann, Phys. Rev. B 62, 9155 (2000).
- ²⁴ J. S. Schilling and S. Klotz, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, edited by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1992), Vol. III.
- ²⁵R. J. Wijngaarden and R. Griessen, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by A. Narlikar (Nova Science, New York, 1989), Vol. 2, p. 29.
- ²⁶H. Takahashi and N. Mri, in *Studies of High Temperature Super*conductors, edited by A. Narlikar (Nova Science, New York, 1996), Vol. 22.
- ²⁷P.R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).

REPORTS

Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of Magnesium Diboride

M. Monteverde,¹ M. Núñez-Regueiro,¹* N. Rogado,² K. A. Regan,² M. A. Hayward,² T. He,² S. M. Loureiro,² R. J. Cava²

We studied the pressure and temperature dependence of the electrical resistivity of the superconducting compound magnesium diboride (MgB_2) . The superconducting transition temperature decreases monotonically with pressure, being parabolic or linear, depending on samples. The rate of decrease under pressure is higher than in conventional superconductors. We discuss our results in terms of the semimetallic character of the electronic band structure of MgB_2 .

For decades, the limit of electron-phonondriven superconductivity in metals was thought to be ~ 30 K (1, 2) as a consequence of the energies of the phonons involved in the conventional Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)-Eliashberg formulation of superconductivity, which are of the order of 400 K. The present record holders do not actually challenge this thought: High-temperature superconductivity in cuprates is now considered to be due to other electronic mechanisms (3), and the superconducting transition temperature of hole-doped C_{60} ($T_c = 52$ K) will probably require a different theoretical framework that is adapted to its cluster nature (4). The question about the limit of metallic superconductivity is the reason why the recent discovery of superconductivity at \sim 39 K (5) in MgB₂ has generated such excitement in the condensed matter physics world: Does it push the limit of conventional superconductivity, or is the superconductivity based on a different mechanism? Two recent theoretical papers propose opposing scenarios. From band structure calculations, Kortus et al. (6) affirm that MgB₂ represents the first known case of metallic boron. Because the boron atoms have a light mass, we obtain a metal with very high phonon frequencies, \sim 700 K. Coupled to a strong electron-phonon interaction, this would indeed yield the observed high T_{c} . In addition, the isotope effect measurements (7) support the apparent conventional BCS nature of superconductivity in MgB₂. On the other hand, the band structure

is complex, because both two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) bands originating from p_{xy} and p_z orbitals, respectively, are present at the Fermi level. Hirsch (8) remarks that the presence of 2D p_{xy} holes suggests a mechanism analogous to that of superconducting 2D cuprates.

Studies of superconducting materials under pressure are useful for elucidating superconducting behavior as well as for seeking out new phases. A recent example is the discovery of superconductivity (9, 10) at ~14 K in the AlB₂ phase of CaSi₂, the highest ever obtained in silicides. Also, it is at high pressure that the highest superconducting temperatures have been observed in Hg-1223 (11–13). We report the results of resistivity measurements of MgB₂ at pressures up to 25 GPa in order to study the pressure dependence of the superconducting transition and the phase stability of the AlB₂ structure type for this material.

The samples employed were synthesized by direct reaction of the elements. Starting materials were bright magnesium flakes (Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin), fine aluminum powder (Alfa Inorganics. Beverly, Massachusetts), and submicrometer amorphous boron powder (Callery Chemical, Evans City, Pennsylvania). Starting materials were mixed in a half-gram batch and sealed in a molybdenum tube under argon. The molybdenum tube was in turn sealed in an evacuated quartz ampoule. The sample was heated for 1 hour at 600°C, 1 hour at 800°C, and 2 hours at 950°C, and then lightly ground. This material provided powder sample 1. The same powder was then hot-pressed at 10 kbar for 1 hour at 700°C to supply ceramic sample 2. The preparation of sample 3 was identical to that of sample 1 but was heated for only 1 hour at 950°C,

whereas sample 4 was prepared by using a tantalum tube heated at 900°C for 3 hours.

Four-probe dc electrical resistivity measurements were performed in a sintered diamond Bridgman anvil apparatus, with a pyrophillite gasket and two steatite disks as the pressure medium. The pressure spread across the sintered diamond anvils was previously determined on lead manometers to be ~ 1.5 to 2 GPa, depending on the applied pressure.

Before cell charging, we performed ac susceptibility characterization of the samples. The powder employed had a very sharp transition measured by ac susceptibility. In sample 1, we observed a maximum onset transition temperature of 38.5 K, with a slight (<0.3 K) splitting of the ac susceptibility χ'' peak, indicating the presence of some small sample inhomogeneity. The sintered sample 2 showed a similar splitting with a higher onset temperature of 39.5 K but a much larger transition width. Sample 3 had several transitions, starting at 38.8 K, whereas sample 4 had only one transition, at 38.6 K

In analyzing the electrical resistivity measurements (Fig. 1), we take into consideration that these measurements have been made on the powder sample and that as very high pressures are being applied, sintering of the powders takes place. The transformation of a poorly connected powder to a sintered powder can alter the temperature dependence of the sample's resistance. In general, the decrease in resistance is due to the better coupling between the sintered grains. We observed a decrease of the resistance with pressure that can, most probably, be attributed to this effect. An increase of carriers or a decrease of the electron-phonon scattering rate may also play a role.

The resistance of sample 1 at low pressures displays metallic behavior at high temperatures, with a minimum at $\sim 150 \text{ K}$ (*T** on



Fig. 1. Temperature dependence of the electrical resistance of MgB_2 powder sample 1 for several pressures. *T** marks the beginning of the upturn in the resistance (open circles, 1.8 GPa; solid squares, 3 GPa; triangles, 6.8 GPa; crosses, 10.5 GPa; diamonds, 14 GPa; inverted triangles, 17 GPa; open squares, 21 GPa).

¹Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP166 Cedex 09, 38042 Grenoble, France. ²Department of Chemistry and Materials Institute, Princeton University, Princeton, NJ 08544, USA.

^{*}To whom correspondence should be addressed. Email: nunez@polycnrs-gre.fr

Fig. 1), and thermally activated behavior below. As the pressure is increased, the temperature range of the activated regime increases, and above 10 GPa, the metallic dependence of the resistivity is not seen below 300 K. The minimum does not appear to correspond to a distortive phase transition, as the logarithmic derivative of the resistance, normally used to detect electronically driven phase transitions (14), does not show any peak or anomaly. The activated behavior also does not appear to be the result of grain boundary scattering: If it were due to the powder nature of the sample, it should become less important with pressure instead of becoming more pronounced. On the other hand, the behavior of mixed metal-insulator powder samples should follow (15) the law $\sim \exp[2(C/k_{\rm B}T)^{-1/2}]$, where C is a constant and $k_{\rm B}$ is Boltzmann's constant. We did not see this dependence in any temperature region for our sample. All this seems to indicate that the activated behavior of sample 1 is, at least partly, intrinsic.

Looking at the dependence of the superconducting transition with applied pressure (Fig. 2), we found that the width of the transition does not increase with pressure, indicating that the two slightly different T_c values observed in the ac susceptibility vary with the same pressure rate. To obtain the T_c values, we calculated the temperature derivative of the resistance: $T_{\text{c-onset}}$ is the point at which the derivative starts to increase. T_{c} decreases monotonically with pressure and has a parabolic dependence for samples 1 and 2 and a linear dependence for samples 3 and 4 (Fig. 3). It is instructive to compare our data with those of the highest T_c borocarbide (16), $YPd_5B_3C_{0.3}$. The superconducting transition temperature decreases (17) in the borocarbide with a rate of 0.29 K/GPa up to 22 GPa (Fig. 3). Although for MgB₂ the slope of the samples with linear dependence is considerably steeper, -0.8 K/GPa, the initial rate (up



Fig. 2. Detail showing the resistance superconducting transition for several pressures (open circles, 1.8 GPa; solid squares, 3 GPa; triangles, 6.8 GPa; crosses, 10.5 GPa; diamonds, 14 GPa; inverted triangles, 17 GPa; open squares, 19 GPa; solid circles, 21 GPa).

to ~7 GPa) for the other samples is 0.35 K/GPa and, at higher pressures (*P*), follows a purely quadratic dependence, $T_c = 38.6 \text{ K} - 0.0263 \text{ K/GPa} \times P^2$. These rates fall within the high range of T_c pressure dependence of superconducting metals (18).

According to the band structure calculations, a dilatation of the lattice (6) should increase T_{o} through an increase of the density of states due to band narrowing. Pressure should have the opposite effect, and thus, the decrease of T_{o} is in accordance with band calculations. However, the thermally activated behavior of the resistivity under high pressures of samples 1 and 2 cannot be simply explained. A rigid band approach supposing band widening would imply a drifting away from band edge localization effects and a more metallic behavior under pressure. Along these lines, a structural transition under pressure seems more plausible. Because of the layered nature of the AlB₂ structure, we expect an anisotropic compression of the structure. The stiff "graphitic" boron layers should be barely compressible, whereas compression along the c direction should be more facile. As in the case of the hexagonal graphite-diamond transformation, our pressure range may be sufficiently high to allow the interaction between different boron layers and the structural transformation toward another, probably insulating, phase. However, a structural transformation at high pressures cannot explain the low-pressure behavior, unless local distortions of the high-pressure



Fig. 3. Pressure dependence of the superconducting transition temperature $T_{c-onset}$ for MgB₂ (circles, sample 1; squares, sample 2; triangles, sample 3; inverted triangles, sample 4). The pressure dependence for yttrium-palladium-boron-carbon (Y-Pd-B-C) measured in the same apparatus (diamonds) is taken from (17). The pressure gradient is 2 GPa, and the transition widths range from 5 to 10 K. The solid line is the purely parabolic fit of the $T_{c-onset}$ of MgB₂ samples 1 and 2, the dotted line is the linear fit of the $T_{c-onset}$ of sample 3, and the dashed line is the linear fit of the $T_{c-onset}$ of the Y-Pd-B-C sample.

phase are present as defects on the ambient pressure AlB_2 lattice. On the other hand, the vicinity of structural instabilities in phase space is known to favor high transition temperatures within conventional electron-phonon mechanisms (19).

The difference behavior of T_c may be attributed to the particular nature of the band structure of MgB₂. Because there are different sets of bands crossing the Fermi level with a semimetallic character (thus yielding three different type of carriers), we can expect a large sensitivity to defects or magnesium nonstoichiometry. The quadratic dependence of T_c with pressure suggests a comparison of MgB₂ to the high-temperature cuprate superconductors (HTSCs) (20). It seems as if pressure is changing the carrier concentration in MgB₂ in a manner similar to that observed in HTSCs: In other words, the application of pressure would decrease (increase for HTSCs) the carrier concentration. We can speculate that, as a result of the probable anisotropic compression, the p_z 3D bands will widen at a stronger rate under pressure than will the p_{xy} bands. A gradual transfer of holes from the p_{xy} bands to the p_z band can then gradually occur under pressure. The decrease of T_c with pressure would then be related to the loss of p_{vv} holes under pressure. Within this line of thought, the steeper linear behavior of samples 3 and 4 seems to indicate that these samples have a different degree of doping that is equivalent to a higher starting pressure.

The change from decreasing to increasing behavior of the resistivity at T^* was observed in both sample 1 (Fig. 1) and sample 2 (Fig. 4) but not in samples 3 and 4, which show a metallic behavior at all pressures and temperatures. The unusual behavior may be due to pretransitional behavior, like a pseudogap as in underdoped HTSCs. The pressure depen-



Fig. 4. Temperature dependence of the electrical resistance of the MgB_2 sintered ceramic sample 3 for several pressures. T^* marks the beginning of the upturn in the resistance. For the first pressure (right scale), there is no upturn (circles, 1.8 GPa; squares, 15 GPa; triangles, 25 GPa; diamonds, 26 GPa).

dence, T^* increasing with decreasing T_c , is the expected one for such a pseudogap. But the values of T^* are different for the two samples. Other processes, such as localization by defects, most likely are in play, because in underdoped cuprates the value of the characteristic energy T^* does not change substantially between different samples (21).

References and Notes

- 1. W. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- V. L. Ginzburg, D. A. Kirzhnits, Eds., *High Temperature Superconductivity* (Consultants Bureau, New York, 1982).
- P. W. Anderson, Science 288, 480 (2000).
 J. H. Schön, Ch. Kloc, B. Batlogg, Nature 408, 549 (2000).
- 5. J. Akimitsu, paper presented at the Symposium on Transition Metal Oxides, Sendai, Japan, 10 January 2001.

REPORTS

- J. Kortus, I. I. Mazin , K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, L. L. Boyer, e-Print available at http://arXiv.org/abs/ cond-mat/0101446.
- S. L. Bud'ko et al., Phys. Rev. Lett. 86, 1877 (2001) (e-Print available at http://arXiv.org/abs/cond-mat/ 0101463).
- J. E. Hirsch, e-Print available at http://arXiv.org/abs/ cond-mat/0102115.
 S. Sanfilippo et al., Phys. Rev. B 61, R3800 (2000).
- 9. S. Sanfilippo et al., Phys. Rev. B 61, R3800 (200). 10. P. Bordet et al., Phys. Rev. B 62, 11392 (2000).
- 11. C. W. Chu *et al.*, *Nature* **365**, 323 (1993).
- M. Núñez-Regueiro, J.-L. Tholence, E. V. Antipov, J.-J.
- Capponi, M. Marezio, Science 262, 97 (1993).
 13. L. Gao et al., Phys. Rev. B 50, 4260 (1994).
- 14. P. M. Horn, C. Guidotti, *Phys. Rev. B* **16**, 491 (1977).
- P. A. Holli, C. Guidotti, Phys. Rev. B 10, 491 (1977).
 B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, Adv. Phys. 24, 407 (1975).
- R. J. Cava et al., Nature **367**, 146 (1994).
 M. Núñez-Regueiro et al., Physica C **235–240**, 2093 (1994).
- M. Núñez-Regueiro, C. Acha, in Hg-Based High T_c Superconductors, A. Narlikar, Ed., vol. 24 of Studies

Experimental Verification of a Negative Index of Refraction

R. A. Shelby, D. R. Smith, S. Schultz

We present experimental scattering data at microwave frequencies on a structured metamaterial that exhibits a frequency band where the effective index of refraction (*n*) is negative. The material consists of a two-dimensional array of repeated unit cells of copper strips and split ring resonators on interlocking strips of standard circuit board material. By measuring the scattering angle of the transmitted beam through a prism fabricated from this material, we determine the effective *n*, appropriate to Snell's law. These experiments directly confirm the predictions of Maxwell's equations that *n* is given by the negative square root of ε · μ for the frequencies where both the permittivity (ε) and the permeability (μ) are negative. Configurations of geometrical optical designs are now possible that could not be realized by positive index materials.

Refraction is perhaps one of the most basic of electromagnetic phenomena, whereby when a beam of radiation is incident on an interface between two materials at an arbitrary angle, the direction of propagation of the transmitted beam is altered by an amount related to the indices of refraction of the two materials. Snell's law, arrived at by requiring that the phase of the incident and transmitted beams be the same everywhere at the interface, provides the quantitative relation between the incident and refractive angles (θ_1 and θ_2 , measured from the refraction interface normal) and the indices of refraction of the media $(n_1 \text{ and } n_2)$, having the form $n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$. A refracted ray is thus bent toward the normal (but never emerges on the same side of the normal as the incident ray) upon entering a naturally occurring material from air, as most materials have n > 1. Refraction forms the basis of lenses and imaging, as any finite section of material with an index differing from that of its environment will alter the direction of incoming rays that are not normal to the interface. Lenses can be designed to focus and steer radiation for a wide variety of applications and are of use over a large range of wavelengths (e.g., from radio to optical).

Although all known naturally occurring materials exhibit positive indices of refraction, the possibility of materials with negative refractive index has been explored theoretically (1) and the conclusion presented that such materials did not violate any fundamental physical laws. These materials were termed "left-handed" (LHM), and it was further shown that some of the most fundamental electromagnetic properties of an LHM would be opposite to that of ordinary "righthanded" materials (RHM), resulting in unusual and nonintuitive optics. A beam incident on an LHM from an RHM, for example, refracts to the same side of the normal as the incident ray. Furthermore, it was predicted that the rays from a point source impinging on a flat, parallel slab of LHM would be refocused to a point on the opposite side of the material. Recently, analysis of this situaof High Temperature Superconductors (Nova Science, New York, 1997), pp. 203–240.

- B. T. Matthias, in Superconductivity of d- and f-Band Metals (American Institute of Physics, New York, 1972), p. 367–376.
- 20. H. Takagi et al., Phys. Rev. Lett. 69, 2975 (1992).
- D. K. Finnemore, J. E. Ostenson, S. L. Bud'ko, G. Lapertot, P. C. Canfield, e-Print available at http:// arXiv.org/abs/cond-mat/0102114.
- 22. We acknowledge P. Monceau, B. Chakraverty, D. Núñez-Regueiro, C. Paulsen, and J.-L. Tholence for a critical reading of the manuscript and J. Ranninger and B. Batlogg for enlightening discussions. M.M. is a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina) doctoral fellow.

12 February 2001; accepted 22 February 2001 Published online 8 March 2001; 10.1126/science.1059775 Include this information when citing this paper.

tion produced the observation that such a planar slab, if of suitable index, can produce a focus with subwavelength resolution, beating the normal diffraction limit associated with positive refractive index optics (2).

The fabrication and measurement of structured metamaterials having a range of frequencies over which the refractive index was predicted to be negative for one direction of propagation were reported recently (3). An extension of this structure to two dimensions was subsequently introduced and predicted to exhibit an isotropic, negative index in two dimensions (4). These structures use split ring resonators to produce negative magnetic permeability over a particular frequency region (5) and wire elements to produce negative electric permittivity in an overlapping frequency region (6). When the permittivity, ϵ , and permeability, μ , of a material are simultaneously negative, one must choose the negative root of the index of refraction given by $n = \pm \sqrt{\epsilon \mu / \epsilon_0 \mu_0}$ (ϵ_0 and μ_0 are the free-space permittivity and permeability, respectively) (1, 2, 7). Although the recent transmission experiments and simulations (3, 4) on LHMs demonstrated the presence of a left-handed propagation band, the experiments presented here directly confirm that LHMs do indeed exhibit negative refraction.

The LHM sample used in the experiments presented here (Fig. 1) consists of a twodimensionally periodic array of copper split ring resonators and wires, fabricated by a shadow mask/etching technique on 0.25-mmthick G10 fiber glass circuit board material. After processing, the boards were cut and assembled into an interlocking unit, from which a prism-shaped section was cut for the beam-deflection experiments.

To determine the refractive index, we measured the deflection of a beam of microwave radiation as the beam passed through the prism-shaped sample. In this refraction experiment (Fig. 2), the prism-shaped samples were placed between the two circular

Department of Physics, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093–0350, USA.