

Claudia Gomes da Rocha

Propriedades físicas de Nanotubos de Carbono

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Física



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Orientadora: **Dra. Andrea Latgé**

Niterói - Rio de Janeiro
Outubro 2005

À Santa Maria, Rainha da Salvação, que me amparou em todos os momentos, tanto nos fáceis quanto nos difíceis. Sua fortaleza me inspirou a sempre continuar de cabeça erguida diante de todas as tribulações. Bendita seja Nossa Senhora.

RECOMECEMOS

“Ninguém põe remendo de pano novo em vestido velho.” - Jesus - (Mateus, 9:16.)

Não conserves lembranças amargas.

Viste o sonho desfeito.

Escutaste a resposta de fel.

Suportaste a deserção dos que mais amas.

Fracassaste no empreendimento.

Colheste abandono.

Padeceste desilusão.

Entretanto, recomeçar é benção na Lei de Deus.

A possibilidade da espiga ressurgue na sementeira.

A água, feita vapor, regressa da nuvem para a riqueza da fonte.

Torna o calor da primavera, na primavera seguinte.

Inflama-se o horizonte, cada manhã, com o fulgor do Sol, reformando o valor do dia.

De Janeiro a Janeiro, renova-se o ano, oferecendo novo ciclo ao trabalho.

É como se tudo estivesse a dizer: “Se quiseres, podes recomeçar.”

Disse, porém, o Divino Amigo que ninguém aproveita remendo novo em pano velho.

Desse modo, desfaze-te do imprestável.

Desvencilha-te do inútil.

Esquece os enganos que te assaltaram.

Deita fora as aflições improficuas.

Recomeçemos, pois, qualquer esforço com firmeza, lembrando-nos, todavia, de que tudo volta, menos a oportunidade esquecida, que será sempre uma perda real.

Emmanuel

“Tudo posso Naquele que me fortalece.”

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus por permitir que tudo isso fosse concretizado e por abençoar todos aqueles que estiveram a meu lado durante este longo tempo de trabalho.

Agradeço a grande “mentora” de tudo, a professora Andrea Latgé e minha orientadora. Graças a Deus, escolhi esta extraordinária pessoa para trabalhar. Não há o que contestar quanto a sua seriedade no meio profissional e sua imensa sabedoria. Quanto pessoa, o tempo de convivência somente propiciou o aumento de minha admiração pelo incomparável ser humano que ela é. Palavras não são suficientes para expressar minha gratidão.

O que seria de nós sem uma família? Agradecer a minha seria uma espécie de redundância mas farei ainda sim. Agradeço minha família composta por minha mãe, Eliane, minhas duas irmãs, Fernanda e Elianinha, e meu pai, Antonio Carlos. Por nunca deixarem de estar ao meu lado, por sempre me divertirem com piadas e conversas (algumas sem sentido algum), por puxarem minhas orelhas quando necessário, por me auxiliarem, inclusive materialmente, e pelo fato de serem simplesmente a minha Grande Família.

Um grande amigo passou a fazer parte de meu dia-a-dia as uns 5 anos atrás. Este fiel amigo me recebe todas as noites (sem excessão) com uma felicidade contagiante. Adora estar sob minha companhia e sempre aguarda, ansioso, meu retorno ao lar. Agradeço meu gatinho, Toulouse, pelos infinitos momentos de alegria em meio ao cansaço de meu cotidiano. Agradeço também a sua irmãzinha, Charlotte, por suas “esquisitices” pra lá de engraçadas e a Dom Pedro, nosso mascote tagarela de muitos anos. Também agradeço aos mais novos agregados da família, Chuka e Fofucho, e minhas amiguinhas de muito tempo Hatasou, Annie e Flávia.

Agradeço a Scheilla Maria, amiga que se tornou o grande “pilar” desta tese, por sempre me apoiar de maneira paciente nas horas em que tudo parecia nebuloso. Por toda sua compreensão e carinho pela minha pessoa, fica registrado aqui meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos meus 3 grandes amigos, Wellington, Armando e Eliel. O que seria de meus dias na UFF (e fora dela também) sem estes fiéis companheiros que rechearam minhas horas vagas e afastaram qualquer sentimento de solidão. Mas, quem disse que nas horas úteis eles também não estavam lá? Agradeço a meus amigos/companheiros, imensamente prestativos, e que nunca me negaram ajuda.

Agradeço às saudáveis amizades provindas de Luciana, Cinthya e Karen. Com certeza, muitos de meus dias só se completaram sob a companhia de vocês. Muito obrigado por tudo.

Agradeço aos professores Roberto Bechara, Pedro Venezuela, Jürgen Stilck, Rodrigo Capaz e Sergio Makler pela contribuição direta que prestaram para minha formação acadêmica. Agradeço também à professora Leonor Chico pela proveitosa colaboração.

Agradeço às bibliotecárias, Ana Maria, Lucia Regina, Katia Maria e Rita de Kássia que, desde meus tempos de graduação, atendem a meus pedidos na cata de referências e livros. Sei que este é o trabalho delas mas, são poucos os funcionários que desempenham suas tarefas sempre de bom humor e com um sorriso no rosto, tal como elas sempre fizeram. Agradeço também a Debora, Irani, Danieli Brabo e Leinha que já, em pouco tempo, se adaptaram ao clima positivo de nossa biblioteca.

Agradeço a Yurié pelos auxílios na secretaria. Não posso deixar de agradecer aos nossos funcionários, João e Luana. Agradeço muito pelos serviços prestados e por vocês sempre se demonstrarem compadecidos com nossos problemas acadêmicos.

Deixo um agradecimento especial à professora Daisy por acompanhar minha trajetória de perto durante todo meu tempo de UFF. Agradeço também às minhas professoras chilenas Monica Pacheco e Zdenka Barticevic que muito me auxiliaram. Obrigado por serem excelentes colaboradoras e amigas.

Agradeço a amiga Juliana Pardal que nunca me abandonou apesar de meus inúmeros “furos”. Obrigado por se preocupar comigo.

Agradeço ao amigo Adriano Martins pelas divertidas conversas de corredor. Além disso, trata-se de um colega sempre presente mesmo quando estávamos em diferentes instituições. Agradeço também minha chefe Tania Dargam que, enquanto esteve conosco, colaborou muito para minha formação acadêmica. Dedico meus sinceros agradecimentos ao colega Daniel Grimm que me ajudou a por “ordem” na tese. O amigo Marcus Veríssimo também tem uma grande parcela de contribuição aqui devido às discussões e sugestões que muito me auxiliaram no aprimoramento desta tese.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento deste projeto.

Resumo

Nanotubos de carbono aparecem hoje no meio científico como as moléculas cilíndricas mais promissoras da nanotecnologia por apresentarem propriedades físicas extremamente interessantes. O modelo mais simples que descreve teoricamente um nanotubo de carbono de parede única é considerá-lo como uma folha de grafeno enrolada em forma de tubo. Um comportamento já bastante compreendido é que seu caráter eletrônico pode ser modelado dependendo apenas dos detalhes de sua geometria. Isto tem permitido a aplicação destes materiais em diversos dispositivos eletrônicos de escalas reduzidas. A fabricação de transistores que funcionam a temperatura ambiente utilizando nanotubos de carbono é um dos marcos que corroboraram a possibilidade de que um substituto para o Si pode ter surgido. O avanço das técnicas experimentais de síntese, microscopia e manipulação de materiais em escala nano fez com que outros tipos de nanotubos, dotados de outros formatos tais como X, T e Y fossem fabricados. A aplicação de ondas ultra-som nos processos de síntese evidenciaram a formação dos chamados toróides de nanotubos que são macromoléculas circulares geradas quando as extremidades de um tubo se fecham. O espectro de energia destas estruturas é completamente discreto de modo que o transporte eletrônico é quantizado. Esta quantização presente nos toróides também é destacada em sistemas altamente confinados que são os pontos quânticos de nanotubos de carbono. Efeitos de tamanho finito e fortes interações elétron-elétron a baixas temperaturas são alguns dos fatores que provocam a “filtragem” dos portadores de carga ao longo do ponto quântico. Neste trabalho selecionamos algumas estruturas de carbono tais como nanotubos, toróides e pontos quânticos de nanotubos para investigar propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e de transporte, visando explicar comportamentos físicos gerais. O modelo adotado considera que cada átomo possui 1 elétron- π de modo que efeitos de hibridização provocados pela curvatura cilíndrica são desprezados. Esta aproximação reproduz bem as propriedades físicas de nanotubos não muito pequenos (diâmetros $> 7\text{\AA}$), como confirmado experimentalmente. Utilizamos distintos formalismos para tratar cada tipo de problema, trabalhando tanto no espaço real (funções de Green) como no espaço recíproco (técnicas de diagonalização ou resolução de equações acopladas). Para analisar a estrutura eletrônica dos sistemas, calculamos curvas de densidade de estados local, relações de dispersão e espectros de energia. Fenômenos de transporte foram abordados dentro de um contexto de não-equilíbrio no qual os tubos são submetidos a diferenças de potencial elétrico. Incorporamos também perturbações aos sistemas estudados tais como campos externos (magnético e elétrico) e dopagem com impurezas e vacâncias. Um estudo das características ópticas em nanotubos também foi iniciado tendo em vista a importância que os espectros ópticos têm em experimentos de caracterização de amostras sintetizadas.

Abstract

Carbon nanotubes are considered nowadays one of the most famous cylindrical molecules of the nanotechnology due to their extremely interesting physical properties. The simplest model that describes theoretically a single wall carbon nanotube is to consider them as a graphene sheet rolled up as a cylindrical tube. A quite well understood behavior is that their electronic character depends on the details of their geometry. This allows the application of these nanostructures in several electronic devices of reduced scales. Transistors using carbon nanotubes working at room temperature is one of the landmarks, corroborating the claimed possibility that a new substitute for the silicon may be found. The advances of the experimental techniques (synthesis, microscope and manipulation) at nano scales made possible the synthesis of other nanotube types, such as X, T and Y shapes. Application of ultra-sound waves has evidenced the formation of carbon tori, which are circular macromolecules generated when the extremities of a tube come closed. The energy spectrum of carbon torus is completely discrete and therefore the corresponding electronic states are quantized. This quantization is also remarkable in strongly confined systems called carbon-nanotube based quantum dots. Finite size effects and high electron-electron interaction at low temperatures are some of the factors that induce charge carriers selection. In this work we choose some structures of carbon such as nanotubes, tori and quantum dots to investigate electronic, magnetic, optical and transport properties, aiming to explain physical behaviours. The basic model is a tight binding approximation limited to one single orbital per atom. In that context all hybridization caused by the cylindrical curvature are disregarded which reproduce quite well the physical properties of not too small tubes (diameter $> 7 \text{ \AA}$). We use distinct formalisms to treat each kind of problem, working in the real space (Green functions) and also in the reciprocal space (diagonalization techniques or solving sets of coupled equations). The electronic structure of the chosen systems was studied by local density of states, energy dispersion relations and energy spectra. Transport phenomena were treated within the equilibrium approach via conductance calculations, and within the non-equilibrium context by considering the tubes submitted to an electrical drop potential. Perturbations are also considered in the studied systems, such as external fields (magnetic and electrical) and doping with impurities and vacancies. An additional study on optical properties of nanotubes was initiated due to the importance of optical spectra analysis in sample characterizations.

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Nanotubos de Carbono	11
1.2	Sintetização de nanotubos	13
1.3	Síntese de toróides de CNs	16
1.4	Propriedades mecânicas e tipos de toróides	19
1.5	Sistemas de Carbono	22
1.6	Descrição dos Nanotubos de Carbono	24
2	Modelo Teórico	28
2.1	Aproximação Tight Binding	28
2.2	Estrutura eletrônica de nanotubos de carbono de parede única e toróides	29
2.2.1	Nanotubos	29
2.2.2	Toróides	32
2.3	Renormalização no espaço real (método de dizimação)	35
2.4	Densidade de estados de nanotubos e toróides de carbono	37
2.4.1	Nanotubos	37
2.4.2	Toróides	40
2.5	Dopagem: impurezas substitucionais	45
2.6	Heterojunções	50
2.7	Pontos Quânticos	52
2.7.1	Estabilidade Mecânica	53
2.7.2	Estrutura Eletrônica	56
3	Campo magnético	61
3.1	Algumas medidas em CNs	61
3.2	Aproximação de Peierls	64
3.3	Campo magnético paralelo ao eixo do tubo - Efeito Aharonov-Bohm	66
3.4	Campo magnético perpendicular ao eixo do tubo	72
3.5	Sistema toroidais: Campo magnético perpendicular ao eixo central	75
3.6	Efeito Zeeman	79
3.7	Propriedades magnéticas de CNs	84
3.8	Magnetismo em pontos quânticos de CNs	88

4	Campo elétrico	92
4.1	Campo elétrico externo	92
4.2	Campo elétrico transversal ao CN	95
4.2.1	Sistemas de equações acopladas para o modelo TB	97
4.2.2	Relações de dispersão e espectros de energia de CNs zigzag	99
4.2.3	Relações de dispersão e espectros de energia de CNs armchair	104
4.2.4	Transições metal-isolante em nanotubos armchair	108
4.3	Fase angular azimutal	109
4.4	Campo elétrico e magnético	111
4.5	Campo elétrico aplicado em sistemas toroidais	112
4.5.1	Configuração Hall	114
4.5.2	Configuração perpendicular	119
4.6	Propriedades ópticas em CNs	120
4.6.1	Luz linearmente polarizada paralela ao eixo	123
5	Fenômenos de transporte	128
5.1	Transistores e pontos quânticos	128
5.2	Formalismo de Landauer	130
5.3	Condutância em CNs	132
5.4	Cálculo da corrente no método de Keldysh	140
5.5	Curvas I x V de CNs e junções de CNs	142
6	Conclusão	151
A	Cálculo do número de ocupação eletrônico	154
B	Funções de Green no equilíbrio	156
C	Funções de Green fora do equilíbrio	159

Lista de Figuras

1.1	Nanotubo de Carbono de parede única (<i>Single Wall Carbon Nanotube</i> - SWCN).	11
1.2	Primeira imagem de nanotubos de carbono utilizando técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)[1].	12
1.3	Cabo de sustentação de nanotubos que transporta um robô até uma base espacial[16].	13
1.4	Imagem de um SWCN feita por um STM[19].	13
1.5	Imagem de uma amostra de nanotubos tipo “bundles” feita por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)[21].	14
1.6	Câmara de descarga de arco e uma foto do aquecimento dos eletrodos de grafite[22].	14
1.7	(a) Nanotubo de carbono de parede única (SWCN) e (b) de múltiplas paredes (MWCN).	15
1.8	Tube de quartzo onde amostras de grafite são evaporadas por um feixe de laser. Abaixo mostramos uma imagem da sintetização <i>in situ</i> [27].	16
1.9	Nanotubos crescidos via técnica de CVD. O diâmetro médio pode ser controlado ajustando as condições experimentais adequadas[29]. Ao lado, uma distribuição de diâmetros bastante estreita medida por Kobayashi et al.[30].	16
1.10	Sintetização de novas formas de CNs (X, Y, T) utilizando feixe de elétrons[10].	17
1.11	Primeira imagem de um nanotubo fechado em formato anelar[31].	18
1.12	(a) Amostra de CNs após exposição de ondas ultrasom e (b) distribuição de diâmetros dos anéis gerados. Abaixo, um toróide foi aberto por uma ponta de AFM[35].	19
1.13	Sintetização de TCNs após ataques químicos utilizando moléculas orgânicas[36].	19
1.14	(a) Esquema de um transistor de TCN em contato com eletrodos cilíndricos. (c) Curvas características medidas[37].	20
1.15	(a) Modelos de sistemas toroidais onde o excesso de tensão é aliviado em forma de “kinks”[40]. (b) Torus poligonal (10, 0)/(6, 6)[46].	21
1.16	(a) Torus C_{360} [43] e (b) toróide benzênico C_{576} [45].	21
1.17	Configurações estáveis de CNs deformados adiabaticamente para gerar um torus. Um deles levou a formação de um torus perfeito[47].	22
1.18	Exemplos de hibridizações do Carbono.	23
1.19	Estrutura cristalina do grafite. A distância entre dois átomos de carbono da rede hexagonal é $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$	23

1.20	(a) Célula unitária e (b) primeira Zona de Brillouin do grafite (1ZB).	24
1.21	Célula unitária do nanotubo chiral $\vec{C}_h = (4, 2)$	25
1.22	Nanotubos quirais e aquirais (armchair e zigzag).	26
1.23	Exemplos de nanotubos armchair (à direita) e zigzag (à esquerda).	26
2.1	(a) Relação de dispersão de energia do grafite 2D (S <i>approx</i> 0.129) e (b) superfície de Fermi.	29
2.2	1ZB do nanotubo (a) armchair (6, 6) - metal e (b) zigzag (8, 0) - semicondutor.	31
2.3	Estruturas de banda para nanotubos (a) zigzag (12, 0) - metal, (b) zigzag (10, 0) - semicondutor, (c) armchair (6, 6) - metal. Os símbolos \pm , A/B indicam as paridades de cada subbanda com respeito a reflexões nos planos de simetria σ_h e σ_v (vide figura 4.14).	32
2.4	Exemplos esquemáticos de toróides perfeitos: (a) quiral e (b) aquiral.	33
2.5	Espectro de energia de 3 toróides de carbono: tipo I [(16, 0, -200, 400)], tipo II [(5, 5, -600, 600)] e tipo III [(5, 5, -800, 800)], vide texto.	35
2.6	Representação esquemática de uma cadeia linear infinita.	36
2.7	Representação do processo de dizimação.	37
2.8	Segmento de um nanotubo armchair (4, 4).	39
2.9	Segmento de um nanotubo zigzag (5, 0).	39
2.10	Densidade de estados locais (LDOS) calculadas a partir do método de dizimação para os CNs (a) (12, 0) e (b) (7, 0) e (c) (6, 6).	41
2.11	Representação esquemática de um toróide composto por de 8 anéis.	42
2.12	LDOS em função da energia para um toróide (a) (5, 5, -p, p) com p = 600, 800 e (b) (8, 0, -200, 400).	43
2.13	Evolução do espectro de energia em função do número de camadas para toróides (a) (5, 5, -p, p) e (b) (8, 0, -p, 2p). Os triângulos são resultados considerando uma vacância na estrutura.	44
2.14	Curva característica de corrente versus voltagem de porta medida em um nanotubo dopado tipo junção p-n[22].	45
2.15	LDOS em função da energia de uma nanotubo (5,5) com uma impureza substitucional (a) tipo boro e (b) tipo nitrogênio.	46
2.16	LDOS em função da energia de um nanotubo (8,0) incluindo impurezas substitucionais tipo-Boro de energias distintas.	47
2.17	Espectros de energia de toróides (a) (5, 5, -100, 100) e (b) (8, 0, -100, 200) considerando impurezas substitucionais tipo B e N.	48
2.18	Dependência da energia de ligação com o raio do nanotubo zigzag.	49
2.19	Junção (n, 0)/(n - 1, 0).	50
2.20	Densidade de estados local (a) em diferentes heterojunções (n, 0)/(n - 1, 0) e (b) LDOS(E_F) em função do índice quiral n.	51
2.21	Junção (9, 0)/(12, 0) com 3 anéis intermediários.	52
2.22	LDOS em função da energia da junção (12, 0)/(6, 6) em ambos os lados da heteroestrutura.	52
2.23	Esquema de um ponto quântico de nanotubos de carbono (9, 0)/(12, 0) _N /(9, 0).	53

2.24	Esquema de um ponto quântico de nanotubos de carbono $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ com $N = 5$	54
2.25	Energia total por átomo em função da temperatura para o ponto quântico $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ e os tubos isolados $(12,0)$ e $(6,6)$	55
2.26	LDOS em função da energia de pontos quânticos $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ com $N = 2, 4, 6, 20$	57
2.27	Evolução do espectro de energia de um ponto quântico $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ em função do número de camadas N da parte central.	58
2.28	Variação espacial da LDOS em um ponto quântico com $N = 20$ e fixando a energia em $E = -0.285 eV$ correspondente a um estado de interface.	58
2.29	(a) Variação espacial da LDOS calculada no nível de Fermi para vários tamanhos de pontos quânticos ($N = 4, 5, \dots, 9$). (b) Variação espacial da LDOS fixando energias pertencentes ao plateau ($E = -0.1, 0.1 eV$) de um ponto quântico contendo 20 camadas.	59
2.30	Dependência espacial da LDOS de um ponto quântico $(12,0)/(6,6)_{20}/(12,0)$ para três energias distintas correspondentes a picos na densidade de estado local calculada no interior do PQ.	59
2.31	Zona de Brillouin dos nanotubos (a) $(12,0)$ e $(6,6)$ com as linhas de quantização.	60
3.1	Magnetoresistência em função do campo magnético para MWCNs em diferentes temperaturas[107].	62
3.2	Condutância diferencial versus voltagem aplicada em amostras de MWCNs para dois valores de campo magnético e temperaturas[117].	63
3.3	Figura esquemática de um CN de raio r submetido a um campo magnético paralelo ao eixo do tubo.	66
3.4	(a) 1ZB do grafeno com os pontos K e K' . As retas tracejadas representam os estados quantizados. Em (b) observa-se as linhas equienergéticas em torno dos pontos K e os deslocamentos das linhas provocados pelo campo magnético. (c) Representação de dois modos eletrônicos degenerados a campo nulo e (d), após aplicação do campo magnético quando a degenerescência é levantada.	67
3.5	(a) Representação das linhas de quantização em torno dos pontos K_1 (K) e K_2 (K') da ZB; (b) dispersão cônica do grafeno. As linhas vermelha e azul são as subbandas de um nanotubo semicondutor que mais se aproximam dos pontos K e K' . (c) Aplicando um campo magnético na direção axial, a degenerescência das bandas vermelha e azul é quebrada[122].	68
3.6	Relações de dispersão de um CN metálico $(9,0)$ e de um semicondutor $(8,0)$ para valores de fluxo magnético $\phi/\phi_0 = 0, 0.5$ e 0.8	69
3.7	LDOS em função da energia para um tubo (a) $(8,0)$ e (b) $(9,0)$ e valores de fluxo magnético de $\phi/\phi_0 = 0, 0.5, 0.8$	70
3.8	Evolução do gap de energia em função do fluxo magnético para os CNs $(9,0)$ e $(10,0)$	70
3.9	Dependência da LDOS no nível de Fermi com o fluxo magnético para um tubo metálico $(9,0)$ (curva preta) e um semicondutor $(10,0)$ (curva vermelha).	71

3.10	LDOS em função da energia de Fermi para um PQ $(12,12)/(6,0)_N/(12,0)$ [(a) $N = 2$ e (b) $N = 6$] impondo diferentes valores de fluxo magnético. . .	72
3.11	Figura esquemática de um CN submetido a um campo magnético transversal.	72
3.12	LDOS em função da energia para um nanotubo (a) $(9,0)$ e um (b) $(10,0)$ considerando valores de campo efetivo de $\nu = 0.0, 0.5, 0.8$	73
3.13	LDOS calculada na energia de Fermi ($E = 0.0$) em função com campo efetivo para os nanotubos (a) $(9,0)$ e (b) $(10,0)$	74
3.14	Estrutura de bandas ($E \times k$) de um CN do tipo $(4,0)$ para diferentes valores de campo magnético.	74
3.15	Figura esquemática de um torus submetido a um campo magnético perpendicular ao plano toroidal.	75
3.16	LDOS em função da energia para um TCN $(9,0,-100,200)$ para três valores de fluxo magnético. As curvas foram deslocadas no eixo vertical para melhor visualização dos resultados.	76
3.17	LDOS calculada no nível de Fermi em função do fluxo magnético para dois TCNs do tipo $(5,5,-p,p)$ ($p = 100, 102$).	77
3.18	LDOS em função da energia de um TCN $(8,0-200,400)$ com fluxo magnético de $\phi/\phi_0 = 0.5$	78
3.19	Evolução do espectro de energia em função do fluxo magnético para torus tipo (a) I $[(8,0,-50,100)]$ e (b) II $[(9,0,-50,100)]$	78
3.20	Evolução do espectro de energia em termos do fluxo magnético considerando os torus: (a) $(5,5,-171,171)$, $(5,5,-173,173)$ e (b) $(5,5,-400,400)$, $(5,5,-402,402)$	79
3.21	Espectro de energia nas proximidades de nível de Fermi para um TCN $(9,0,-50,100)$ perfeito (círculos cheios) e na presença de uma impureza substitucional (triângulos vazios).	80
3.22	Representação esquemática do desmembramento Zeeman.	81
3.23	Medida de condutância diferencial em CNs que evidencia o desmembramento Zeeman[131].	81
3.24	LDOS de CNs com (curvas pretas) e sem efeito Zeeman (curvas vermelhas) para (a) $(9,0)$ e (b) $(8,0)$	82
3.25	Gap de energia em função do fluxo magnético, considerando o termo Zeeman, para os tubos $(6,0)$ e $(8,0)$	83
3.26	Variação da LDOS calculada no nível de Fermi em termos do fluxo magnético para um nanotubo $(6,0)$ considerando efeito Zeeman e o termo de Hubbard com $U_H = 0, 2, 4\gamma_0$	84
3.27	Susceptibilidade magnética de várias estruturas de carbono em função da temperatura e fixando determinados valores de campo magnético.[138]. . .	85
3.28	Magnetização em função do campo magnético para diferentes valores de temperatura, medida em “bundles” de MWCNs[143].	87
3.29	Dependência da magnetização com a temperatura para diferentes intensidades de campo magnético[143].	87
3.30	Densidade de estados eletrônica por spin em função da posição ao longo do ponto quântico composto por 20 anéis.	88

3.31	(a) Magnetização e (b) susceptibilidade em termos da quantidade de fluxo magnético para temperaturas de $T = 0, 20, 40, 60, 80 K$ obtidas para um ponto quântico $(12, 0)/(6, 6)_6/(12, 0)$	89
3.32	Magnetização do mesmo ponto quântico contendo $N = 6$ em função da temperatura para fluxos magnéticos iguais a $\phi/\phi_0 = 0.05, 0.1$	90
4.1	Imagem feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de uma coleção de nanotubos localizados nos eletrodos dentados[158].	93
4.2	Processo de corte de um nanotubo aplicando-se um pulso elétrico local de cerca de $-6.5 V$ [159].	93
4.3	(a) Nanojunção de nanotubos de carbono e em (b) um esquema de como a junção é realizada[160].	94
4.4	Tubos sintetizados por CVD para uso em displays fabricados pela <i>Samsung</i> [162].	94
4.5	Figura esquemática de um nanotubo submetido a um campo elétrico gerado por duas placas capacitadas[165].	95
4.6	Distribuição de carga ao longo da circunferência de nanotubos aquirais [(a) $(10, 0)$ e (b) $(5, 5)$] sob a influência de um campo elétrico transversal obtidos via DFT[169].	97
4.7	Relação de dispersão para os CNs (a) $(6, 0)$ e (b) $(8, 0)$, sem campo aplicado (linhas pretas) e com um campo transversal de $V = 1.5\gamma_0$ (linhas azuis).	100
4.8	Ângulo formado entre duas linhas de quantização na 1ZB de um CN $(8, 0)$	100
4.9	(a) Evolução do gap de energia com a energia do campo elétrico para nanotubos metálicos [(a) $(9, 0)$ e $(6, 0)$]; no inset aparece o resultado para um CN semicondutor $(7, 0)$. (b) Resultados obtidos para dependência do gap de energia com o campo elétrico via DFT e TB considerando os CNs $(17, 0)$ e $(40, 0)$ [170].	101
4.10	LDOS em função da energia para CNs (a) $(6, 0)$ e (b) $(8, 0)$ sob a influência de um campo elétrico de energia $V = 1.5\gamma_0$	102
4.11	Espectro de energia em função da energia do campo elétrico para (a) um CN $(8, 0)$ e (b) um $(6, 0)$. Símbolos rosa e azul evidenciam os resultados para o vetor de onda $k=\pi/T$ e 0 , respectivamente.	104
4.12	Espectro de energia de um CN (a) $(11, 0)$ e (b) $(15, 0)$ em função da intensidade do campo elétrico.	105
4.13	Relação de dispersão para um CN $(5, 5)$ submetido a diferentes valores de campo elétrico ($V = 0, 0.5, 1.5\gamma_0$).	106
4.14	Planos de reflexão vertical (σ_v) e horizontal (σ_h) e eixos de rotação U e U' de nanotubos aquirais (a) zigzag e (b) armchair.	106
4.15	LDOS em função da energia de um CN $(5, 5)$ para uma energia eletrostática de $V = 1.5\gamma_0$. O resultado sem campo aparece na curva pontilhada.	107
4.16	Relação de dispersão para o CN $(5, 5)$ considerando a correção nos elementos de <i>hopping</i> (curva preta) e sem a correção (curva azul) para uma energia eletrostática de $V = 3.0\gamma_0$	108

4.17	Dependência do espectro de energia com a intensidade do campo elétrico para um CN (3, 3). Os símbolos representam resultados para k especiais: $k = 0$ (símbolos amarelos), $2\pi/3T$ (símbolos verdes) e $k=\pi/T$ (símbolos rosas).	109
4.18	Espectros de energia em função do campo elétrico para o CN (4,4) em dois valores de fase angular: (a) $\varphi = 0$ e (b) $5\pi/24$. (c) Dependência do espectro com o angulo de fase para $V = 3.8\gamma_0$	110
4.19	Campo crítico versus tamanho do CN armchair (n, n) dado pelo índice n . No inset é mostrada a dependência da LDOS no nível de Fermi para um (4, 4) em função da intensidade de campo crítico.	111
4.20	(a) Espectro de energia em função do campo elétrico para um CN (6, 0) com dois valores de fase angular: em $\varphi = 0$ e $\pi/12$. (b) Dependência do espectro com o angulo de fase para $V = 3.18\gamma_0$	112
4.21	LDOS calculada no nível de Fermi em função da intensidade do campo elétrico, para um CN (a) (10, 0) e um (b) (9, 0), considerando fluxos magnéticos de $\phi/\phi_0 = 0, 0.1, \dots, 0.5$	113
4.22	Diagrama de fases mostrando as regiões metálicas e semicondutoras em função das intensidades dos campos elétrico e magnético aplicados para um CN (5, 5)[172].	113
4.23	Figura esquemática que mostra as duas configurações de campo aplicado nos toróides: (a) Hall e (b) Perpendicular. Abaixo são apresentadas as seções retas nas quais o campo elétrico atua dependendo de sua direção de aplicação.	114
4.24	Espectros de energia evoluindo com a energia eletrostática (configuração Hall) para os toróides (a) (6, 0, -5, 10), (b) (3, 3, -15, 15), (c) (8, 0, -5, 10) e (d) (8, 0, -20, 40).	115
4.25	Representação da 1ZB de um toróide semicondutor. Devido a quantização em ambas a direções, o espaço recíproco é preenchido por pontos.	116
4.26	Dependência do gap de energia com a energia eletrostática para os toróides (5, 0, -5, 10), (8, 0, -5, 10) e no inset (6, 0, -5, 10).	117
4.27	(a) Espectro de energia de um anel unidimensional contendo 32 átomos. (b) Espectros de toróides (6, 0, -4, 8) e (3, 3, -16, 16) para comparação.	118
4.28	Espectro de energia de toróides (8, 0, -5, 10) em função do fluxo magnético na (a) ausência de campo elétrico e (b) para um campo de $V = 0.5\gamma_0$	119
4.29	Espectro de enrgia para os torus (a) (6, 0, -5, 10) e (b) (3, 3, -15, 15) em função da energia do campo elétrico considerando fluxo magnético nulo (curvas azuis) e de $\phi/\phi_0 = 0.5$ (curvas vermelhas).	120
4.30	Acima, um exemplo de um mapeamento Raman. Abaixo, vários espectros medidos variando a energia do laser[182].	121
4.31	Absorção óptica em função da energia do fotón para nanotubos (a) (6, 0) e (b) (8, 0). O inset em (a) é um ampliação da absorção para baixas energias.	124
4.32	Espectro óptico de um tubo (3, 3) em função da energia do laser incidente.	125

4.33	(a) Espectro de absorção óptica para um nanotubo (8,0) em função da energia do laser incidente, considerando intensidades de campo elétricos variando de $V = 0$ à $0.6\gamma_0$ com passos de $\Delta V = 0.02\gamma_0$. (b) LDOS de um tubo (8,0) para diferentes valores de campo elétrico.	126
4.34	Espectros ópticos de um nanotubo (8,0) para vários valores de campo elétrico com fase azimutal (a) $\varphi = 0$ e (b) $\varphi = \pi/16$	127
5.1	(a) Imagem de microscopia de força atômica de um transistor de nanotubos de carbono [F. = fonte, S. = sorvedouro e P. = porta]. (b) Curvas de Corrente versus Voltagem para diferentes valores de voltagem de porta[155].	129
5.2	Medida da condutância (G) versus voltagem de porta (V_g) em um conjunto de nanotubos alinhados à $T = 1.3 K$ [146].	130
5.3	Esquema de cálculo usado, separando o sistema quasi-unidimensional em três partes: direita (D), centro (C) e esquerda (E).	131
5.4	Condutância em função da energia para nanotubos zigzag (a) (6,0) e (b) (10,0) e armchair (c) (6,6).	133
5.5	Condutância em função da energia para um CN (5,5) dopados com impurezas do tipo (a) doadora e aceitadora e para um CN (b) (8,0) com impureza doadora.	134
5.6	Condutância calculada no nível de Fermi para diversos tipos de CNs em função da energia de uma impureza substitucional.	135
5.7	Condutância de CN (5,5) com defeitos tipo 1 vacância (linha pontilhada), 2 vacâncias (linha cheia) e uma ausência de ligação (curva azul à direita)).	136
5.8	Condutância de uma junção (12,0)/(6,6) em função da energia de Fermi. .	137
5.9	Condutância em função da energia para um PQ de (a) 2 camadas e (b) 6 camadas.	138
5.10	Condutância do PQ (12,0)/(6,6) ₂ /(12,0) em função da energia de Fermi para vários valores de fluxo magnético.	138
5.11	Condutância do PQ (12,0)/(6,6) ₆ /(12,0) para $\phi/\phi_0 = 0.0, 0.5$ e 0.7	139
5.12	Condutância em função da energia de Fermi para um ponto quântico (12,0)/(9,0) _N /(12,0) com $N = 10$ e $N = 100$	140
5.13	Figura esquemática de um nanotubo infinito dividido em duas partes (A e B). Abaixo é mostrado um perfil de potencial tipo degrau quando o sistema é submetido a uma diferença de potencial.	141
5.14	Corrente em função da voltagem aplicada para CNs (a) armchairs e (b) zigzags[221]. A curva em rosa é um resultado obtido auto-consistentemente para um tubo (3,0).	143
5.15	Lado esquerdo: Curvas de $I \times V$ de uma junção p-n para dois valores de temperatura. Lado direito: Diagramas de bandas mostrando o mecanismo de transporte. Abaixo alguns exemplos de curvas caracterísiticas medidas[22].	144
5.16	(a) Estruturas de banda. Em (a) um CN (4,4) sem potencial aplicado na parte A e com um potencial de $V = 1,40\gamma_0$ aplicado em B. Em (b) um CN (5,0) com diferentes valores de potencial aplicado.	145
5.17	Perfil de potencial de um CN (3,0) dado pela equação 5.14.	146

5.18	Curvas de Corrente versus Voltagem para diferentes CNs considerando o perfil de potencial dado pela equação 5.14 (linhas contínuas) e potencial degrau (linhas pontilhadas).	147
5.19	Perfil de potencial de um CN (3,0) calculado auto-consistentemente. A interface está localizada em $j = 0$. Cada ponto corresponde a uma média do potencial calculada ao longo de um anel de átomos não equivalentes. . .	149
5.20	Corrente em função da voltagem considerando distintas junções $(n, 0)/(n - 1, 0)$	150
A.1	Contorno de integração no plano complexo.	154
C.1	Representação do contorno C	159

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Nanotubos de Carbono

Desde a divulgação da descoberta, em 1991 por Sumio Iijima[1] no NEC (Japão), nanotubos de carbono (CNs) têm desafiado a imaginação dos pesquisadores e revolucionado a nanotecnologia mundial¹. A configuração cilíndrica do nanotubo pode ser visualizada na figura 1.1 e as imagens feitas por Iijima de nanotubos de paredes múltiplas na figura 1.2. A lista de atributos destes materiais não se limita ao contexto da nanoeletrônica e miniaturização de circuitos; ao contrário, seu grau de aplicabilidade é bastante amplo[3]. Atualmente, muito já se sabe sobre suas propriedades[4, 5] eletrônicas, magnéticas, ópticas e mecânicas, no entanto, muitas perguntas ainda não foram respondidas e sua comercialização em larga escala ainda não é uma tarefa financeiramente viável. Mesmo assim, a criatividade e o conhecimento dos cientistas propiciaram um significativo avanço nos últimos anos.

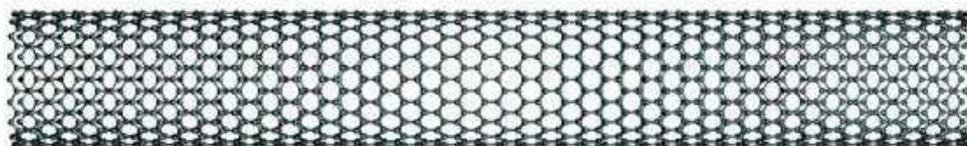


Figura 1.1: Nanotubo de Carbono de parede única (*Single Wall Carbon Nanotube* - SWCN).

Os nanotubos de carbono talvez sejam considerados como as moléculas cilíndricas mais famosas da escala nano. Com sua alta resistência mecânica, estes tubos superam até mesmo o diamante em rigidez e sua grande elasticidade permite que eles sejam deformados sem romper a estrutura. O grande “cartão de visita” dos nanotubos, entretanto, é a diversidade de seu caráter eletrônico que pode ser regido apenas por fatores puramente geométricos. Suas dimensões típicas de diâmetro e comprimento que eram da ordem de 8 \AA e $1 \mu\text{m}$ respectivamente, já atingiram novos limites devido a busca incessante de

¹Morinobu Endo (Shinshu University) publicou a formação de microtubos de carbono muito similares aos nanotubos que conhecemos hoje no ano de 1976[2]. Atualmente, discute-se para quem deve ser concedido o mérito da descoberta destes materiais.

técnicas experimentais capazes de fabricá-los de forma controlada. Por exemplo, nanotubos de diâmetros de 4 Å[6, 7] e 3 Å[8] já foram sintetizados assim como nanotubos muito extensos, podendo atingir até a marca dos centímetros[9]. Além disso, novas heterojunções e formatos de tubos (Y, X, O, T) foram literalmente “esculpidos” via feixe de elétrons, permitindo a elaboração de novas arquiteturas de dispositivos nanoeletrônicos, operantes, inclusive, a temperatura ambiente[10]. A modulação do caráter eletrônico dos nanotubos também é analisada através de estudos sistemáticos de como estes materiais são influenciados pela presença de campos externos, por processos de dopagem de impurezas (magnéticas ou não), funcionalização[11, 12] e pela formação de defeitos topológicos causados por distorções da rede cristalina.

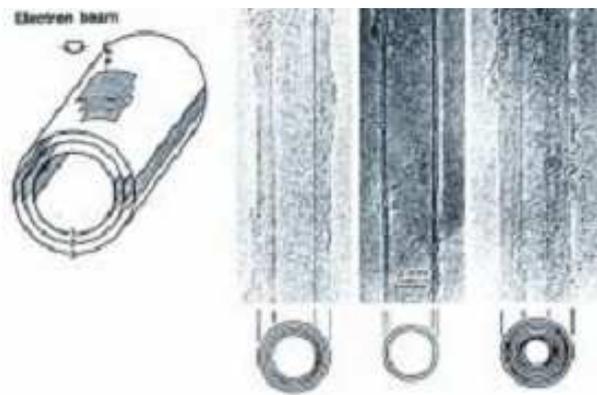


Figura 1.2: Primeira imagem de nanotubos de carbono utilizando técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)[1].

Não é preciso ser um especialista em materiais nanoestruturados para notar o grande número de campos de aplicação nos quais os nanotubos podem ser inseridos. A nanomedicina investe em pesquisas de funcionalização de nanotubos com moléculas orgânicas e cadeias poliméricas[13], tais como a molécula de DNA, para utilizá-los como biosensores químicos extremamente pequenos[14] que podem vir a detectar, por exemplo, tecidos celulares comprometidos diretamente no interior do corpo humano. Já a biorrobótica aposta na criação de músculos artificiais de nanotubos devido às suas propriedades especiais de estender-se e contrair-se em resposta a diferenças de potencial aplicada[15]. Até mesmo a NASA não dispensa fundos quando suas pesquisas envolvem nanotubos de carbono. Além de novos revestimentos 10 vezes mais resistentes a serem implementados nas espaçonaves e satélites, um empreendimento bastante exótico e curioso chegou a fazer parte dos projetos espaciais da NASA: um cabo feito de nanotubo de carbono (vide figura 1.3) poderia transportar um elevador até uma base espacial localizada a 100.000 km da Terra[16]!

A aplicação de CNs em dispositivos eletrônicos à nível industrial parece ser uma realidade não muito distante mas que apresenta ainda algumas restrições. O controle da síntese de CNs e a necessidade de materiais cada vez mais “limpos” são requisitos para potencializar o funcionamento do aparato, além da necessidade de caracterizar as amostras sintetizadas. Microscópios de tunelamento por varredura[17, 18] ou de força atômica[19] (STM e AFM, respectivamente) são utilizados para tal finalidade onde um



Figura 1.3: Cabo de sustentação de nanotubos que transporta um robô até uma base espacial[16].

nanotubo isolado pode ser minuciosamente “varrido” pela ponta do microscópio que registra variações na corrente de tunelamento (STM) ou na deflexão da trajetória de um feixe de laser (AFM). Um exemplo desta imagem é mostrado na figura 1.4.

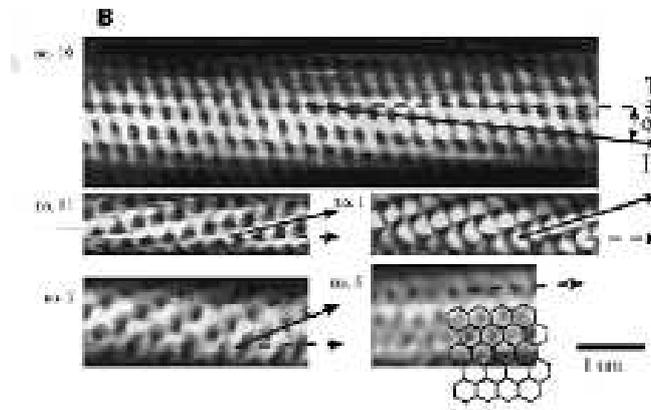


Figura 1.4: Imagem de um SWCN feita por um STM[19].

No entanto, grande parte das amostras são sintetizadas em forma de “bundles”, como na figura 1.5 de modo que técnicas capazes de extrair informações sobre o conjunto devem ser utilizadas sem danificá-lo. Mecanismos de difração de Raio-X, espectrofluorescência e espectroscopia Raman[20] são exemplos de técnicas que utilizam campos eletromagnéticos para caracterizar “bundles” ou tubos isolados. Neste capítulo introdutório descreveremos de maneira geral algumas técnicas de síntese, caracterização e captação de imagens de nanotubos de carbono. Em seguida, discutiremos algumas de suas aplicações que, obrigatoriamente, estão relacionadas com o tema desta tese e exporemos nossa motivação para elaboração deste trabalho.

1.2 Sintetização de nanotubos

As primeiras estruturas tubulares eram produzidas por técnica de descarga de arco e visualizados utilizando técnicas de microscopia eletrônica. A síntese de nanotubos via descarga de arco é um método relativamente simples onde um plasma é gerado para evaporizar átomos de carbono a temperaturas maiores que 3000°C numa atmosfera de

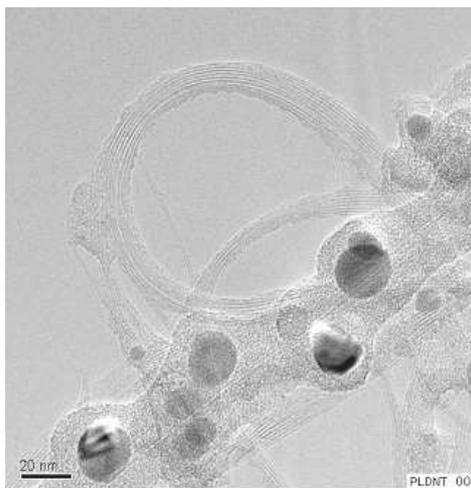


Figura 1.5: Imagem de uma amostra de nanotubos tipo “bundles” feita por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)[21].

660 mbar [21, 22]. O gerador é constituído por dois eletrodos de grafite cilíndricos sendo que o anodo é preenchido com uma mistura de metal catalisador e grafite. O arco de plasma é gerado por uma corrente elétrica fazendo com que nanotubos de carbono sejam sintetizados no lado do catodo. A figura 1.6 apresenta um esquema da câmara que gera o arco de plasma. Em seguida, deve-se aplicar técnicas adequadas de resfriamento da câmara para maximizar a produção.

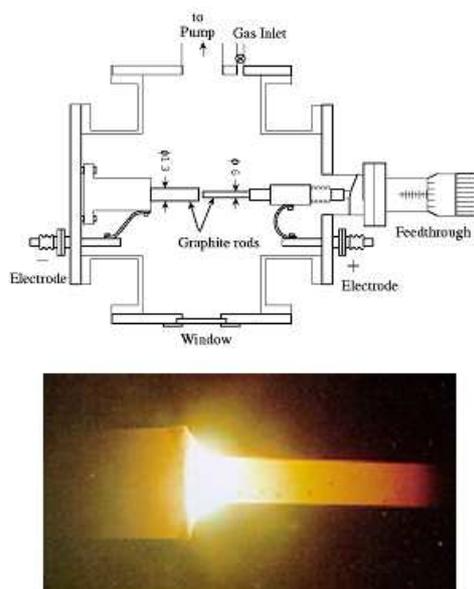


Figura 1.6: Câmara de descarga de arco e uma foto do aquecimento dos eletrodos de grafite[22].

Os tubos assim fabricados foram identificados como tubos de fulerenos, que foram posteriormente denominados de nanotubos de paredes múltiplas (“multi-wall carbon na-

notube” - MWCN) pois são formados por vários tubos concêntricos. Em 1993, os grupos de Iijima e Donald Bethune na Califórnia [23, 24] descobriram que o uso de catalisadores tais como Co, Ni e Fe, permitia a síntese de nanotubos de camada única, chamados de “single-wall carbon nanotube” (SWCN). As amostras de nanotubos sintetizadas geralmente são encontradas em meio de altas concentrações de carbono amorfo, nanopartículas e outros derivados de carbono.

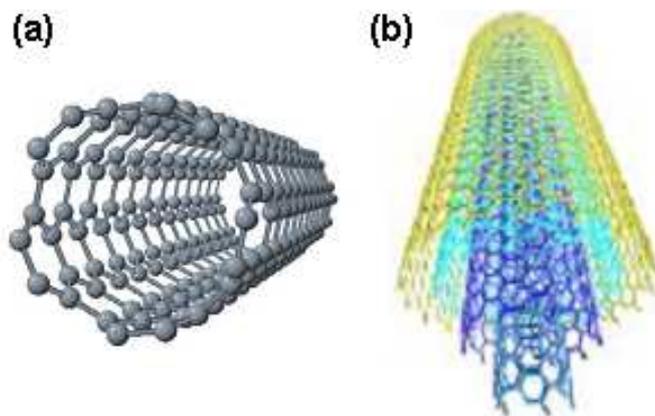


Figura 1.7: (a) Nanotubo de carbono de parede única (SWCN) e (b) de múltiplas paredes (MWCN).

Apesar da comprovada eficiência da técnica de descarga de arco em produzir grandes quantidades de nanotubos, a necessidade de crescê-los de forma mais controlada passou a ser um desafio importante. Assim, a partir de 1996, a pesquisa em nanotubos de carbono deu um salto considerável quando Richard Smalley e seus colaboradores [25] criaram uma nova técnica capaz de converter cerca de 70% a 90% do grafite em SWCN à baixo custo. Esta técnica consiste na evaporação de grafite incidindo laser dentro de um tubo de quartzo aquecido a 1200°C . Passado o tempo de sintetização, gás de Argônio é injetado em uma das extremidades do tubo para arrastar os nanotubos (e demais impurezas) em direção a um coletor de Cobre previamente resfriado, localizado fora da câmara (vide figura 1.8). A técnica de evaporação por laser propiciou a sintetização de amostras mais purificadas, limpas e com menos defeitos, mas ainda não atingiu a qualidade desejada para aplicação em alguns dispositivos mais complexos. Além disso, ela não permite o controle total do comprimento, do diâmetro e da posição onde os tubos são fabricados, apesar de já existirem sínteses com distribuições de tamanho bastante finas [26].

A técnica de crescimento que vem sendo utilizada mais recentemente e que permite controlar com mais cuidado a síntese é a técnica de deposição química à vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) que também é bastante utilizada para depositar filmes finos em substratos e crescer outros tipos de filamentos tais como as fibras de carbono. Os nanotubos são crescidos por decomposição de um gás orgânico sobre um substrato coberto de metal catalisador à altas temperaturas (acima de 500°C)[28]. Comparando com os outros processos, esta técnica gera tubos mais defeituosos que não são tão apropriados para medidas de transporte. O método de CVD, ilustrado na figura 1.9 abaixo, tem a vantagem de produzir vários nanotubos quase que completamente alinhados verticalmente em relação ao substrato e em posições específicas do mesmo, possibilitando compor novas

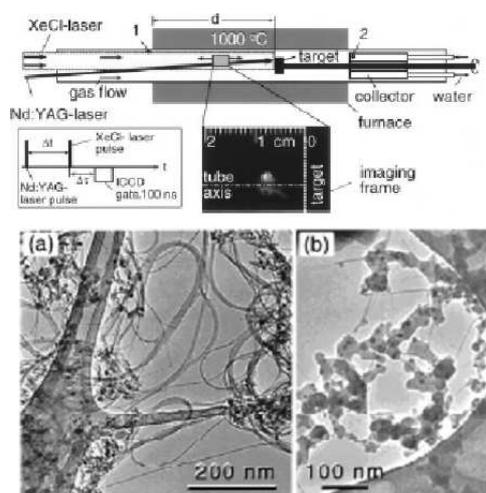


Figura 1.8: Tubo de quartzo onde amostras de grafite são evaporadas por um feixe de laser. Abaixo mostramos uma imagem da síntetização *in situ*[27].

arquitecturas tais como redes de nanotubos conectadas a pilares de silício. A produção de nanotubos cada vez mais perfeitos e purificados, juntamente com a viabilidade de controlar seu comprimento e diâmetro têm motivado, em muito, as pesquisas nesta área de síntese.

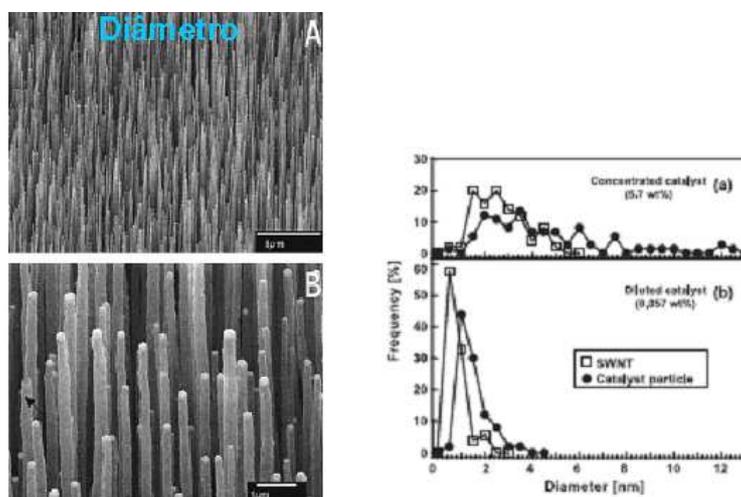


Figura 1.9: Nanotubos crescidos via técnica de CVD. O diâmetro médio pode ser controlado ajustando as condições experimentais adequadas[29]. Ao lado, uma distribuição de diâmetros bastante estreita medida por Kobayashi et al.[30].

1.3 Síntese de toróides de CNs

Descrevemos nas seções anteriores, as principais técnicas de síntese de CNs. Ao longo dos anos, um certo controle no preparo das amostras tem sido alcançado devido ao apri-

moramento tecnológico destas técnicas, principalmente, as de deposição química à vapor. Características tais como uma distribuição de diâmetros cada vez mais estreita e o grau de alinhamento dos nanotubos são apenas alguns exemplos de preocupação e direcionamento de pesquisa na tentativa de aumentar a autonomia de manipulação desses tubos. Além disso, existe também um grande interesse em gerar sistemas moleculares mais complexos a partir desses nanotubos. Nesta linha, mencionamos aqui evidências experimentais de outras formas de nanotubos de carbono além da usual geometria cilíndrica. Utilizando feixes de elétrons altamente energéticos, M. Terrones *et al.* realizaram tratamentos em nanotubos depositados uns sobre outros fundindo-os em um único tubo a altas temperaturas, podendo funcionar como sistemas de múltiplos terminais[10]. O feixe eletrônico funciona como um “ferro de solda”, permitindo o modelamento controlado de sistemas variados, como junções X, Y e T que são mostradas na figura 1.10.

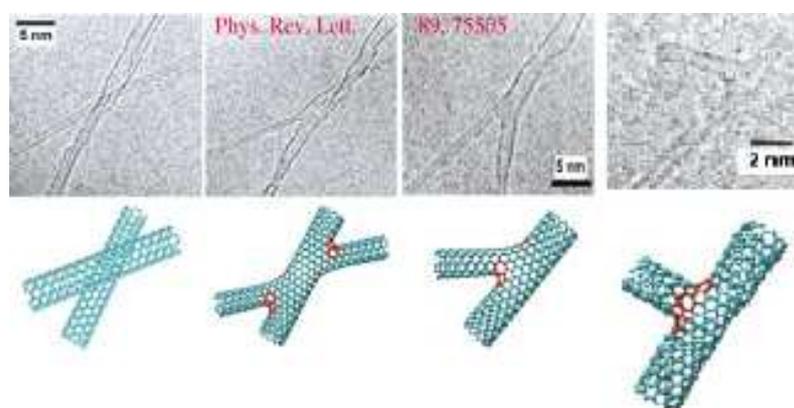


Figura 1.10: Sintetização de novas formas de CNs (X, Y, T) utilizando feixe de elétrons[10].

Antes mesmo da utilização de feixe de elétrons que moldam intencionalmente a forma de tubos cilíndricos, o grupo de J. Liu *et al.* publicou, em 1997, uma imagem de um nanotubo cujas extremidades se tocavam de maneira natural, produzindo um círculo fechado, que foi chamado de toróide de CNs (TCN) (figura 1.11)[31]. Medidas realizadas por microscopia eletrônica de varredura indicaram que os anéis possuíam espessuras de 5 a 15 nm, diâmetros variando entre 300 e 500 nm e eram formados por vários tubos alinhados. O mecanismo de crescimento desses TCNs, entretanto, ainda não é bem entendido por se tratar de um processo não-sistemático. Uma explicação plausível é que, ao final do processo de síntese, os extremos de um mesmo CN se posicionem bastante próximos um do outro e estes tendem a se alinhar a fim de maximizar as interações de van der Waals entre eles e compensar o aumento de tensão nas paredes devido a curvatura[32]. Ocasionalmente, partículas de metal catalizador agregadas nas pontas dos tubos auxiliam na estabilidade destas macro-moléculas de carbono, atuando como uma cola. A interação entre o nanotubo e o substrato também influencia na estabilidade dos anéis pois estes se deformam conforme a topografia do substrato. Logo, para que a formação de um TCN seja energeticamente favorável é necessário que haja um balanço entre a energia elástica gerada pela curvatura das paredes, a interação de van der Waals intratubos e substrato e o aumento de entropia do sistema provocado pela alta ativação térmica durante

a sintetização[33, 34].



Figura 1.11: Primeira imagem de um nanotubo fechado em formato anelar[31].

Por outro lado, estudos de processos de auto-organização e distorção de moléculas bio-poliméricas tais como DNA e proteínas em geral, motivaram o estudo de possíveis deformações de CNs ativadas por ondas ultrasônicas. As amostras são crescidas via técnica de evaporação por laser e tratadas em uma solução contendo ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H_2SO_4/H_2O_2) para dispersar e diminuir o comprimento dos tubos e extrair o excesso de material residual. Em seguida, os tubos são expostos a radiação ultrasônica e filtrados por uma membrana[35]. O resultado final evidencia um aumento de 50 % na formação de anéis cujos diâmetros são da ordem de 500 a 800 nm e espessuras de 10 a 30 nm. A figura 1.12 mostra uma imagem gerada por STM dos toróides produzidos dessa forma e as respectivas distribuições de raios. A manipulação de alguns torus usando pontas de AFM demonstrou, entretanto, que seus extremos não devem se unir exatamente pois seria mais difícil realizar a abertura do anel como está mostrada na figura 1.12. Especula-se que os extremos deslizam uns sobre os outros, enrolando-se parcialmente como uma bobina, uma vez que suas ligações não compensadas já estão funcionalizadas com grupos de ácido carboxílico (COOH).

Novas técnicas envolvendo ataques químicos de moléculas orgânicas tais como 1,3-diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) em amostras diluídas de CNs também potencializaram a fabricação de toróides cujos diâmetros estão em torno de 540 nm[36]. A reação química do CN com a molécula de DCC esquematizada na figura 1.13, possibilita que suas extremidades se unam, gerando um toróide perfeito. Os torus assim fabricados não sofrem danos mesmo quando aquecidos a temperaturas de até $500^\circ C$ antes de passarem por processos de purificação.

Algumas aplicações diretas utilizando sistemas toroidais de carbono já foram realizadas. Uma delas é um transistor no qual o componente capaz de transportar a corrente estabelecida entre dois eletrodos é um TCN[37]. A figura 1.14 mostra uma medida de curvas características de corrente versus voltagem variando a voltagem de porta do substrato (V_g) onde o torus foi depositado. Um gap na corrente surge quando a voltagem de porta aumenta, evidenciando a saída do sistema de um caráter metálico ($V_g = 0$) para um semicondutor ($V_g = 5 V$). Fenômenos de transporte no regime de fraca localização também foram estudados em dispositivos eletrônicos construídos com TCNs sob influência de um

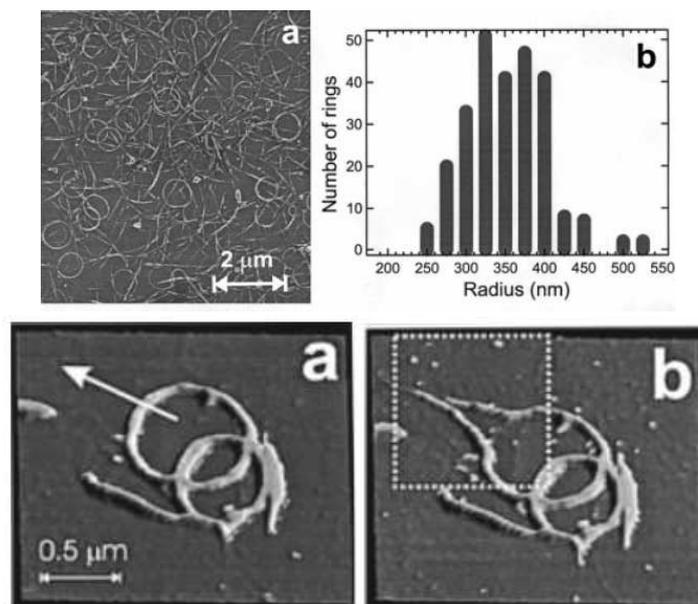


Figura 1.12: (a) Amostra de CNs após exposição de ondas ultrassom e (b) distribuição de diâmetros dos anéis gerados. Abaixo, um toróide foi aberto por uma ponta de AFM[35].

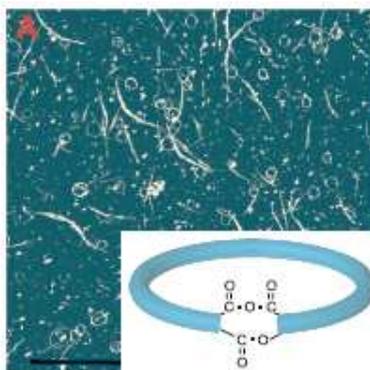


Figura 1.13: Sintetização de TCNs após ataques químicos utilizando moléculas orgânicas[36].

campo magnético externo[38]. Curiosamente, uma transição de regimes foi observada na qual o sistema passa da fase de fraca para de forte localização à medida que a temperatura decresce.

1.4 Propriedades mecânicas e tipos de toróides

Nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas muito interessantes que já estão sendo aplicadas em vários setores tecnológicos. SWCNs, em geral, possuem um alto grau de rigidez e são bastante resistentes a danos estruturais, mesmo quando submetidos a forças externas de grandes intensidades. Além disso, estes materiais retêm uma alta capacidade de resgatar sua forma original após serem dobrados, como um canudo de

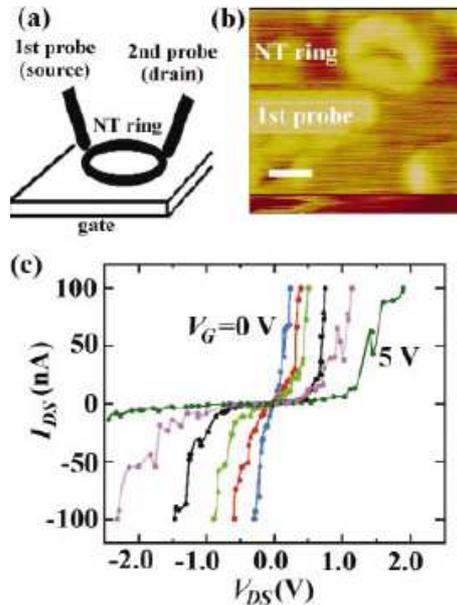


Figura 1.14: (a) Esquema de um transistor de TCN em contato com eletrodos cilíndricos. (c) Curvas características medidas[37].

refrigerante. Esta elasticidade característica de materiais provenientes do grafite faz com que seja extremamente difícil quebrar ou provocar fissuras nos CNs. Medidas realizadas em SWCNs sujeitos a aumento de tensão ao longo da direção axial, predizem um módulo de Young (constante elástica do material) de $\sim 1 TPa$ (5 vezes maior que o do aço)[39]. Esta quantidade depende fortemente dos detalhes microscópicos do tubo.

As características mecânicas auxiliam na formação de nanotubos toroidais conforme discutido na sessão anterior. Muitos modelos teóricos baseados em formalismos de Dinâmica Molecular e Potenciais semi-empíricos analisam a estabilidade cinética de TCNs considerando que CNs possam ser deformados elasticamente até se fechar num círculo. O excesso de tensão presente nas paredes do cilindro é aliviado no momento em que há compensação das ligações atômicas nos seus extremos. Porém, devemos lembrar que efeitos de curvatura, ainda assim, estão presentes pois as ligações $C - C$ da parede interna do torus sofrem contrações, enquanto que há um estiramento por parte das ligações localizadas na camada externa. Isto pode provocar o surgimento de defeitos localizados e pequenas dobras (“kinks”) nos toróides para minimizar as tensões, conforme mostrado na figura 1.15[40]. Distorções deste tipo induzem fortes alterações nas propriedades eletrônicas e de transporte dos TCNs devido a hibridização dos orbitais e, até mesmo, a possível existência de transições $sp^2 \rightarrow sp^3$. Outros tipos de defeitos também podem ser usados para construir toróides, como por exemplo, pares de pentágono-heptágono (defeitos Stone-Wales[41]) que alternam segmentos de distintos CNs. A figura 1.15 mostra um toróide poligonal formado por pequenas heterojunções de nanotubos zigzag/armchair, $(10,0)/(6,6)$ [42]. Há também formas toroidais esquematizadas com base na estrutura da família dos fullerenos. Por exemplo, o torus apresentado na figura 1.16 é denominado de C_{360} e, apesar de seu pequeno diâmetro ($\sim 1.59 \text{ \AA}$), sua energia de coesão é menor que

da molécula C_{60} [43, 44]. O toróide “benzênico” construído com junções de nanotubos armchair (4, 4), C_{576} , também consiste de um torus poligonal e é mostrado abaixo[45].

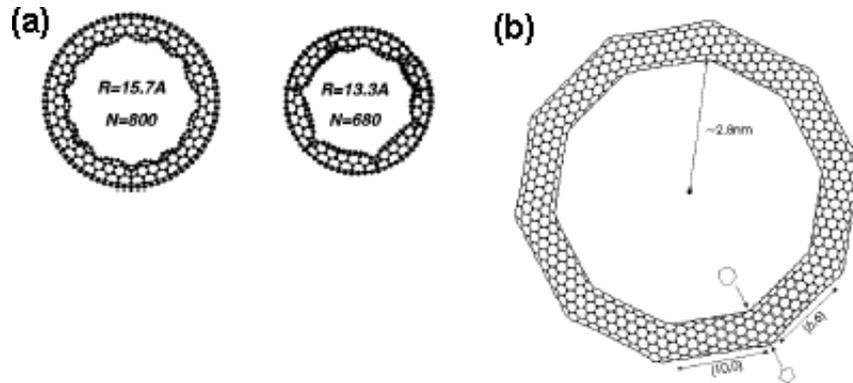


Figura 1.15: (a) Modelos de sistemas toroidais onde o excesso de tensão é aliviado em forma de “kinks”[40]. (b) Torus poligonal (10, 0)/(6, 6)[46].

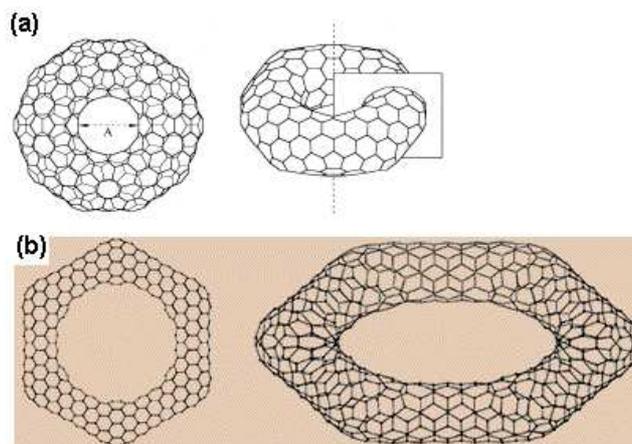


Figura 1.16: (a) Torus C_{360} [43] e (b) toróide benzênico C_{576} [45].

Toróides perfeitos no qual um SWCN se fecha em forma de círculo também podem ser estáveis dependendo do conjunto de parâmetros usados[47]. Somente tubos com determinados comprimentos e espessuras é que podem se enrolar adiabaticamente dessa forma, sem o aparecimento de dobras ou defeitos. A figura 1.17 mostra a estrutura mais estável de 3 tipos de torus, comprovando que há um certo comprimento típico de nanotubo no qual ele pode se fechar sem se dobrar. Este comprimento crítico, por sua vez, está vinculado a espessura do nanotubo, isto é, ele aumenta de acordo com o aumento da largura do tubo. Os outros dois exemplos apresentados na figura são toróides que se mantêm estáveis com apenas 2 dobras, como se fossem “lábios” (“lipslike”).

Além dos nanotubos usuais de simetria cilíndrica, os toróides de formas anelares perfeitas também são estudados nesta tese. Em nossos cálculos, desconsideramos efeitos de curvatura e as eventuais deformações citadas[48]. Aproximações deste tipo descrevem bem os estados eletrônicos de TCNs cujas espessuras são $> 7 \text{ \AA}$ e diâmetros $> 100 \text{ \AA}$, de

modo que o desalinhamento dos orbitais atômicos seja o menor possível.



Figura 1.17: Configurações estáveis de CNs deformados adiabaticamente para gerar um torus. Um deles levou a formação de um torus perfeito[47].

1.5 Sistemas de Carbono

Na natureza, o carbono se apresenta de várias formas: grafite, diamante, fibras de carbono, fullerenos e nanotubos. O grafite apresenta anisotropia eletrônica pois ele é um semi-metal ao longo do plano e um mau condutor na direção perpendicular. Por sua vez, o diamante é um material isolante. Além disso, o grafite é o material mais rígido da natureza (tem o maior módulo elástico no plano) enquanto que o diamante é o material mais duro (menos deformável). Entre todos os materiais, o diamante e o grafite (ao longo do plano) têm a maior condutividade térmica e apresentam o mais alto ponto de fusão.

O carbono tem 6 elétrons que se distribuem nos orbitais atômicos $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. O orbital $1s^2$ possui 2 elétrons fortemente ligados chamados de “elétrons do caroço”. Os 4 elétrons restantes, que ocupam os orbitais $2s$ e $2p$, são chamados de elétrons de valência e suas energias de ligação são mais fracas. Estes elétrons são os responsáveis pelas propriedades químicas mais importantes dos átomos. Na fase cristalina, os elétrons desmembram estes orbitais em $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ podendo formar ligações covalentes com outros materiais orgânicos. Já que a diferença de energia entre o nível mais alto ($2p$) e o nível mais baixo ($2s$) é pequena comparada com a energia de ligação, as funções de onda eletrônica para estes 4 elétrons podem então se misturar. Deste modo, a ocupação do orbital $2s$ e dos orbitais $2p$ pode mudar e, conseqüentemente, aumentar a energia de ligação do átomo de carbono com seus vizinhos. Esta mistura dos orbitais $2s$ e $2p$ é chamada de hibridização e a mistura particular de um único elétron do orbital $2s$ com n orbitais $2p$ ($n = 1, 2, 3$) é chamada de hibridização sp^n . Alguns exemplos são mostrados na figura 1.18.

A hibridização sp^n do átomo de carbono é essencial para determinar a dimensão não somente das moléculas mas também dos sólidos formados por seus átomos. O carbono é o único elemento da tabela periódica que possui isômeros de dimensão variando de 0 até 3. Por exemplo, a molécula linear de acetileno ($\text{HC} \equiv \text{CH}$) apresenta o tipo de hibridização sp e cada átomo de carbono possui dois orbitais hibridizados: sp_a e sp_b . Assim, o orbital hibridizado sp_a de um átomo de carbono forma uma ligação covalente, chamada de ligação σ com o orbital hibridizado sp_b do átomo de carbono vizinho formando uma

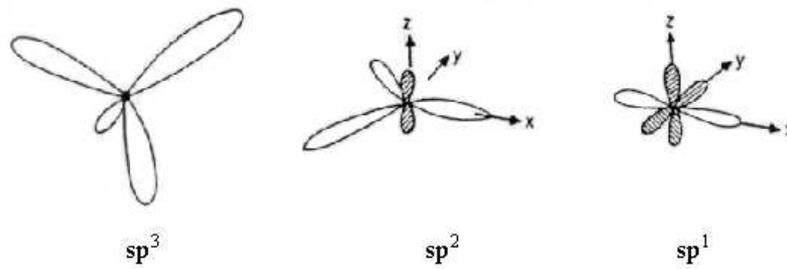


Figura 1.18: Exemplos de hibridizações do Carbono.

estrutura unidimensional ($1D$). Os demais orbitais $2p$, não hibridizados, são perpendiculares as ligações σ e formam as chamadas ligações π que são relativamente mais fracas. Generalizando, uma hibridização do tipo sp^n é formada por $(n + 1)$ ligações σ entre os átomos de carbono e estas ligações fazem o “esqueleto” da estrutura n -dimensional.

O grafite é um sólido tridimensional ($3D$) formado por redes hexagonais (também chamadas de “honeycomb”) interpenetrantes ao longo do eixo z (figura 1.19). Uma camada de grafite consiste em um material bidimensional chamado de grafite $2D$ ou grafeno. Suas ligações no plano xy apresentam hibridização sp^2 e devido a fraca interação interplanar, estes planos podem se mover facilmente formando um sólido lubrificante. Neste sentido, o grafite se comporta como um material bidimensional ($2D$)[49]. É interessante notar que a hibridização sp^2 , que forma a estrutura planar do grafite, também é capaz de formar o poliedro fechado ($0D$) da família dos fullerenos bem como a estrutura cilíndrica ($1D$) dos nanotubos de carbono.

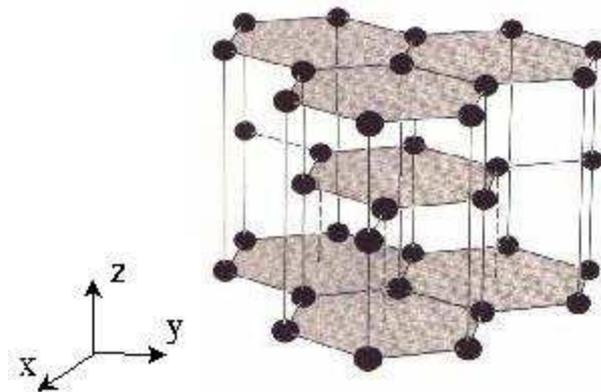


Figura 1.19: Estrutura cristalina do grafite. A distância entre dois átomos de carbono da rede hexagonal é $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$.

Na figura 1.20 apresentamos a célula unitária do grafite $2D$ delimitada pela linha pontilhada bem como a primeira Zona de Brillouin (1ZB) representada pelo hexágono hachurado. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores primitivos unitários no espaço real enquanto \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca. Em coordenadas cartesianas (x,y) , \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser expressos como

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}, \\ \vec{a}_2 &= \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y},\end{aligned}\tag{1.1}$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{C-C} \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede e $a_{C-C} = 1.44 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos de carbono. Os vetores unitários da rede recíproca podem ser expressos da mesma forma no espaço dos momentos (k_x, k_y) como

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y, \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{k}_x - \frac{2\pi}{a}\hat{k}_y,\end{aligned}\tag{1.2}$$

onde $b = |\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ é o parâmetro da rede no espaço recíproco. Na 1ZB definimos três pontos de alta simetria da rede rotulados pelas letras Γ , K e M (ver figura 1.20). Estes são pontos importantes pois estão relacionados a extremos na estrutura de bandas, portanto, é conveniente fazer um estudo da relação de dispersão de energia ao longo do perímetro do triângulo ΓKM definido por estes pontos.

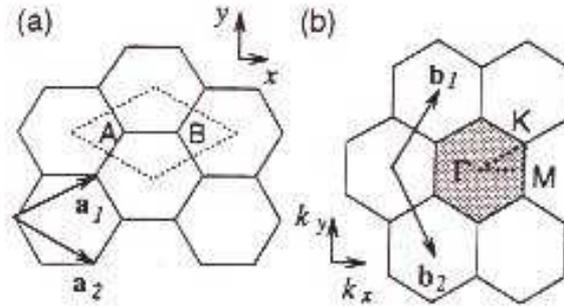
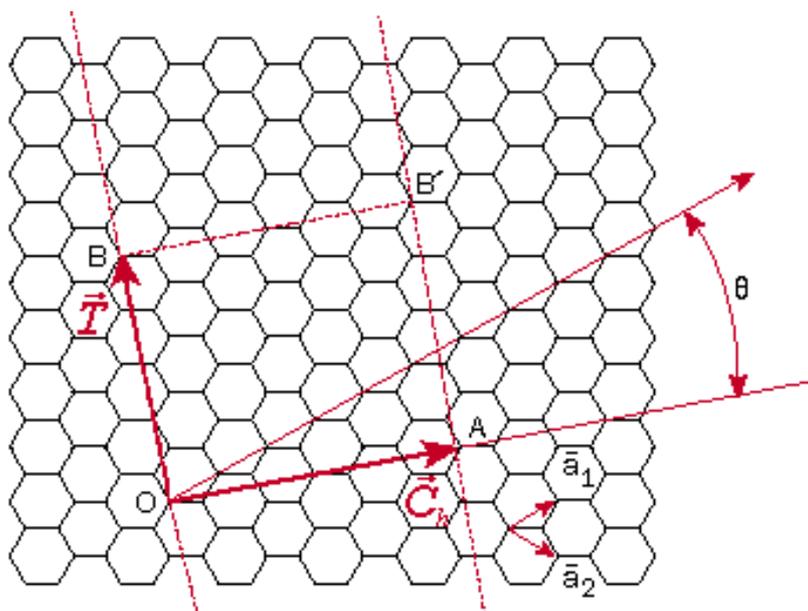


Figura 1.20: (a) Célula unitária e (b) primeira Zona de Brillouin do grafite (1ZB).

1.6 Descrição dos Nanotubos de Carbono

Para investigar propriedades eletrônicas de nanotubos de parede única, um modelo teórico muito usado é considerar o CN como uma folha de grafite enrolada formando uma estrutura cilíndrica quasi-unidimensional. O grafeno é um híbrido eletrônico, ou seja, não é isolante nem metal e também não é um semicondutor. Ele é considerado um semimetal ou um semicondutor de gap zero. Esta característica faz com que os estados eletrônicos do grafeno sejam muito sensíveis as condições de contorno periódicas impostas ao enrolar


 Figura 1.21: Célula unitária do nanotubo chiral $\vec{C}_h = (4, 2)$.

a folha em forma de tubo. Veremos que uma onda eletrônica estacionária pode se tornar estendida quando a circunferência do nanotubo é um múltiplo do comprimento de onda do elétron. Isto significa que os SWCNs podem ser metais ou semicondutores dependendo apenas de aspectos geométricos, fato este que é confirmado experimentalmente [17].

A figura 1.21 mostra como um nanotubo pode ser construído enrolando uma folha de grafite. Os pontos O , A , B e B' são sítios cristalográficos equivalentes da rede hexagonal[50]. Ao enrolarmos a folha de modo que o ponto O coincida com A e B com B' , obtemos um tubo com um certo diâmetro e um certo grau de helicidade. Este tubo pode ser completamente especificado pelo vetor quiral \vec{C}_h definido por

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (1.3)$$

onde n e m são inteiros e $0 \leq |m| \leq n$. O vetor \vec{T} é chamado de vetor translacional e é definido por

$$\vec{T} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \quad (1.4)$$

onde p e q são números inteiros. Sua direção aponta paralelamente ao eixo do tubo e perpendicularmente ao vetor \vec{C}_h . O retângulo $OABB'$ define a célula unitária do nanotubo. O ângulo θ é chamado de ângulo quiral e é definido como o ângulo entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 . Este ângulo pode variar de 0° a 30° e denota o grau de helicidade dos átomos de carbono ao longo do eixo axial (formato espiral). A figura 1.22 mostra exemplos de dois nanotubos aquirais e um quiral. Nanotubos aquirais são definidos por tubos cuja imagem refletida por um espelho é idêntica a estrutura original, já os nanotubos quirais exibem simetria espiral de modo que sua imagem refletida não é igual a estrutura original.

O ângulo quiral pode ser obtido fazendo o produto interno de \vec{C}_h e \vec{a}_1 e assim temos

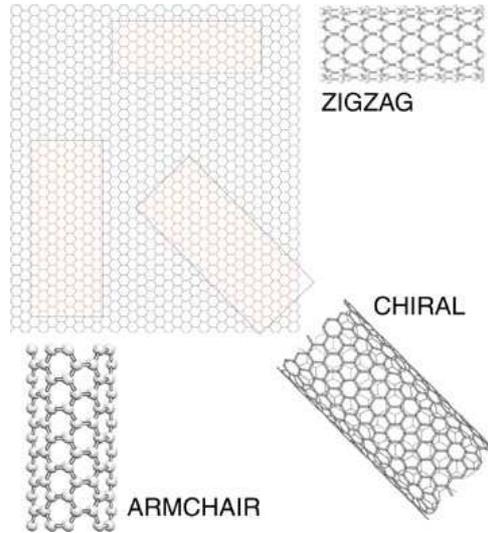


Figura 1.22: Nanotubos quirais e aquirais (armchair e zigzag).

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (1.5)$$

Os tubos aquirais são chamados de armchair e zigzag, nomes dados em função da forma das ligações entre átomos de carbono na direção circunferencial do tubo (figura 1.23). Um nanotubo armchair corresponde ao caso em que $n = m$ ($\theta = 30^\circ$) com $\vec{C}_h = (n, n)$ e para um zigzag, $m = 0$ ($\theta = 0^\circ$) e $\vec{C}_h = (n, 0)$. Um anel do nanotubo armchair (zigzag) compreende $4n$ ($2n$) átomos de carbono. Todos os outros casos em que $0 < |m| < n$ correspondem a nanotubos quirais. Por exemplo, a figura 1.21 corresponde a um nanotubo quiral do tipo $\vec{C}_h = (4, 2)$ desenrolado.

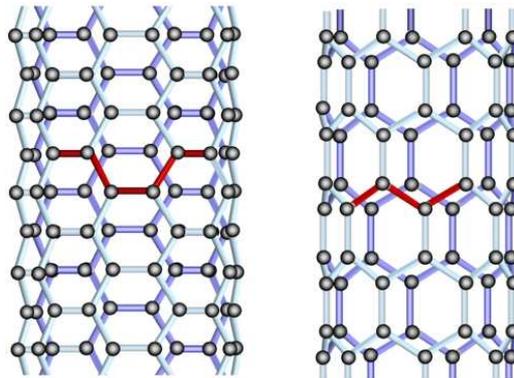


Figura 1.23: Exemplos de nanotubos armchair (à direita) e zigzag (à esquerda).

O diâmetro de um nanotubo de carbono d_t é dado por

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{2\pi r}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}. \quad (1.6)$$

onde L é o perímetro da seção reta do tubo de raio r .

Até aqui apresentamos os sistemas de carbono estudados neste trabalho: nanotubos e toróides de carbono. Nosso objetivo é investigar como suas propriedades eletrônicas e de transporte são alteradas na presença de agentes externos. Impurezas substitucionais, vacâncias, defeitos topológicos, junções de distintos tubos, aplicação de tensão, campos elétrico e magnético, diferença de potencial elétrico e ondas eletromagnéticas são alguns dos componentes que podem perturbar as características intrínsecas de nanotubos perfeitos. Isto traz uma certa versatilidade pois estes materiais podem atuar em dispositivos eletrônicos, ópticos ou mecânicos. No capítulo seguinte detalhamos a metodologia teórica que usamos para realizar uma série de cálculos, desde curvas de densidade de estados local (LDOS), energia de ligação, condutância, absorção óptica, espectros de energia até correntes de tunelamento.

Capítulo 2

Modelo Teórico

2.1 Aproximação Tight Binding

A aproximação “tight binding” (TB) é bastante adequada para a descrição de sólidos para os quais a superposição das funções de onda de átomos vizinhos é pequena. A superposição aumenta à medida que o espaçamento interatômico se torna comparável à extensão espacial da função de onda eletrônica. Esta aproximação também é conhecida como modelo LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) pois as autofunções do sólido podem ser construídas a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos. Considerando um sólido de simetria translacional, as autofunções base satisfazem o teorema de Bloch.

Este modelo, na sua forma mais simplificada, apresenta, entretanto, restrições por não levar em conta efeitos de correlação e troca. Ainda assim, ele é bastante utilizado para descrever bandas de energia de níveis d parcialmente preenchidas de metais de transição e estrutura eletrônica de isolantes e de alguns semicondutores. Em materiais compostos de carbono, com exceção do diamante, a descrição TB considerando que somente os elétrons π (elétrons de valência) contribuem para os estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi, fornece bons resultados sobre suas propriedades eletrônicas.

Apesar de sua simplicidade, o modelo TB permitiu grandes avanços no campo teórico por descrever com sucesso a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono e por explicar, com relativa clareza, comportamentos mais globais e gerais destes materiais. Hamiltonianos[51] mais complexos, entretanto, são necessários para a descrição de efeitos físicos que ocorrem em baixas temperaturas ou quando a interação elétron-elétron é relevante[52, 53]. Em paralelo, modelos numéricos mais sofisticados e que utilizam poderosas ferramentas computacionais, tais como Teoria do Funcional Densidade[54, 55], têm sido adotados para responder questões de caráter mais específico sobre as propriedades físicas destes materiais.

2.2 Estrutura eletrônica de nanotubos de carbono de parede única e toróides

2.2.1 Nanotubos

Mostraremos, brevemente, como derivar a relação de dispersão de um nanotubo de parede única a partir da estrutura eletrônica do grafeno. A célula unitária da folha de grafite é composta por 2 átomos de carbono não-equivalentes (A e B) de forma que 2 funções de Bloch são construídas para gerar as funções base do grafeno,

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\ell}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (j = A \text{ e } B), \quad (2.1)$$

onde \vec{R} representa a posição atômica na rede hexagonal, ϕ_j é a função de onda atômica no sítio j e $(\frac{1}{\sqrt{\ell}})$ é o fator de normalização.

A partir destas funções base, obtemos os elementos da matriz de transferência $H_{j'j} = \langle \psi_{j'} | \mathbf{H} | \psi_j \rangle$ e os elementos da matriz de superposição \hat{S} através da expressão $S_{jj'} = \langle \psi_j | \psi_{j'} \rangle$ ($j', j=A,B$). Considerando as funções de onda normalizadas, as matrizes \hat{H} e \hat{S} podem ser construídas e, resolvendo a equação secular, $\det[\hat{H} - E\hat{S}] = 0$, obtemos os autovalores de energia $E(\vec{k})$ em função das componentes do vetor momento k_x e k_y da folha de grafite. Uma aproximação bastante utilizada é adotar a integral de superposição como sendo nula e obter bandas π e π^* simétricas

$$E_{g2D} = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2)$$

onde γ_0 é a integral de transferência cujo valor pode ser obtido através de cálculos de primeiros princípios ou por ajustes via métodos semi-empíricos. Comumente, adota-se $\gamma_0 \approx -2.7 \text{ eV}$ para grafite e nanotubos de carbono. A relação de dispersão da folha de grafite é mostrada na figura 2.1 juntamente com sua superfície de Fermi. A parte superior da curva corresponde a banda π^* anti-ligante e a parte inferior a banda π ligante. Estas duas bandas são degeneradas nos 6 pontos K por onde passa a energia de Fermi. Isto faz com que o grafite seja classificado como um semiconductor de gap-zero já que sua densidade de estados é nula no nível de Fermi.

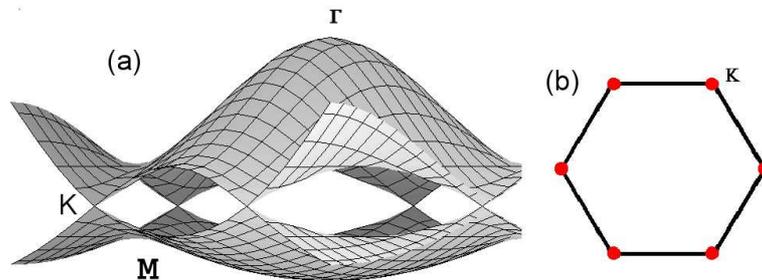


Figura 2.1: (a) Relação de dispersão de energia do grafite 2D ($S \approx 0.129$) e (b) superfície de Fermi.

A célula unitária do nanotubo de carbono no espaço real é um retângulo gerado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} e contém N_h hexágonos (veja figura 1.21). Conseqüentemente, esta supercélula gera N_h Zonas de Brillouin que podem ser mapeadas na primeira Zona de Brillouin do grafite 2D. Isto implica que as bandas do grafeno se desmembram em N_h pares de bandas ligantes e antiligantes[56]. Aplicando-se condições de contorno periódicas na folha de grafite,

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k} = 2\pi q, \quad (2.3)$$

onde q é um inteiro, as componentes do vetor de onda associadas com a direção circunferencial do tubo tornam-se quantizadas enquanto que, na direção axial, permanecem contínuas para o caso de nanotubos infinitos. Esta é uma boa aproximação para tratar nanotubos com diâmetros maiores que 7 Å já que a hibridização dos orbitais π e σ é pequena neste caso[57, 58].

Em outras palavras, enrolar a folha de grafite em forma de tubo, significa fatiar a estrutura de bandas do grafeno em direções bem definidas. Limitando nossa análise a nanotubos aquirais, um nanotubo armchair (n, n) é construído enrolando a folha de grafite na direção x . Impondo as condições de contorno (2.3), encontramos os vetores de onda $k_{x,q}$ permitidos [59]

$$k_{x,q} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \frac{q}{n} \quad (q = 1, \dots, 2n). \quad (2.4)$$

Por sua vez, um nanotubo zigzag $(n, 0)$ é construído enrolando a folha de grafite na direção y e com os vetores de onda permitidos $k_{y,q}$ dados por

$$k_{y,q} = \frac{2\pi}{a} \frac{q}{n} \quad (q = 1, \dots, 2n). \quad (2.5)$$

Substituindo as equações 2.4 e 2.5 em 2.2, obtemos a relação de dispersão de energia para estes dois tipos de nanotubos aquirais:

1. Armchair

$$E_q(k) = \pm\gamma_0 \left\{ 1 \pm 4\cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{1/2}, \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{-\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}\right), \quad (q = 1, \dots, 2n).$$

2. Zigzag

$$E_q(k) = \pm\gamma_0 \left\{ 1 \pm 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4\cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.7)$$

$$\left(-\frac{\pi}{a\sqrt{3}} < k < \frac{\pi}{a\sqrt{3}} \right), \quad (q = 1, \dots, 2n).$$

A partir das relações obtidas, representamos na figura 2.2 a Zona de Brillouin para 2 nanotubos aquirais: (6,6) e (8,0). Esta figura é apenas ilustrativa e, portanto, não desenhamos as ZBs com suas escalas verdadeiras. As linhas de quantização correspondem aos vetores de onda \vec{k} permitidos sobre a primeira Zona de Brillouin do grafeno. Quando uma das linhas cruza o ponto K da superfície de Fermi do grafeno, a densidade de estados no nível de Fermi é diferente de zero e o nanotubo correspondente é um metal, caso contrário o tubo é um semicondutor, exibindo um gap de energia. Todos os nanotubos armchair são metálicos pois sempre há uma linha passando por Γ e, portanto, cruzando o ponto K . Os nanotubos zigzag, por outro lado, serão metálicos apenas quando o número inteiro n for um múltiplo de 3. A regra geral¹ que se aplica a qualquer nanotubo especificado pelo par (n, m) é dada por: se $2n + m$ for um múltiplo de 3, o nanotubo é um metal, caso contrário, é um semicondutor com gap de energia que varia inversamente com o diâmetro do tubo [60], d_t , segundo

$$E_g = 2 \frac{|\gamma_0| a}{\sqrt{3} d_t}. \quad (2.8)$$

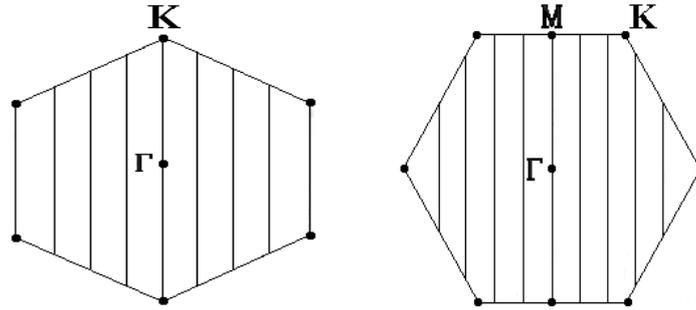


Figura 2.2: 1ZB do nanotubo (a) armchair (6,6) - metal e (b) zigzag (8,0) - semicondutor.

Na figura 2.3 mostramos as relações de dispersão de energia em função de k para 3 tipos de nanotubo: (12,0), (10,0) e (6,6). Cada curva corresponde a uma subbanda e o nível de Fermi do sistema está em $E_F = 0$. Subbandas azuis são não-degeneradas enquanto que as demais são duplamente degeneradas.

As bandas de valência e condução são degeneradas em $k = \pm \frac{2\pi}{3a}$ para qualquer nanotubo armchair e em $k = 0$ para nanotubos zigzag metálicos (n múltiplo de 3). No caso do zigzag (10,0), um gap de energia se abre e, portanto, este nanotubo é um semicondutor. Outra característica importante é a existência de subbandas sem dispersão em $E/\gamma_0 = \pm 1$, fornecendo uma densidade de estados singular nesta energia. Este nível não dispersivo será bastante importante quando analisarmos propriedades ópticas dos nanotubos.

¹Esta regra geral não pode ser aplicada a nanotubos de diâmetros menores que 7 Å pois a mistura dos orbitais π e σ é bastante relevante [57, 58].

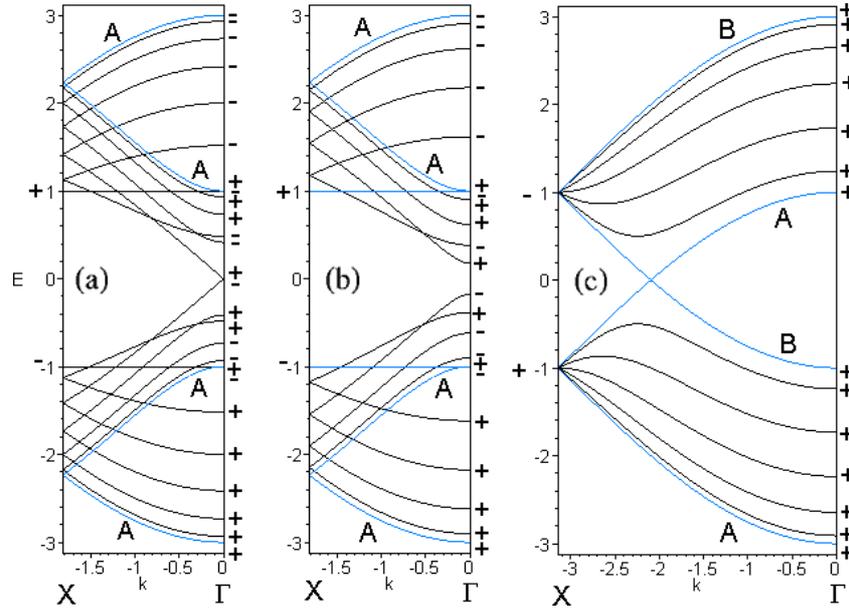


Figura 2.3: Estruturas de banda para nanotubos (a) zigzag (12,0) - metal, (b) zigzag (10,0) - semicondutor, (c) armchair (6,6) - metal. Os símbolos \pm , A/B indicam as paridades de cada subbanda com respeito a reflexões nos planos de simetria σ_h e σ_v (vide figura 4.14).

2.2.2 Toróides

Conforme discutido no capítulo anterior, um toróide é uma macro-molécula finita que possui diâmetro e espessura (equivalente ao diâmetro do nanotubo, equação 1.6, que se enrola em forma de torus). Portanto, ele é unicamente caracterizado por um grupo maior de índices, (n, m, p, q) , de modo que o vetor translacional \vec{T} (equação 1.4) compreende o arco completo do toróide. Pode-se, então, obter o diâmetro D_t do torus como sendo

$$D_t = \frac{|\vec{T}|}{\pi} = \frac{2\pi R}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{p^2 + q^2 + pq} \quad (2.9)$$

onde R é o raio da área circular no plano do torus. O perímetro ao longo do torus é dado por $L_t = |\vec{T}| = 2\pi D_t$. Por simplicidade, estudamos apenas os toróides aquirais cujo grau de helicidade ao longo de toda sua circunferência é nulo. Um torus armchair/zigzag (zigzag/armchair) é especificado pelos índices $(n, n, -p, p)$ $[(n, 0, -p, 2p)]$ e é caracterizado por uma estrutura que possui configuração armchair (zigzag) ao longo da direção circunferencial e uma configuração zigzag (armchair) disposta axialmente. O número n , conforme visto nas sessões anteriores, está associado com a espessura do tubo, enquanto que o inteiro p , com o diâmetro do torus. Mais especificamente, os números p e $2p$ equivalem exatamente ao número de camadas (anéis) necessárias para fechar um toróide na configuração armchair/zigzag (A/Z) e zigzag/armchair (Z/A), respectivamente. A figura 2.4 mostra alguns exemplos de torus perfeitos (sem inclusão de defeitos tais como pares pentágono-heptágono) do tipo quiral e aquiral.

O comportamento geral da estrutura eletrônica de toróides perfeitos de nanotubos de carbono também pode ser descrito seguindo os mesmos passos narrados nos parágrafos

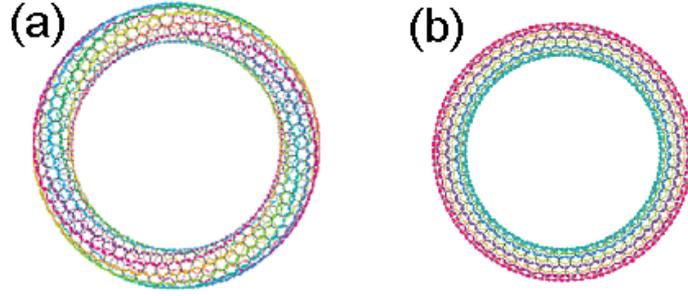


Figura 2.4: Exemplos esquemáticos de toróides perfeitos: (a) quirais e (b) aquirais.

anteriores considerando apenas que a folha de grafeno deve satisfazer, simultaneamente, a condições de contorno transversal e longitudinal. Sendo assim, a componente do vetor de onda associada à direção axial do tubo também será quantizada de acordo com a expressão

$$\vec{T} \cdot \vec{k} = 2\pi j, \quad (2.10)$$

sendo j um número inteiro. Vale ressaltar novamente que este tipo de tratamento despreza os efeitos de curvatura, capazes de desalinhar os orbitais π em resposta às fortes tensões geradas nas paredes da molécula. Considerando inicialmente um torus A/Z, a quantização do vetor de onda ao longo das direções circunferencial e axial, respectivamente, é

$$\begin{aligned} k_{x,q}^{A/Z} &= \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \frac{q}{n} & (q = 1, \dots, 2n) \\ k_{y,j}^{A/Z} &= \frac{2\pi}{a} \frac{j}{p} & (j = 1, \dots, 2p), \end{aligned} \quad (2.11)$$

enquanto que para um torus Z/A temos

$$\begin{aligned} k_{x,j}^{Z/A} &= \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \frac{j}{p} & (j = 1, \dots, 2p) \\ k_{y,q}^{Z/A} &= \frac{2\pi}{a} \frac{q}{n} & (q = 1, \dots, 2n). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Portanto, vemos que o espectro de energia de um TCN é composto por estados discretos cujas posições em energia dependem somente de aspectos geométricos tais como do diâmetro (número de camadas) e espessura (número de átomos ao longo de uma camada). Focalizando as propriedades de baixa energia de toróides aquirais, escolhas particulares dos números n e p ditarão a existência (ou não) de um estado discreto na energia de Fermi. Apesar de não ser correto, definiremos um “nível de Fermi” para esta molécula como sendo $E_F = 0$ para comparar com mais facilidade a estrutura eletrônica de toróides e nanotubos de carbono. Um toróide será considerado como “metálico” quando existir um estado no nível de Fermi, caso contrário, o toróide é dito como um “semicondutor”, com um gap de energia definido pela diferença de energia entre o maior estado ocupado

e o menor estado desocupado. Seguindo critérios já definidos anteriormente por outros autores, os toróides são agrupados em 3 grupos, classificados de acordo com a ordem de grandeza do respectivo gap de energia[61, 62]. A figura 2.5 mostra o espectro de energia característico de cada grupo de TCN, obtido através da relação de dispersão do grafeno, impondo ambas as regras de quantização dos vetores de onda. As energias estão dadas em termos de $\gamma_o \approx -2.7$ eV.

1. TCN tipo I (isolantes)

São toróides isolantes com gaps de energia grandes (~ 1 eV) dados por $E_g = 2a_{cc}\gamma_0/d_t$ e que correspondem ao caso em que $2n + m$ não é um múltiplo de 3. Vale notar que apenas a espessura do torus influencia no tamanho do gap de energia. Em particular, toróides Z/A, $(n, 0, -p, 2p)$, com n sendo um número não-múltiplo de 3 e p um número natural pertencem a este grupo. O espectro de energia exemplificado na figura 2.5 em azul refere-se a um torus Z/A, $(16, 0, -200, 400)$. A abertura do gap de energia de ~ 0.6 eV, equivale ao gap de um CN infinito $(16, 0)$.

2. TCN tipo II (metálicos)

São toróides tipo-metálicos que apresentam um estado no nível de Fermi, isto é, têm gap de energia nulo. Para que isto ocorra, $2n + m$ e $2p + q$ devem ser múltiplos de 3. Os toróides aquirais que estão neste conjunto são: (i) A/Z, $(n, n, -p, p)$, com n sendo um número natural e p sendo obrigatoriamente um múltiplo de 3 e (ii) Z/A, $(n, 0, -p, 2p)$, cujo n deve ser um múltiplo de 3 e p um número natural. O espectro de energia mostrado na figura 2.5 em preto é um exemplo de um toróide A/Z, $(5, 5, -600, 600)$, onde podemos ver um estado em $E_F = 0$.

3. TCN tipo III (semicondutores)

A este grupo pertencem toróides de gaps de energia menores (< 0.5 eV) que são inversamente proporcionais ao diâmetro, ou seja, $E_g = 2a_{cc}\gamma_0/D_t$. Neste caso, a espessura do tubo não exerce influência sobre o tamanho do gap. Os torus A/Z, $(n, n, -p, p)$, com n sendo um número natural e p sendo um número não-múltiplo de 3 estão nesta categoria. O último espectro de energia colorido em vermelho foi obtido para um torus A/Z, $(5, 5, -800, 800)$, na qual observa-se a abertura de um pequeno gap de energia ~ 0.01 eV.

Conhecendo-se a relação de dispersão ($E(\vec{k}) \times \vec{k}$) para diferentes sistemas compostos por CNs[63], é possível obter a densidade de estados eletrônicos (DOS) utilizando a definição

$$DOS(E) = \frac{2}{N} \sum_{\mu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\mu}(k)}{dk} \right|} \delta(E_{\mu}(k) - E) dk, \quad (2.13)$$

onde N é o número de hexágonos na célula unitária do nanotubo. Porém, uma formulação no espaço recíproco se torna bastante complicada quando se pretende analisar estruturas que contêm defeitos, impurezas e, até mesmo, junções variadas entre diferentes CNs. Alternativamente, utilizamos o formalismo de funções de Green escritas no espaço real, que permite a incorporação natural de detalhes microscópicos dos sistemas. Um breve resumo

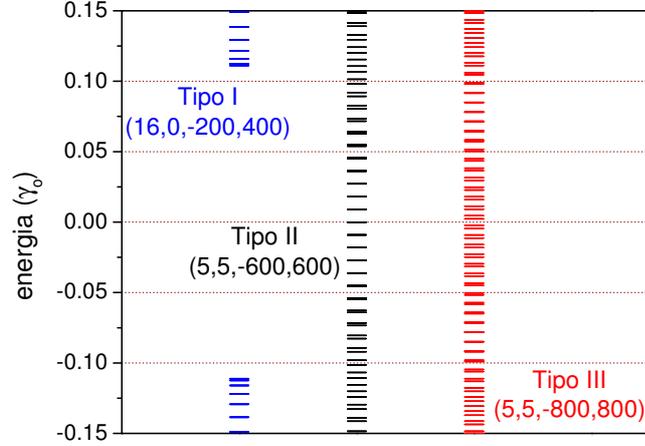


Figura 2.5: Espectro de energia de 3 toróides de carbono: tipo I [(16, 0, -200, 400)], tipo II [(5, 5, -600, 600)] e tipo III [(5, 5, -800, 800)], vide texto.

sobre funções de Green pode ser visto no livro “Green’s functions in Quantum Physics” de E. N. Economou[64] onde é demonstrado explicitamente uma equação que relaciona a densidade de estados com a função de Green local. Na seção seguinte, apresentamos um exemplo da aplicação destas técnicas de renormalização no espaço real para obtenção da densidade de estados local (LDOS) de uma cadeia linear ordenada. Os mesmos procedimentos serão adotados, posteriormente, para os cálculos em nanotubos e toróides.

2.3 Renormalização no espaço real (método de dizimação)

O método de dizimação consiste em reduzir sucessivamente os graus de liberdade de um sistema, renormalizando a cada etapa do processo os parâmetros do Hamiltoniano. A fim de ilustrarmos o uso desta técnica, vamos considerar o hamiltoniano *tight binding* de banda única na representação de sítio dado por

$$\mathbf{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (2.14)$$

onde os índices i e j referem-se, por exemplo, aos sítios de uma cadeia linear infinita. Os elementos de matriz não diagonais são dados por $\langle i | \mathbf{H} | j \rangle = t_{ij}$, onde $t_{ij} = t$ é a integral de transferência. Os elementos de matriz diagonais são dados por $\langle i | \mathbf{H} | i \rangle = t_{ii} = \epsilon_i$ e referem-se às energias atômicas dos sítios i . Consideramos aqui a superposição de onda apenas entre sítios primeiros vizinhos.

Resolvendo a equação linear que define a função de Green e dado o hamiltoniano (2.14), obtemos a equação de Dyson para as funções de Green $\mathbf{G}_{ij}(\omega)$,

$$\mathbf{G}_{ij}(\omega) = \delta_{ij} g_i(\omega) + g_i(\omega) \sum_{l \neq i} t_{il} \mathbf{G}_{lj}(\omega), \quad (2.15)$$

onde $g_i(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_i}$ é a função de Green local atômica (locador). Por simplicidade, consideramos todas as energias atômicas nulas de modo que $g_i = g_0 = \frac{1}{\omega}$. Uma parte imaginária de valor bem reduzido ($\sim 10^{-5}$) deve ser agregada a energia, $\omega \rightarrow \omega + i\eta$, para garantir a analiticidade da função de Green. Fisicamente podemos associar a esta parte imaginária um tempo de relaxação devido aos mecanismos de espalhamento que são introduzidos artificialmente na teoria. A função de Green $\mathbf{G}_{ij}(\omega)$ representa o propagador de elétrons com energia ω entre os sítios i e j .

Na figura 2.6 representamos uma cadeia linear infinita onde estamos interessados em calcular $\mathbf{G}_{ii}(\omega)$ aplicando a equação de Dyson. Como a cadeia é ordenada (totalmente simétrica), podemos calcular, por exemplo, as equações de movimento para $\mathbf{G}_{00}(\omega)$, $\mathbf{G}_{10}(\omega)$ e $\mathbf{G}_{\bar{1}0}(\omega)$,

$$\mathbf{G}_{00}(\omega) = g_0 + g_0 t \mathbf{G}_{10}(\omega) + g_0 t \mathbf{G}_{\bar{1}0}(\omega), \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{10}(\omega) &= g_0 t \mathbf{G}_{00} + g_0 t \mathbf{G}_{20}(\omega), \\ \mathbf{G}_{\bar{1}0}(\omega) &= g_0 t \mathbf{G}_{00} + g_0 t \mathbf{G}_{\bar{2}0}(\omega). \end{aligned}$$

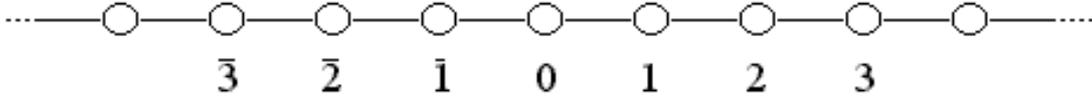


Figura 2.6: Representação esquemática de uma cadeia linear infinita.

Substituindo as duas últimas equações em $G_{00}(\omega)$, obtemos

$$\mathbf{G}_{00}(\omega) = \frac{g_0}{1 - 2t^2 g_0^2} \{1 + t^2 g_0 [\mathbf{G}_{20}(\omega) + \mathbf{G}_{\bar{2}0}(\omega)]\}. \quad (2.17)$$

Comparando as equações (2.16) e (2.17), podemos observar que ambas possuem a mesma forma funcional e, desta forma, escrevemos (2.17) em termos das funções renormalizadas \tilde{g}_0 e \tilde{t} , ou seja,

$$\mathbf{G}_{00}(\omega) = \tilde{g}_0 + \tilde{g}_0 \tilde{t} \mathbf{G}_{20}(\omega) + \tilde{g}_0 \tilde{t} \mathbf{G}_{\bar{2}0}(\omega), \quad (2.18)$$

onde,

$$\tilde{g}_0 = \frac{g_0}{1 - 2t^2 g_0^2} \quad \text{e} \quad \tilde{t} = t^2 g_0. \quad (2.19)$$

O processo de dizimação pode ser representado graficamente conforme está mostrado na figura 2.7. A função de Green $\mathbf{G}_{00}(\omega)$ escrita em termos de $\mathbf{G}_{10}(\omega)$ e $\mathbf{G}_{\bar{1}0}(\omega)$, passa a ser expressa em termos de $\mathbf{G}_{20}(\omega)$ e $\mathbf{G}_{\bar{2}0}(\omega)$ após o primeiro passo da renormalização. Isto significa que os sítios rotulados por índices ímpares foram eliminados da cadeia e os novos sítios efetivos passam a ser descritos pelo locador \tilde{g}_0 e uma integral de transferência efetiva \tilde{t} (“hopping”). Após N renormalizações sucessivas obtemos

$$\tilde{g}_0^{(N)} = \frac{\tilde{g}_0^{(N-1)}}{1 - 2[\tilde{t}^{(N-1)}\tilde{g}_0^{(N-1)}]^2} \quad \tilde{t}^{(N)} = [\tilde{t}^{(N-1)}]^2\tilde{g}_0^{(N-1)}. \quad (2.20)$$

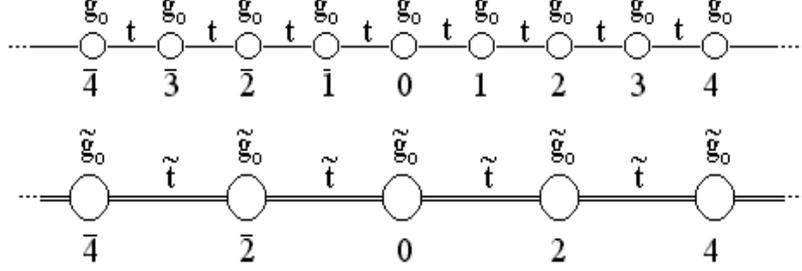


Figura 2.7: Representação do processo de dizimação.

Quando $N \rightarrow \infty$, o sítio $i = 0$ estará desacoplado de seus vizinhos mais próximos, ou seja, $\tilde{t}^{(N)} \rightarrow 0$. Desta forma, $\tilde{g}_0^{(N)} \rightarrow \tilde{g}_0^{(N-1)}$ e o processo terá convergido ao ponto fixo $\tilde{g}_0^{(N)} \rightarrow g^*$. A função de Green local será dada por $\mathbf{G}_{00}(\omega) = g^*$ e a densidade de estados, $\rho(\omega)$, pode ser obtida a partir de $\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{\mathbf{G}_{00}(\omega)\}$.

Sistemas semi-infinitos e finitos podem ser igualmente tratados usando estas técnicas, porém, alguns detalhes devem ser levados em conta. Para cadeias semi-infinitas, o sítio da superfície possui apenas um vizinho para ser dizimado enquanto que os demais possuem 2 vizinhos. Desta forma, as relações de recorrência para a função de Green e a integral de transferência no sítio superficial são diferentes das equações relativas aos sítios internos. Por sua vez, o método de renormalização aplicado a uma cadeia linear finita, deve considerar o número de dizimações como um parâmetro pré-fixado cujo valor depende da extensão do sistema tratado.

O processo de dizimação é uma ferramenta numericamente simples e pode ser aplicado a sistemas bem mais complexos de dimensões maiores ou contendo um certo grau de desordem tais como impurezas ou defeitos estruturais. Propriedades eletrônicas locais de nanotubos e toróides de carbono são calculadas neste trabalho adotando-se as técnicas descritas acima. Consideramos, para isso, os nanotubos como sistemas unidimensionais efetivos cujos “sítios” são representados por matrizes de dimensões e elementos que dependem da estrutura e quiralidade dos nanotubos estudados.

2.4 Densidade de estados de nanotubos e toróides de carbono

2.4.1 Nanotubos

Para o cálculo da LDOS de CNs infinitos e perfeitos, devemos encontrar a função de Green local conforme descrito na seção anterior. Por simplicidade, trabalhamos somente com nanotubos achirais (armchair e zigzag). A equação de Dyson (2.15) é aplicada considerando que os índices de sítio especificam cada um dos anéis de átomos do nanotubo e que os elementos t_{ij} representam as energias de “hopping” entre anéis primeiros vizinhos e entre átomos de um mesmo anel. Desta forma, todos os elementos que aparecem na

equação de Dyson são matrizes cuja dimensão depende do número de átomos de carbono contidos no anel e, portanto dos números quírais (n, m) .

Na figura 2.8 mostramos um segmento aberto de um nanotubo armchair (4, 4) onde cada anel contém 16 átomos de carbono. Portanto, todas as matrizes envolvidas, neste exemplo, têm dimensão 16×16 . Aplicando a equação de Dyson para este sistema obtemos

$$\hat{G}_{00} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{T}_{00} \hat{G}_{00} + \hat{G}_0 \hat{T}_{01} \hat{G}_{10} + \hat{G}_0 \hat{T}_{0\bar{1}} \hat{G}_{\bar{1}0}, \quad (2.21)$$

onde \hat{T}_{ii} é a matriz de transferência relativa a ligação entre átomos ao longo do anel i e \hat{G}_0 é uma matriz diagonal cujos elementos não nulos são iguais ao locador $g_0(\omega) = \frac{1}{\omega}$. De acordo com a numeração dos átomos na figura 2.8, podemos construir todas as matrizes de transferência onde cada elemento $T_{l,m} = t$ se o átomo l estiver ligado ao átomo m , caso contrário $T_{l,m} = 0$.

Devido a simetria particular dos átomos ao longo do tubo, todas as matrizes de transferência $\hat{T}_{i,i+1}$ são iguais, ou seja, $\hat{T}_{i,i+1} = \hat{T} \forall i$. No entanto, as matrizes de transferência $\hat{T}_{i,i-1}$ são iguais a \hat{T}^\dagger , que é a matriz transposta de \hat{T} . Além disso, $\hat{T}_{ij} = (\hat{T}_{ji})^\dagger \forall i \neq j$. Procedendo conforme mostrado no primeiro exemplo da seção anterior e obedecendo a simetria dos nanotubos armchair, podemos calcular as funções renormalizadas,

$$\hat{G}_R = (\hat{1} - \hat{Z} \hat{Z}^\dagger - \hat{Z}^\dagger \hat{Z})^{-1} \hat{G}, \quad (2.22)$$

$$\hat{T}_R = \hat{T} \hat{G} \hat{T}, \quad (2.23)$$

$$\hat{T}_R^\dagger = \hat{T}^\dagger \hat{G} \hat{T}^\dagger, \quad (2.24)$$

onde $\hat{G} = (\hat{1} - \hat{G}_0 \hat{T}_{00})^{-1} \hat{G}_0$, $\hat{Z} = \hat{G} \hat{T}$ e $\hat{Z}^\dagger = \hat{G} \hat{T}^\dagger$.

No caso dos nanotubos zigzag, a ligação entre anéis se dá de forma alternada como pode ser observado na figura 2.9 que ilustra um segmento aberto do CN (5, 0). Duas matrizes de hopping são necessárias, isto é, $\hat{T}_{2i,2i+1} = \hat{T}_1$ e $\hat{T}_{2i-1,2i} = \hat{T}_2 \forall i$. Com isso, a cada passo da renormalização, devemos dizimar dois anéis simultaneamente a fim de mantermos a simetria original do tubo. Ambas as matrizes de transferência \hat{T}_1 e \hat{T}_2 são diagonais mas apenas os elementos $T_{l,l}$ com l ímpar e par, respectivamente, são iguais a t , o que nos fornece $\hat{T}_{ij} = \hat{T}_{ji} \forall i \neq j$.

As funções renormalizadas \hat{G}_R , \hat{T}_{1R} e \hat{T}_{2R} são dadas por

$$\hat{G}_R = [\hat{1} - \hat{Z}_1 (\hat{1} - \hat{Z}_2 \hat{Z}_2)^{-1} \hat{Z}_1 - \hat{Z}_2 (\hat{1} - \hat{Z}_1 \hat{Z}_1)^{-1} \hat{Z}_2]^{-1} \hat{G} \quad (2.25)$$

$$\hat{T}_{1R} = \hat{T}_1 (\hat{1} - \hat{Z}_2 \hat{Z}_2)^{-1} \hat{Z}_2 \hat{Z}_1 \quad (2.26)$$

$$\hat{T}_{2R} = \hat{T}_2 (\hat{1} - \hat{Z}_1 \hat{Z}_1)^{-1} \hat{Z}_1 \hat{Z}_2, \quad (2.27)$$

onde $\hat{G} = (\hat{1} - \hat{G}_0 \hat{T}_{00})^{-1} \hat{G}_0$, $\hat{Z}_1 = \hat{G} \hat{T}_1$ e $\hat{Z}_2 = \hat{G} \hat{T}_2$.

O processo de dizimação continua até que $\hat{G}_R \rightarrow \hat{g}^*$. A LDOS em uma dada energia ω para nanotubos infinitos é obtida, então, calculando-se $\rho(\omega) = -\frac{1}{n_x \pi} \text{Im}\{\text{Tr} \hat{g}^*(\omega)\}$ onde n_x é o número de átomos ao longo do anel.

A densidade de estados eletrônicos em função da energia em unidades de γ_0 é mostrada na figura 2.10 para 4 nanotubos distintos: (a) (6, 6), (b) (7, 0) e (c) (12, 0). Resultados

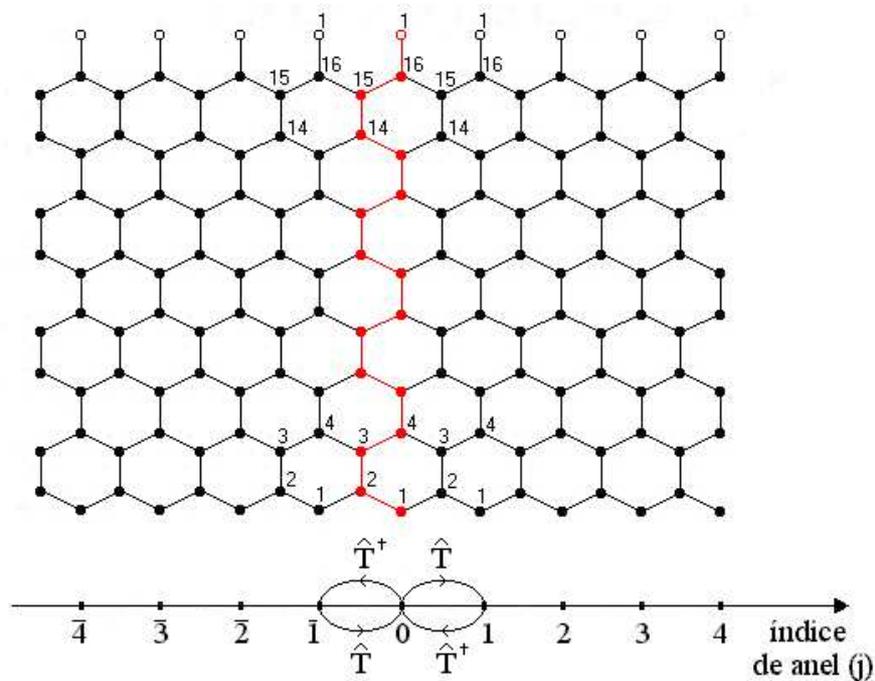


Figura 2.8: Segmento de um nanotubo armchair (4,4).

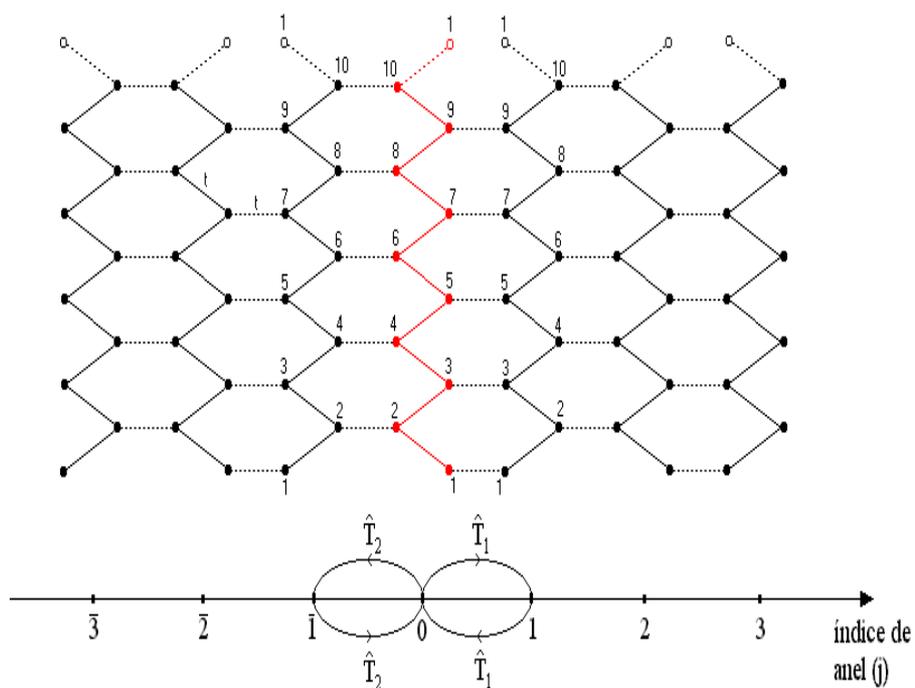


Figura 2.9: Segmento de um nanotubo zigzag (5,0).

idênticos aos obtidos a partir da equação 2.13 no espaço dos momentos foram obtidos aqui numericamente utilizando o formalismo de funções de Green. Os nanotubos (6,6)

e $(12, 0)$ são metais e apresentam um “plateau” próximo ao nível de Fermi ($E_F = 0$). A densidade de estados do nanotubo zigzag $(7, 0)$ é nula no nível de Fermi, caracterizando-o como um sistema semicondutor. Picos na densidade de estados podem ser claramente observados para determinados valores de energias e representam singularidades de Van-Hove características de estruturas unidimensionais, decorrentes dos pontos extremos da estrutura de bandas (veja figura 2.3). Utilizando-se de técnicas experimentais tais como espectroscopia de tunelamento por varredura (STS)[46] ou espectroscopia Raman[65], é possível fazer um mapeamento da LDOS e suas singularidades[17, 18, 66].

2.4.2 Toróides

As mesmas funções de Green localizadas, \hat{G}_0 , e matrizes de *hopping*, \hat{T}_{ij} , que respeitam a simetria dos respectivos tubos armchair e zigzag serão utilizadas para o cálculo da LDOS em sistemas toroidais aquirais. As relações de recorrência novamente são derivadas a partir da equação de Dyson (eq. 2.15). Levando-se em conta que o sistema é finito, o número fixo de camadas, N , define quantas dizimações devem ser realizadas no cálculo da LDOS. Sendo assim, para toróides aquirais armchair/zigzag (A/Z), $N = p$, enquanto que para os zigzag/armchair (Z/A), $N = 2p$. Além disso, deve-se lembrar que o primeiro anel de átomos está conectado ao N -ésimo anel, fechando o torus.

Por exemplo, a figura 2.11 esquematiza um caso particular de toróide contendo $N = 8$ camadas e cada um dos círculos desenhados representa uma sessão reta de um nanotubo armchair ou zigzag. Aplicando a equação de Dyson para extrair a função de Green local no anel $i = 0$ e levando em conta somente a interação entre anéis primeiros vizinhos ($i = 1$ e $i = 7$), obtemos

$$\hat{G}_{00} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{T}_{00} \hat{G}_{00} + \hat{G}_0 \hat{T}_{01} \hat{G}_{10} + \hat{G}_0 \hat{T}_{07} \hat{G}_{70}. \quad (2.28)$$

Consequentemente, as funções \hat{G}_{10} e \hat{G}_{70} dependem dos propagadores de seus respectivos vizinhos e assim sucessivamente. Isto leva a uma relação de recorrência fechada para o propagador \hat{G}_{00} e para as matrizes de “hopping” \hat{T}_{ij} . Uma extrapolação é feita então para se obter as relações de recorrência de um torus genérico com um número fixo N de seções retas. Estas equações são iteradas N vezes para obtermos a função de Green local, $G_{00}(\omega)$, do anel $i = 0$ de um toróide aquiral na energia ω . Abaixo seguem as relações para funções de Green e matrizes de transferência para toróides aquirais.

1. Armchair/Zigzag, $(n, n, -p, p)$, cujas matrizes de *hopping* entre anéis primeiros vizinhos são \hat{T} para ligações à direita e \hat{T}^\dagger à esquerda.

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{00}^j(\omega) &= [\hat{1} - \tilde{G}^{\dagger j-1}(\hat{T} + \tilde{T}^{\dagger j})\tilde{G}^j(\hat{T}^\dagger + \tilde{T}^j) - \tilde{G}^{\dagger j-1}\tilde{T}^{\dagger j-1}\tilde{G}^{j-1}\tilde{T}^{j-1}]^{-1}\tilde{G}^{\dagger j-1} \\ &\quad \tilde{T}^j = \hat{T}\tilde{G}^{j-1}\tilde{T}^{j-1} \\ &\quad \tilde{T}^{\dagger j} = \tilde{T}^{\dagger j-1}\tilde{G}^{j-1}\hat{T}^\dagger \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde $j = 1, \dots, p$ contabiliza o número de iterações e as funções $\tilde{G}^j(\omega)$ e $\tilde{G}^{\dagger j}(\omega)$ são dadas por

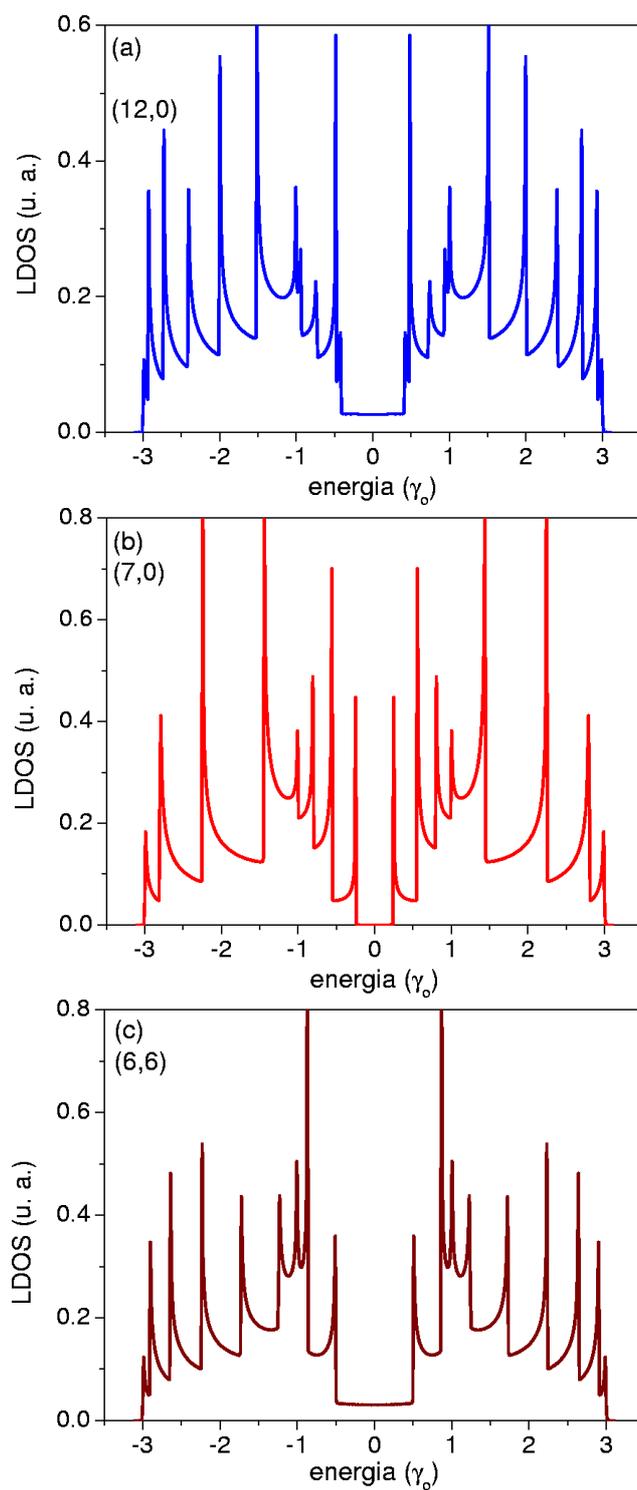


Figura 2.10: Densidade de estados locais (LDOS) calculadas a partir do método de dizimação para os CNs (a) (12,0) e (b) (7,0) e (c) (6,6).

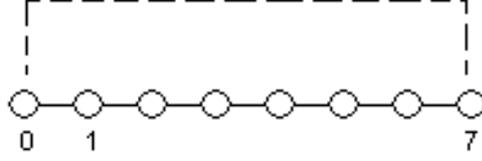


Figura 2.11: Representação esquemática de um toróide composto por de 8 anéis.

$$\begin{aligned}\tilde{G}^j &= [\hat{1} - \hat{G}_0 \hat{T} \tilde{G}^{j-1} \hat{T}^\dagger]^{-1} \hat{G}_0 \\ \tilde{G}^{\dagger j} &= [\hat{1} - \tilde{G}^{\dagger j-1} \tilde{T}^{\dagger j-1} \tilde{G}^{j-1} \tilde{T}^{j-1}]^{-1} \tilde{G}^{\dagger j-1}\end{aligned}\quad (2.30)$$

sendo \hat{G}_0 o locador despido definido na seção 2.3.

2. Zigzag/Armchair, $(n, 0, -p, 2p)$, cujas matrizes de *hopping* entre anéis primeiros vizinhos são alternadas em \hat{T}_1 e \hat{T}_2 .

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{00}^j(\omega) &= [\hat{1} - \tilde{G}^j (\hat{T}_1 + \tilde{T}_2^{\dagger j}) \tilde{G}^{\dagger j} (\hat{T}_1 + \tilde{T}_2^j)]^{-1} \tilde{G}^j \\ \tilde{T}_{\{1,2\}}^j &= \tilde{T}_{\{1,2\}} \tilde{A}_{\{2,1\}}^{j-2} \tilde{T}_{\{2,1\}} \tilde{G}^{\dagger j-2} \tilde{T}_{\{1,2\}}^{j-2} \\ \tilde{T}_{\{1,2\}}^{\dagger j} &= \tilde{T}_{\{1,2\}}^{\dagger j-2} \tilde{G}^{\dagger j-2} \tilde{T}_{\{2,1\}} \tilde{A}_{\{2,1\}}^{j-2} \tilde{T}_{\{1,2\}}\end{aligned}\quad (2.31)$$

onde $j = 1, \dots, 2p$, contabiliza o número de iterações e as funções $\tilde{G}^j(\omega)$, $\tilde{G}^{\dagger j}(\omega)$, $\tilde{A}_1^j(\omega)$ e $\tilde{A}_2^j(\omega)$ são dadas por

$$\begin{aligned}\tilde{G}^j &= [\hat{1} - \tilde{A}_2^{j-2} \tilde{T}_2^{j-2} \hat{G}_0 \tilde{T}_1 \tilde{A}_1^{j-2} \tilde{T}_1 \hat{G}_0 \tilde{T}_2^{j-2}]^{-1} \tilde{A}_2^{j-2} \\ \tilde{G}^{\dagger j} &= [\hat{1} - \hat{G}_0 \tilde{T}_2 \tilde{A}_1^{j-2} \tilde{T}_2]^{-1} \hat{G}_0 \\ \tilde{A}_1^j &= [\hat{1} - \hat{G}_0 \tilde{T}_1 \hat{G}_0 \tilde{T}_1]^{-1} \hat{G}_0 \\ \tilde{A}_2^j &= [\hat{1} - \tilde{G}^j \tilde{T}_2 \tilde{G}^j \tilde{T}_2]^{-1} \tilde{G}^j\end{aligned}\quad (2.32)$$

sendo \hat{G}_0 o locador despido definido na seção 2.3.

Portanto, a LDOS de um TCN composto por j anéis (seções retas) também é diretamente obtida pela expressão $\rho(\omega) = -\frac{1}{n_x \pi} \text{Im}\{\text{Tr} \hat{g}^*(\omega)\}$, sendo n_x a quantidade de átomos em um único anel. As propriedades eletrônicas destes sistemas toroidais podem ser explicadas fazendo uma correspondência direta com as propriedades de CNs infinitos.

Na figura 2.12 apresentamos a LDOS em função da energia de toróides A/Z com $(5, 5, -600, 600)$ em preto e $(5, 5, -800, 800)$ em vermelho[67, 61]. Conforme obtido no espectro de energia 2.5, a LDOS exibe uma sequência de estados eletrônicos discretos cujo número aumenta com o tamanho do torus. A altura dos picos está associada com o grau de degenerescência de cada um destes estados. Um nível localizado é observado na energia de Fermi sempre que o número de camadas é um múltiplo de 3, confirmando

que este sistema é do tipo II (metálico). Isto pode ser explicado a partir da estrutura de bandas de CNs armchair infinitos na qual 2 subbandas não-degeneradas se tocam em $k_F = 2\pi/3a$. Por sua vez, a regra de quantização 2.10 seleciona os vetores de onda longitudinais de modo que suas componentes assumam unidades de $2\pi/pa$. Logo, se p for um múltiplo de 3, um auto-estado no nível de Fermi é obtido. Caso contrário verifica-se a abertura de um pequeno gap de energia como mostrada na curva em vermelho da mesma figura.

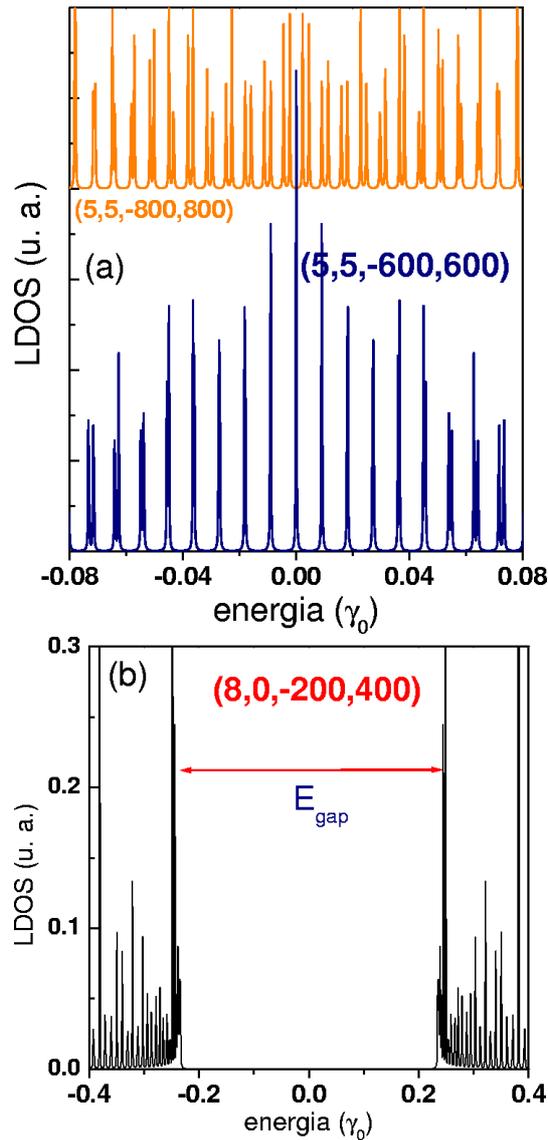


Figura 2.12: LDOS em função da energia para um toróide (a) $(5, 5, -p, p)$ com $p = 600, 800$ e (b) $(8, 0, -200, 400)$.

Estas principais características estão melhor apresentadas na figura 2.13 que mostra a evolução do espectro de energia em função do tamanho do torus (dado pelo número de camadas, N)[67]. Uma auto-energia surge no nível de Fermi sempre que se cumpra

a relação $p = 3j$, como uma reminiscência do caráter metálico do nanotubo gerador do toróide. À medida que o diâmetro do torus aumenta, o número de estados também aumenta, gerando um espectro contínuo de energias. O mesmo perfil eletrônico de CNs infinitos deve ser resgatado quando $p \rightarrow \infty$. A figura 2.13 também mostra a dependência do espectro de energia com o número de anéis, $N = 2p$, considerando uma segunda família de toróides, Z/A $(8, 0, -p, 2p)$. Neste caso, o sistema pertence a classificação tipo I (isolante) cujo gap de energia é igual ao do CN $(8, 0)$ gerador, $E_g = 1.25$ eV, e não depende do diâmetro do torus.

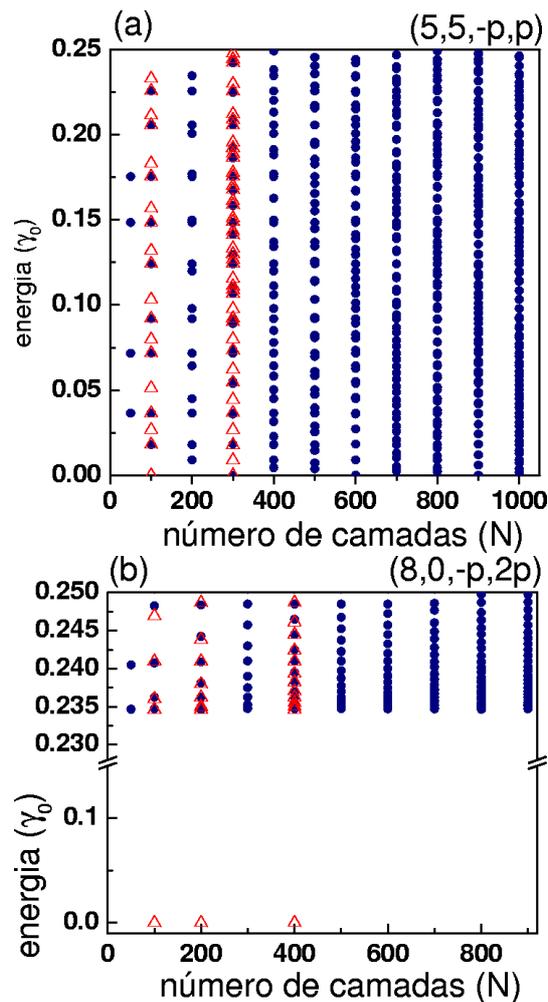


Figura 2.13: Evolução do espectro de energia em função do número de camadas para toróides (a) $(5, 5, -p, p)$ e (b) $(8, 0, -p, 2p)$. Os triângulos são resultados considerando uma vacância na estrutura.

Vimos, desta forma, que muitas das propriedades eletrônicas de sistemas toroidais podem ser explicadas a partir das propriedades de CNs infinitos quando efeitos de tensão e deformação da estrutura são desprezados. Analisaremos nas próximas seções como as propriedades de baixa energia de CNs e toróides variam quando impurezas substitucionais, vacâncias e campos externos são incorporados no modelo.

2.5 Dopagem: impurezas substitucionais

Uma das possíveis maneiras de modular as propriedades físicas de CNs é através de processos de dopagem química[68, 22] controlada ou indução de defeitos estruturais que quebram a simetria hexagonal característica da rede[70, 71, 72]. Estas perturbações alteram a densidade de carga nas suas vizinhanças, geram portadores de carga ou buracos e ativam processos de espalhamento eletrônico que podem ser modelados de acordo com a concentração de defeitos[73]. Isto permite a utilização de CNs dopados como partes constituintes em dispositivos retificadores[74, 75] e transistores[22, 76, 77]. A figura 2.14, por exemplo, mostra o comportamento da corrente em função da voltagem de porta aplicada no substrato em uma junção p-n cujo material hospedeiro é um SWCN. A metade esquerda do tubo foi recoberta por uma liga polimérica, fazendo com que o nanotubo se comporte como um semiconductor tipo-p, enquanto que a outra metade foi dopada com potássio (semiconductor tipo-n)[22, 78]. A voltagem de porta controla a concentração de elétrons e buracos, modificando o perfil de potencial na interface e levando o sistema a diferentes regimes de transporte. Podemos ver que a corrente aumenta ou diminui de acordo com a concentração de impurezas agregadas no CN. Este controle dos dopantes faz com que os nanotubos atuem como diodos semicondutores convencionais dentro da faixa de voltagem do regime II (vide figura 2.14), onde os elétrons da banda de condução do lado n podem migrar para a banda de valência do lado p à medida que a voltagem é ligada no sistema. Voltaremos a discutir sobre propriedades de transporte não linear em CNs com mais detalhes no capítulo 5.

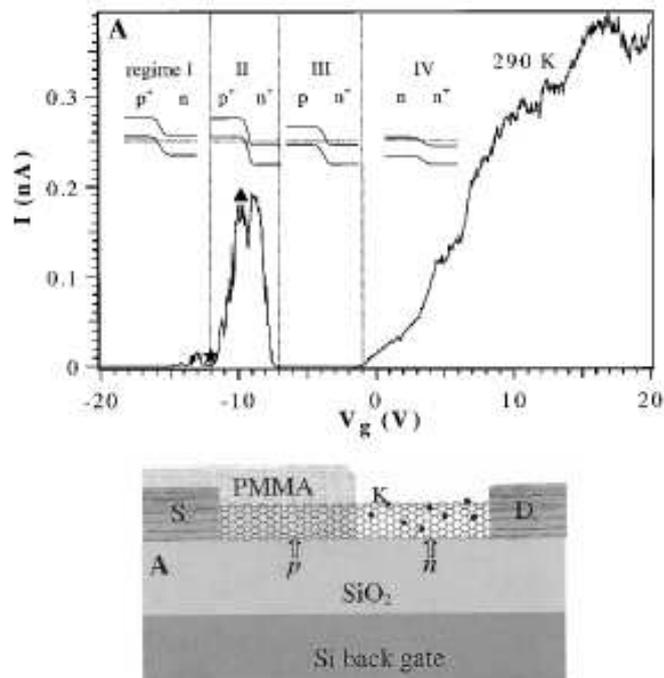


Figura 2.14: Curva característica de corrente versus voltagem de porta medida em um nanotubo dopado tipo junção p-n[22].

Em geral, a escolha da impureza substitucional é feita de forma a não causar fortes alterações na estrutura cristalina do material hospedeiro. Por exemplo, ao dopar GaAs com uma certa concentração de Al, a liga GaAsAl se mantém na forma Zinc-Blend já que os distintos átomos possuem, em média, o mesmo raio e possuem energia para hibridizar-se na forma sp^3 . Uma situação equivalente acontece para os nanotubos dopados com os elementos vizinhos da tabela periódica dos grupos III e V, ou seja, o B e o N respectivamente[79, 80]. Tal como o átomo de carbono, estes elementos podem hibridizar-se em estruturas sp^2 e sp^3 , possibilitando, assim, a realização de combinações estequiométricas capazes de criar híbridos de grafite e BN utilizando apenas estes 3 compostos (B, C, N). Recentemente, experimentos comprovaram a existência de formas tubulares de BN que se comportam como materiais isolantes devido a forte ligação iônica entre o boro e o nitrogênio[81, 82]. Sendo assim, é interessante estudar a física envolvida na dopagem substitucional de B e N em CNs. O B funciona como impureza aceitadora e o N como doadora, fornecendo novas possibilidades de elaboração de dispositivos retificadores de corrente (junções p-n), sem alterar a disposição dos átomos ao longo do tubo.

Uma forma simples de simular os efeitos de uma impureza tipo aceitadora ou doadora é alterar a auto-energia de um átomo de carbono (ε_i) cujo valor pode ser maior ou menor do que a energia de Fermi dependendo se ela é doadora ou aceitadora. A figura 2.15 apresenta a LDOS em função da energia obtida em um dos anéis de um nanotubo metálico (5,5) que contém uma única impureza. A simetria elétron-buraco em torno da energia de Fermi não é mais mantida pois a presença da impureza quebra a operação de inversão axial (rotações de um ângulo de π em torno do eixo de simetria). Devemos lembrar, no entanto, que a simetria de inversão ao longo da direção perpendicular ao eixo é preservada. Notamos o aparecimento de picos largos dentro da região contínua de estados, abaixo (fig. a) e acima (fig. b) do nível de Fermi. Estes são estados quase-ligados associados a presença de impurezas tipo doadora e aceitadora de elétrons, respectivamente.

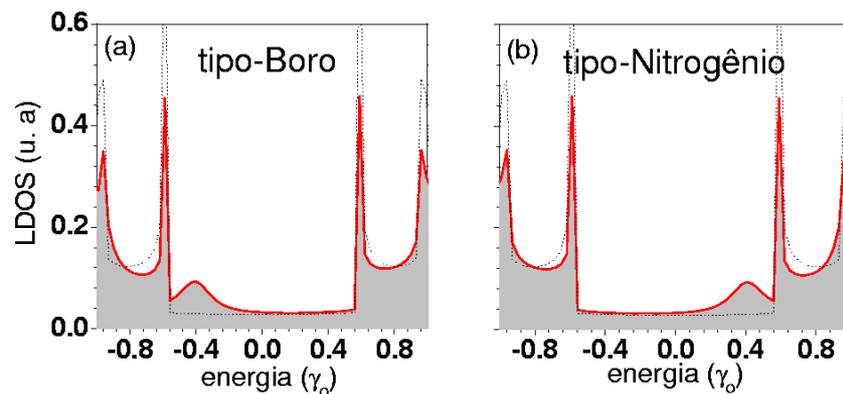


Figura 2.15: LDOS em função da energia de uma nanotubo (5,5) com uma impureza substitucional (a) tipo boro e (b) tipo nitrogênio.

Na figura 2.16 mostramos a LDOS de nanotubos semicondutores em função da energia, considerando duas impurezas do tipo aceitadoras com energias distintas. Ambos os níveis de impureza surgem dentro da janela do gap de energia mas em posições que dependem da energia potencial local gerada por cada uma delas, de maneira similar ao que ocorre em

materiais semicondutores convencionais dopados com baixas concentrações de impurezas.

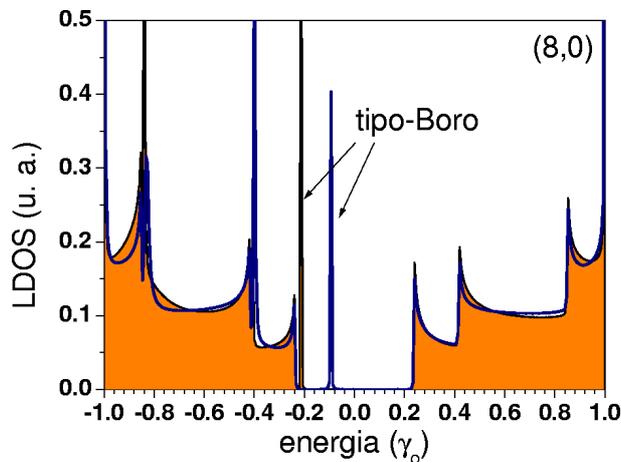


Figura 2.16: LDOS em função da energia de um nanotubo (8,0) incluindo impurezas substitucionais tipo-Boro de energias distintas.

A presença destas impurezas também influencia fortemente as propriedades de transporte em CNs. Canais de condução podem ser espalhados em determinadas energias, passando a não contribuir mais para o transporte eletrônico. As energias onde estes espalhamentos ressonantes podem ocorrer dependem do tipo de impureza pois estas geram estados quase-ligados de simetria bem definida. Estas idéias serão discutidas mais adiante no capítulo de fenômenos de transporte em CNs (capítulo 5).

Apesar da simplicidade inerente ao modelo TB contendo 1 orbital, estes resultados concordam bem com os obtidos via métodos mais completos de primeiros princípios envolvendo cálculos auto-consistentes de pseudopotenciais não-locais no sítio da impureza[83, 84]. Discrepâncias maiores entre os modelos surgem quando considera-se a existência de uma vacância na rede hexagonal. Isto se deve ao fato de que um melhor tratamento da densidade de carga local é necessário, uma vez que não apenas os estados π e π^* são espalhados por este tipo de defeito mas também há o aparecimento de estados ressonantes associados com as quebras das ligações σ .

Fenômenos similares aos dos CNs dopados ocorrem para sistemas toroidais. A figura 2.17 mostra espectros de energia de dois toróides pertencentes a classificação I [(5, 5, -100, 100)] e III [(8, 0, -100, 200)] (vide seção 2.2.2), incluindo 1 impureza do tipo aceitadora ou doadora[67]. Conforme esperado, estados bem definidos surgem na janela do torus isolante (tipo I), associados com a impureza substitucional correspondente. Por sua vez, os estados quase-ligados da impureza se perdem em meio ao espectro de energia do toróide semicondutor (tipo III). Um outro fato muito importante deve ser destacado que é o levantamento da degenerescência de todos os níveis de energia em relação ao espectro do material puro. Para este tipo de sistema em particular, a impureza não quebra apenas as operações de inversão em torno do eixo do CN que compõe o torus mas, também, em torno do eixo perpendicular ao plano da molécula. Isto faz com que o espectro de energia do TCN seja completamente desmembrado devido a presença da impureza.

Analisaremos também o comportamento da energia de ligação devido a presença

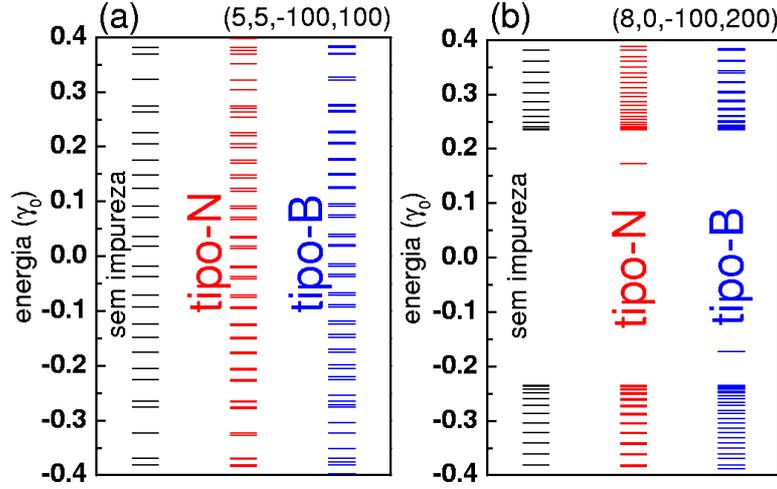


Figura 2.17: Espectros de energia de toróides (a) $(5, 5, -100, 100)$ e (b) $(8, 0, -100, 200)$ considerando impurezas substitucionais tipo B e N.

de uma impureza substitucional em CNs metálicos considerando um cálculo bastante simples[85]. Esta energia pode ser escrita em termos das funções de Green de CNs perfeitos. Aplicando a equação de Dyson temos que,

$$F = G + G V_0 F = G + G T G, \quad (2.33)$$

onde $T = V_0(1 - G V_0)^{-1}$, F e G são as funções de Green perturbada e não-perturbada, respectivamente, e V_0 denota a energia potencial associada com a impureza isolada, localizada no sítio $i = 0$. A variação de energia total devido a impureza é definida pela expressão

$$\Delta\varepsilon = \int_{-\infty}^{E_F} d\omega \text{Im Tr} \sum_j (F_{jj} - G_{jj}), \quad (2.34)$$

onde j varre todas as células unitárias do CN e o traço é realizado sobre todos os sítios de carbono em cada uma das células unitárias. Utilizando propriedades cíclicas do traço e integrando por partes, esta equação pode ser reescrita como

$$\Delta\varepsilon = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ E_F \ln[1 - G_{00}(E_F)V_0] - \int_{-\infty}^{E_F} d\omega \ln[1 - G_{00}(\omega)V_0] \right\}, \quad (2.35)$$

onde G_{00} é o locador não perturbado no sítio da impureza. A partir da expressão analítica da função de Green de CNs é possível demonstrar, que G_{00} oscila em função do raio do CN, portanto, espera-se que $\Delta\varepsilon$ também apresente um comportamento oscilante. No limite de espalhamento fraco ($V_0 \ll 1$) a equação 2.35 se reduz a

$$\Delta\varepsilon \approx V_0 \{n_0 - E_F \rho_0(E_F)\} \quad (2.36)$$

onde ρ_0 e n_0 são a LDOS não perturbada e o número de ocupação no sítio da impureza, respectivamente. Neste limite é possível também considerar que o potencial da impureza

depende diretamente da diferença de valência entre a impureza e o material hospedeiro (Δn), de tal forma que $V_0 \approx -\Delta n/\rho_0(E_F)$. Logo,

$$\Delta\varepsilon \approx \Delta n \left\{ E_F - \frac{n_0}{\rho_0(E_F)} \right\}. \quad (2.37)$$

Normalmente, o potencial V_0 é determinado através da redistribuição de carga em torno da impureza. Para sistemas metálicos, esta energia potencial é calculada impondo neutralidade de carga local ou global, no entanto, estamos interessados apenas em estudar o comportamento geral da energia de ligação da impureza com o raio do CN. A figura 2.18 mostra explicitamente a dependência de $\Delta\varepsilon/\Delta n$ em função do raio de nanotubos zigzag metálicos, $(n, 0)$ com $n = 6, 9, 12, \dots$

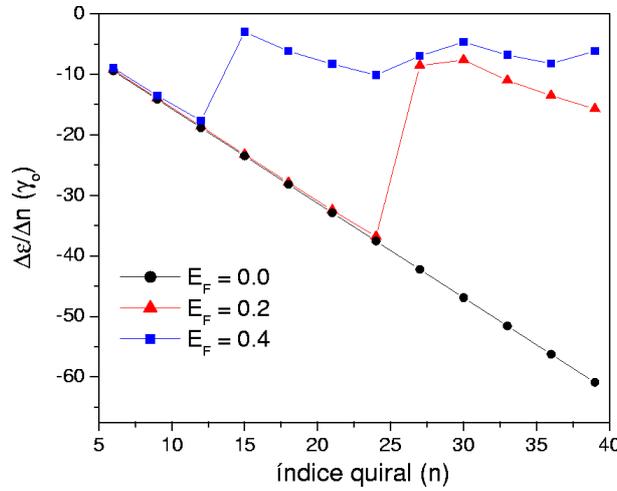


Figura 2.18: Dependência da energia de ligação com o raio do nanotubo zigzag.

Este mesmo tipo de resultado foi obtido por Ferreira et al., considerando nanotubos armchair[85]. Um comportamento oscilatório da LDOS (e conseqüentemente para $\Delta\varepsilon$) é esperado somente quando a energia de Fermi é alterada ($E_F \neq 0$), em analogia com o efeito de Haas-van Alphen observado em materiais metálicos. As oscilações da LDOS neste efeito são provocadas pelo campo magnético que desloca os níveis quantizados de energia de acordo com sua intensidade. Um destes estados pode, periodicamente, cruzar o nível de Fermi gerando a oscilação. No caso dos nanotubos, o papel do campo magnético é realizado pela condição de contorno ao longo da direção circunferencial, imposta no modelo da folha de grafeno. A quantização do vetor de onda paralelo a direção circunferencial é um efeito de tamanho e depende do perímetro do tubo. Alterando o diâmetro do tubo, níveis de energia quantizados se movem dentro do espectro e, portanto, oscilações radiais na LDOS serão geradas quando um destes estados atravessar o nível de Fermi. Estas oscilações não são observadas quando $E_F = 0$ pois o número de estados quantizados que intersece os pontos de alta simetria que compõem a superfície de Fermi é preservado mesmo quando o diâmetro do nanotubo é alterado. À medida que o nível de Fermi é modificado, contornos que representam superfícies de iso-energia surgem na 1ZB do grafite. Neste caso, distintos níveis quantizados de energia podem cruzar estas superfícies,

quando há variação radial, explicitando as oscilações.

2.6 Heterojunções

Heterojunções de diferentes nanotubos de carbono podem ser idealizadas, por exemplo, como partes integrantes de dispositivos eletrônicos. A junção, geralmente, é criada pela presença de um defeito topológico na rede hexagonal do grafeno que conecta dois nanotubos semi-infinitos[86]. Neste sentido, diferentes junções podem ser propostas utilizando-se apenas nanotubos de carbono sejam eles metálicos (M) ou semicondutores (S).

O menor defeito possível que altera a quiralidade sem mudar drasticamente a curvatura local do tubo é o par pentágono-heptágono (5 – 7)[41]. Cálculos de primeiros princípios de dinâmica molecular indicaram que heterojunções nas quais o defeito está alinhado na direção axial dos tubos são mais estáveis do que quando o defeito é disposto ao longo da direção circunferencial [87]. Propriedades eletrônicas de heterojunções do tipo metal/semicondutor (M/S), por exemplo, podem ser estudadas investigando como a densidade de estados local se comporta em ambos os lados, semicondutor e metálico[88]. Oscilações do tipo Friedel podem ser evidenciadas no lado metálico enquanto que, no lado semicondutor, a densidade de estados local decai exponencialmente à medida que se afasta da junção[85].

Na figura 2.19 mostramos um tipo de junção na qual um par 5 – 7 conecta dois nanotubos zigzag semi-infinitos: $(n, 0)/(n - 1, 0)$. Para obtermos a densidade de estados local no anel intermediário da junção, calculamos inicialmente as funções de Green de superfície dos dois nanotubos semi-infinitos consituíntes usando as técnicas de renormalização no espaço real. Em seguida, os nanotubos são conectados, por meio da junção, aplicando-se equações de Dyson apropriadas. Escolhemos esta heterojunção para investigar as propriedades de transporte no equilíbrio e fora do equilíbrio devido a sua simplicidade e versatilidade para alterar o caráter eletrônico de suas partes constituintes.

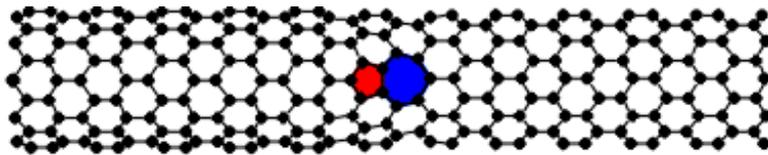


Figura 2.19: Junção $(n, 0)/(n - 1, 0)$.

Na figura 2.20 mostramos alguns resultados de LDOS para diferentes tubos conectados (M/S e S/S). Nota-se claramente que a simetria elétron-buraco, presente em nanotubos perfeitos, é quebrada devido a junção. Além disso, observamos estados localizados na região de gap em heterojunções do tipo S/S, correspondentes aos estados de interface induzidos pelo defeito. No defeito tipo par pentágono-heptágono, um átomo de carbono é retirado do tubo de maior diâmetro gerando o pentágono e um átomo de carbono é incluído no lado de menor diâmetro formando um heptágono. Sendo assim, podemos visualizar este sistema como um nanotubo efetivo dopado com 1 impureza do tipo aceitadora e 1 impureza do tipo doadora. Isto explica o aparecimento dos estados ligados na região de gap, próximo à banda de valência e o outro localizado próximo a banda de condução.

No caso de heterojunções do tipo S/M, um plateau na LDOS é observado e estados de interface associados com o defeito não são visualizados. Na figura 2.20 mostramos a redução da LDOS no nível de Fermi, calculada no anel intermediário da junção em função do índice n .

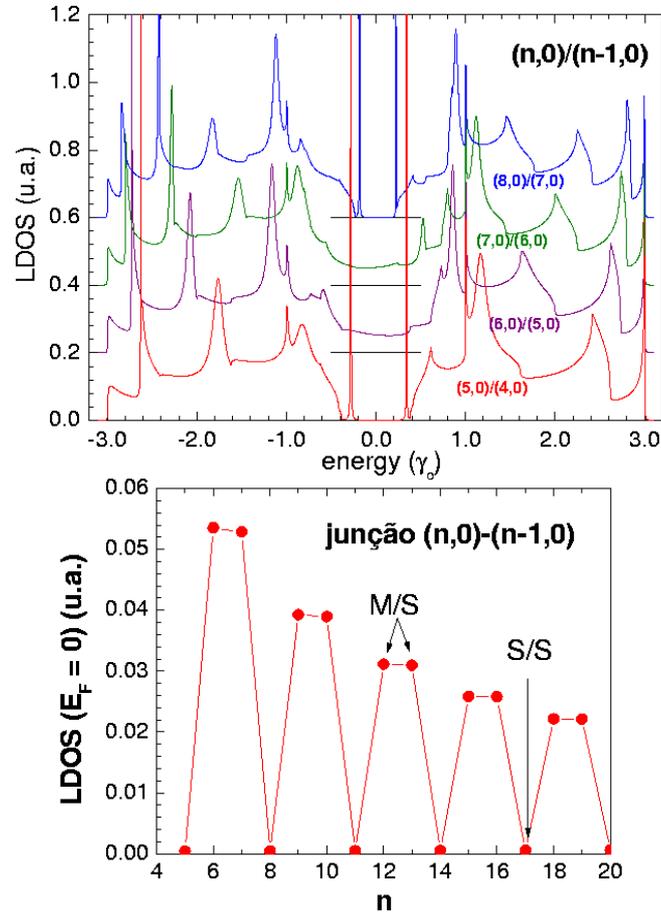


Figura 2.20: Densidade de estados local (a) em diferentes heterojunções $(n, 0)/(n - 1, 0)$ e (b) $LDOS(E_F)$ em função do índice quiral n .

Junções mais extensas podem ser idealizadas introduzindo um número maior de anéis intermediários entre o pentágono e o heptágono. Estas junções do tipo $(n, 0)/(n - l, 0)$ são então construídas adicionando l anéis intermediários como mostrado na figura 2.21 para uma heterojunção particular $(9, 0)/(12, 0)$.

Uma heterojunção idealizada que possui propriedades de transporte bastante peculiares, foi proposta por L. Chico et al. conectando, diretamente, um nanotubo zigzag $(2n, 0)$ com um armchair (n, n) [89]. A junção é composta por um anel de pares pentágono-heptágono dispostos ao longo da direção circunferencial (vide figura 2.24), isto é, não é necessário agregar anéis intermediários entre os tubos. A figura 2.22 mostra a dependência da LDOS com a energia considerando uma heterojunção metálica $(12, 0)/(6, 6)$. No gráfico de cima vemos a LDOS calculada no primeiro anel localizado no tubo $(12, 0)$ e abaixo, no primeiro anel do lado $(6, 6)$. Nas duas situações, a LDOS em torno do nível de

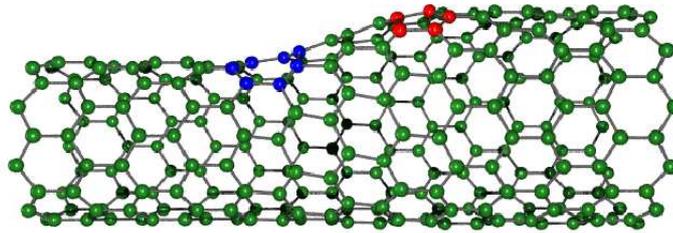


Figura 2.21: Junção $(9,0)/(12,0)$ com 3 anéis intermediários.

Fermi é diferente de zero, caracterizando um sistema metálico. A simetria elétron-buraco é quebrada, conforme esperado, e um estado de interface associado com os defeitos surge na energia $E = -0.285$ eV. É possível demonstrar que, de fato, este estado está associado com a interface pois, ao analisar sua dependência espacial da LDOS, comprova-se que a maior concentração eletrônica está localizada justamente na interface. Além disso, algumas reminiscências da estrutura eletrônica dos respectivos nanotubos perfeitos são mantidas. Veremos adiante que esta junção é composta por estados de natureza localizada em torno do nível de Fermi. Isto acarretará fortes consequências nas propriedades de transporte das heteroestruturas, tais como espalhamento total de elétrons e supressão da condutância.

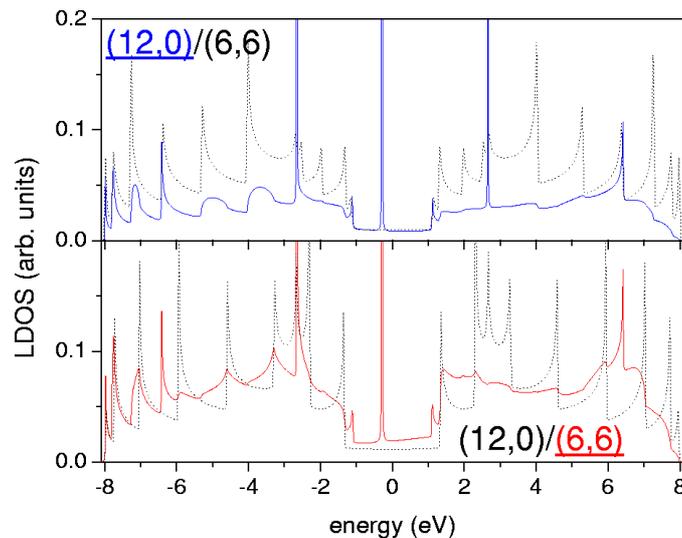


Figura 2.22: LDOS em função da energia da junção $(12,0)/(6,6)$ em ambos os lados da heteroestrutura.

2.7 Pontos Quânticos

Pontos quânticos (PQs) são estruturas quasi-zero-dimensionais que apresentam confinamento quântico nas 3 direções (xyz). Devido ao confinamento eletrônico, seus níveis de energia são quantizados produzindo características marcantes nas curvas de densidade de estados, condutância, corrente e outras propriedades físicas. Investigamos aqui as propri-

idades eletrônicas, magnéticas e de transporte em pontos quânticos formados pela junção de tubos de carbono.

Uma forma natural de gerar pontos quânticos de nanotubos de carbono é adicionar dímeros (C_2) em um pequeno segmento do tubo que sofre uma certa tensão [90]. Os dímeros podem ser adsorvidos durante o processo de síntese de nanotubos ou podem ser depositados com o auxílio de uma ponta de STM. Estruturas de dupla barreira e super-redes de SWCN também podem ser realizadas[91] deformando diferentes regiões de um mesmo nanotubo.

A combinação de 3 (ou mais) parcelas de nanotubos através de heterojunções, pode ser utilizada para idealizar um sistema tipo ponto quântico. Uma proposta de ponto quântico é a combinação de dois nanotubos semicondutores quirais (semi-inifinitos) a um nanotubo metálico armchair (finito) (S/M/S)[92]. Neste caso, a conexão exige que o defeito, pares pentágono-heptágono, esteja disposto ao longo da direção circunferencial. Mostra-se que este sistema se comporta como um dispositivo zero-dimensional apresentando estados eletrônicos completamente confinados, cujo número, a diferença de energia e confinamento espacial variam em função do tamanho do ponto quântico.

Em trabalhos anteriores, investigamos o comportamento da estrutura eletrônica e propriedades de transporte em pontos quânticos do tipo S/S/S [(7,0)/(11,0) $_N$ /(7,0)] e S/M/S [(8,0)/(12,0) $_N$ /(8,0)], onde N é o número de camadas distribuídas ao longo da região confinada (tubo central)[93, 94, 95]. Um exemplo de heteroestrutura tipo ponto quântico, (9,0)/(12,0) $_N$ /(9,0), está mostrada na figura 2.23 e podemos ver que suas junções possuem uma região intermediária formada por 3 anéis.

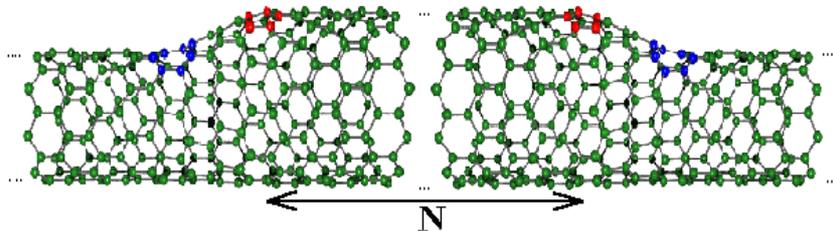


Figura 2.23: Esquema de um ponto quântico de nanotubos de carbono (9,0)/(12,0) $_N$ /(9,0).

Motivados em estudar efeitos adicionais no modelo de PQ, tais como aplicação de campos externos, escolhemos outra heteroestrutura cujas conexões entre as parcelas fossem diretas e mais simples de serem implementadas. Optamos pelo ponto quântico metálico, (12,0)/(6,6) $_N$ /(12,0), proposto por Chico et al. cuja geometria particular permite que não seja necessário incrementar anéis intermediários nas junções[96, 97]. A região confinada desta heteroestrutura possui N camadas onde cada camada equivale a uma célula unitária do nanotubo (6,6). Portanto, a extensão finita do ponto quântico possui um comprimento total de $L_{PQ} = (N + 1)a/2$.

2.7.1 Estabilidade Mecânica

A figura 2.24 mostra um ponto quântico contendo $N = 5$ camadas[98]. A estrutura proposta foi otimizada utilizando técnicas de simulação Monte Carlo, baseadas em mecanismos de minimização de energia que obedecem a já conhecida metodologia de Metropolis.

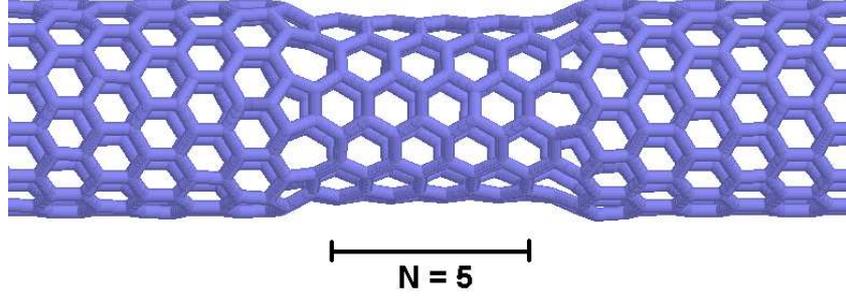


Figura 2.24: Esquema de um ponto quântico de nanotubos de carbono $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ com $N = 5$.

Pode-se ver facilmente que o anel de defeitos do lado esquerdo está rodado de 20° em relação ao outro (lado direito). Logo, um heptágono do lado esquerdo está exatamente defronte a um pentágono do lado direito e vice-versa. Uma pequena região de constricção é formada ao longo do tubo $(6,6)$, uma vez que a diferença entre os raios não é muito significativa ($R_{(6,6)} = 4.07 \text{ \AA}$ e $R_{(12,0)} = 4.70 \text{ \AA}$).

A energia total de um sistema de M átomos e que será testada de acordo com o critério Metrópolis, é dada por

$$E = \sum_{i=1}^M E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (2.38)$$

onde V_{ij} é um potencial interatômico empírico, de natureza clássica, desenvolvido por Tersoff[99, 100, 101]. Este potencial reproduz bem energias de coesão, propriedades elásticas, interações fonônicas, parâmetros de rede e energias de ligação de várias formas de carbono tais como grafite e diamante. Sua energia de ligação é modelada através de uma função explícita das coordenadas atômicas (r_i),

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) \{ f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}) \}, \quad (2.39)$$

onde $r_{ij} = |r_i - r_j|$, f_c é uma função de corte que limita suavemente o alcance do potencial a átomos primeiros vizinhos (interação de curto alcance) e f_R e f_A são as partes repulsiva e atrativa do potencial, respectivamente. Esta limitação no alcance do potencial é vantajosa em termos de custo computacional, no entanto, interações de longo alcance, tais como de Van Der Waals, não são bem descritas por esta modelagem. A forma explícita destes funcionais e a parametrização particular para o átomo de carbono são dadas por

$$f_c(r) = \left\{ \begin{array}{ll} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r-D}{D}\right), & R - D < r < r + D \\ 0, & r > D + R, \end{array} \right\}$$

com $R = 1.95 \text{ \AA}$ e $D = 0.15 \text{ \AA}$,

$$\begin{aligned} f_R(r) &= A \exp(\lambda_1 r) \\ f_A(r) &= -B \exp(\lambda_2 r), \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde $A = 1393.6 \text{ eV}$, $B = 346.74 \text{ eV}$, $\lambda_1 = 3.4879 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 2.2119 \text{ \AA}$,

$$\begin{aligned}
 b_{ij} &= (1 + \beta^n y_{ij}^n)^{1/2n} \\
 y_{ij} &= \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \\
 g(\theta) &= 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos(\theta))^2}
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

sendo θ_{ijk} o ângulo formado entre as ligações ij e ik , $h = -0.57058$, $c = 38049$, $d = 4.3484$, $\beta = 1.5724 \times 10^{-7}$ e $n = 0.72751$. A dependência angular do potencial está na função $g(\theta)$ e seus valores mínimos estão bem próximos de 120° para o caso do grafite. Sendo assim, pode-se comprovar que o grafeno possui um valor mínimo de energia (por átomo de carbono) de -7.410 eV e esta se encontra quando $r = a_{CC} = 1.42 \text{ \AA}$.

A energia total de um ponto quântico $(12,0)/(6,6)_5/(12,0)$, a temperatura nula, obtida em nossas simulações equivale a -7.314 eV/átomo . Esta energia praticamente não se altera quando novas camadas são adicionadas na região central. Seu valor é aproximadamente igual ao encontrado para um nanotubo $(6,6)$ perfeito ($E_{(6,6)} = -7.312 \text{ eV/átomo}$) e 0.019 eV acima da energia de um nanotubo $(12,0)$ perfeito ($E_{(12,0)} = -7.333 \text{ eV/átomo}$). A variação da energia total do ponto quântico estudado e dos tubos perfeitos isolados com a temperatura é mostrada na figura 2.25. Observamos um comportamento linear para os 3 sistemas estudados e todas as retas possuem o mesmo coeficiente angular ($\Delta E/\Delta T = 1.3 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$). Esta invariância nas inclinações se deve ao fato de que os 3 sistemas são compostos apenas por átomos de carbono que, em média, sofrem a mesma variação de energia em resposta ao aumento de temperatura.

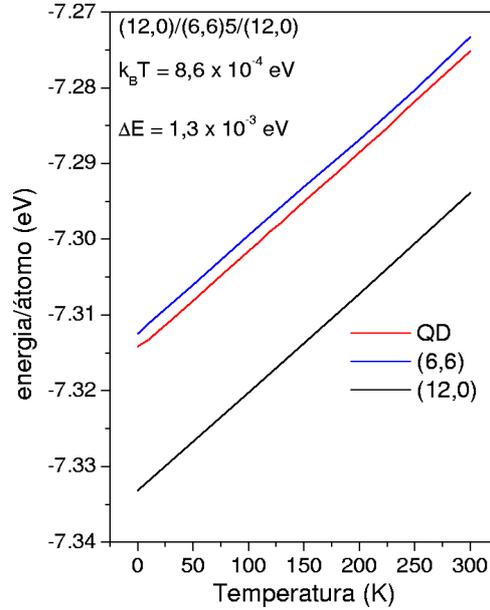


Figura 2.25: Energia total por átomo em função da temperatura para o ponto quântico $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ e os tubos isolados $(12,0)$ e $(6,6)$.

A temperatura ambiente, a energia total do sistema atinge $-7.275 \text{ eV}/\text{átomo}$ e notamos que a estrutura atômica não se altera durante toda faixa de temperatura, indicando que o sistema é bastante robusto mesmo a temperatura ambiente. Conseqüentemente, a energia de formação de seus defeitos deve ser maior que a energia térmica máxima que impomos ao sistema de $k_B T = 0.258 \text{ eV}$ quando $T = 300 \text{ K}$. A energia de formação por defeito pode ser facilmente calculada a partir da expressão

$$E_{for} = \frac{N_{total}}{N_{def}}(E_{PQ} - E_{tubo}), \quad (2.42)$$

onde E_{PQ} é a energia total por átomo de um ponto quântico contendo um número total de átomos igual a $N_{total} = N_{(6,6)} + N_{(12,0)}$. O segundo termo, E_{tubo} , é uma média das energias dos tubos perfeitos, ponderada pelo número de átomos de cada parte constituinte do ponto quântico, isto é,

$$E_{tubo} = N_{(6,6)}E_{(6,6)} + N_{(12,0)}E_{(12,0)}. \quad (2.43)$$

A quantidade N_{def} é o número de pentágonos e heptágonos que compõem a junção. Para este ponto quântico, em particular, uma heterojunção possui 6 heptágonos e 6 pentágonos, logo, $N_{def} = 24$. Considerando um ponto quântico com 5 camadas na região central e $N_{total} = 1944$, obtemos $E_{for} = 1.215 \text{ eV}/\text{defeito}$. De fato, esta energia está muito acima do alcance máximo de energia térmica imposto em nossas simulações. Por outro lado, ela é bem menor que a energia de formação de uma vacância em grafite, por exemplo, ($E_{vac} \approx 4 - 9 \text{ eV}/\text{vac}$)[102, 103] e em CNs ($E_{vac} \approx 6.5 - 7.1 \text{ eV}/\text{vac}$)[104].

A partir de $T = 300 \text{ K}$, reduzimos bruscamente a temperatura até $T = 0 \text{ K}$ e constatamos que a energia do sistema retornou ao valor inicial de $-7.314 \text{ eV}/\text{átomo}$ sem sofrer modificações estruturais, confirmando sua alta estabilidade perante variações térmicas abruptas.

2.7.2 Estrutura Eletrônica

Vimos que, geometricamente, o casamento dos tubos (12,0) e (6,6) é praticamente perfeito. Esta simetria, somada com os efeitos de tamanho finito do sistema, trazem conseqüências interessantes às propriedades eletrônicas e de transporte deste ponto quântico metálico (12,0)/(6,6)_N/(12,0). Para estudar a estrutura eletrônica deste sistema, analisamos curvas de LDOS obtidas através do formalismo de funções de Green, considerando pontos quânticos de diferentes tamanhos. A figura 2.26 mostra a LDOS em função da energia ($\gamma_0 = -2.66 \text{ eV}$) para uma série de pontos quânticos com $N=2,4,6,20$. Os picos associados com a interface característica desta junção particular correspondem aos estados que estão localizados em torno de $E \approx -0.285 \text{ eV}$ [89, 97]. Para pontos quânticos contendo poucas camadas, as funções de onda eletrônicas associadas com as duas interfaces se interferem, alterando a localização em energia desses estados. À medida que a região de confinamento aumenta, os estados de interface se separam espacialmente e, portanto, sua localização em energia tende a ser fixada em $E = -0.285 \text{ eV}$, ou seja, independe do número de camadas N . Os demais picos correspondem aos efeitos de quantização do tubo finito (6,6). As subbandas contínuas do tubo (6,6) se “quebram” em níveis discretos, de natureza localizada,

devido a limitação espacial do mesmo. Estes estados aparecem superpostos ao plateau de LDOS não nula (simétrico em relação a $E = 0.0 eV$) associado ao tubo (12,0)[98]. Podemos dizer que este quadro reflete uma perturbação na estrutura eletrônica do tubo infinito (12,0) provocada pela presença do tubo (6,6)[89].

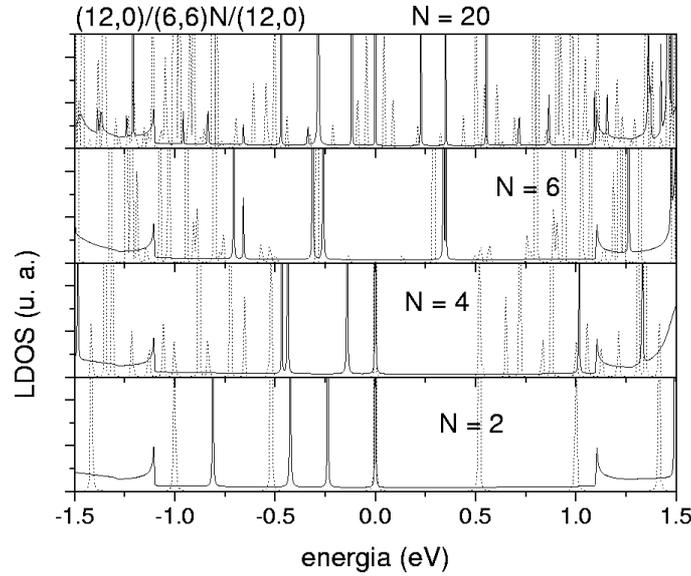


Figura 2.26: LDOS em função da energia de pontos quânticos (12,0)/(6,6)_N/(12,0) com $N = 2, 4, 6, 20$.

As linhas pontilhadas na figura 2.26 se referem a LDOS calculada para um nanotubo armchair (6,6) isolado e finito com o mesmo tamanho da região de confinamento do ponto quântico. Modelos baseados na condição de confinamento de uma “partícula em uma caixa 1D”, obtêm uma regra de quantização capaz de prever o aparecimento (ou não) de um estado no nível de Fermi para tubos finitos[105, 106]. Considerando um tubo armchair finito com N camadas, mostra-se que k_F é um estado permitido quando o número total de camadas é igual a $N = 3j + 1$ com $j = 1, 2, 3, \dots$ [106]. No caso do ponto quântico de N camadas, observamos que além do aparecimento dos estados localizados na energia de Fermi para $N = 3j + 1$, outros tamanhos também apresentam este estado como pode ser visto na figura 2.27 que mostra a evolução do espectro de energia em função do tamanho da estrutura. Podemos ver que uma nova regra rege o surgimento de um estado localizado no nível de Fermi: $N = 3j \pm 1$.

Para melhor investigarmos a natureza desses estados, calculamos a dependência espacial da LDOS ao longo da heteroestrutura, para certos níveis de energia. A figura 2.28 apresenta a variação espacial da LDOS, fixando uma energia associada ao estado de interface para um ponto quântico contendo 20 camadas. Este resultado comprova a forte localização eletrônica somente em torno das posições da interface em $j = 1$ e $j = 20$ que delimitam a região de confinamento.

Na figura 2.29, analisamos como a LDOS de $E_F = 0.0$ se distribui quando a região de confinamento aumenta ($N = 4, 5, \dots, 9$). As interfaces estão localizadas em $j = 1$ e $j = N$. Observamos que apesar do caráter metálico de todos os tubos constituintes, a densidade de portadores está completamente confinada na região finita do nanotubo (6,6) quando a

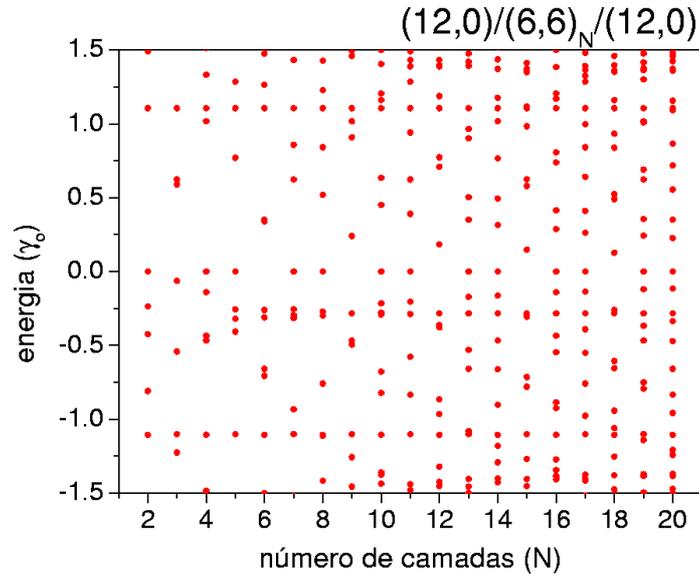


Figura 2.27: Evolução do espectro de energia de um ponto quântico $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ em função do número de camadas N da parte central.

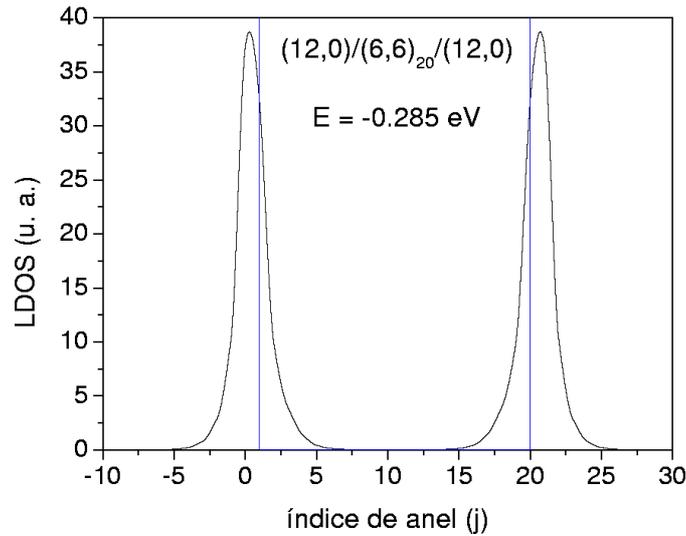


Figura 2.28: Variação espacial da LDOS em um ponto quântico com $N = 20$ e fixando a energia em $E = -0.285 \text{ eV}$ correspondente a um estado de interface.

regra generalizada $N = 3j \pm +1$ é satisfeita. A LDOS se estende por todo comprimento $L_{PQ} = (N + 1)a/2$ do tubo metálico $(6,6)$ e é rapidamente amortecida além dos limites das interfaces. Caso a regra não seja satisfeita, conforme obtido para $N = 6$ e $N = 9$, $LDOS(E_F)=0$ ao longo de toda parte central do ponto.

Realizando o mesmo cálculo para alguma energia situada no plateau e fixando $N = 20$, vemos uma baixa densidade de portadores mas que se distribuem uniformemente nos tubos semi-infinitos $(12,0)$. Dentro da região de confinamento, entre $j = 1$ e $j = 20$, a concentração eletrônica é aproximadamente nula. Isto mostra que esta estrutura funciona

como um ponto quântico metálico ideal onde os estados originados pelo confinamento não se acoplam aos estados do espectro contínuo dos contatos semi-infinitos. O transporte de corrente está seriamente comprometido devido a esta particularidade que se prolonga por todos os estados situados na janela do plateau. Na figura 2.30 mostramos a LDOS em função do índice de anel para um ponto quântico com 20 camadas, fixando os 3 primeiros picos do espectro energético. Novamente, a densidade eletrônica se mantém dentro do ponto quântico mas, uma modulação extra é induzida nas funções de onda estendidas de níveis de energia posicionados fora da energia de Fermi.

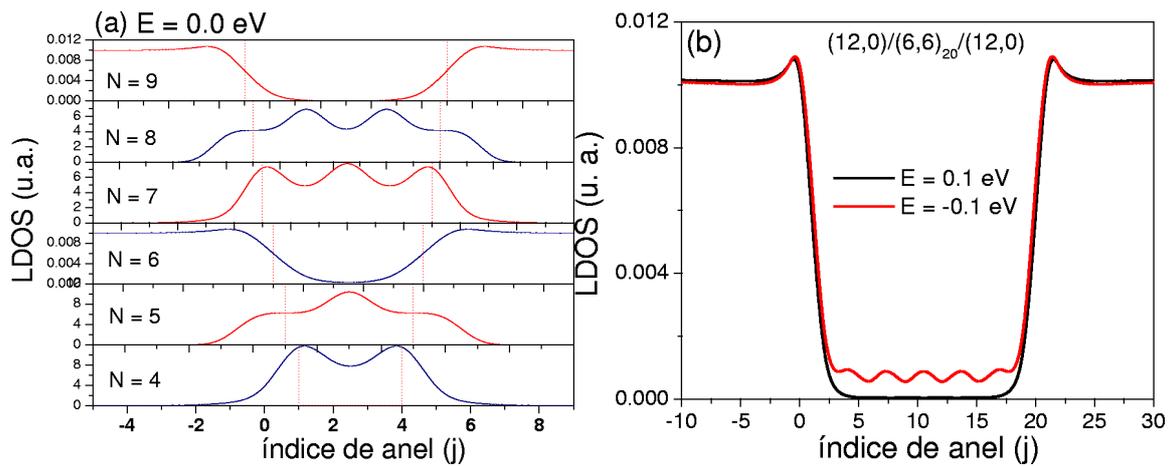


Figura 2.29: (a) Variação espacial da LDOS calculada no nível de Fermi para vários tamanhos de pontos quânticos ($N = 4, 5, \dots, 9$). (b) Variação espacial da LDOS fixando energias pertencentes ao plateau ($E = -0.1, 0.1 \text{ eV}$) de um ponto quântico contendo 20 camadas.

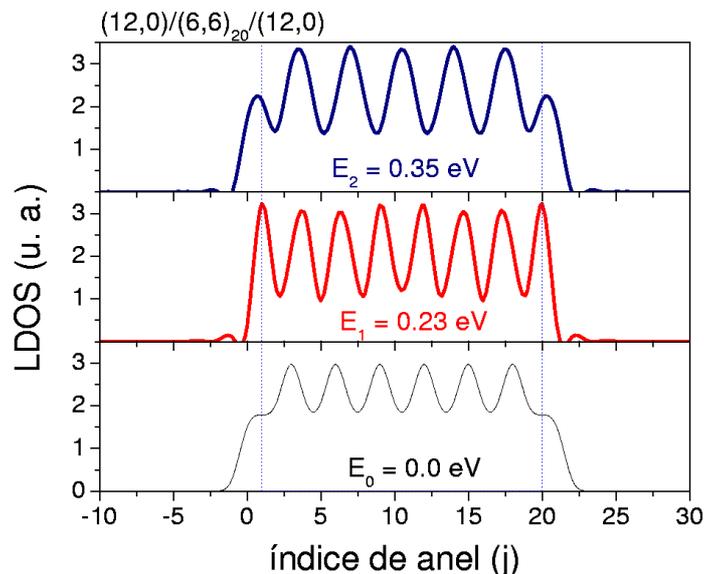


Figura 2.30: Dependência espacial da LDOS de um ponto quântico $(12,0)/(6,6)_{20}/(12,0)$ para três energias distintas correspondentes a picos na densidade de estado local calculada no interior do PQ.

Este desacoplamento dos estados associados as distintas parcelas desta heteroestrutura em particular pode ser explicada utilizando simples argumentos de simetria[89]. Ambos os tubos isolados [(12,0) e (6,6)] são invariantes sob operações de simetria do grupo pontual C_6 (rotação angular de $2\pi/6$ em torno do eixo axial). As zonas de Brillouin dos respectivos tubos isolados é mostrada na figura 2.31. O estado do tubo (6,6) que passa pelo ponto Γ , cruzando o nível de Fermi, possui momento angular $J = 0$ (invariante sob rotações de $2\pi/6$ em torno do eixo). Em contraste, o estado do tubo (12,0) que passa pelo ponto K da superfície de Fermi possui momento angular $J = 2$, cuja simetria rotacional é distinta quando comparada com $J = 0$. Ao unir estes tubos, o sistema completo continua obedecendo a invariância rotacional do grupo pontual C_6 . Além disso, sendo o defeito rígido, qualquer processo de espalhamento eletrônico é totalmente elástico. Sendo assim, um elétron incidente do tubo (12,0) deve se acoplar a um estado com a mesma energia do tubo (6,6). Como os estados em E_F de ambos os tubos possuem distintos momentos angulares, o elétron é totalmente refletido. A interface, totalmente simétrica, não induz qualquer momento angular extra, logo, as condições de conservação de energia e momento não podem ser satisfeitas simultaneamente. Veremos mais adiante que isto leva a uma transmissão eletrônica nula em toda faixa de energia delimitada pelo plateau. Processos de dopagem podem deslocar o nível de Fermi para outras energias de modo que estados de mesmo momento angular possam coexistir. Outros efeitos tais como modos fonônicos excitados termicamente, a influência de radiação eletromagnética ou até mesmo a inclusão de defeitos tais como dobramentos e deformações nas junções podem quebrar a simetria rotacional na interface, tornando a transmissão eletrônica possível.

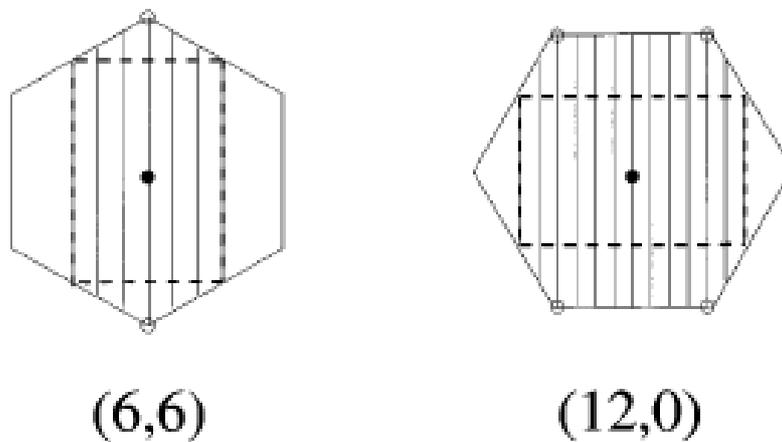


Figura 2.31: Zona de Brillouin dos nanotubos (a) (12,0) e (6,6) com as linhas de quantização.

Capítulo 3

Campo magnético

3.1 Algumas medidas em CNs

Um problema físico bastante interessante é a análise da resposta da estrutura eletrônica de nanotubos de carbono sob influência de um campo magnético externo. Diversas propostas de aplicações estão sendo estudadas e implementadas, visando aperfeiçoar e enriquecer a indústria nanomagnética. Um dos primeiros trabalhos envolvendo a ação de um campo magnético aplicado axialmente em “bundles” de nanotubos de paredes múltiplas foi realizado por A. Bachtold et al. quando se verificou que a resistência das amostras variava de maneira oscilatória em função da quantidade de fluxo magnético que as atravessava[107]. O padrão oscilatório observado na resistência já havia sido estudado em materiais condutores de simetria cilíndrica e em anéis mesoscópicos de materiais semicondutores.

Esse fenômeno, conhecido como efeito Aharonov-Bohm[108] (AB), tem sua origem explicada em termos da diferença de fase induzida pelo campo, entre funções de onda eletrônicas que circundam o cilindro (ou o anel) em direções opostas. As ondas, ao se recombinarem, podem interferir de maneira construtiva ou destrutiva, formando um padrão de interferência bem definido, que é identificado experimentalmente por oscilações nas curvas de magnetoresistência[109]. O caráter eletrônico dos tubos pode então ser modelado de acordo com a intensidade e direção do campo magnético.

A figura 3.1 mostra resultados de medidas de magnetoresistências em MWCNs submetidos a campos aproximadamente paralelos a direção do eixo, para diferentes temperaturas[107]. Pode-se notar claramente o padrão oscilatório no qual as amplitudes aumentam à medida que a temperatura decresce. O período de oscilação obtido a partir desses resultados é de $\phi_0/2 = h/2e$ onde ϕ_0 é denominado quantum de fluxo magnético ($\phi_0 = h/e = 4.13 \times 10^{-15} T m^2$). Este efeito é conhecido como *efeito Sharvin* e se prevê a partir dele que, mediante certas condições experimentais, materiais condutores unidimensionais podem apresentar propriedades características de metais normais. Estes resultados puderam ser explicados de forma satisfatória usando-se a teoria de Altshuler-Aronov-Spivak[110] (AAS), elaborada para interpretar o efeito de um campo magnético em condutores desordenados. Entretanto, medidas experimentais posteriores trouxeram novas discrepâncias quanto ao período de oscilação, chegando ao valor de $\phi_0/3$ para regime de baixas temperaturas[111].

Uma tentativa de se explicar estas discrepâncias é considerar a existência de centros

espalhadores que alteram fortemente a estrutura eletrônica dos CNs[112]. Ressaltamos aqui o alto grau de dificuldade envolvido para que estas realizações experimentais sejam possíveis. A desordem proveniente de impurezas agregadas durante os processos de síntese e defeitos causados por deformações espontâneas dos tubos diminuem o livre caminho médio eletrônico, não permitindo que comparações diretas entre medidas distintas sejam feitas. Além disso, ainda não foi possível sintetizar um SWCN cujo diâmetro fosse grande o suficiente para que uma certa quantidade de fluxo magnético pudesse penetrá-lo. Este fato é contornado experimentalmente realizando-se medidas em MWCNs ou em “bundles” de SWCNs onde a presença das camadas mais internas e a interação entre os tubos introduzem novas fontes de desordem.

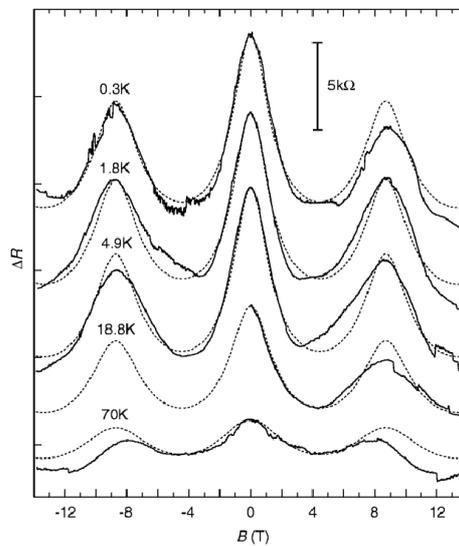


Figura 3.1: Magnetoresistência em função do campo magnético para MWCNs em diferentes temperaturas[107].

Medidas da absorção óptica e curvas características de corrente versus voltagem em nanotubos demonstram que o gap de energia e a estrutura de bandas são fortemente dependentes da intensidade do campo aplicado e do ângulo formado entre a direção do mesmo e o eixo dos tubos[113]. Em particular, para campos perpendiculares ao eixo, alguns resultados reportam o aparecimento dos níveis quantizados de Landau e a quebra dos padrões oscilatórios mencionados acima, enquanto que outros continuam resgatando a periodicidade da magnetoresistência. À princípio, estes resultados aparentam ser controversos, mas devemos lembrar da influência da quiralidade dos tubos nos caminhos percorridos pelas correntes persistentes parciais ao longo da circunferência do cilindro[114]. Por exemplo, a completa perda de periodicidade é comprovada teoricamente, para nanotubos aquirais cujo campo está aplicado perpendicular ao eixo, no entanto, isto pode não ocorrer para tubos quirais.

O tema de CNs em campos magnéticos foi abordado teoricamente por H. Ajiki e T. Ando utilizando teoria de massa efetiva e considerando apenas a contribuição do movimento orbital dos elétrons π em um campo magnético uniforme[115, 116]. Efeitos gerais

puderam ser facilmente explicados dentro deste formalismo, que despreza a curvatura dos tubos, tais como transição metal-isolante induzida pelo campo magnético, variações significativas da estrutura de bandas dependendo da intensidade e direção de aplicação do campo e oscilações periódicas do gap de energia em função da quantidade de fluxo magnético quando alinhado axialmente. No entanto, o período de oscilação calculado é igual a uma unidade do quantum de fluxo, ϕ_0 , e esta formulação não se baseia na teoria AAS na qual os CNs são tratados no regime de fraca localização. Posteriormente, este resultado foi comprovado experimentalmente pelo grupo de J.-O. Lee[117]. A figura 3.2 é um exemplo de medida da condutância diferencial em função da voltagem de bias para duas intensidades de campo magnético. Claramente, podemos verificar a mudança do caráter eletrônico dos tubos (semicondutores para metais) à medida que o campo aumenta, com o gap de energia se reduzindo até ser suprimido. Nesta experiência, o período de oscilação foi verificado como sendo igual a ϕ_0 .

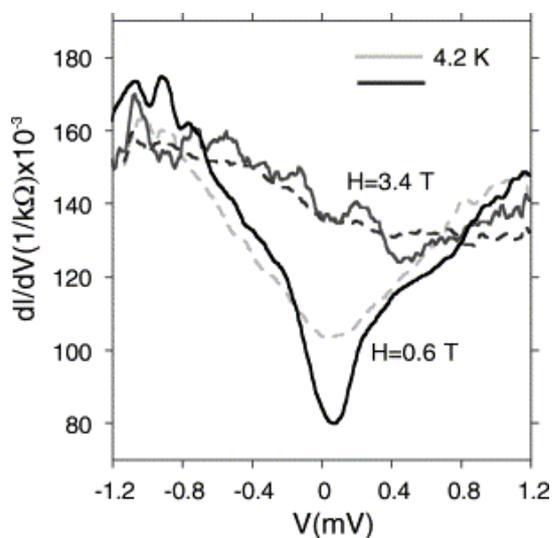


Figura 3.2: Condutância diferencial versus voltagem aplicada em amostras de MWCNs para dois valores de campo magnético e temperaturas[117].

Apesar do significativo avanço teórico que o formalismo de massa efetiva (ou teoria de perturbação $\vec{k} \cdot \vec{p}$) promoveu, algumas limitações devem ser mencionadas: (i) as funções de onda eletrônicas são expandidas em torno do ponto K da 1ZB onde a contribuição dos estados \vec{k} que estão mais afastados deste vértice é desprezada. Desta forma, as energias mais distantes do nível de Fermi, não são calculadas corretamente; (ii) para o caso de nanotubos de diâmetro pequenos, a teoria de massa efetiva tende a superestimar o gap de energia[118].

Modelos que descrevem estados eletrônicos no espaço real submetidos a um campo magnético externo fornecem bons resultados gerais e são bastante usados na literatura. Alterações na estrutura de bandas induzidas por campo magnético adicionando defeitos topológicos, impurezas e deformações podem ser facilmente obtidas por meio de descrições no espaço direto e são adotadas neste trabalho.

Apresentaremos de forma detalhada o modelo TB com inclusão de campo magnético

externo. Os efeitos do campo são incorporados nas funções de Green via aproximação de fase de Peierls, o que permite reescrever as matrizes de integral de transferência, modificadas por uma fase que depende do potencial vetor magnético e dos detalhes microscópicos da estrutura. Reproduzimos aqui alguns resultados já conhecidos para explicar de forma geral como campos magnéticos alteram as propriedades eletrônicas e de transporte em CNs.

3.2 Aproximação de Peierls

A inclusão do efeito de um campo magnético externo na aproximação TB pode ser feita através de um formalismo que modifica a função de onda eletrônica por uma fase que depende do potencial vetor \vec{A} [119]. Esse fator de fase representa uma modulação contínua da célula unitária cujo tamanho muda de acordo com a intensidade do campo. Esta generalização foi proposta por Peierls para investigar o comportamento diamagnético de elétrons fortemente ligados em materiais metálicos e é válida apenas em situações nas quais o campo magnético varia lentamente dentro do alcance delimitado pela constante de rede do cristal. Seguindo o mesmo esquema apresentado na seção 2.2, as funções de onda são expressas por

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\ell}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{ie/\hbar G_{\vec{R}}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (j = A \text{ e } B), \quad (3.1)$$

onde \vec{R} é um vetor da rede direta e $G_{\vec{R}}$ é o fator de fase associado com o campo magnético que pode ser definido por uma integral de caminho realizada ao longo do segmento \overline{Rr} escrita como,

$$G_{\vec{R}} = \int_{\vec{R}}^{\vec{r}} \vec{A}(\xi) \cdot d\xi. \quad (3.2)$$

Escolhemos aqui o gauge simétrico, $\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}$, tal que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$. Uma maneira conveniente de escrever o elemento $G_{\vec{R}}$ é realizar uma parametrização na integral de linha, resultando em

$$G_{\vec{R}} = \int_0^1 d\lambda (\vec{r} - \vec{R}) \cdot \vec{A}[\vec{R} + \lambda(\vec{r} - \vec{R})]. \quad (3.3)$$

Na presença de um campo magnético, o hamiltoniano do sistema é escrito como

$$\hat{H} = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.4)$$

sendo $V(\vec{r})$ o potencial periódico da rede cristalina. Aplicando \hat{H} em 3.1 podemos obter

$$\hat{H}\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\ell}} \sum_{\vec{R}} e^{(i\vec{k} \cdot \vec{R} + ie/\hbar G_{\vec{R}})} \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.5)$$

onde duas considerações foram feitas para alcançar este resultado: (a) o campo magnético varia lentamente com \vec{r} dentro da escala de comprimento entre átomos primeiros vizinhos

e (b) $\phi_j(\vec{r} - \vec{R})$ é localizada em $\vec{r} = \vec{R}$. Observa-se deste resultado que o operador atuante na função de onda $\phi(\vec{r} - \vec{R})$ é o hamiltoniano livre, isto é, a campo magnético nulo. Isto nos permite calcular todos os elementos de matrix de transferência entre distintos estados \vec{k} ,

$$H_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle \psi_{\vec{k}} | H | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \frac{1}{\ell} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{R}' - \vec{k} \cdot \vec{R})} e^{-ie/\hbar(G_{\vec{R}} - G_{\vec{R}'})} H_{\vec{R}\vec{R}'}, \quad (3.6)$$

com $H_{\vec{R}\vec{R}'}$ sendo o elemento de matriz a campo nulo. Portanto, a diferença de fase entre átomos primeiros vizinhos é dada por

$$G_{\vec{R}} - G_{\vec{R}'} = \int_0^1 (\vec{R}' - \vec{R}) \cdot \vec{A}[\vec{R} - \lambda(\vec{R}' - \vec{R})] d\lambda. \quad (3.7)$$

Ressaltamos que os estados eletrônicos do sistema, descritos no tratamento adotado, são obtidos no espaço real. Aplicando uma transformada de Fourier na equação 3.6, obtem-se que

$$H_{ij} = V_{ij} e^{ie/\hbar \Delta G_{\vec{R}_i \vec{R}_j}}. \quad (3.8)$$

Este formalismo nos permite reescrever as matrizes de transferência entre sítios primeiros vizinhos em termos da diferença entre fases de Peierls $\Delta G_{\vec{R}_i \vec{R}_j}$.

Para entendermos os efeitos provocados pelo campo na estrutura eletrônica de materiais compostos de carbono, analisamos, inicialmente, a resposta magnética de uma folha de grafite. Adotando o gauge de Landau para o potencial vetor considerando que o campo magnético está disposto perpendicularmente ao plano do grafeno, $\vec{A} = (0, Bx)$, pode-se calcular os elementos de matriz do Hamiltoniano e diagonalizá-lo [50, 120]. O campo magnético quantiza as orbitas eletrônicas ao longo do plano induzindo a formação de níveis de Landau na estrutura de bandas. A relação de dispersão calculada fixando um certo valor de campo mostra a formação de bandas dispersivas em torno da energia de Fermi que correspondem aos níveis de Landau. Em regiões de energias mais afastadas do nível de Fermi, bandas praticamente sem dispersão são geradas. Portanto, a densidade de estados aumenta em função do campo magnético para a folha de grafite, provocando um aumento da energia livre. Este fato explica a alta resposta diamagnética característica de materiais derivados do grafite. No entanto, os efeitos de quantização circunferencial dos nanotubos acarretarão em outras diferenças nas propriedades magnéticas.

Estudamos aqui a variação em energia dos estados eletrônicos de tubos e torus de carbono em função da intensidade e direção do campo incluindo defeitos e impurezas substitucionais tipo doadoras e aceitadoras de elétrons. A partir destas análises, foi possível verificar o fenômeno Aharonov-Bohm nos CNs, transições metal-isolante e modulação da magnetocondutância em termos da quantidade de fluxo magnético.

3.3 Campo magnético paralelo ao eixo do tubo - Efeito Aharonov-Bohm

Inicialmente, estudamos a situação mais simples na qual um campo magnético uniforme está sendo aplicado paralelo ao eixo de um nanotubo perfeito de parede única (vide figura 3.3). Os elétrons que se movem na superfície sofrem a ação de uma força de Lorentz, perpendicular a superfície. A estrutura eletrônica é afetada devido ao campo e esta perturbação pode ser calculada considerando a aproximação de fase de Peierls.

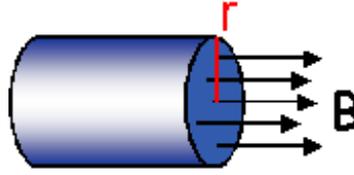


Figura 3.3: Figura esquemática de um CN de raio r submetido a um campo magnético paralelo ao eixo do tubo.

A descrição do tubo na presença do campo é feita considerando a mesma supercélula definida pelo retângulo formado pelos vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}) (vide figura 1.21). Um sistema de coordenadas cartesianas é incluído de modo que $\hat{x} = \vec{C}_h/|\vec{C}_h|$ e $\hat{y} = \vec{T}/|\vec{T}|$. Portanto, para o caso de um campo disposto axialmente, o potencial vetor \vec{A} , neste sistema de coordenadas, é dado por

$$\vec{A} = \left(\frac{\phi}{L}, 0 \right), \quad (3.9)$$

onde $\phi = \pi r^2 B$ é a quantidade de fluxo magnético que atravessa a seção reta do tubo de raio r e comprimento de circunferência $L = 2\pi r$. A diferença do fator de fase magnética $\Delta G_{\vec{R}_i \vec{R}_j}$ entre dois átomos localizados em \vec{R}_i e \vec{R}_j é obtido através da equação 3.7, resultando em

$$\Delta G_{ij} = \frac{X_i - X_j}{L} \phi, \quad (3.10)$$

onde X_i denota as posições atômicas ao longo do eixo x . As matrizes de hopping modificadas pelo campo magnético podem ser calculadas para cada par $\{i, j\}$ de átomos primeiros vizinhos da célula unitária do nanotubo através da equação 3.8. Utilizando as mesmas relações de recorrência para funções de Green mostradas no capítulo anterior, o espectro de energia e a densidade de estados podem ser então obtidos.

Para esta configuração de campo, os elétrons são induzidos a se movimentar ao longo da direção circunferencial. Este fenômeno é retratado por um deslocamento rígido de k_x por uma quantidade de $(2\pi/L) (\phi/\phi_0)$ onde ϕ/ϕ_0 é uma quantidade efetiva adimensional que define a intensidade do campo[115]. Cada subbanda unidimensional do nanotubo e, conseqüentemente, as singularidades de Van Hove, são moduladas por uma função oscilante que depende do fluxo magnético. A figura 3.4 ilustra a 1ZB do grafeno com os

contornos equienergéticos em torno dos pontos K e as linhas de quantização geradas ao enrolar a folha (linhas tracejadas)[121]. O fluxo magnético desloca as linhas para a direita, quebrando a degenerescência dos estados conforme mostrado na figura (b) pelas linhas pontilhadas. A campo nulo, os estados tracejados pertencem a mesma região isoenergética; por sua vez, quando o fluxo é ligado, eles são movidos para direita, levantando a degenerescência dos estados energéticos. Aumentando a quantidade de fluxo magnético para um valor inteiro de ϕ_0 , os estados retornam a posição inicial, resgatando a dupla degenerescência, caracterizando o efeito AB em CNs.

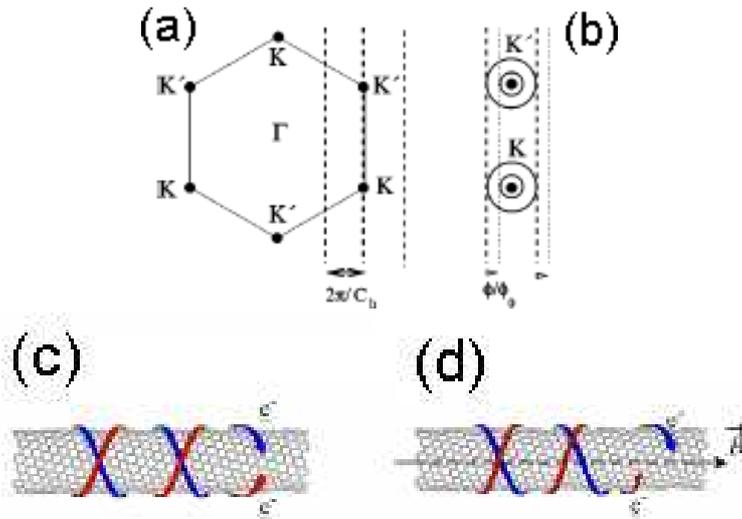


Figura 3.4: (a) 1ZB do grafeno com os pontos K e K' . As retas tracejadas representam os estados quantizados. Em (b) observa-se as linhas equienergéticas em torno dos pontos K e os deslocamentos das linhas provocados pelo campo magnético. (c) Representação de dois modos eletrônicos degenerados a campo nulo e (d), após aplicação do campo magnético quando a degenerescência é levantada.

Os estados eletrônicos de CNs (e portanto de TCNs) podem ser associados a órbitas circulares semiclássicas com velocidade orbital, $v_{\perp} = (1/\hbar) dE/dk_{\perp}$ [122], cuja representação está esquematizada nas partes (c) e (d) da figura 3.4. O sinal de v_{\perp} , determina o sentido da órbita: $v_{\perp} > 0$ (sentido horário) e $v_{\perp} < 0$ (sentido antihorário). A figura 3.5 mostra a dispersão cônica do grafeno em torno dos pontos K e K' da superfície de Fermi. As bandas quadráticas azul e vermelha correspondem as subbandas permitidas mais próximas dos pontos K e K' , respectivamente, após a folha ser enrolada (condições de contorno periódicas ao longo de k_{\perp}). Podemos ver que os estados de condução em torno do ponto K estão associados a órbitas no sentido antihorário ($v_{\perp} < 0$) enquanto que os estados de valência estão associados a órbitas no sentido horário ($v_{\perp} > 0$). Por simetria, cada órbita horária (antihorária) da subbanda K é degenerada em energia com a órbita antihorária (horária) em K' . Um campo magnético aplicado paralelo ao eixo de um CN (ou perpendicular ao plano do torus) rompe esta degenerescência de tal forma que a subbanda de condução azul se desloca em energia de $-\Delta E$ e a vermelha de $+\Delta E$ onde $\Delta E \simeq eDv_F B_{\parallel}/4$, com e sendo a carga elétrica elementar, v_F a velocidade de Fermi ($\sim 8 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$) e B_{\parallel} um campo magnético uniforme que atravessa uma dada sessão reta

de diâmetro D .

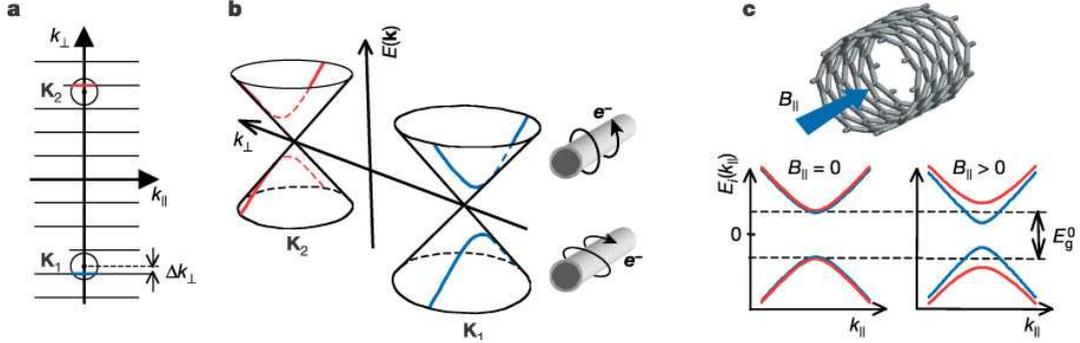


Figura 3.5: (a) Representação das linhas de quantização em torno dos pontos K_1 (K) e K_2 (K') da ZB; (b) dispersão cônica do grafeno. As linhas vermelha e azul são as subbandas de um nanotubo semicondutor que mais se aproximam dos pontos K e K' . (c) Aplicando um campo magnético na direção axial, a degenerescência das bandas vermelha e azul é quebrada[122].

A relação de dispersão de energia de um nanotubo com campo aplicado na direção axial pode ser obtida analiticamente considerando apenas que uma fase escrita em termos do fluxo magnético de, $(1/r)\phi/\phi_0$, é introduzida na componente circunferencial do vetor de onda[115]. Assim, para tubos aquirais temos

1. Armchair (n,n)

$$E_q(k, \phi) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos \left(\frac{q\pi}{n} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \frac{\phi}{r\phi_0} \right) \cos \left(\frac{ka}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{ka}{2} \right) \right\}^{1/2}, \quad (3.11)$$

$$\left(-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a} \right), \quad (q = 1, \dots, 2n).$$

2. Zigzag (n,0)

$$E_q(k, \phi) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \left(\frac{q\pi}{n} + \frac{a}{2} \frac{\phi}{r\phi_0} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{q\pi}{n} + \frac{a}{2} \frac{\phi}{r\phi_0} \right) \right\}^{1/2} \quad (3.12)$$

$$\left(-\frac{\pi}{a\sqrt{3}} < k < \frac{\pi}{a\sqrt{3}} \right), \quad (q = 1, \dots, 2n).$$

Gráficos da relação de dispersão de um nanotubo metálico (9,0) e um semicondutor (8,0) considerando 3 valores de fluxo magnético, $\phi/\phi_0 = 0.0, 0.5, 0.8$, são apresentados

na figura 3.6. O gap de energia é modulado pelo campo magnético de modo que transições metal-isolante podem ser efetuadas controladamente. A quebra de degenerescência com relação a simetria das bandas em K e K' pode ser claramente visualizada para a intensidade de fluxo $\phi/\phi_0 = 0.8$ para ambos os tubos considerados.

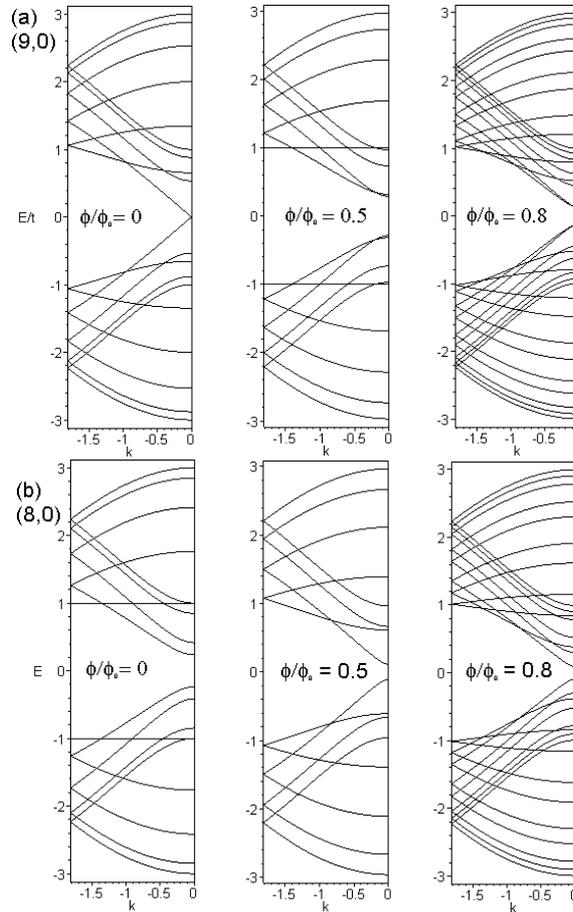


Figura 3.6: Relações de dispersão de um CN metálico (9,0) e de um semicondutor (8,0) para valores de fluxo magnético $\phi/\phi_0 = 0, 0.5$ e 0.8 .

As densidades de estados em função da energia para um nanotubo semicondutor (8,0) e um metálico (9,0) são mostradas na Figura 3.7, para diferentes fluxos magnéticos ($\phi/\phi_0 = 0.0, 0.5$ e 0.8). Podemos ver claramente a abertura do gap de energia para o caso metálico e a redução do mesmo no caso semicondutor quando $\phi/\phi_0 = 0.5$. Quando a quantidade de fluxo é aumentada para $\phi/\phi_0 = 0.8$, notamos que o valor do gap não se amplia, ao contrário, diminui para ambos os tubos. Observa-se portanto, que a quantidade de fluxo magnético que atravessa a sessão reta do cilindro induz transições metal-isolante, alterando o caráter eletrônico dos tubos. Esta modulação é periódica, conforme prevista por H. Ajiki et al., e é ilustrada na figura 3.8[115, 123]. O gap de energia oscila em períodos de valor ϕ_0 e possui a mesma forma funcional tipo triangular para quaisquer nanotubo. A função periódica em ϕ que retrata este comportamento do gap de energia é

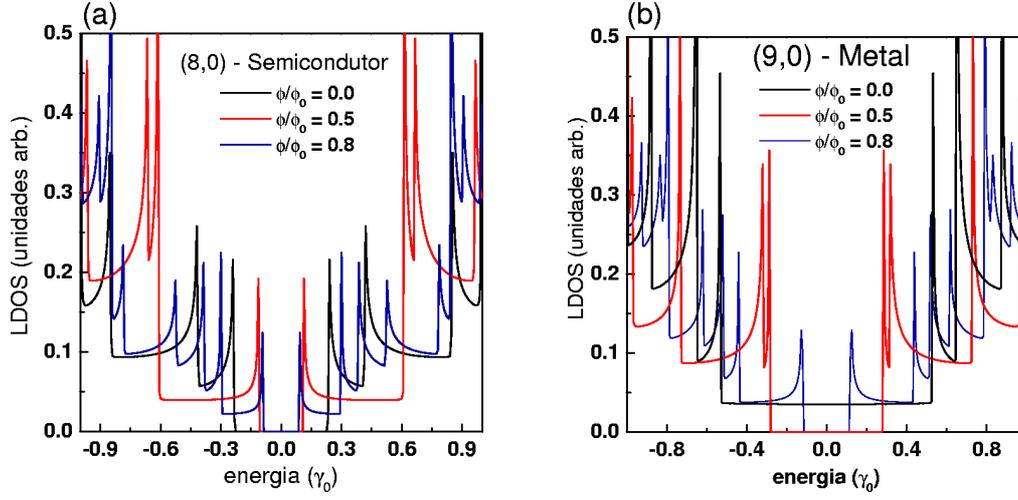


Figura 3.7: LDOS em função da energia para um tubo (a) (8,0) e (b) (9,0) e valores de fluxo magnético de $\phi/\phi_0 = 0, 0.5, 0.8$.

$$E_{gap}(\phi) = \begin{cases} 3E_0 \frac{\phi}{\phi_0} & 0 \leq \phi \leq \phi_0/2 \\ 3E_0 \left| 1 - \frac{\phi}{\phi_0} \right| & \phi_0/2 \leq \phi \leq \phi_0 \end{cases} \quad (3.13)$$

para nanotubos metálicos e

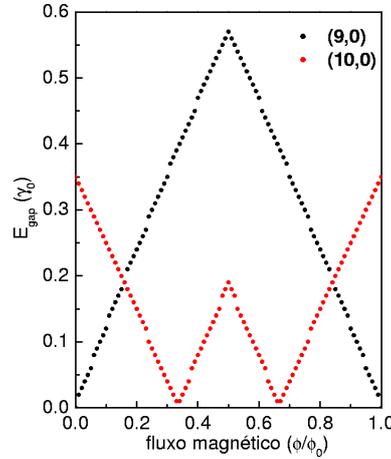


Figura 3.8: Evolução do gap de energia em função do fluxo magnético para os CNs (9,0) e (10,0).

$$E_{gap}(\phi) = \begin{cases} E_0 \left| 1 - 3 \frac{\phi}{\phi_0} \right| & 0 \leq \phi \leq \phi_0/2 \\ E_0 \left| 2 - 3 \frac{\phi}{\phi_0} \right| & \phi_0/2 \leq \phi \leq \phi_0 \end{cases} \quad (3.14)$$

no caso de nanotubos semicondutores, onde $E_0 = E_g(\phi/\phi_0 = 0) = 3\gamma_0 a_{cc} \cos(\theta)/r$ com θ sendo o ângulo quiral. Podemos observar que a função $E_g(\phi/\phi_0)$ escala com E_0 , ilustrando uma dependência universal para todos os CNs independente de seus respectivos diâmetros. O período de oscilação AB pode ser melhor visualizado a partir da LDOS em função de

ϕ/ϕ_0 calculada no nível de Fermi, conforme mostrado na figura 3.9. Todos estes resultados explicam comportamentos globais observados em diferentes medidas experimentais.

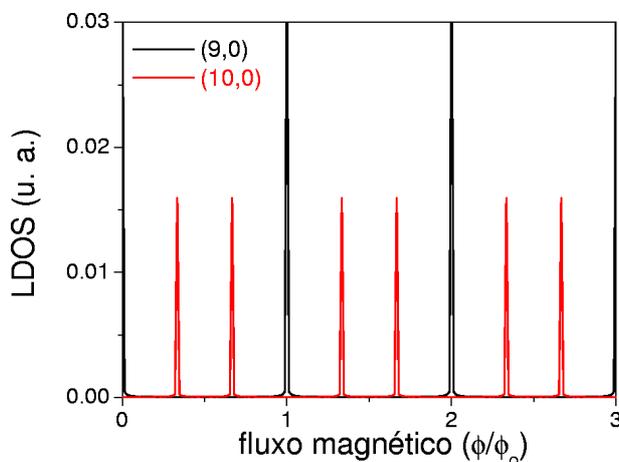


Figura 3.9: Dependência da LDOS no nível de Fermi com o fluxo magnético para um tubo metálico (9,0) (curva preta) e um semicondutor (10,0) (curva vermelha).

Investigamos também como a estrutura eletrônica do ponto quântico metálico, $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$, responde a um campo magnético aplicado axialmente[98]. Na figura 3.10, apresentamos resultados para a LDOS em função da energia fixando distintas intensidades de fluxo magnético, considerando 2 pontos quânticos: $N=2$ e $N=6$. Conforme ressaltado em sessões anteriores, a característica metálica proveniente dos tubos que compõem a heteroestrutura é mantida na forma de um plateau de densidade de estados não nula em torno da energia de Fermi. Os efeitos de confinamento gerados pela parcela de tamanho finito do material faz com que estados ligados sejam suplantados dentro deste plateau. Quando o campo magnético é aplicado, um gap de energia se abre para ambos os casos ($N=2$ e $N=6$), ocasionando uma transição metal-isolante. À medida que o campo magnético aumenta, vemos que o gap volta a se reduzir a partir de $\phi/\phi_0 > 0.5$, conforme obtido para nanotubos metálicos perfeitos. No entanto, podemos notar que as curvas de LDOS para $\phi/\phi_0 = 0$ e $\phi/\phi_0 = 1$ não são exatamente equivalentes. Isto ocorre devido a presença dos defeitos que quebram a simetria das órbitas eletrônicas geradas pelo campo. Outro fato curioso é que o gap de energia do ponto quântico continua oscilando com o mesmo período AB (ϕ_0) de nanotubos metálicos sem a presença de defeitos.

Observamos ainda que um grande número de estados ligados tendem a se posicionar nas proximidades de uma das energias de interface do ponto quântico (correspondente a energia de -0.285 eV no caso da junção simples discutida no Capítulo 2) até a quantidade de fluxo magnético atingir o valor $\phi/\phi_0 = 0.5$. Aumentando ainda mais a quantidade de fluxo, os estados voltam a se dispersar dentro da região definida pelo plateau. Isto demonstra que as órbitas magnéticas estão altamente confinadas na região finita do ponto quântico, isto é, para quaisquer valor de fluxo magnético, elas não conseguem se estender para fora da região de confinamento.

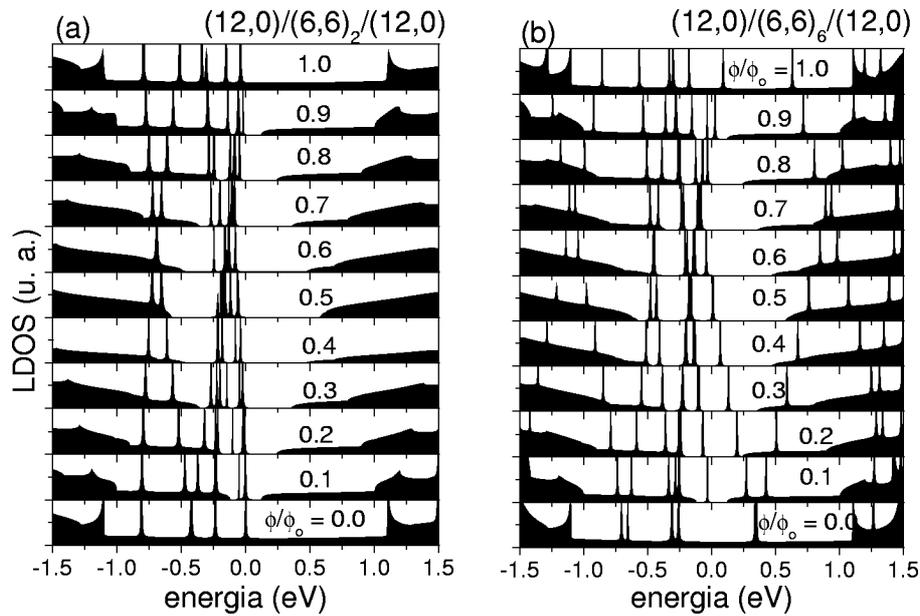


Figura 3.10: LDOS em função da energia de Fermi para um PQ $(12,12)/(6,0)_N/(12,0)$ [(a) $N = 2$ e (b) $N = 6$] impondo diferentes valores de fluxo magnético.

3.4 Campo magnético perpendicular ao eixo do tubo

Quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo do tubo (vide figura 3.11), a força de Lorentz não é mais tangente a direção circunferencial e, portanto, os elétrons não têm mais a liberdade de se mover ao longo do raio do cilindro. Conseqüentemente, não se pode esperar simetrias aparentes que favoreçam as interferências AB[124]. A direção do campo magnético pode ser alterada escolhendo uma nova forma para o potencial vetor, mantendo o mesmo gauge simétrico.

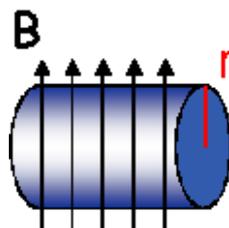


Figura 3.11: Figura esquemática de um CN submetido a um campo magnético transversal.

O potencial vetor considerado para este tipo de configuração de campo deve depender das posições atômicas ao longo da direção circunferencial e é dado pela expressão[118]

$$\vec{A} = \left\{ 0, \frac{BL}{2\pi} \text{sen} \left(\frac{2\pi}{L} x \right) \right\}. \quad (3.15)$$

As componentes do vetor de onda na direção circunferencial, k_x , se misturam gerando padrões complicados na estrutura de bandas, mas k_y continua sendo um bom número

quântico mesmo na presença de campo. O fator de fase deduzido a partir da substituição de Peierls é

$$\Delta G_{ij} = \left\{ \begin{array}{ll} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 B \frac{\Delta X}{\Delta Y} \left[\cos\left(\frac{2\pi}{L}x_i\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{L}(x_i + \Delta X)\right) \right] & \Delta X \neq 0 \\ \frac{L}{2\pi} B \Delta Y \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}x_i\right) & \Delta X = 0 \end{array} \right\} \quad (3.16)$$

onde $\Delta X = X_i - X_j$ e $\Delta Y = Y_i - Y_j$. Uma nova medida de intensidade magnética adimensional é definida, $\nu = L/2\pi\ell$, onde ℓ é o raio de Landau ($\ell = \sqrt{\hbar/eB}$).

Na figura 3.12 apresentamos a LDOS em função da energia obtida para um nanotubo metálico (9,0) e um semiconductor (10,0). No regime de baixos valores de campo efetivo, notamos que somente em $\nu = 0.8$, a LDOS em torno do nível de Fermi sofre pequenas variações como, por exemplo, a abertura de um pequeno gap no caso metálico e a redução do mesmo no caso semiconductor. À medida que a intensidade do campo aumenta, a LDOS perto do nível de Fermi aumenta, gerando fortes flutuações, sem qualquer padrão periódico em ambos os tubos estudados[121, 125]. Isto pode ser melhor visualizado na figura 3.13 que mostra o comportamento da LDOS no nível de Fermi à medida que o campo efetivo ν cresce.

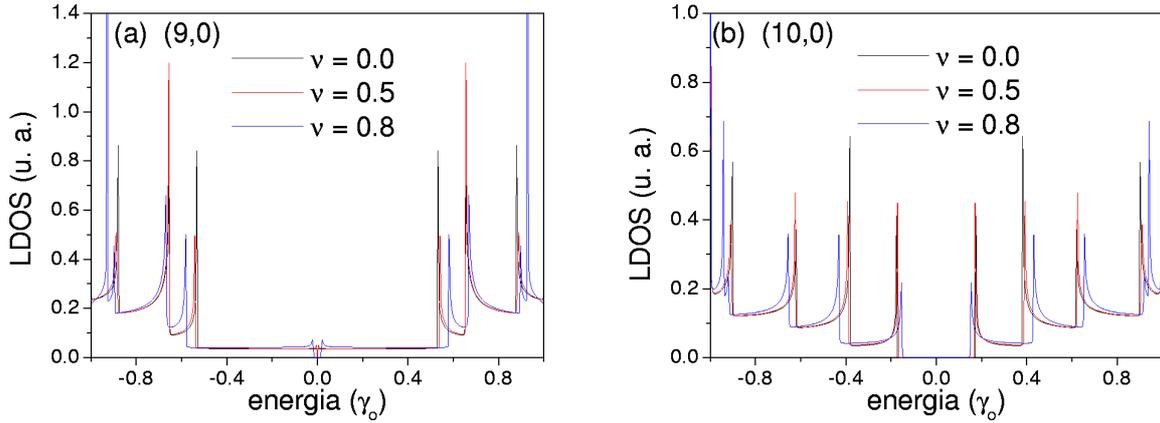


Figura 3.12: LDOS em função da energia para um nanotubo (a) (9,0) e um (b) (10,0) considerando valores de campo efetivo de $\nu = 0.0, 0.5, 0.8$.

Esta resposta mais complexa da estrutura eletrônica de CNs ao campo transversal se deve a perda da simetria cilíndrica, refletida nas funções de onda. O campo magnético deforma as bandas deixando-as cada vez mais planas, o que pode ser interpretado como um aumento da massa efetiva dos elétrons quando submetidos a campos cada vez maiores. Além disso, a largura total de banda é reduzida conforme mostrado na figura 3.14 que apresenta a estrutura de bandas de um CN (4,0) para 4 intensidades de campo. Aumentando ainda mais a intensidade do campo de modo que $\ell < L$, níveis de Landau são formados e estes são identificados por sua forma característica tipo Lorentziana de decaimento em energia[121]. Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos que tratam o mesmo problema, utilizando potenciais quânticos supersimétricos[126]. Estes prevêm um certo grau de estabilidade por parte das bandas de mais baixa energia, para

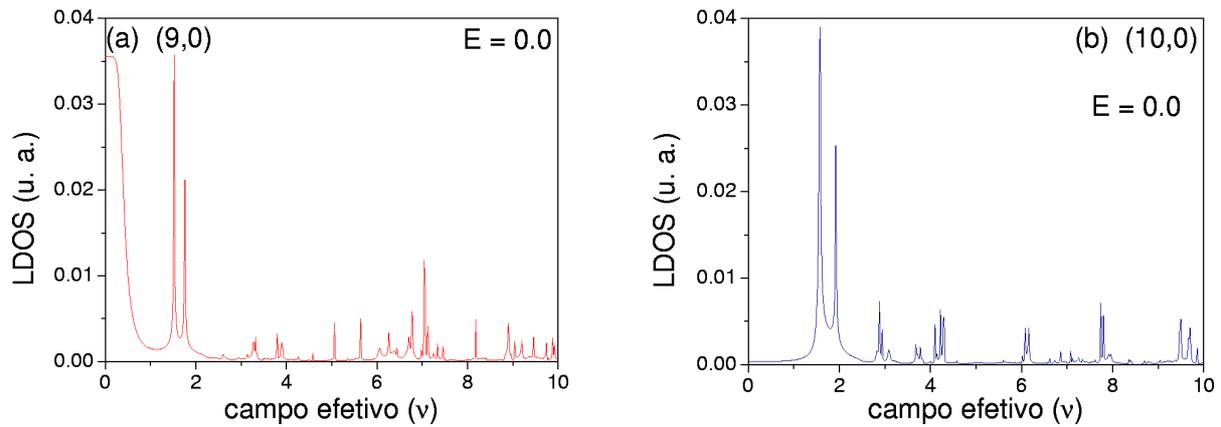


Figura 3.13: LDOS calculada na energia de Fermi ($E = 0.0$) em função com campo efetivo para os nanotubos (a) (9,0) e (b) (10,0).

o caso particular de nanotubos metálicos. Uma supressão da velocidade de Fermi destas bandas é observada e, conseqüentemente, um aumento na densidade de estados. O gap de energia de nanotubos semicondutores tende a diminuir à medida que o campo magnético aumenta, da mesma forma que níveis quantizados de Landau são gerados somente a campos muito intensos ($\nu > 5.0$).

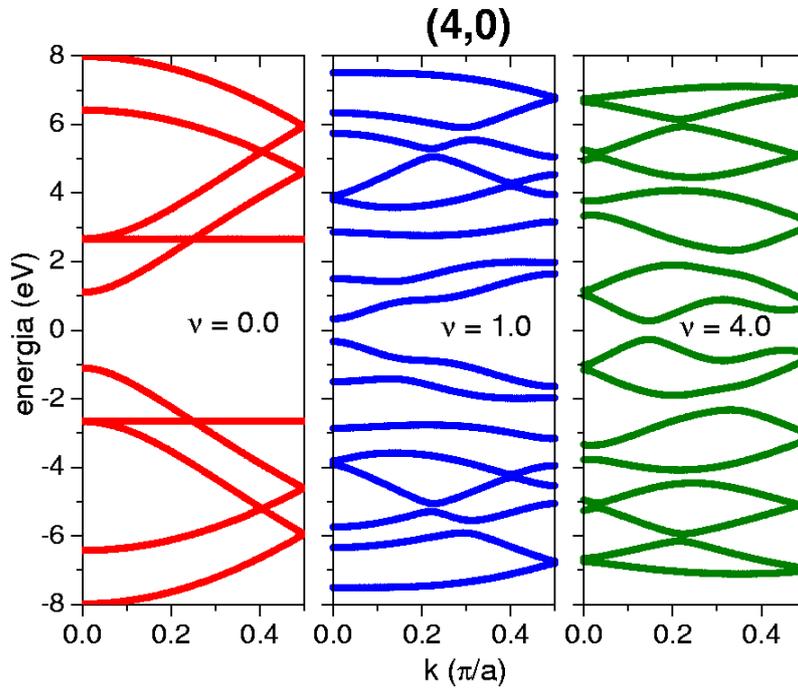


Figura 3.14: Estrutura de bandas ($E \times k$) de um CN do tipo (4,0) para diferentes valores de campo magnético.

3.5 Sistema toroidais: Campo magnético perpendicular ao eixo central

A influência do campo magnético sobre as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono é bastante forte conforme vimos nas seções anteriores. Esta forte dependência resulta numa alta resposta magnética orbital de onde se pode prever o aparecimento de correntes persistentes ao longo da circunferência do tubo[127]. Os efeitos magneto-eletrônicos gerados pelo aparecimento de correntes persistentes, no entanto, depende explicitamente da quantidade de fluxo magnético que atravessa a seção reta do nanotubo. Sendo assim, grandes quantidades de fluxo magnético seriam necessárias para observar estas correntes em SWCNs[128]. Além disso, as intensidades destas correntes persistentes são bastante baixas ($I \sim 10^{-5} A$), conforme obtidas através de modelos teóricos mais simplificados.

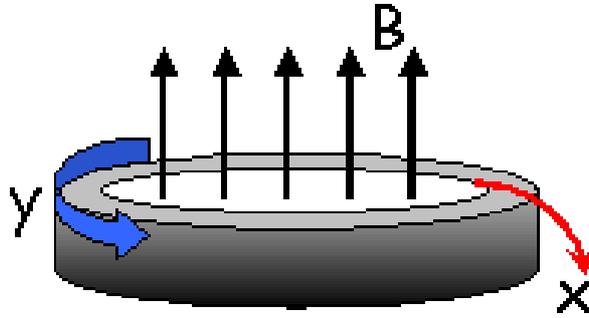


Figura 3.15: Figura esquemática de um torus submetido a um campo magnético perpendicular ao plano toroidal.

A maior chance de observar estas correntes é modificando a topologia do sistema para o caso de um toróide com campo magnético aplicado perpendicularmente ao seu eixo principal de simetria (vide figura 3.15). Portanto, estudaremos a dependência da estrutura eletrônica em função de um campo magnético disposto na direção transversal ao plano do toróide. Estas variações do espectro de energia são diretamente refletidas nas curvas de correntes persistentes, já amplamente analisadas na literatura.

A descrição teórica de sistemas toroidais com o efeito do campo é feita seguindo, praticamente, os mesmos procedimentos expostos para o caso de nanotubos com campo paralelo a direção axial[61, 62]. Conforme mostrado de forma esquemática na figura 3.15, os elétrons tendem a se mover ao longo da circunferência do torus para esta disposição particular de campo, ou seja, na direção \hat{y} da folha de grafeno. Sendo assim, o vetor potencial \vec{A} , para este tipo de configuração, é dado por

$$\vec{A} = \left(0, \frac{\phi}{L_t} \right) \quad (3.17)$$

onde $\phi = B\pi R^2$ é a quantidade de fluxo magnético que atravessa a área circular de raio R do torus e L_t é o perímetro da circunferência dada pela expressão $L_t = |T| = 2\pi D_t$. A diferença do fator de fase magnética $\Delta G_{\vec{R}_i \vec{R}_j}$ é obtido por

$$\Delta G_{ij} = \frac{Y_i - Y_j}{L_t} \phi \quad (3.18)$$

de modo que Y_i denota as posições atômicas ao longo do eixo \hat{y} . Da mesma forma que nos nanotubos cilíndricos, as matrizes de hopping entre sítios primeiros vizinhos são modificadas pelo campo magnético através da equação 3.8. As relações de recorrência para funções de Green para o tratamento de TCNs, mostradas no capítulo anterior, são utilizadas para obtenção do espectro de energia e LDOS em função da quantidade de fluxo magnético. Alternativamente, também utilizamos métodos de diagonalização direta do Hamiltoniano TB quando os esquemas recursivos não se mostravam eficientes.

Na figura 3.16 mostramos LDOS em função da energia para um toróide metálico (tipo II), $(9, 0, -100, 200)$ considerando diferentes valores de fluxo magnético, $\phi/\phi_0 = 0.0, 0.5$ e 0.7 . Vimos que o espectro de energia de sistemas toroidais é composto por picos discretos bem definidos e, devido a esta característica, podemos analisar individualmente a evolução dos estados em função da variação de fluxo magnético. Podemos ver a abertura do gap de energia quando $\phi/\phi_0 = 0.5$ e uma pequena supressão do mesmo quando o fluxo é aumentado para $\phi/\phi_0 = 0.7$. Conforme esperado, as oscilações AB devem ser observadas também em sistemas de simetria anelar.

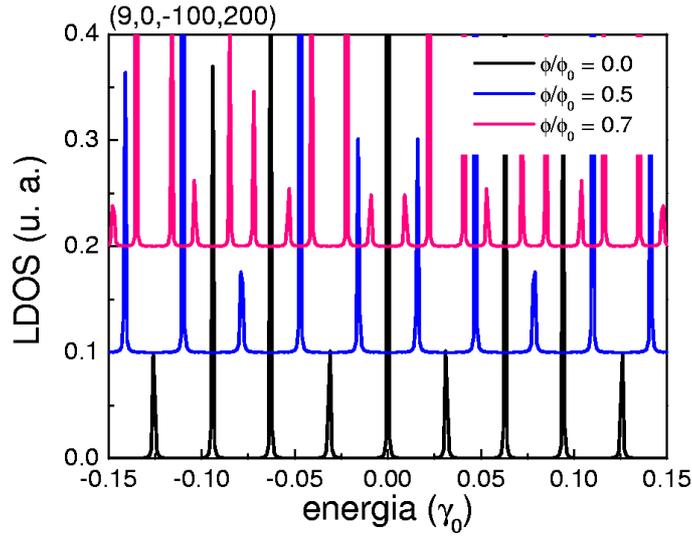


Figura 3.16: LDOS em função da energia para um TCN $(9,0,-100,200)$ para três valores de fluxo magnético. As curvas foram deslocadas no eixo vertical para melhor visualização dos resultados.

O comportamento oscilatório pode ser melhor visualizado na figura 3.17 que apresenta a dependência da $LDOS(E_F)$ com a quantidade de fluxo considerando um torus metálico, $(5, 5, -102, 102)$ e um semiconductor, $(5, 5, -100, 100)$. O mesmo período de oscilação encontrado para os CNs é obtido para ambos os TCNs. A partir deste comportamento oscilatório da $LDOS(E_F)$, podemos dizer que o gap de energia dos toróides também oscila com a mesma frequência [61, 62]. No entanto, a amplitude de oscilação será significativamente menor pois esta é inversamente proporcional ao raio R do torus. A função do tipo triangular que rege a dependência do gap de energia de toróides tipo II e III, cujas

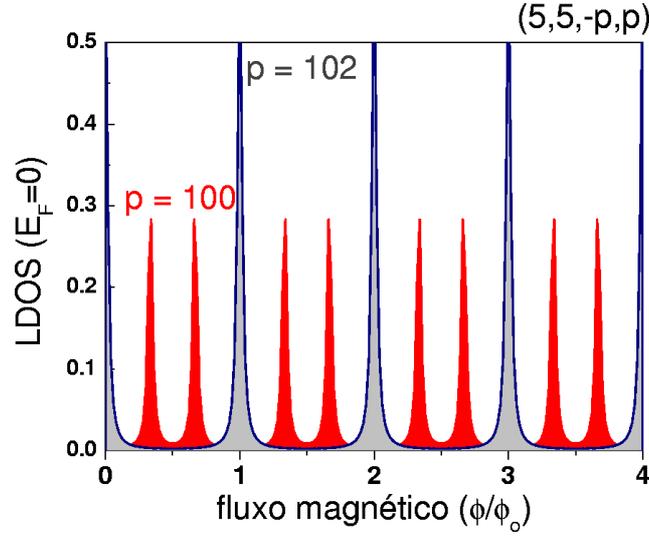


Figura 3.17: LDOS calculada no nível de Fermi em função do fluxo magnético para dois TCNs do tipo $(5,5,-p,p)$ ($p = 100, 102$).

propriedades de baixa energia são sensíveis a variações de campo magnético, possui forma similar a de CNs:

- Toróides metálicos (tipo II)

$$E_{gap}(\phi) = \begin{cases} \frac{3a_{cc}\gamma_0}{R} \frac{\phi}{\phi_0} & 0 \leq \phi \leq \phi_0/2 \\ \frac{3a_{cc}\gamma_0}{R} \left|1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right| & \phi_0/2 \leq \phi \leq \phi_0 \end{cases} \quad (3.19)$$

- Toróides semicondutores (tipo III)

$$E_{gap}(\phi) = \begin{cases} \frac{3a_{cc}\gamma_0}{R} \left|1 - 3\frac{\phi}{\phi_0}\right| & 0 \leq \phi \leq \phi_0/2 \\ \frac{3a_{cc}\gamma_0}{R} \left|2 - 3\frac{\phi}{\phi_0}\right| & \phi_0/2 \leq \phi \leq \phi_0 \end{cases} \quad (3.20)$$

O gap de energia de toróides isolantes (tipo I) não varia com a intensidade de fluxo magnético que atravessa sua área (vide figura 3.18). O CN que se fecha para gerar este anel é um semicondutor e já vimos que seu gap de energia depende apenas da espessura, $2r$, do tubo. Um campo magnético aplicado perpendicular ao plano do torus induz um movimento orbital eletrônico ao longo do perímetro, $L_t = 2\pi R$, fazendo com que as funções de onda, estendidas longitudinalmente, interfiram de maneira construtiva ou destrutiva. Esta superposição ondulatória independe da espessura do nanotubo, sendo assim, o campo magnético se faz transparente para um gap de energia que varia explicitamente com r . Os níveis de energia que se localizam fora da janela de gap são bastante perturbados pelo campo.

Porém, esta independência do gap de energia de toróides tipo I com o campo magnético indica que não há efeito AB nestas estruturas e isto é inconsistente com a simetria cilíndrica presente no sistema. De fato, se analisarmos cuidadosamente a evolução do

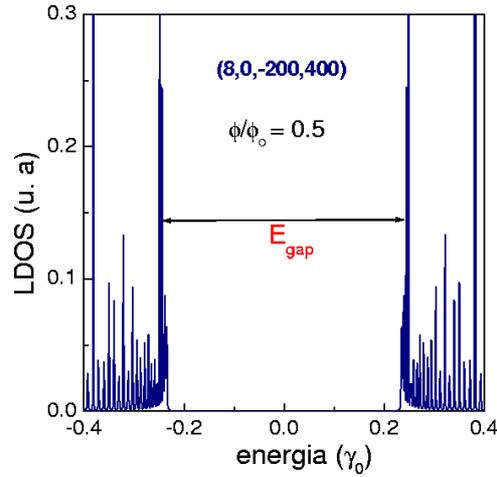


Figura 3.18: LDOS em função da energia de um TCN (8,0 -200,400) com fluxo magnético de $\phi/\phi_0 = 0.5$.

espectro de energia de toróides tipo I em termos da quantidade de fluxo, vemos que as oscilações AB no gap de energia existem mas sua amplitude é bastante reduzida. A figura 3.19 mostra os espectros de energia de um torus tipo I [(8, 0, -50, 100)] e um tipo II [(9, 0, -50, 100)] para comparação. A dependência oscilatória do gap de energia de toróides tipo I é fraca e, portanto, transições metal-isolante não são permitidas.

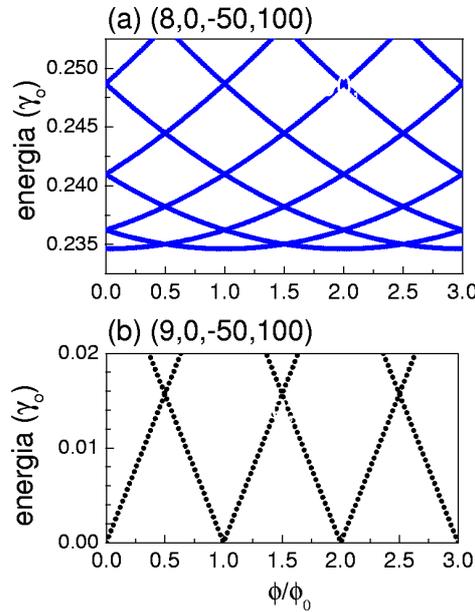


Figura 3.19: Evolução do espectro de energia em função do fluxo magnético para torus tipo (a) I [(8, 0, -50, 100)] e (b) II [(9, 0, -50, 100)].

A figura 3.20 mostra outros exemplos de espectros de energia evoluindo à medida que a quantidade de fluxo magnético aumenta considerando 4 toróides: (a) (5, 5, -171, 171), (5, 5, -173, 173) e (b) (5, 5, -400, 400), (5, 5, -402, 402). Vale ressaltar que apenas os

estados de condução aparecem na figura, uma vez que a simetria elétron-buraco é preservada. Notamos que os níveis de energia se desmembram em dois quando o campo magnético é ligado e formam um padrão oscilatório do tipo AB. Esta quebra de degenerescência também foi observada em CNs cilíndricos nos quais pudemos observar a divisão das singularidades de Van Hove quando $\phi/\phi_0 \neq 0$ (vide figura 3.7).

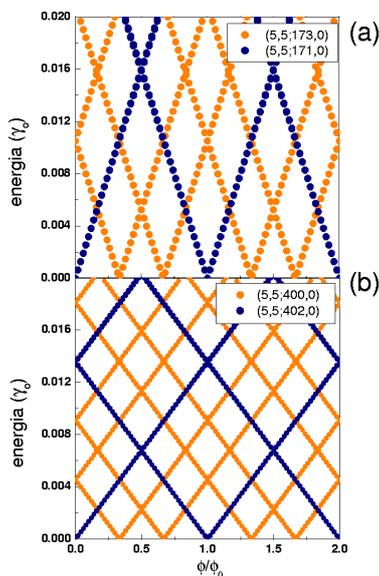


Figura 3.20: Evolução do espectro de energia em termos do fluxo magnético considerando os torus: (a) $(5, 5, -171, 171)$, $(5, 5, -173, 173)$ e (b) $(5, 5, -400, 400)$, $(5, 5, -402, 402)$.

É interessante notar que um outro levantamento de degenerescência pode ser induzido ao considerarmos uma impureza substitucional num TCN. Como detalhado na seção 2.5, a substituição de um átomo de carbono na rede hexagonal por uma impureza em sistemas toroidais provoca a quebra de simetria ao longo das direções circunferencial e longitudinal. A figura 3.21 apresenta a evolução do espectro de energia de um torus $(9, 0, -50, 100)$ contendo uma única impureza substitucional (tipo doadora) em função da quantidade de fluxo magnético (símbolos claros) enquanto que os símbolos escuros correspondem aos resultados do espectro do mesmo torus sem impurezas. Os estados eletrônicos se desmembram em dois, evidenciando a quebra de simetria provocada pela impureza, no entanto, o padrão AB é preservado. Isto ocorre pois trata-se de uma impureza substitucional cuja energia potencial espalhadora é de curto alcance não podendo ser considerado como um caso geral de sistemas com imperfeições.

3.6 Efeito Zeeman

Medidas de linhas espectrais realizadas em diversos tipos de átomos comprovaram que seus níveis de energia se decompõem em outros quando são imersos em um campo magnético externo e uniforme. Este efeito bastante conhecido de natureza puramente quântica é chamado de efeito Zeeman[129]. A explicação parte do princípio de que cada nível de energia se desmembra em distintos valores que dependem da orientação dos momentos

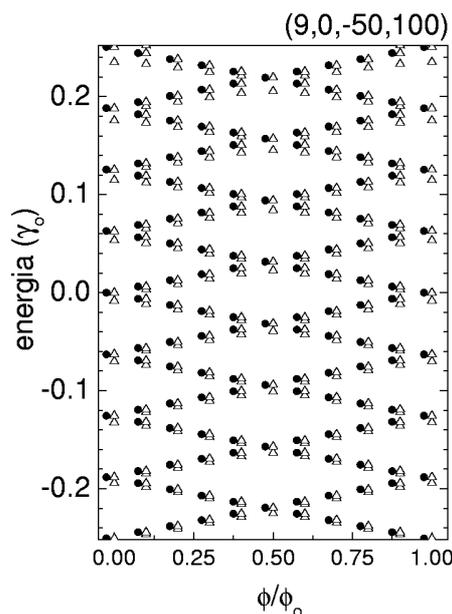


Figura 3.21: Espectro de energia nas proximidades de nível de Fermi para um TCN $(9, 0, -50, 100)$ perfeito (círculos cheios) e na presença de uma impureza substitucional (triângulos vazios).

magnéticos das partículas e da energia potencial dos átomos. O exemplo mais simples que ilustra bem este efeito é observado em átomos de Hidrogênio. Medidas experimentais mostram que seu estado fundamental se abre em duas componentes, simetricamente dispostas em energia, quando um campo magnético é aplicado.

A descrição desta decomposição Zeeman considerando a aproximação de elétron independente é feita através do acoplamento entre o momento magnético eletrônico e o campo magnético externo. O momento magnético total do elétron é dado por $\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \vec{\mu}_s$ onde $\vec{\mu}_o$ é o momento magnético orbital e $\vec{\mu}_s$ é o momento magnético devido a contribuição de spin. Os momentos magnéticos de elétrons que ocupam camadas parcialmente preenchidas sentem a influência do campo magnético externo, portanto, cada nível de energia se desmembra em várias componentes discretas com separação em energia de $H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

De acordo com o modelo que adotamos, a contribuição orbital já está embutida na aproximação de fase de Peierls, portanto, $\vec{\mu} = \vec{\mu}_s$ onde $\vec{\mu}_s = -(g\mu_b/\hbar)\vec{S}$ com \vec{S} , g e μ_b sendo o spin, o fator de Landé e o magneton de Bohr, respectivamente¹. Considerando um campo magnético aplicado na direção z , a projeção do momento magnético de spin neste eixo também é quantizado, dado por $S_z = m\hbar$ onde m pode assumir dois valores: $-1/2$ ou $+1/2$ em se tratando de sistemas fermiônicos. Logo, a energia potencial Zeeman, representada esquematicamente na figura 3.22, abre a degenerescência dos níveis energéticos devido a interação do spin eletrônico com o campo magnético e é dada por $H_z = \pm\mu_b B$ de modo que o sinal positivo rotula spins \uparrow e o negativo \downarrow .

O desmembramento dos níveis de energia que caracteriza o efeito Zeeman propriamente dito já foi observado experimentalmente em CNs por meio de medidas espectroscó-

¹ A constante μ_b é uma unidade natural usada para quantificar momentos magnéticos e é dada por $\mu_b = e\hbar/2m = 5.788 \times 10^{-5} eV/T$. Além disso, medidas espectroscópicas utilizando técnicas de *Electron Spin Resonance - ESR* encontram que $g \approx 2$ para sistemas derivados do grafite, podendo sofrer pequenas variações em torno deste valor a baixas temperaturas[130].

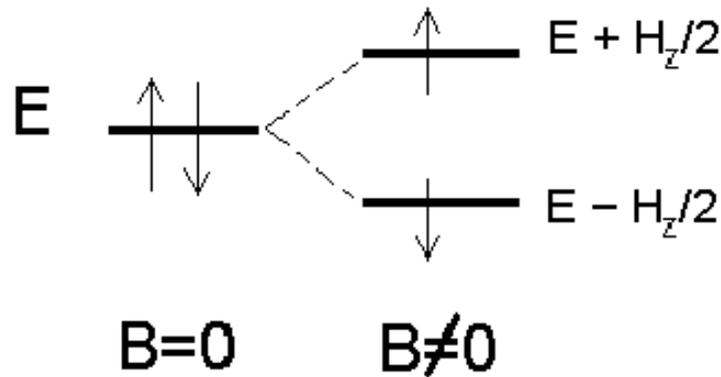


Figura 3.22: Representação esquemática do desmembramento Zeeman.

picas de transporte[131]. Um dispositivo eletrônico tipo transistor conforme descrito na seção de pontos quânticos de CNs (capítulo 5) é utilizado, considerando que um campo magnético está aplicado na direção axial do tubo e todo o aparato está imerso em ambientes de baixas temperaturas ($< 1 K$). É sabido que fenômenos de bloqueamento de Coulomb[132] influenciam profundamente as propriedades de sistemas quasi-unidimensionais, sendo um dos efeitos, o transporte quantizado de elétrons. Analisando curvas de condutância diferencial em função das voltagens aplicadas no circuito, observa-se o aparecimento de novas linhas de corrente (figura 3.23) na presença do campo magnético e a separação destas linhas é proporcional a intensidade do campo. Além disso, investigando a dependência da altura e separação dos picos de condutância com o campo magnético, pode-se concluir que há, de fato, um tunelamento consecutivo de elétrons pelo CN, cujo spin do estado fundamental alterna de $1/2$ à medida que cada elétron é transportado. Isto é um comportamento típico que é encontrado em sistemas de baixa dimensionalidade com polarização de spin.

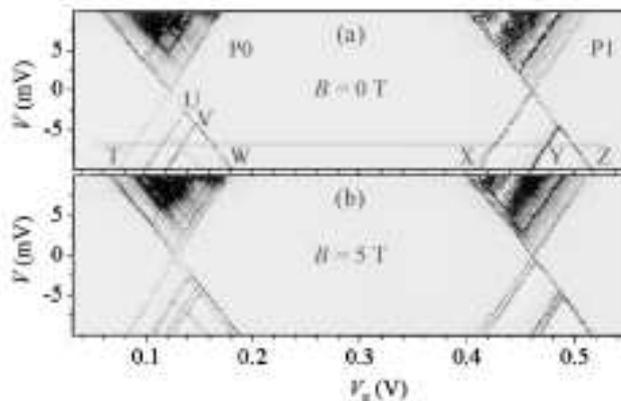


Figura 3.23: Medida de condutância diferencial em CNs que evidencia o desmembramento Zeeman[131].

Estamos interessados em analisar os efeitos causados pela inclusão do termo Zeeman no Hamiltoniano TB que descreve a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono com campo magnético aplicado na direção axial. É conveniente que escrevamos a energia

Zeeman em termos da quantidade adimensional de fluxo magnético ϕ/ϕ_0 . Sendo assim, obtemos

$$H_z = \pm \frac{\mu_b \hbar}{e \pi r^2} \frac{\phi}{\phi_0} \quad (3.21)$$

onde \hbar é a constante de Plank, e é a carga do elétron, r é o raio do CN e ϕ/ϕ_0 é a quantidade adimensional de fluxo magnético que atravessa a área do tubo. A LDOS de CNs pode ser calculada utilizando as mesmas técnicas descritas anteriormente, deslocando as auto-energias de cada átomo de carbono de $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i \pm H_z/2$. A densidade de estados final é dada pela média aritmética, $\rho(\omega) = [\rho_\uparrow(\omega) + \rho_\downarrow(\omega)]/2$ [133].

Na figura 3.24 estão ilustradas algumas das mudanças provocadas pela inclusão do termo Zeeman. Comparamos a LDOS em função da energia considerando somente o termo orbital de Peierls (curvas pretas) com os resultados incluindo o termo Zeeman (curvas vermelhas) para um CN (9,0) metálico em (a) e um zigzag (8,0) em (b) com campo magnético disposto axialmente ($\phi/\phi_0 = 0.5$ e 0.4). Observamos que, em ambos os casos, o gap de energia diminuiu (fechando-se totalmente no exemplo do (8,0)), evidenciando uma nova modulação das transições metal-isolante gerada pela inclusão do termo de Zeeman. Esta redução do gap de energia é consequência dos deslocamentos energéticos impostos às bandas de valência e de condução, associada aos elétrons de spin *up* e *down* em direções opostas a energia de Fermi, centrada em $E_F = 0.0$. Em particular, para o nanotubo (8,0), o gap de energia sem a contribuição Zeeman é menor do que $2 \times (\frac{\mu_b \hbar}{e \pi r^2} \frac{\phi}{\phi_0})$ [133, 134]. Portanto, levando em conta a contribuição Zeeman, este gap de energia é totalmente fechado e o sistema passa a se comportar como um metal. Além do fechamento do gap, singularidades extras na LDOS aparecem devido a quebra da degenerescência de spin. Cada singularidade se desmembra em outras duas cujas posições em relação a posição inicial (sem interação Zeeman) são equidistantes, como esperado.

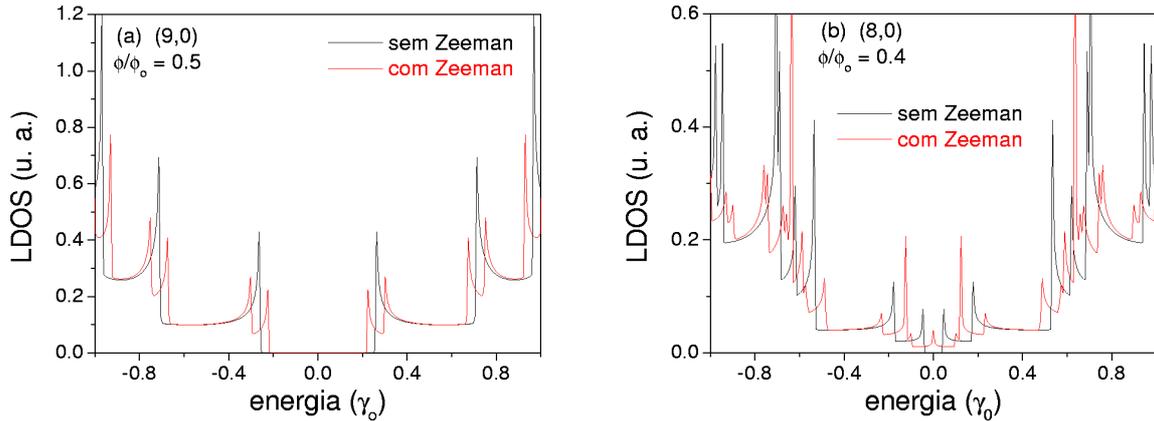


Figura 3.24: LDOS de CNs com (curvas pretas) e sem efeito Zeeman (curvas vermelhas) para (a) (9,0) e (b) (8,0).

Outro resultado importante é verificado quando analisamos o comportamento do gap de energia de CNs em função do fluxo magnético. O padrão oscilatório AB é quebrado no qual a forma funcional tipo triangular do gap de energia (equações 3.13 e 3.14) não é

mais simétrica em torno de $\phi/\phi_0 = 0.5$. A figura 3.25 mostra a dependência do gap de energia de um CN metálico e um semiconductor com o parâmetro ϕ/ϕ_0 [133]. A interação Zeeman faz com que os CNs permaneçam no estado metálico em faixas de fluxo magnético maiores. Sem esta interação, os nanotubos se tornavam metálicos em apenas alguns pontos particulares de ϕ/ϕ_0 . Subbandas que apenas se tocavam no nível de Fermi, agora podem se superpor com a inclusão do efeito Zeeman, mantendo a ocupação eletrônica na energia de Fermi por “mais tempo”. Além disso, a dependência universal para todas as espessuras de CNs relativa a função escala $E_g(\phi/\phi_0)/E_g(\phi/\phi_0 = 0)$ não é mais válida, uma vez que a interação Zeeman varia inversamente com o raio do tubo[133].

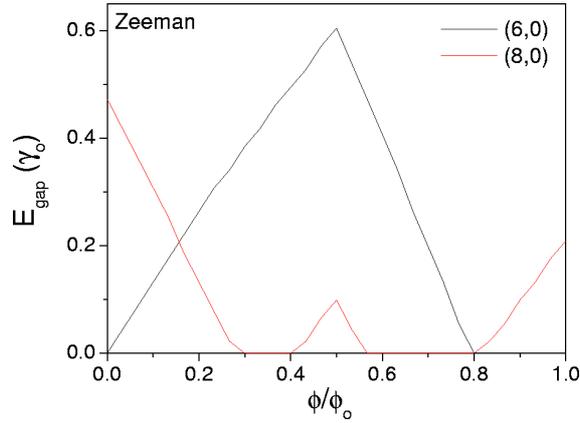


Figura 3.25: Gap de energia em função do fluxo magnético, considerando o termo Zeeman, para os tubos (6, 0) e (8, 0).

A figura 3.26 apresenta a dependência da LDOS, calculada no nível de Fermi, em termos da quantidade de fluxo magnético aplicado paralelamente ao eixo do tubo. Além da interação Zeeman, um termo de Hubbard, $H_H = U_H \sum_i n_{\{i,\uparrow\}} n_{\{i,\downarrow\}}$ que leva em conta a repulsão Coulombiana entre elétrons de mesmo spin num mesmo sítio é incluído no modelo. As energias atômicas são calculadas auto-consistentemente através da expressão

$$\varepsilon_{\downarrow,\uparrow} = \varepsilon_{\downarrow,\uparrow} \pm U_H(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/2 \quad (3.22)$$

onde U_H é a energia Coulombiana escrita em termos da energia de hopping, γ_o , e $n_{i,\uparrow}$ ($n_{i,\downarrow}$) é o número de ocupação de elétrons com spin \uparrow (\downarrow). Podemos observar que o termo de interação é relevante para descrever as propriedades eletrônicas perto do centro da banda, somente para campos de intensidade $\phi/\phi_0 > 0.5$.

A competição entre a contribuição magnética orbital (diamagnética) e a energia Zeeman (paramagnética) proporciona um desequilíbrio entre as densidades de elétrons com spin \uparrow e \downarrow , gerando um momento magnético total líquido. Sendo assim, não nos fixaremos apenas na análise de propriedades eletrônicas de CNs. Investigaremos também o comportamento de grandezas de natureza magnética tais como magnetização[135] e susceptibilidade[136, 137] em função da quantidade de fluxo magnético e temperatura.

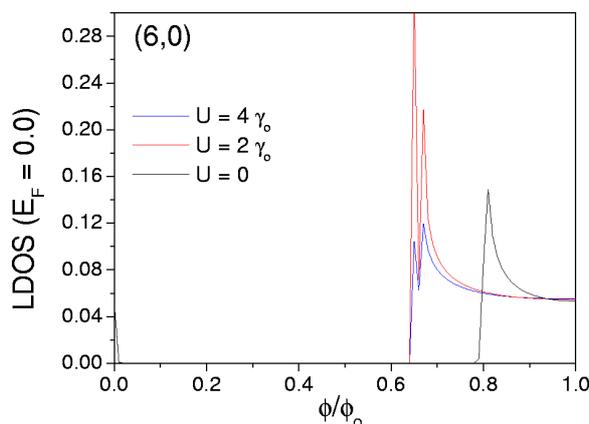


Figura 3.26: Variação da LDOS calculada no nível de Fermi em termos do fluxo magnético para um nanotubo (6, 0) considerando efeito Zeeman e o termo de Hubbard com $U_H = 0, 2, 4\gamma_0$.

3.7 Propriedades magnéticas de CNs

As propriedades magnéticas de diversos materiais derivados do carbono dependem fortemente da presença dos elétrons π e dos demais elétrons que pertencem as camadas mais internas (caroço). O diamante, por exemplo, possui uma resposta diamagnética alta[138] ($\chi \approx -4.9 \times 10^{-7} emu/g$) devido as altas contribuições diamagnéticas provenientes dos elétrons de valência que, praticamente, anulam a contribuição paramagnética de Van Vleck². A magnetização possui uma dependência linear com o campo e é independente da temperatura.

O grafite também é caracterizado por apresentar uma alta susceptibilidade diamagnética, porém, com um comportamento bastante anisotrópico. A susceptibilidade paralela ao plano de grafite é aproximadamente igual a susceptibilidade do átomo livre de carbono, $\chi_{\parallel} \approx -5 \times 10^{-7} emu/g$ [138]. A dependência da magnetização com a intensidade do campo também é linear porém a susceptibilidade decai com o aumento da temperatura. A susceptibilidade perpendicular ao plano é altamente diamagnética, podendo valer $\chi_{\perp} \approx -30 \times 10^{-6} emu/g$ a temperaturas menores que 100 K[138]. Pode ser demonstrado que a maior contribuição que evidencia este forte comportamento diamagnético do grafite é proveniente dos elétrons livres[120, 140]. A magnetização é linear com o campo magnético mas somente em altas temperaturas ($T > 20 K$)[138]. No regime de baixas temperaturas, pequenas dispersões são observadas nas curvas de magnetização em função do campo que são um reflexo das oscilações de Haas-van Alphen geradas pela quantização das órbitas eletrônicas.

A figura 3.27 apresenta resultados de medidas de susceptibilidade em função da temperatura para vários materiais derivados do carbono[138]. Os distintos comportamentos observados demonstram que, embora todos estes materiais sejam feitos do mesmo elemento (carbono), os detalhes da estrutura de bandas vão influenciar, em muito, o comportamento magnético de cada um deles. Conseqüentemente, a resposta magnética de CNs apresentará algumas peculiaridades que os diferem das demais estruturas de carbono.

² Este termo é proveniente das transições magnéticas dipolares entre as bandas de valência e condução[139].

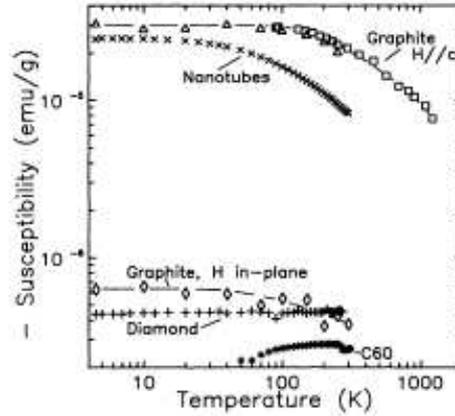


Figura 3.27: Susceptibilidade magnética de várias estruturas de carbono em função da temperatura e fixando determinados valores de campo magnético.[138].

Nanotubos de carbono, como o grafite, também apresentam anisotropia magnética[123]. Dependendo da direção de aplicação do campo magnético, a resposta magnética dos tubos pode ser predominantemente diamagnética ou não[141, 142]. Resultados experimentais reportam que nanotubos são “mais diamagnéticos” quando dispostos paralelamente a direção do campo magnético[143, 138, 137]. Além disso, sua estrutura eletrônica, os detalhes geométricos e o grau de dopagem podem alterar fortemente este caráter magnético. Isto também foi confirmado teoricamente em cálculos que mostraram que CNs podiam transicionar entre comportamentos diamagnético e paramagnético a partir de pequenas variações no seu potencial químico[141]. A dependência explícita da susceptibilidade magnética com a estrutura de bandas de um nanotubo[123] pode ser obtida fazendo

$$\chi = -\frac{\partial^2 F(B, T, \mu)}{\partial B^2} \quad (3.23)$$

onde $F(B, T, \mu)$ é a energia livre por unidade de volume expressa por

$$F(B, T) = -k_B T \sum_{q,k} \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{E_q(k, B) - \mu}{k_B T} \right) \right] \quad (3.24)$$

com k_B , μ , T e $E_q(k, B)$ sendo a constante de Boltzman, o potencial químico, a temperatura e a relação de dispersão de energia de CNs, modificada pelo campo magnético, respectivamente. Podemos escrever uma forma analítica para a susceptibilidade magnética no caso em que o campo está disposto axialmente. Cálculos teóricos utilizando a expressão 3.24 mostram que, apesar dos nanotubos possuírem um forte comportamento diamagnético, uma divergência paramagnética na susceptibilidade de nanotubos metálicos existe para $B \rightarrow 0$, mesmo sem considerar a interação paramagnética Zeeman[123, 144]. Este efeito é gerado pela alta contribuição orbital das subbandas de dispersão linear em $E_F = 0$ dos tubos metálicos. O mesmo fenômeno pode ocorrer para nanotubos semicondutores dopados. A inclusão do efeito Zeeman, temperatura, dopagem ou deformações

na estrutura hexagonal dos tubos faz com que este regime paramagnético seja suplantado pela alta contribuição diamagnética das órbitas quantizadas dos elétrons π .

Para nanotubos perfeitos, esta alternância de regimes magnéticos pode assumir um caráter totalmente periódico, como uma consequência direta das oscilações AB[141]. A partir de resultados de curvas de magnetização em função da quantidade de fluxo magnético, pode-se obter as correntes persistentes geradas pela presença do campo magnético[128, 145]. O sentido da corrente alterna-se entre diamagnético e paramagnético a cada determinada fração de fluxo, em resposta a diferença de fase entre caminhos parciais percorridos, ao longo da circunferência, por elétrons e buracos.

As medidas experimentais, entretanto, ainda estão bastante longe de reproduzir estes comportamentos oscilatórios devido a uma série de dificuldades reais. Na maioria dos casos, as dificuldades de manipulação experimental obrigam que as amostras sejam compostas por vários aglomerados de nanotubos, podendo ser de uma ou múltiplas paredes, e devem conter diâmetros consideráveis para permitir a passagem de um campo magnético aproximadamente uniforme. Além disso, impurezas catalisadoras, de caráter magnético, podem agregar-se nas paredes dos tubos, perturbando o sinal magnético das amostras. Sendo assim, as melhores medidas reportam um comportamento médio das grandezas magnéticas. Em geral, a resposta magnética em CNs é investigada através de medidas de magnetização e susceptibilidade que variam de acordo com a intensidade de campo magnético e temperatura. As principais técnicas utilizadas são espectômetros de *Electron Spin Resonance - ESR* e magnetômetros SQUID (*Superconductor Quantum Interference Devices*)[138, 143, 137, 130]. Na primeira delas uma onda de radio-frequência incide na amostra, induzindo mudanças na orientação dos spins e permitindo, assim, transições eletrônicas entre estados de spin Zeeman. A energia absorvida é medida e outras grandezas tais como magnetização, susceptibilidade e fator de Landé são derivados. O SQUID consiste em um aparato eletrônico conectado a uma espiral de fio supercondutor que gera um campo magnético. O sensível sensor do SQUID mede as variações deste campo provocadas pela amostra em medida.

Isotermas de magnetização medidas em função da intensidade de campo magnético em amostras de “bundles” de MWCNs de diâmetros variando entre 10 a 20 nm são mostradas na figura 3.28[143]. Podemos observar que a magnetização é diamagnética, porém, esta segue uma dependência não-linear a baixos campos e baixas temperaturas (vide inset da figura). Este comportamento não-linear é melhor visualizado em curvas isotérmicas de susceptibilidade diferencial em função do campo magnético. Uma rápida variação paramagnética da susceptibilidade é obtida mesmo em altas temperaturas. Isto pode ser explicado como uma consequência da intensa contribuição paramagnética média de subbandas de dispersão linear, próximas ao nível de Fermi.

Também foi possível obter medidas da variação da magnetização com a temperatura, fixando o campo magnético. A forte divergência paramagnética observada em baixas temperaturas é substituída por contribuições mais suaves à medida que a temperatura aumenta. Isto ocorre devido a suavização das Singularidades de Van Hove presentes na LDOS, em resposta a variação de energia térmica no sistema. Além disso, o aumento de temperatura promove elétrons a ocuparem estados da banda de condução. Com isso, correntes persistentes de sentidos contrários surgem diante da aplicação de campo magnético

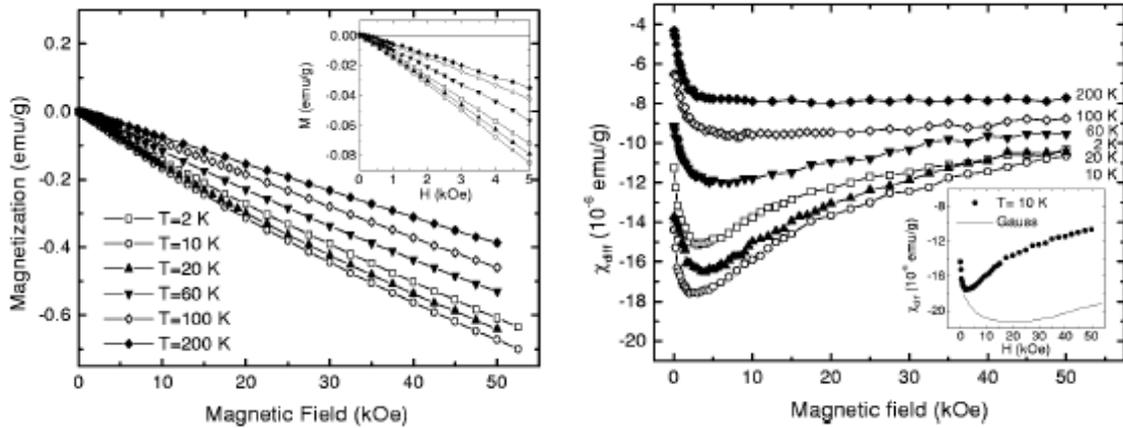


Figura 3.28: Magnetização em função do campo magnético para diferentes valores de temperatura, medida em “bundles” de MWCNs[143].

e estas se cancelam, reduzindo a magnetização da amostra ($M \rightarrow 0$).

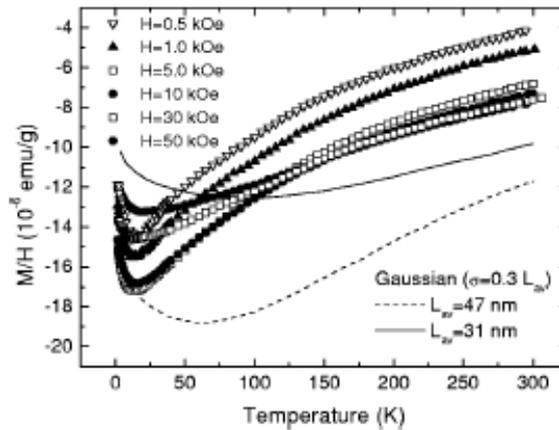


Figura 3.29: Dependência da magnetização com a temperatura para diferentes intensidades de campo magnético[143].

Resultados experimentais obtidos por outros autores também ilustram estes comportamentos gerais das grandezas magnéticas em CNs. Estas medidas serviram de motivação para investigar as propriedades magnéticas em CNs, considerando a mesma competição entre um termo orbital já incluído pela fase de Peierls (diamagnético) e um termo de spin-Zeeman (paramagnético), adotando como estrutura de análise, o ponto quântico de nanotubos metálicos apresentado na seção 2.7. A escolha particular desta estrutura tem como objetivo explicar alguns dos comportamentos magnéticos não convencionais descritos acima e que podem ser provocados por efeitos de confinamento eletrônico ou pela presença de defeitos topológicos nos materiais.

3.8 Magnetismo em pontos quânticos de CNs

Nesta seção vamos apresentar alguns resultados de propriedades magnéticas de um ponto quântico de nanotubos metálicos, do tipo estudado no capítulo 2, ou seja, a estrutura $[(12,0)/(6,6)_N/(12,0)]$, com N sendo o número de anéis na região de confinamento. Consideramos a situação na qual o campo magnético é aplicado axialmente. Por simplicidade, não incluímos o termo de correlação eletrônica de Hubbard. Nossos estudos se restringem a faixas do espectro de energia em torno do nível de Fermi e campos de baixa intensidade ($\phi/\phi_0 < 0.5$). Em regimes de baixas temperaturas, efeitos provenientes da interação eletrônica do tipo Bloqueamento de Coulomb[146, 147] e efeito Kondo[148] são relevantes, principalmente nestes sistemas altamente confinados.

A dependência espacial da LDOS de um ponto quântico $(12,0)/(6,6)_{20}/(12,0)$ é mostrada na figura 3.30, considerando separadamente as duas componentes de spin, ρ_\uparrow e ρ_\downarrow , calculadas em um valor particular de energia e um fluxo magnético de $\phi/\phi_0 = 0.5$ [98]. Podemos observar o alto confinamento de elétrons de spin \downarrow na região de constrição (entre os anéis $j=1$ e $j=20$). A densidade de carga eletrônica de spin \uparrow é fracamente evidenciada fora da região de confinamento. Em outros valores de energia, esta configuração da LDOS pode ser invertida, fazendo com que esta estrutura possa atuar como uma espécie de filtro de spins[149].

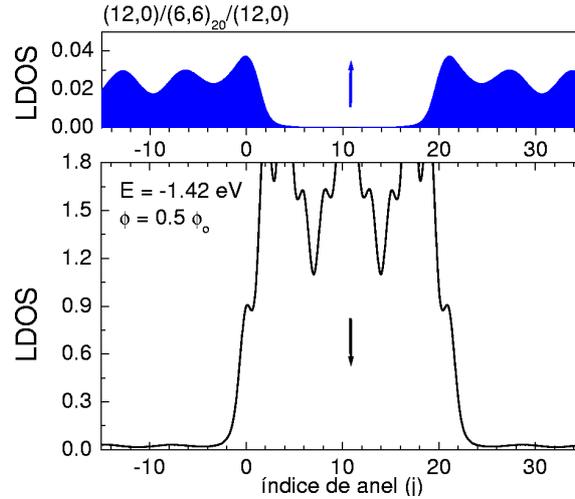


Figura 3.30: Densidade de estados eletrônica por spin em função da posição ao longo do ponto quântico composto por 20 anéis.

A magnetização do sistema pode ser obtida usando a definição $M = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow)$ no qual o número de ocupação é dado por

$$n_{\{\uparrow,\downarrow\}} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \rho_{\{\uparrow,\downarrow\}}(\omega), \quad (3.25)$$

onde $f(\omega)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac. A integração numérica desta expressão apresenta algumas dificuldades uma vez que as LDOS são funções bastante irregulares. À temperatura nula, a função de Fermi-Dirac se transforma em uma função degrau, portanto, uma integração direta da $\rho(\omega)$ pode ser realizada. Para facilitarmos o processo

numérico realizamos a integração no plano complexo através de uma mudança de variáveis (veja detalhes no Apêndice A). Para temperaturas finitas, a integração no plano complexo é feita utilizando as chamadas frequências de Matsubara que constituem os pólos imaginários da função distribuição de Fermi-Dirac[150] na qual ela é transformada em uma soma discreta de resíduos

$$n_{\{\uparrow,\downarrow\}}(T) = 2\pi i \sum_{n=0}^{\infty} \text{Res}[\rho_{\{\uparrow,\downarrow\}}(\omega_n)] \quad (3.26)$$

onde $\omega_n = k_B T(2n + 1)\pi i + \mu$ são as frequências de Matsubara e $n = 0, 1, 2, \dots$

Os resultados para magnetização em função da quantidade de fluxo magnético que atravessa um ponto quântico com $N = 6$ são mostrados na figura 3.31, para diferentes temperaturas[98]. A magnetização têm um caráter predominantemente diamagnético, seguindo uma aparente variação linear, exceto para fluxos de baixa intensidade ($\phi/\phi_0 < 0.1$). A partir das curvas de susceptibilidade diferencial ($\chi = \partial M/\partial B|_T$) mostradas na figura 3.31, podemos observar melhor a não-linearidade[138, 143]. Podemos observar que o comportamento não-linear é mais pronunciado a baixas temperaturas. Além disso, por se tratar de uma estrutura metálica, seu comportamento magnético tende a ser paramagnético em regimes de baixos campos, conforme discutido anteriormente. A influência da temperatura e a presença de defeitos faz com que a divergência paramagnética prevista teoricamente para nanotubos metálicos seja suavizada e, portanto, a contribuição diamagnética ainda é preferencial[123].

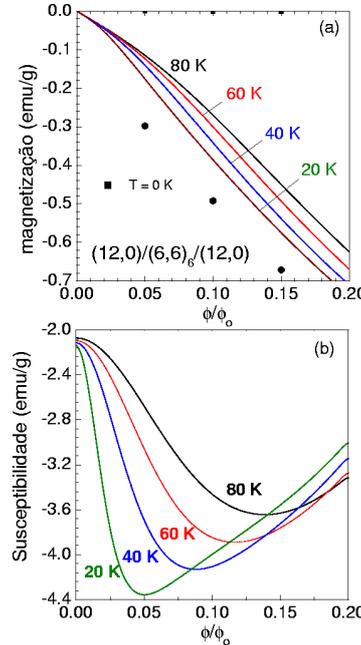


Figura 3.31: (a) Magnetização e (b) susceptibilidade em termos da quantidade de fluxo magnético para temperaturas de $T = 0, 20, 40, 60, 80$ K obtidas para um ponto quântico $(12, 0)/(6, 6)_6/(12, 0)$.

Todas estas características gerais concordam qualitativamente com os resultados experimentais apresentados na seção anterior. Nossos resultados indicam que os defeitos

utilizados para construir o ponto quântico idealizado alteram seu comportamento diamagnético, no qual também pudemos observar as mesmas propriedades magnéticas não convencionais obtidas pelos experimentos[138, 143, 137]. Contudo, devemos lembrar que uma descrição mais completa deve ser feita levando em conta a interação elétron-elétron, principalmente em regimes de baixas temperaturas onde fenômenos de Bloqueamento de Coulomb[146, 147] e efeito Kondo[148] são bastante relevantes. Até mesmo evidências de comportamento tipo líquido de Luttinger em nanotubos metálicos já foram verificadas experimentalmente[204]. Outros efeitos podem ser observados nos dados experimentais como uma consequência das amostras serem compostas por “bundles” de nanotubos e não por um único tubo isolado.

Investigamos também a dependência da magnetização com a temperatura considerando o mesmo PQ $[(12,0)/(6,6)_6/(12,0)]$. Na figura 3.32 mostramos os resultados para dois valores de fluxo magnético: $\phi/\phi_0 = 0.05, 0.1$. Conforme previsto teoricamente, a magnetização tende a se anular à medida que a temperatura aumenta devido a promoção dos portadores de carga para a banda de condução. A intensidade da magnetização, em módulo, é maior para a curva de maior fluxo uma vez que a contribuição diamagnética orbital predomina sobre o termo paramagnético quando o campo se torna mais intenso. Em regiões de temperatura muito baixa ($T < 3 K$), resultados experimentais encontram um aumento da resposta paramagnética, no entanto, não guiamos nossos cálculos para estas faixas de temperatura devido a simplicidade do modelo (sem interação elétron-elétron).

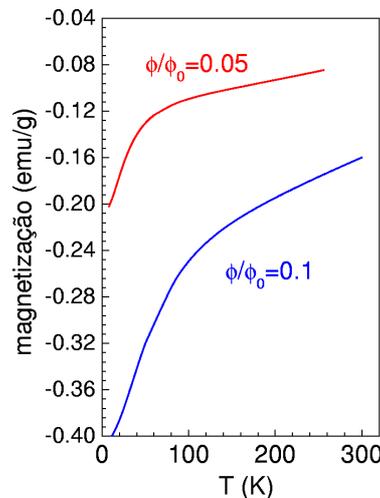


Figura 3.32: Magnetização do mesmo ponto quântico contendo $N = 6$ em função da temperatura para fluxos magnéticos iguais a $\phi/\phi_0 = 0.05, 0.1$.

Salientamos ainda que a magnetização e a susceptibilidade foram dadas em termos das mesmas unidades utilizadas nos dados experimentais (emu/g). Porém, a intensidade magnética efetiva continua sendo a quantidade adimensional ϕ/ϕ_0 . Este critério se deve ao fato de que o diâmetro do nosso ponto quântico é muito pequeno ($\sim 8 \text{ \AA}$). Para que os mesmos comportamentos experimentais pudessem ser visualizados em nossos cálculos, é necessário que o raio de Landau seja menor que o comprimento da circunferência do tubo ($\ell < L$). Isto fez com que fôssemos obrigados a impor campos magnéticos de intensidades

extremamente altas. Sendo assim, escalamos a intensidade de campo magnético com o raio do tubo, na forma de fluxo (ϕ), e os mesmos comportamentos podem ser obtidos considerando tubos de diâmetros maiores, sem perda de generalidade.

Capítulo 4

Campo elétrico

Motivados pelo grande potencial dos CNs em alterar suas propriedades físicas, estes tubos de carbono têm sido extensivamente estudados e propostos como partes integrantes em vários arranjos experimentais que exploram suas características mecânicas, eletrônicas, ópticas e condutoras. Nanotubos podem ser conectados a eletrodos metálicos[151, 152], mergulhados em banhos de líquidos metálicos[153, 154], depositados em substratos de óxidos, submetidos a campos externos ou a deformações mecânicas promovidas por pontas nanoscópicas[39], entre outros exemplos. Em cada um destes cenários, diferentes potenciais são criados, perturbando a estrutura de bandas do material e modificando seu caráter eletrônico. Alguns destes dispositivos têm como objetivo modular o transporte de partículas ao longo do componente mediador (o nanotubo) através da realização de transições metal-isolante (TMI).

4.1 Campo elétrico externo

Vimos no capítulo anterior que a aplicação de um campo magnético externo provoca transições do tipo metal-isolante nos tubos que podem ocorrer de maneira periódica se o campo estiver alinhado com o eixo axial. Alternativamente, estas transições podem ser induzidas através da aplicação de campos elétricos. A utilização de CNs para a fabricação de transistores de efeito de campo (CNFET), por exemplo, requer que o tubo esteja submetido a um campo elétrico (potencial de porta), disposto perpendicularmente à direção axial[155]. O potencial é gerado pela placa metálica situada abaixo do substrato de óxido de Si. A espessura da camada dielétrica é necessariamente muito maior do que o diâmetro do tubo, podendo-se acreditar que o potencial seja aproximadamente uniforme em todos os átomos da circunferência. Transistores de nanotubos estão sendo sintetizados e testados em vários laboratórios, requerendo um entendimento melhor da resposta desses sistemas a aplicação de campos elétricos[77, 157].

Outra aplicação importante neste contexto diz respeito ao controle da posição de nanotubos depositados em substratos a partir da aplicação de campos elétricos locais de alta intensidade[158]. Vários nanotubos dispersos em um solvente são depositados entre dois eletrodos, de formato dentado, sintetizados via técnicas litográficas. O campo elétrico estabelecido entre os eletrodos dita as posições preferenciais para os tubos, em particular,

em torno do extremo do anodo onde o campo elétrico é mais intenso (vide figura 4.1).

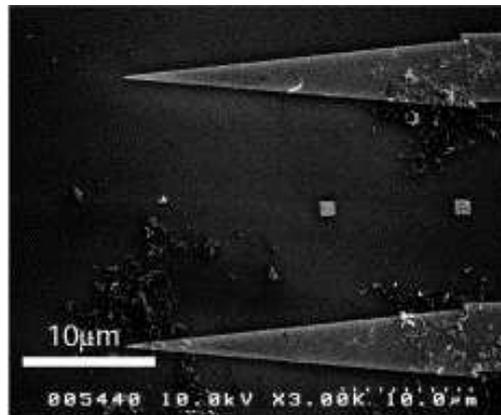


Figura 4.1: Imagem feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de uma coleção de nanotubos localizados nos eletrodos dentados[158].

A altura dos tubos também pode ser controlada utilizando campos elétricos. Isto é feito aplicando-se localmente um pulso elétrico (≈ -6.5 V) no tubo, capaz de “cortá-lo” em um certo comprimento, conforme mostrado na figura 4.2[159]. Campos elétricos também podem ser utilizados para sintetizar nanojunções de CNs[160]. Um filme contendo uma rede de MWCNs é sintetizado sobre uma placa metálica configurada como catodo e uma outra placa feita de Fe é configurada como o anodo. O aparato é exposto a uma alta diferença de potencial (≈ 2000 V), durante algumas horas em ambientes de baixa pressão. O campo elétrico provoca um aquecimento na estrutura, fazendo com que camadas de átomos de carbono evaporem de seu extremo e se decomponham nas paredes dos tubos. Ligações pendentes, radicais livres e a possível existência de partículas catalíticas, permitem que nanotubos adjacentes se fundam em uma nanojunção, exibindo formas tipo “V” e “L”. A figura 4.3 mostra uma nanojunção formada pela fusão de dois MWCNs.

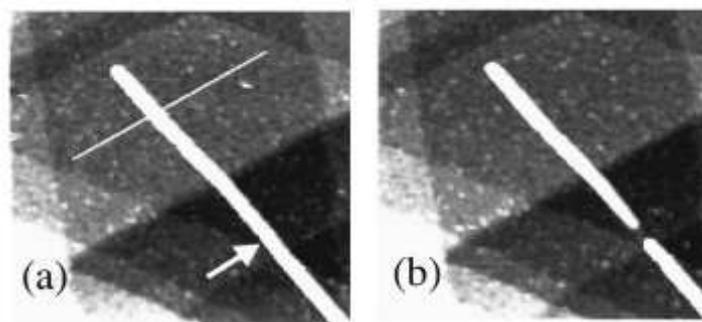


Figura 4.2: Processo de corte de um nanotubo aplicando-se um pulso elétrico local de cerca de -6.5 V[159].

Nanotubos também possuem excelentes propriedades emissoras quando submetidos a diferenças de potencial, podendo funcionar como fontes de partículas ou de luz. Displays de emissores de campo (FED), LEDs de distintas cores e, até mesmo, lâmpadas

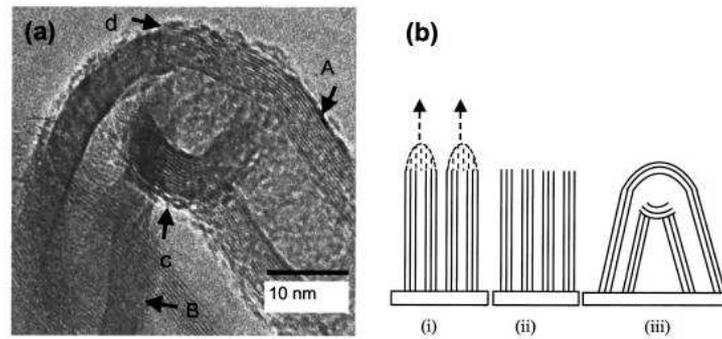


Figura 4.3: (a) Nanojunção de nanotubos de carbono e em (b) um esquema de como a junção é realizada[160].

incandescentes[161] já foram confeccionados utilizando nanotubos de carbono. Por exemplo, um monitor de 4.5 polegadas foi fabricado pela *Samsung*[162, 163] onde tubos sintetizados via técnica de CVD são dispostos de maneira alinhada e pré-ordenada em um substrato, configurado como catodo, conforme apresentado na figura 4.4. Quando uma voltagem é aplicada nos eletrodos, um campo elétrico bastante intenso é gerado na ponta do material emissor que induz a emissão de elétrons. As partículas são aceleradas em direção ao anodo e colidem na película de fósforo, gerando luz visível.

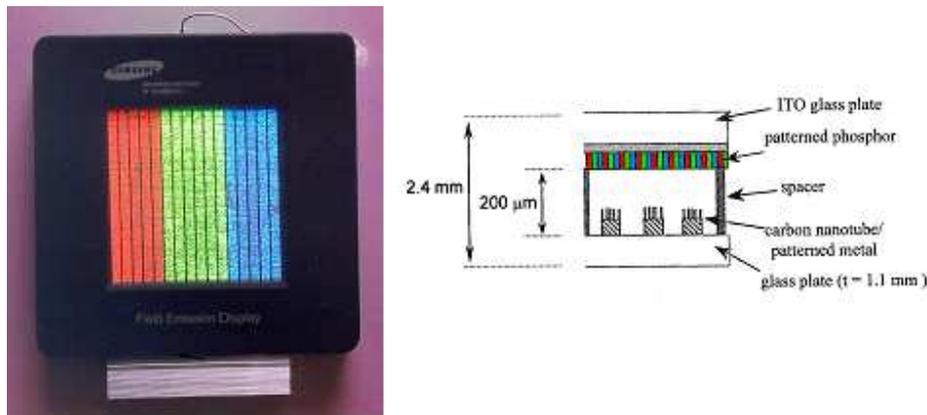


Figura 4.4: Tubos sintetizados por CVD para uso em displays fabricados pela *Samsung*[162].

Apresentamos neste capítulo um estudo sobre a resposta do espectro de energia de nanotubos e de sistemas toroidais submetidos a campos elétricos uniformes, aplicados em diferentes direções. Inicialmente, descrevemos como o campo elétrico é incluído em nosso modelo teórico. A combinação de efeitos gerados por ambos os campos (magnético e elétrico) também é analisada. Em algumas situações descritas, recorreremos a uma outra metodologia teórica baseada na resolução de equações TB acopladas, para obter o espectro de energia de CNs. Esta técnica possui a vantagem de extrair explicitamente os coeficientes das funções de onda eletrônicas que serão posteriormente utilizados no cálculo de espectros de absorção óptica.

4.2 Campo elétrico transversal ao CN

Conforme mencionado anteriormente, a corrente elétrica em dispositivos tipo transistores é controlada através da aplicação de um potencial eletrostático (de porta) gerado por um campo elétrico alinhado perpendicularmente ao eixo do tubo. Uma diferença de potencial é estabelecida entre o eletrodo de porta e o nanotubo, permitindo que uma certa densidade de carga líquida se acumule nas paredes do tubo. Esta variação da densidade de carga local pode modificar a resposta elétrica do material e, portanto, um cálculo auto-consistente de carga deveria ser implementado[164]. Numa primeira abordagem do problema, optamos por um arranjo mais simplificado. O nanotubo é posicionado entre duas placas de um capacitor que gera um campo elétrico uniforme de intensidade F (vide figura 4.5). Sendo assim, uma diferença de potencial, V , é estabelecida entre as placas, de maneira que o potencial da placa inferior é fixado em $+V/2$ e da superior em $-V/2$. Esta disposição simétrica de potencial permite que o nível de Fermi se mantenha fixo em $E_F = 0.0$ e que não haja acúmulo de carga líquida nas paredes do tubo[165]. Experimentalmente, nanotubos suspensos cujas superfícies não tocam o substrato, já foram sintetizados em laboratório[166, 167].

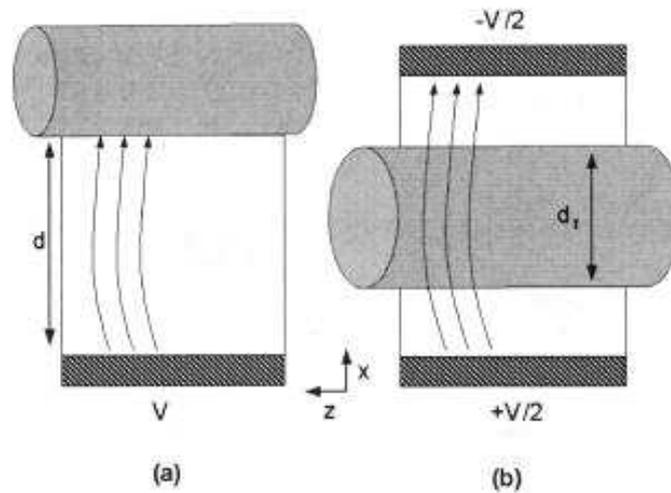


Figura 4.5: Figura esquemática de um nanotubo submetido a um campo elétrico gerado por duas placas capacitivas[165].

Em materiais semicondutores modelados por perfis de potencial tipo dupla barreira, por exemplo, um campo elétrico uniforme aplicado paralelamente a direção de crescimento ($\parallel z$) desalinha as barreiras, uma em relação a outra, e as auto-energias de cada átomo que compõe o sistema são reescritas em termos de uma interpolação linear no eixo z dada por $\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 - eFz_i$ onde e é a carga elementar, ε_i^0 e z_i são a auto-energia não perturbada e a localização espacial ao longo do eixo z do sítio i , respectivamente. Os níveis de energia sofrem desvios devido a ação do campo elétrico e este efeito é conhecido como *Deslocamento Stark*. No caso de nanotubos, devemos considerar uma dependência polar, uma vez que os átomos de carbono estão dispostos ao longo de uma circunferência. Portanto, a energia potencial eletrostática que modifica as auto-energias atômicas de

SWCNs é dada por

$$H_\varepsilon = \varepsilon_i = \varepsilon_i^0 - \frac{V(n)}{2} \cos(\theta_i) , \quad (4.1)$$

onde $V(n) = eFr$, sendo r o raio do tubo e θ_i é o ângulo azimutal definido entre a direção do campo elétrico e a posição do sítio i demarcada em relação ao centro da circunferência. Podemos perceber que a estrutura eletrônica sujeita a um campo elétrico externo depende fortemente da disposição geométrica dos átomos ao longo do círculo. Em outras palavras, o campo elétrico explicita o arranjo circular no qual os átomos estão dispostos. Limitando novamente nossa análise aos nanotubos aquirais, temos

1. Zigzag $(n, 0)$: os átomos estão igualmente espaçados de $\Delta x = a_{CC}\sqrt{3}/2$ ao longo do arco e com uma separação angular de $\Delta\theta = \pi/n$. Logo, $\theta_i = (i - 1)\pi/n$.
2. Armchair (n, n) : os átomos não estão igualmente espaçados e as distâncias entre os dois primeiros vizinhos de um dado átomo situado ao longo da seção reta são de $\Delta x = a_{CC}/2$ e a_{CC} . Portanto, a variação angular se dá de forma alternada entre átomos não-equivalentes (A e B): $\theta_i^A = (i - 1)\pi/n$ e $\theta_i^B = (i - 5/3)\pi/n$.

As energias ε_i são atribuídas a cada localizador atômico das funções de Green. Como a simetria de translação axial é preservada mesmo na presença do campo elétrico, os mesmos processos de dizimação podem ser adotados para obtenção da LDOS e espectro de energia. No entanto, toda descrição de funções de Green é feita no espaço real, impedindo que nossa análise se estenda ao espaço recíproco. Adotamos, portanto, uma outra forma de resolução do problema TB através da construção de um conjunto de equações acopladas, escritas em termos dos coeficientes das funções de onda eletrônicas[168]. Aplicando o teorema de Bloch, as equações passam a ter uma dependência explícita com a componente axial do vetor de onda k .

Outra informação que pode ser obtida diretamente através deste método são os coeficientes da função de onda. Em cálculos de espectros de absorção óptica em CNs, utilizamos os coeficientes da função de onda para derivar os elementos matriciais dipolares que descrevem as probabilidades de transição óptica entre os estados eletrônicos inicial (valência) e final (condução).

Sabemos que modelos mais sofisticados são necessários para tratar CNs imersos em campos elétricos transversos de alta intensidade pois uma densidade de carga não-uniforme ao longo da circunferência deve ser considerada. Cálculos de primeiros princípios demonstram que o campo elétrico induz um momento de dipolo elétrico (polarização) em nanotubos zigzag onde há um predomínio da densidade de carga em determinadas regiões da circunferência. Já em nanotubos armchair, o comportamento é bastante distinto. A campo nulo, nota-se que a distribuição de carga ao longo da circunferência não é uniforme como nos tubos zigzag. Quando um campo elétrico transversal é aplicado, a densidade de carga não sofre distúrbios significativos devido a forte interação entre os orbitais p_z de átomos vizinhos. Nanotubos armchair são, portanto, mais resistentes as perturbações provocadas pelo campo elétrico do que nanotubos zigzag. Resultados da densidade de carga local obtido por Chun-Wei Chen et al., utilizando técnicas de teoria do funcional da densidade (DFT) e considerando potenciais de correlação e troca tipo aproximação

de gradientes generalizados (GGA), são mostrados na figura 4.6[169]. Podemos ver claramente os efeitos de polarização gerados pelo campo transversal no tubo (10,0) e a pouca variação da densidade de carga local no tubo (5,5).

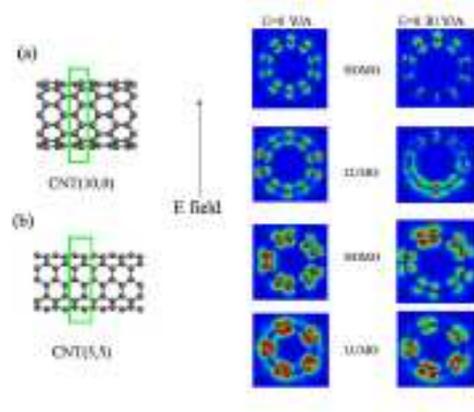


Figura 4.6: Distribuição de carga ao longo da circunferência de nanotubos aquirais [(a) (10,0) e (b) (5,5)] sob a influência de um campo elétrico transversal obtidos via DFT[169].

4.2.1 Sistemas de equações acopladas para o modelo TB

O espectro de energia de uma folha de grafite pode ser descrita expandindo a função de onda eletrônica como uma combinação linear de orbitais atômicos

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n_1, n_2} \left[C_{n_1, n_2}^A \phi_A^S(\vec{r} - \vec{R}_{n_1, n_2}) + C_{n_1, n_2}^B \phi_B^S(\vec{r} - \vec{R}_{n_1, n_2} - \vec{\chi}_B) \right] \quad (4.2)$$

onde $\vec{R}_{n_1 n_2} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$ denota a posição de um átomo de carbono A, $\vec{\chi} = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3$ é a posição de um átomo B correspondente na mesma célula e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal (figura 1.21).

O hamiltoniano TB total para um cristal de grafeno é escrito como sendo

$$H = H_A + H_B + \Delta V_A + \Delta V_B, \quad (4.3)$$

onde $H_A = \frac{p^2}{2m} + V_{at}^A(\vec{r} - \vec{R}_{n_1, n_2})$ e $H_B = \frac{p^2}{2m} + V_{at}^B(\vec{r} - \vec{R}_{n_1, n_2} - \vec{\chi}_B)$ e V_{at} é o potencial local atômico. Os termos seguintes são definidos como $\Delta V_{A,B} = V_{crystal} - V_{at}^{A,B}$ onde $V_{crystal}$ é o potencial periódico da rede cristalina. Considerando somente interação entre primeiros vizinhos e desprezando a integral de superposição entre os átomos A e B, aplicamos a equação 4.3 em $\psi(\vec{r})$ e obtemos 2 equações acopladas em termos dos coeficientes C^A e C^B

$$\begin{aligned} \varepsilon C_{n_1, n_2}^A - \gamma_o \left[C_{n_1, n_2}^B + C_{n_1+1, n_2}^B + C_{n_1, n_2+1}^B \right] &= 0 \\ \varepsilon C_{n_1, n_2}^B - \gamma_o \left[C_{n_1, n_2}^A + C_{n_1-1, n_2}^A + C_{n_1, n_2-1}^A \right] &= 0, \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde γ_o é a integral de transferência e a energia do orbital $2p$ em cada átomo de carbono é considerada nula. Devido a preservação da simetria translacional ao longo do eixo dos

CNs, o teorema de Bloch pode ser aplicado para redefinir os coeficientes, em termos do vetor de onda k_α com $\alpha = x (y)$ para nanotubos armchair (zigzag), valendo

$$\begin{aligned} C^A &= e^{ik_\alpha R_\alpha} A \\ C^B &= e^{ik_\alpha R_\alpha} B, \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde $R_x = (\sqrt{3}/2) a_{cc}(n_1 - n_2)$ e $R_y = (3/2) a_{cc}(n_1 + n_2)$. Para um nanotubo armchair, o grupo de equações acopladas para os coeficientes A_i e B_i (com $i = 1, \dots, 2n$) é

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \epsilon_A(i))A_i - \gamma_o [B_i + 2 \cos(\sqrt{3}k_x a_{cc}/2)B_{i+1}] &= 0 \\ (\varepsilon - \epsilon_B(i))B_i - \gamma_o [A_i + 2 \cos(\sqrt{3}k_x a_{cc}/2)A_{i-1}] &= 0, \end{aligned} \quad (4.6)$$

enquanto que para um nanotubo zigzag,

$$\begin{aligned} [\varepsilon - \epsilon_A(i)] A_i - \gamma_o [B_i + e^{\frac{i3}{2}k_y a_{cc}}(B_{i+1} + B_{i-1})] &= 0 \\ [\varepsilon - \epsilon_B(i)] B_i - \gamma_o [A_i + e^{\frac{-i}{2}k_y a_{cc}}(A_{i+1} + A_{i-1})] &= 0. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Os vetores de onda k_α são definidos no intervalo $-\frac{\pi}{T_\alpha} < k_\alpha < \frac{\pi}{T_\alpha}$, e os valores das componentes do vetor translacional são dadas por $T_x = \sqrt{3}a_{cc}$ ou $T_y = 3a_{cc}$, dependendo se o tubo for armchair ou zigzag, respectivamente. Um campo elétrico uniforme e transversal não quebra a simetria translacional e seu efeito está embutido nas energias $\epsilon_{(A,B)}(i)$. Estes mesmos procedimentos expostos podem ser adotados para o cálculo do espectro de energia de sistemas toroidais, bastando apenas considerar que a componente do vetor de onda axial também é quantizada.

Antes de apresentar os resultados principais, é interessante mencionar algo a respeito das propriedades de simetria em CNs sujeitos a perturbações provocadas por um potencial externo. Ao longo da direção circunferencial (eixo x), as regras de quantização discretizam a componente circunferencial do vetor de onda, $k_x = 2\pi j/L$, com j (momento angular) sendo um número inteiro e L o perímetro da circunferência. Portanto, cada subbanda pode ser representada por um estado $|j\rangle$ com uma fase de Bloch, $\exp(i2\pi jx/L)$, associada a periodicidade circunferencial. Por sua vez, um dado potencial perturbador com a mesma periodicidade do tubo pode ser expandido em séries de Fourier da forma[170]

$$V(x) = \sum_{k_x \in 1ZB} \exp(ik_x x) \left[\sum_{\vec{K}} V(k_x + K) \exp(iKx) \right], \quad (4.8)$$

onde K são os vetores da rede recíproca e k_x estão restritos a 1ZB. Em teoria de perturbação de primeira ordem, a perturbação de um dado estado $|j\rangle$ devido a este potencial é dada por

$$|j\rangle \rightarrow |j\rangle + \sum_{j' \neq j} |j'\rangle \frac{\langle j|V|j'\rangle}{E_j - E_{j'}}, \quad (4.9)$$

onde E_j denota o autovalor de energia do estado $|j\rangle$. Se o potencial perturbador possuir uma componente de Fourier de $k_x = 2\pi q/L$, os elementos de matriz da equação 4.9 não se anulam, de modo que regras de seleção para conservação de momento angular podem ser estabelecidas. Neste caso, o potencial acopla subbandas de acordo com a lei $\Delta j = j - j' = q$. Considerando que o potencial perturbador é um campo elétrico transversal à direção axial do tubo (de período L), encontra-se que a mistura das subbandas se dá quando $q = \pm 1$ [170]. A partir desta abordagem teórica, investigamos a evolução do espectro energético de nanotubos e sistemas toroidais à medida que a intensidade do campo varia.

4.2.2 Relações de dispersão e espectros de energia de CNs zigzag

A figura 4.7 apresenta a relação de dispersão de energia para dois CNs zigzags [(6,0) e (8,0)] com energias eletrostáticas $V = 0$ e $1.5\gamma_0$. Ressaltamos que $V = 1.5\gamma_0$ corresponde a um valor de campo elétrico bastante intenso ($\sim 10^4 kV/cm$). O fato de considerarmos campos altos se justifica pelo diâmetro muito reduzido do tubo. Portanto, somente com a aplicação de campos altos ($V > \gamma_0$), observaremos mais claramente os efeitos provocados pela presença do mesmo na estrutura eletrônica dos nanotubos. O campo elétrico promove um descruzamento de subbandas de momento angular j e $j \pm 1$, conforme destacado pelos círculos vermelhos. A contribuição do denominador na equação 4.9 é amplificada para estados cruzados ou quase-degenerados selecionados pela regra $\Delta j = \pm 1$. Bandas completamente degeneradas também sofrem a influência do campo devido ao cruzamento com outras bandas. Por exemplo, as subbandas de momento angular $j = 4$ e $j = 8$, localizadas em torno do nível de Fermi do nanotubo (6,0), são duplamente degeneradas em todo alcance da 1ZB. A influência do campo elétrico permite que a primeira delas interfira com as subbandas $j = 5$ e $j = 6$ enquanto que a segunda se acopla com $j = 7$ e $j = 9$. Desta forma, a completa degenerescência destas subbandas é levantada.

No caso do CN (8,0), à medida que o campo elétrico aumenta, o gap de energia decresce e as subbandas localizadas em torno do nível de Fermi tendem a se cruzar em um outro ponto k , afastado de Γ . Este “movimento” das bandas pode ser entendido através da relação obtida a partir da aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [171, 170],

$$\langle j|V|j'\rangle \sim V(j - j') \cos(\theta_{j,j'}/2), \quad (4.10)$$

onde $\theta_{j,j'}$ é o ângulo formado entre dois vetores de onda, associados aos estados $|j\rangle$ e $|j'\rangle$. A figura esquemática 4.8 mostra a vizinhança do ponto K da superfície de Fermi de um nanotubo (8,0) com suas respectivas linhas de quantização. Observamos que o ângulo formado entre os dois vetores de onda associados aos estados $|5\rangle$ e $|6\rangle$ é igual a 180° quando direcionados para o ponto Γ . Portanto, estes estados não se misturam e, praticamente, não são afetados pelo campo elétrico nas proximidades do ponto Γ . Distante deste ponto, o ângulo $\theta_{6,5} < 180^\circ$, permitindo que a subbanda $|5\rangle$ se acople com a subbanda $|6\rangle$. A redução do gap de energia deste tubo semicondutor é induzida, justamente, por este “movimento” das subbandas mais próximas do nível de Fermi. As mesmas interpretações podem ser usadas para explicar o comportamento das subbandas do nanotubo zigzag metálico (6,0) perturbadas pelo campo elétrico. Um pequeno gap de energia se abre em

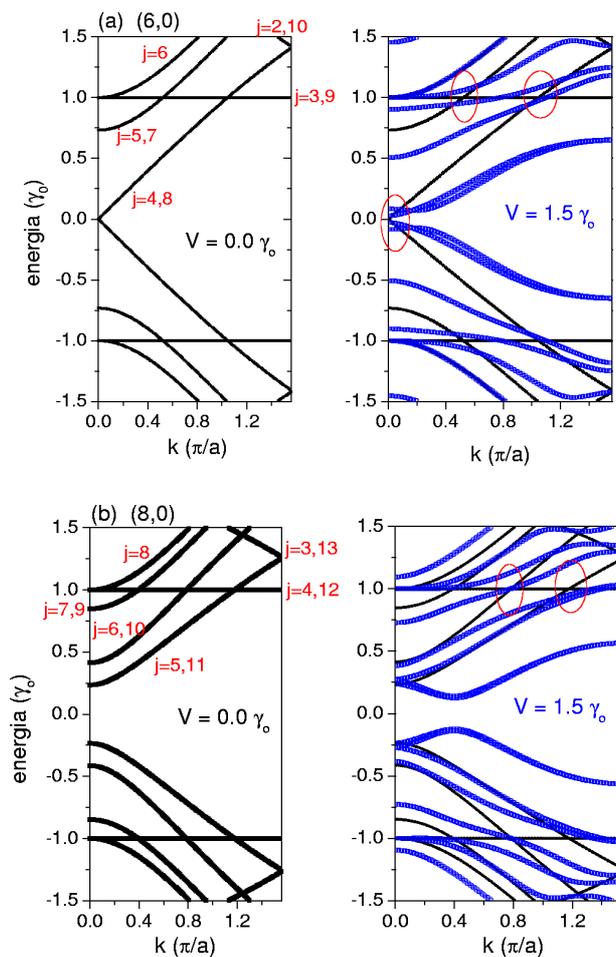


Figura 4.7: Relação de dispersão para os CNs (a) (6,0) e (b) (8,0), sem campo aplicado (linhas pretas) e com um campo transversal de $V = 1.5\gamma_0$ (linhas azuis).

torno do ponto Γ , demonstrando, mais uma vez, que o campo elétrico transversal induz transições metal-isolante em CNs.

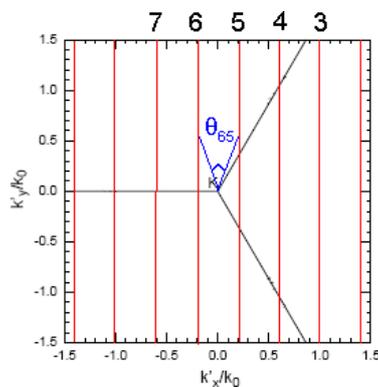


Figura 4.8: Ângulo formado entre duas linhas de quantização na 1ZB de um CN (8,0).

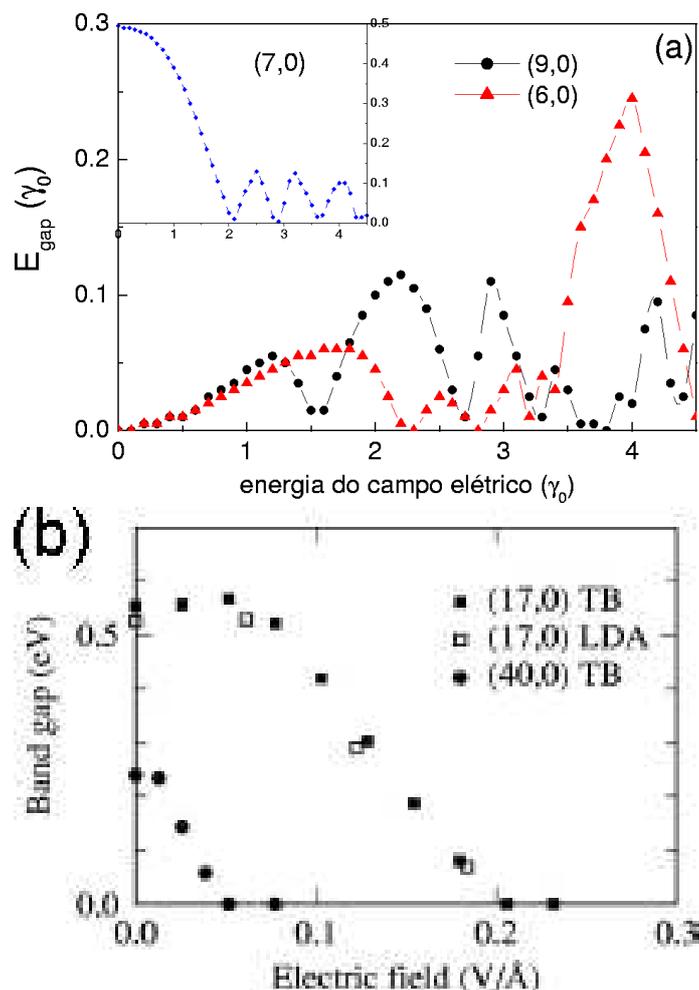


Figura 4.9: (a) Evolução do gap de energia com a energia do campo elétrico para nanotubos metálicos [(9,0) e (6,0)]; no inset aparece o resultado para um CN semiconductor (7,0). (b) Resultados obtidos para dependência do gap de energia com o campo elétrico via DFT e TB considerando os CNs (17,0) e (40,0)[170].

A modulação do gap de energia de nanotubos zigzag pode ser visualizada na figura 4.9. Considerando tubos metálicos, inicialmente, podemos destacar dois regimes de comportamento: (i) o gap de energia aumenta à medida que a intensidade de campo elétrico cresce, seguindo uma dependência quadrática, (ii) a partir de uma dada intensidade crítica, uma série de oscilações aperiódicas é obtida[172]. À campos elétricos de baixa intensidade, isto é, $eFr < \gamma_0 a/r$, um gap de energia se abre em torno de $k = 0$ (ponto Γ). A quantidade $\gamma_0 a/r$ define, em média, a separação energética entre subbandas vizinhas. Neste regime, cálculos baseados em teoria de perturbação degenerada podem ser realizados, derivando, assim, a dependência $E_{\text{gap}} \sim (eFr)^2$ [164]. Considerando campos elétricos bastante intensos, os pontos de máximo e mínimo das subbandas de valência e condução se deslocam do ponto Γ e o gap volta a decrescer.

Em nanotubos semicondutores se obtêm o mesmo tipo de comportamento, como pode ser visto no resultado mostrado no inset da figura 4.9. No regime de campos

de baixa intensidade, o gap de energia se reduz gradualmente, conforme demonstrado anteriormente[172]. Esta redução é fortemente dependente do diâmetro dos tubos; quanto maior o diâmetro, menor é a intensidade de campo necessária para fechar o gap de energia. De fato, o campo elétrico exerce mais influência em tubos de diâmetros maiores devido a menor separação energética entre as subbandas. Na literatura, o mesmo problema foi abordado utilizando outras técnicas, tais como cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional densidade (DFT), modelando o termo de correlação e de troca com aproximação de densidade local (LDA). A figura 4.9(b) mostra um resultado obtido por Y-H Kim et al.[170] que compara a variação do gap de energia com o campo elétrico calculada via DFT e TB. Sabe-se que o gap de energia de materiais semicondutores tende a ser subestimado quando calculados por LDA. Ainda sim, a concordância entre os resultados dos distintos métodos é muito boa.

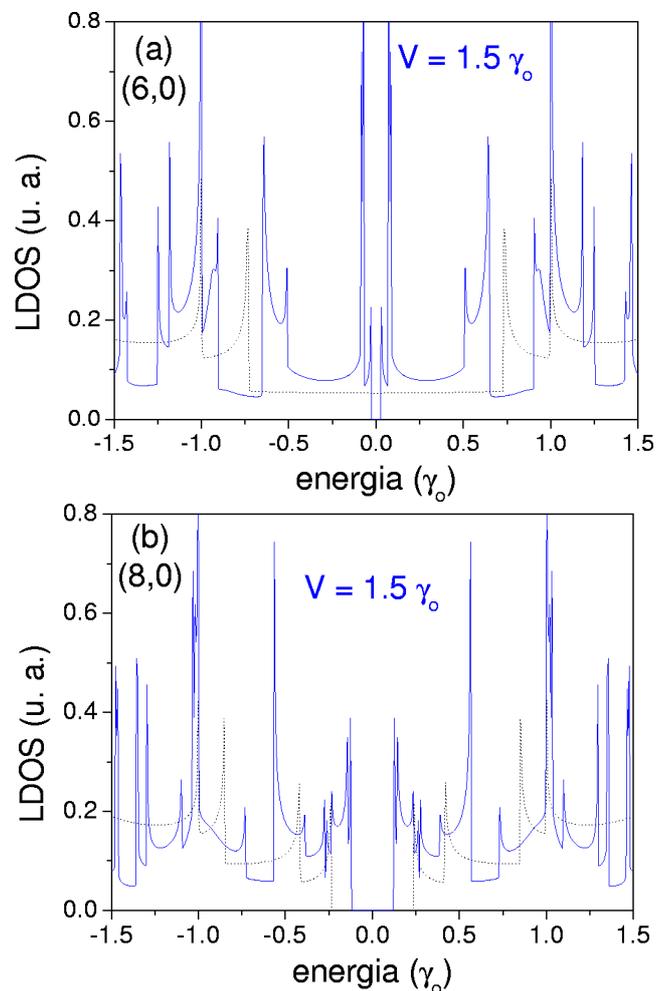


Figura 4.10: LDOS em função da energia para CNs (a) (6,0) e (b) (8,0) sob a influência de um campo elétrico de energia $V = 1.5 \gamma_0$.

As oscilações desformes encontradas no regime de campos mais altos podem ser explicadas a partir do movimento das subbandas com o campo elétrico, inclusive as de níveis

mais excitados que tendem a se aproximar do nível de Fermi. Isto faz com que subbandas de distintos momentos angulares possam ocupar as posições de HOMO e LUMO. Esta permutação gera oscilações extras no gap de energia tanto em nanotubos metálicos como em semicondutores.

Todas as características e efeitos discutidos até aqui são diretamente refletidos nas curvas de LDOS (vide figura 4.10). As regras de seleção que regem o descruzamento de subbandas devido a influência do campo elétrico promovem novos pontos de máximos e mínimos, gerando novas singularidades, sem romper a simetria elétron-buraco em torno de $E_F = 0.0$. A alta densidade de estados em torno da energia $E = \pm\gamma_0$ ainda permanece em ambos os tubos considerados, como uma reminiscência da subbanda sem dispersão, $|j = n\rangle$, localizada nesta energia. A regra de seleção nos diz que o campo elétrico abre todos os cruzamentos desta banda com $|j = n \pm 1\rangle$, induzindo dispersões em torno desta energia. Veremos que a amplificação de processos de absorção óptica em CNs dependem fortemente das posições em energia das singularidades de Van Hove e das regras de seleção que permitem transições dipolares entre as subbandas de valência e condução. Estes resultados, à princípio, indicam que nanotubos, sob a influência de um campo elétrico transversal, podem apresentar espectros de absorção bastante ricos.

As análises feitas até o momento das relações de dispersão de energia e LDOS não nos fornece um panorama geral do que ocorre com a estrutura eletrônica do sistema quando a energia eletrostática varia. Utilizando o método de resolução de equações acopladas descrito na seção anterior, é possível obter o espectro de energia completo de um nanotubo em função da quantidade de energia eletrostática gerada pelo campo elétrico. A partir das equações 4.6 e 4.7 e fixando a componente axial do vetor de onda k_α , pode-se construir uma matriz que é diagonalizada exatamente. Para um nanotubo de comprimento infinito, o modelo considera implicitamente que condições de contorno periódicas ao longo da direção axial sejam impostas como em sistemas toroidais. Isto gera uma “quantização” artificial do espectro energético de nanotubos que tende para o contínuo à medida que aumentamos o comprimento longitudinal do tubo, $L_t = NT_\alpha$, onde N é o número de vezes em que repetimos a célula unitária de comprimento T_α . No intervalo $-\pi/T_\alpha < k_\alpha < \pi/T_\alpha$, o vetor de onda pode assumir $2N$ valores discretos separados por $\Delta k_\alpha = \pi/N$ sendo que, no limite de N grande (nanotubo infinito), o espectro se torna contínuo.

A figura 4.11 apresenta a evolução do espectro de energia de nanotubos (6,0) e (8,0) à medida que a energia eletrostática aumenta. A faixa de energia dos espectros abrange apenas uma pequena região em torno da energia de Fermi ($[-0.5\gamma_0, +0.5\gamma_0]$)[168]. As soluções correspondentes a valores particulares de k são destacadas pelas cores azul ($k = 0$ no ponto Γ) e rosa ($k = \pi/T$ no ponto X). Os espectros demonstram bem a modulação do gap de energia de ambos os tubos nos quais uma série de transições ocorrem em várias intensidades de energia eletrostática. Conforme discutido anteriormente, os nanotubos se tornam metálicos em determinados valores de campo elétrico mas, a menor variação de campo leva o sistema para um estado semicondutor devido a perturbação ser mais eficaz em estados quasi-degenerados. A campos de baixa intensidade, em geral, os estados são pouco afetados como é o caso daqueles associados ao momento linear $k = 0$ cuja evolução é praticamente constante até $V = 1.0\gamma_0$.

A quebra de degenerescência dos estados só é realmente significativa a campos mais

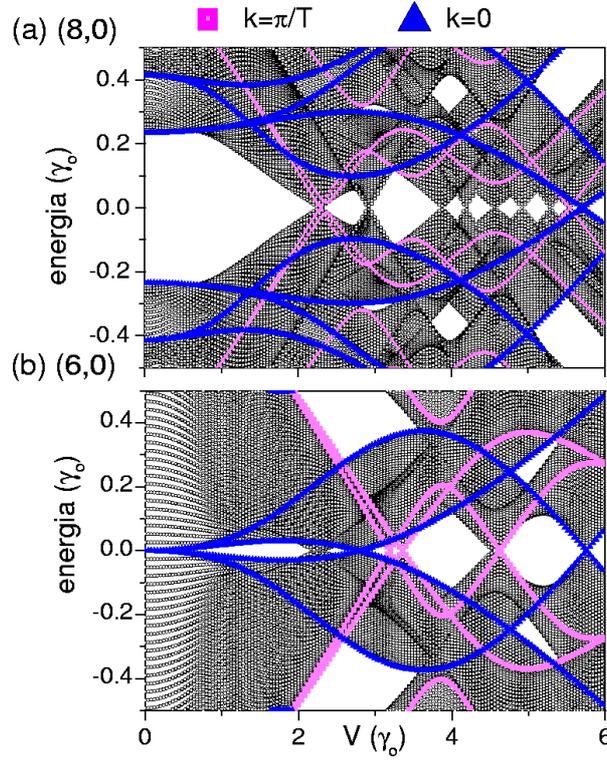


Figura 4.11: Espectro de energia em função da energia do campo elétrico para (a) um CN (8,0) e (b) um (6,0). Símbolos rosa e azul evidenciam os resultados para o vetor de onda $k=\pi/T$ e 0, respectivamente.

intensos ($V > 1.0\gamma_0$) e isto é observado inclusive para aqueles que estão associados aos contornos da 1ZB (Γ e X). Por exemplo, a tetra-degenerescência do estado $k = 0$ para o tubo (6,0) é completamente levantada e estes oscilam de acordo com o período definido pelas resolução do conjunto de equações acopladas

$$\begin{aligned} \varepsilon A_i &= \varepsilon_i^A A_i + \gamma_0 [B_i + B_{i+1} + B_{i-1}] \\ \varepsilon B_i &= \varepsilon_i^B B_i + \gamma_0 [A_i + A_{i+1} + A_{i-1}]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

O mesmo é válido para os estados $k = \pi/3a_{CC}$. Este gráfico demonstra bem as transições metal-isolante que ocorrem de maneira aperiódica. Oscilações são geradas devido a troca de estados que caracterizam o HOMO e o LUMO do material. Cada estado possui uma simetria característica e, portanto, terá uma dependência particular com o campo elétrico.

Aumentando o diâmetro dos tubos para (11,0) e (15,0), comprovamos, através dos resultados da figura 4.12, que as transições ocorrem em intensidades de campo inferiores quando comparadas aos exemplos anteriores (6,0) e (8,0) ($V < 2.0\gamma_0$).

4.2.3 Relações de dispersão e espectros de energia de CNs armchair

Passando para tubos aquirais do tipo armchair, apresentamos na figura 4.13 a relação de dispersão de energia para um CN (5,5), fixando 3 valores de energia eletrostática,

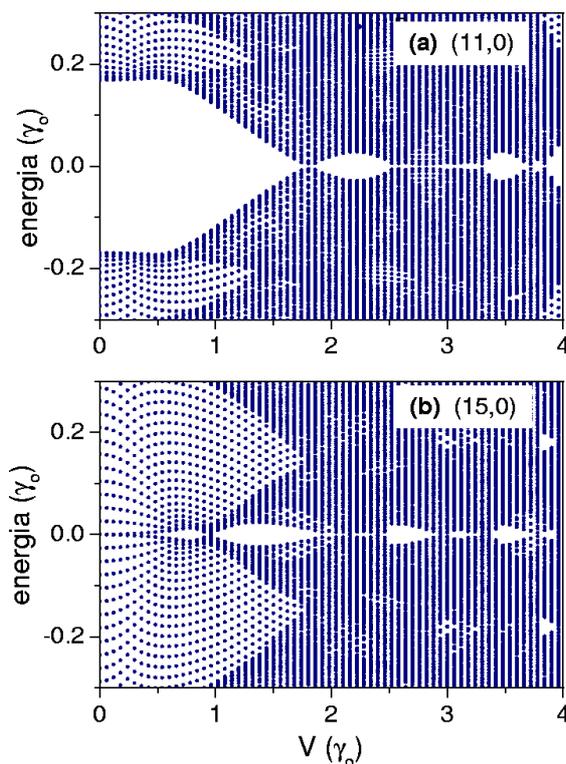


Figura 4.12: Espectro de energia de um CN (a) (11,0) e (b) (15,0) em função da intensidade do campo elétrico.

$V = 0.0, 0.5$ e $1.5 \gamma_0$. Observamos aqui um efeito bastante interessante que ocorre apenas em CNs armchair que é um aumento considerável na densidade de estados em torno do nível de Fermi, uma vez que as bandas parecem assumir um formato mais plano à medida que o campo aumenta. Exatamente em $E_F = 0.0$, múltiplos nodos são gerados que se propagam em direção aos pontos $k = 0$ e $k = \pi/a$. Este comportamento é atribuído a simetrias específicas destes estados, indicando que uma transição metal-isolante não pode ser efetuada em nanotubos armchair[173, 174].

Com bases em conceitos de teoria de Grupos aplicada à CNs, sabemos que a simetria dos tubos é descrita pelos chamados Grupos de linha (*line Groups*) os quais constituem um grupo espacial completo de operações aplicadas a sistemas unidimensionais[175]. Estas operações englobam translações e grupos pontuais (rotações e reflexões). Portanto, os elementos do grupo fornecem um grupo completo de números quânticos. No caso particular de nanotubos aquirais (vide figura 4.14), pode-se realizar n rotações angulares de $2\pi/n$ em torno do eixo axial, formando o subgrupo C_n^s com $s = 0, 1, \dots, n - 1$, rotações de um ângulo π em torno dos eixos U e U' posicionados no meio do hexágono e da ligação $C - C$, respectivamente, e reflexões sobre os planos de espelho σ_v (plano vertical) e σ_h (plano horizontal). Todos estes elementos compõem o grupo de linha L que é definido por $L = T D_{nh}$ onde T são as operações de translação e D_{nh} são as rotações do grupo pontual.

As simetrias de um sistema implicam em leis de conservação para suas quantidades

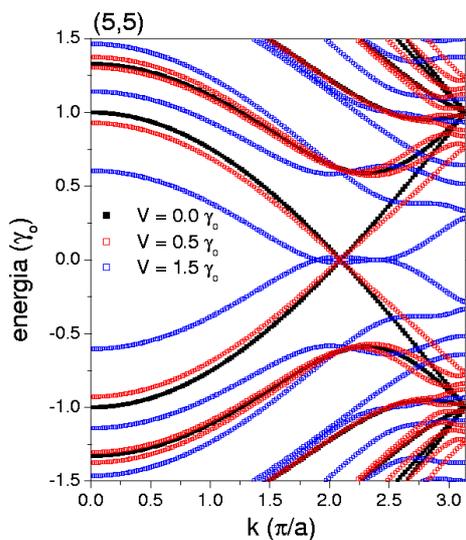


Figura 4.13: Relação de dispersão para um CN (5,5) submetido a diferentes valores de campo elétrico ($V = 0, 0.5, 1.5 \gamma_0$).

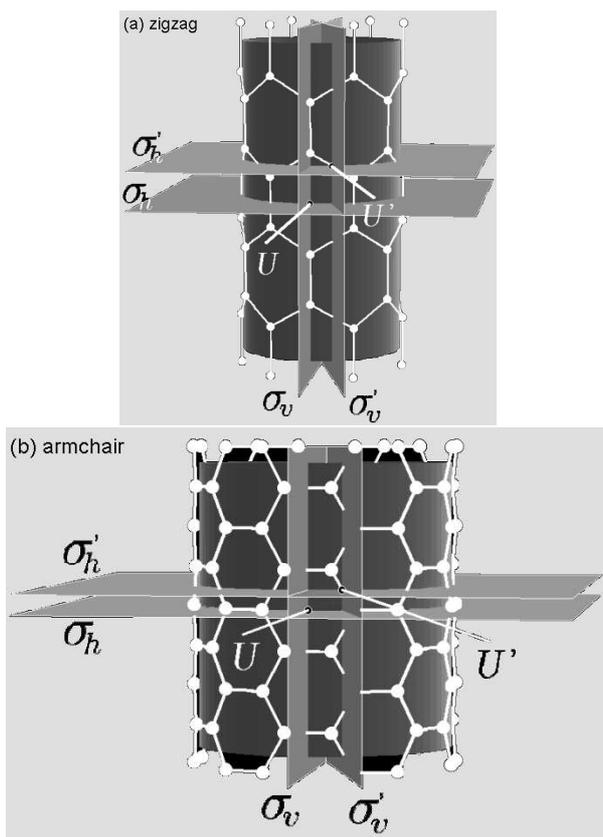


Figura 4.14: Planos de reflexão vertical (σ_v) e horizontal (σ_h) e eixos de rotação U e U' de nanotubos aquirais (a) zigzag e (b) armchair.

associadas. Estas quantidades são os números quânticos que definem o estado da quasi-partícula. Um estado eletrônico de um CN, $|k j\rangle$, construído no espaço recíproco pode ser definido pelo momento linear (k) ao longo do eixo do tubo e pelo momento angular que rotula as subbandas (j). O primeiro número corresponde ao período translacional da célula unitária e o segundo às rotações. Nas posições $k = 0$ e $k = \pi/a$, o estado é caracterizado pela paridade $\Pi^h = \pm$ com respeito ao plano de espelho σ_h . Além disso, os estados com momento angular $j = n, 2n$ (bandas não degeneradas) são caracterizados pela paridade $\Pi^v = A/B$ com respeito ao plano σ_v ao longo de toda ZB. Tubos acirais possuem paridade extra com respeito ao eixo U ($\Pi^U = \pm 1$). Logo, um auto-estado do Hamiltoniano é composto por $|k j \Pi\rangle$. Não entraremos nos detalhes dos cálculos mas, aplicando o Hamiltoniano nestes estados, obtém-se que a banda de valência mais alta de nanotubos armchair é descrita pelo estado $|k n B\rangle$ e a banda de condução mais baixa por $|k n A\rangle$ onde $k \in (0, \pi/a)$. Isto significa que as bandas possuem paridades opostas com respeito ao plano vertical, σ_v . Conforme mencionado na seção anterior, um campo elétrico transversal também possui paridade ímpar com relação ao mesmo plano de simetria. Isto faz com que o campo elétrico rompa a degenerescência das bandas em $k_F = 2\pi/3a$ mas, suas paridades opostas compreendidas em todo alcance da 1ZB, permite que estas bandas se cruzem em outros pontos k . No caso de nanotubos zigzag metálicos, as subbandas mais próximas da energia de Fermi só possuem paridade definida no ponto Γ e, mesmo assim, ela está associada ao plano de simetria horizontal σ_h ($|0 2n/3 -\rangle$ e $|0 2n/3 +\rangle$ rotulam as bandas de valência e condução, respectivamente). Sendo assim, essas subbandas podem se deformar devido ao acoplamento com seus respectivos pares $|0 2n/3 \pm 1 -\rangle$ e $|0 2n/3 \pm 1 +\rangle$, intermediado pelo campo elétrico.

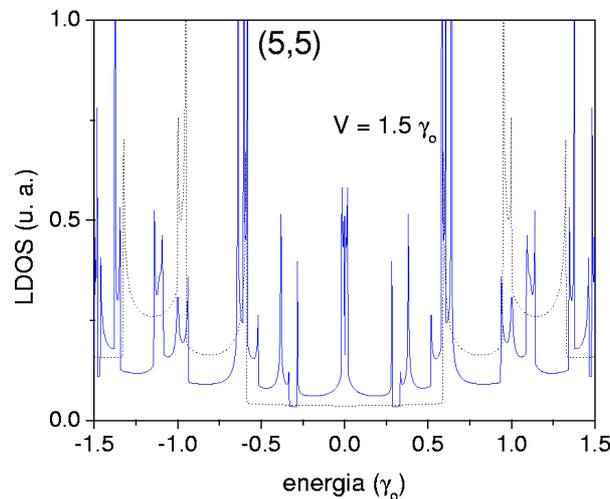


Figura 4.15: LDOS em função da energia de um CN (5,5) para uma energia eletrostática de $V = 1.5 \gamma_0$. O resultado sem campo aparece na curva pontilhada.

O significativo aumento da LDOS em torno da energia de Fermi é melhor visualizado na figura 4.15 que apresenta resultados para o mesmo nanotubo (5,5) considerando dois valores de energia eletrostática $V = 0.0$ e $1.5 \gamma_0$. Mais uma vez, múltiplas singularidades são geradas devido ao descruzamento e levantamento de degenerescência de subbandas

que obedecem as regras de seleção de momento angular. Aparentemente as transições metal-isolante não são observadas em nanotubos de configuração armchair. Vamos ver, entretanto, que a existência de um gap de energia neste tipo de nanotubo vai depender de outros ingredientes que possam gerar as quebras de simetrias.

4.2.4 Transições metal-isolante em nanotubos armchair

Transições metal-isolante podem ser promovidas em nanotubos armchair desde que as simetrias em torno do plano de reflexão σ_v e dos eixos U e U' sejam quebradas simultaneamente[173, 174]. A primeira quebra de simetria é empregada ao corrigirmos a energia de superposição entre orbitais π , de sítios primeiros vizinhos devido a influência do campo elétrico. A figura 4.14 demonstra, claramente, que modificando as energias de superposição das ligações, reflexões em torno do plano σ_v e rotações em torno de U e U' não mantém a estrutura invariante. Esta pequena correção é escrita em termos do parâmetro de integral de superposição $s \approx 0.129$ e dada por[176]

$$\langle \phi_i | \hat{H}_1 | \phi_j \rangle \approx esV(R_{ij}^c), \quad (4.12)$$

onde $R_{ij}^c = (R_i + R_j)/2$ é a posição do centro de massa dos átomos i e j primeiros vizinhos e $\hat{H}_1 = eFr$. Ao considerarmos o parâmetro $s \neq 0$, a simetria das bandas de valência e condução é rompida, e isto já foi obtido inclusive na relação de dispersão do grafeno. A figura 4.16 mostra um resultado das relações de dispersão de um tubo (5,5) incluindo a correção e mantendo fixa uma dada energia eletrostática de $V = 3.0 \gamma_0$. Um gap de energia assimétrico se abre em torno da energia de Fermi, comprovando a redução das operações de simetria possíveis. Segundo outros autores, a dependência do gap de energia de nanotubos armchair também segue uma dependência quadrática com a intensidade de campo elétrico em regimes de campos fracos.

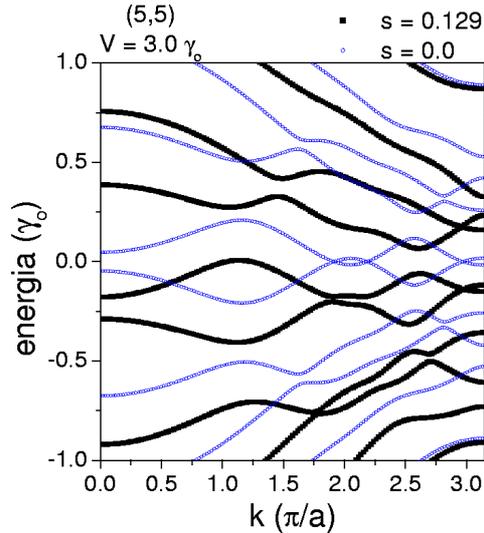


Figura 4.16: Relação de dispersão para o CN (5,5) considerando a correção nos elementos de *hopping* (curva preta) e sem a correção (curva azul) para uma energia eletrostática de $V = 3.0 \gamma_0$.

4.3 Fase angular azimutal

Outra maneira de se promover transições de caráter eletrônico em tubos armchair é efetuando rotações do campo elétrico em relação ao plano de reflexão σ_v e, conseqüentemente em relação ao eixo U . Isto pode ser feito introduzindo uma fase angular azimutal, φ , nas auto-energias atômicas tal como [177, 168]

$$\varepsilon_i^\alpha = -\frac{V(n)}{2} \cos(\theta_i^\alpha + \varphi). \quad (4.13)$$

Para que haja um casamento de paridades entre a célula unitária do nanotubo e potencial eletrostático gerado pelo campo, é necessário que os pontos em que $V(n) = \pm V/2$ coincidam com o meio de uma ligação $C - C$ por onde σ_v passa (vide figura 4.14). Isto significa que ao impor uma energia de $-V(n)/2$ à um átomo qualquer da célula unitária não estaremos respeitando a paridade oposta do potencial eletrostático em relação ao plano vertical. Sendo assim, as subbandas em torno do nível de Fermi podem se descruzar e um gap de energia é gerado conforme mostrado na figura 4.17 considerando um tubo armchair (3, 3).

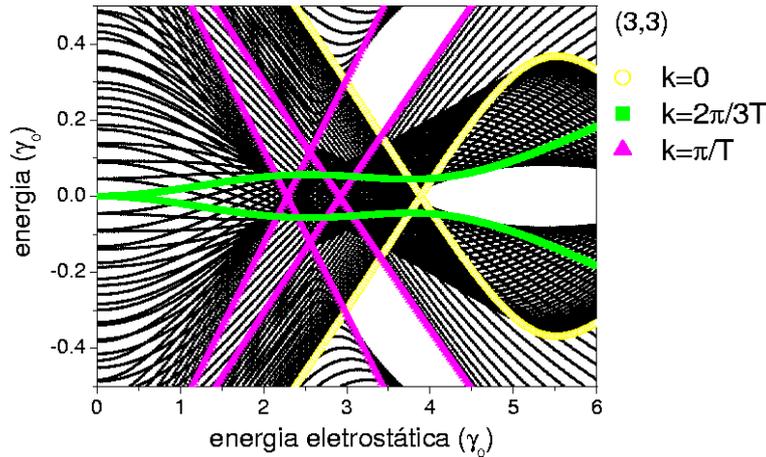


Figura 4.17: Dependência do espectro de energia com a intensidade do campo elétrico para um CN (3,3). Os símbolos representam resultados para k especiais: $k = 0$ (símbolos amarelos), $2\pi/3T$ (símbolos verdes) e $k=\pi/T$ (símbolos rosas).

Resultado semelhante é mostrado na figura 4.18 para um nanotubo (4,4). O espectro apresentado para $\varphi = 0$ não evidencia transições metal-isolante mesmo a campos muito intensos. Gaps de energia são formados em outras regiões devido as rupturas de degenerescências já discutidas anteriormente. Efetuando uma rotação de $\phi = 5\pi/24$ no campo elétrico em relação ao plano σ_v do tubo armchair, um gap de energia se abre em $V = 3.8\gamma_0$ e aumenta até atingir um valor de $E_{gap} \simeq 0.2\gamma_0$. Esta energia eletrostática é fixada para analisarmos a evolução do espectro em função da rotação ϕ . A partir do padrão oscilatório do espectro energético mostrado na parte (c) da figura, podemos destacar em quais ângulos a transição metal-isolante ocorre para um CN (4,4), exposto a um campo elétrico de energia $V = 3.8\gamma_0$.

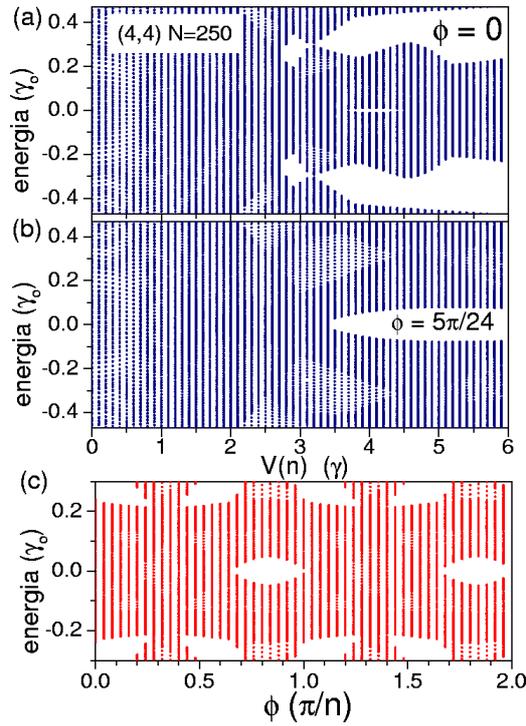


Figura 4.18: Espectros de energia em função do campo elétrico para o CN (4,4) em dois valores de fase angular: (a) $\varphi = 0$ e (b) $5\pi/24$. (c) Dependência do espectro com o ângulo de fase para $V = 3.8\gamma_0$.

A energia eletrostática na qual, a partir dela, abre-se um gap de energia em nanotubos é chamada aqui de energia eletrostática crítica (ε_c). Assim, obtemos os valores de campo crítico de vários nanotubos armchair (n, n) com $n = 3, \dots, 14$ [168]. Observamos que o valor do campo elétrico crítico decai oscilando à medida que o raio do tubo aumenta em consequência da distribuição energética do potencial eletrostático.

Considerando que um átomo $i = 1$ tenha energia eletrostática de $-V(n)/2$, a configuração atômica ao longo da circunferência permite que, quando n for par, um átomo esteja na posição angular de $\theta_i^\alpha = \pi/2$ ($\varepsilon_i = 0$) e que um outro localizado diametralmente oposto esteja em $3\pi/2$ ($\varepsilon_i = 0$). Isto provoca uma redução no gap de energia do tubo. Para n ímpar isto não é espacialmente possível devido a alternância angular da configuração atômica de nanotubos armchair.

A inclusão de uma fase angular φ no potencial eletrostático sentido pelos átomos não altera somente as posições dos níveis de energia que cruzam a energia de Fermi. Esta rotação modifica o espectro energético como um todo devido a redução das operações de simetria. Sendo assim, a possibilidade de considerar (ou não) o perfeito alinhamento do campo elétrico com as posições atômicas ao longo da circunferência traz uma nova fonte de quebra de simetria capaz de alterar os espectros de energia. Mudanças significativas não são visualizadas apenas em nanotubos armchair mas também em nanotubos zigzag. A figura 4.20 mostra o espectro de energia de um tubo $(6, 0)$ para $\varphi = 0$ e $\varphi = \pi/12$, isto é, o ângulo formado entre a direção do campo elétrico e o plano σ_v é de $(1/4)C_2$. De fato a simetria especular em torno deste plano é quebrada e o espectro é alterado. Inclu-

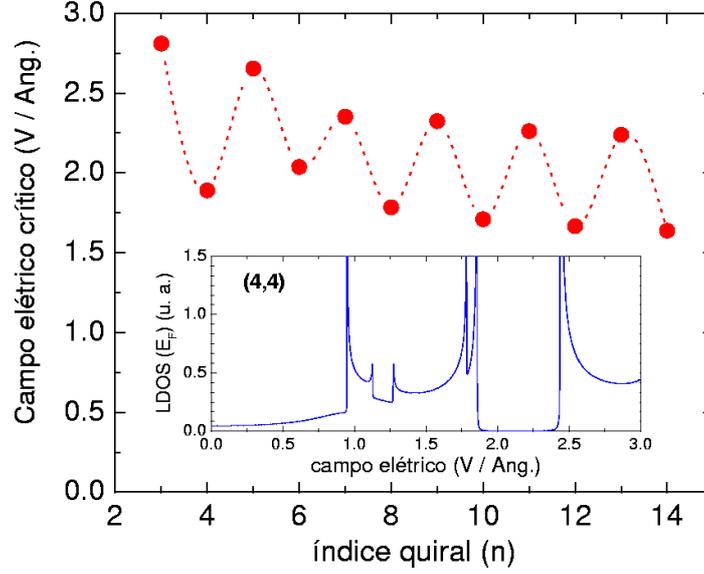


Figura 4.19: Campo crítico versus tamanho do CN armchair (n, n) dado pelo índice n . No inset é mostrada a dependência da LDOS no nível de Fermi para um $(4, 4)$ em função da intensidade de campo crítico.

sive, transições metal-isolante ocorrem em novas intensidades de campo elétrico quando a rotação é realizada. Fixando uma intensidade de $V = 3.18 \gamma_0$, analisamos a evolução do espectro de energia em função do ângulo de fase escrito em unidades de π/n . O espectro é resgatado quando rotações de $\varphi = j \pi/n$ ($j = 0, 1, 2, \dots$) são efetuadas e um gap de energia de maior abertura ocorre em $\phi = (2j + 1)\pi/2n$ ($j = 0, 1, 2, \dots$).

4.4 Campo elétrico e magnético

Para finalizar esta discussão analisamos ainda a situação na qual o tubo está sob a ação de ambos campos magnético e elétrico. Voltamos a discutir exemplos de nanotubos zigzags por sua maior variedade de respostas eletrônicas. Incluir um campo magnético externo na direção axial dos tubos também é uma outra maneira de controlar as transições metal-isolante em CNs imersos em um campo elétrico perpendicular e uniforme[67]. Os campos atuam de maneira independente como pode ser visto no hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i \left[\varepsilon_i [V(n)] \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \sum_{j \neq i} \gamma_0 V_{ij} (\phi/\phi_0) \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \right], \quad (4.14)$$

onde a dependência com o campo elétrico aparece no termo diagonal e os termos de hopping são modificados pela aproximação de fase de Peierls. A figura 4.21 mostra o efeito de ambos os campos na LDOS calculada na energia de Fermi de um nanotubo metálico $(9, 0)$ e um semiconductor $(10, 0)$, para distintos valores de fluxo magnético. O padrão das oscilações AB não é destruído pela presença do campo elétrico e quebras de degenerescência das bandas são provocadas pela adição da fase magnética ao longo da componente circunferencial do vetor de onda. Esta fase afeta igualmente todas as subbandas para uma

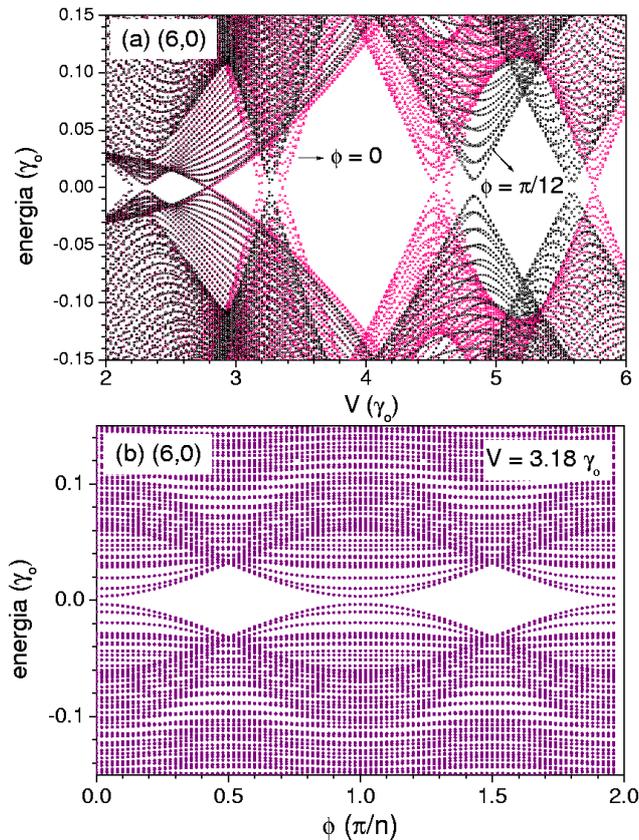


Figura 4.20: (a) Espectro de energia em função do campo elétrico para um CN (6,0) com dois valores de fase angular: em $\varphi = 0$ e $\pi/12$. (b) Dependência do espectro com o ângulo de fase para $V = 3.18\gamma_0$.

dada intensidade de fluxo magnético e, por isso, esta não perturba o acoplamento das subbandas mediada pelo potencial eletrostático que gera novas singularidades na LDOS e rompe outras degenerescências.

Um mapeamento da intensidade eletrostática crítica para a qual a $LDOS(E_F) \neq 0$ em função da quantidade de fluxo magnético pode ser realizado de modo que um tipo de diagrama de fases, metal/isolante, é construído. Considerando um nanotubo (5,5) e no limite de energias eletrostáticas fracas, o diagrama demonstra claramente o padrão AB mantido e para qual par de coordenadas, $(\phi/\phi_0, \varepsilon_c)$, a transição é efetuada. As linhas “críticas” exibem dependência linear até o momento em que uma intensidade eletrostática máxima é atingida. A inclinação das retas está associada com o diâmetro dos tubos, ou seja, quanto maior o diâmetro, menor é a energia eletrostática necessária para que uma transição metal-isolante ocorra e, conseqüentemente, seu coeficiente angular tende a diminuir.

4.5 Campo elétrico aplicado em sistemas toroidais

Investigamos também as propriedades eletrônicas de nanotubos toroidais sob a influência de campos externos[177]. O tamanho finito dos toróides gera um espectro de energia

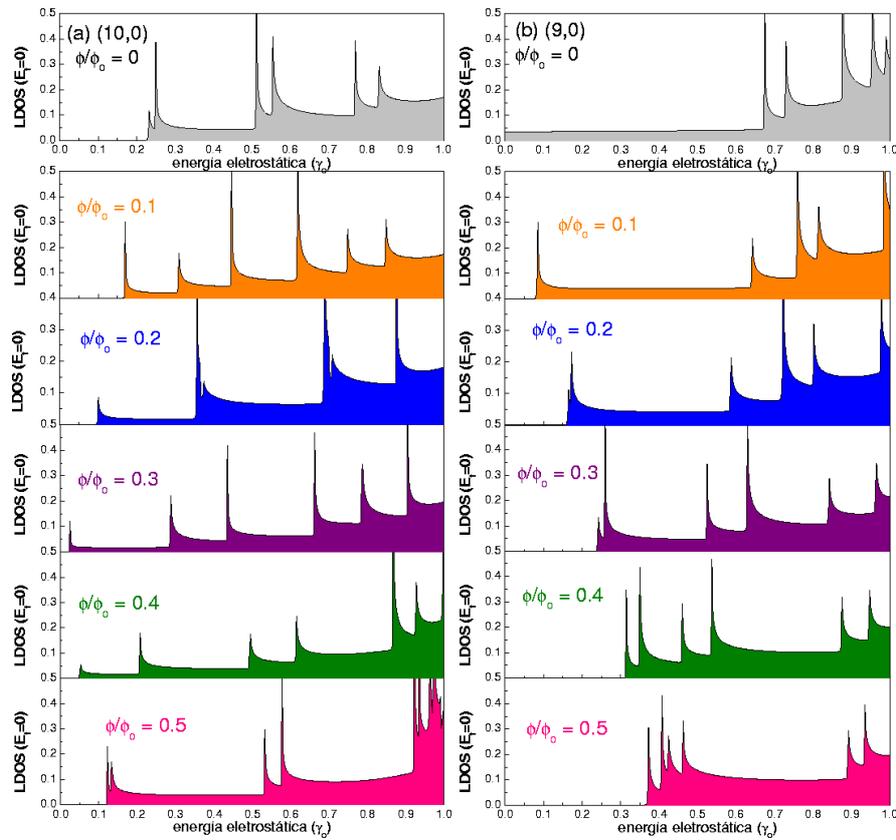


Figura 4.21: LDOS calculada no nível de Fermi em função da intensidade do campo elétrico, para um CN (a) (10,0) e um (b) (9,0), considerando fluxos magnéticos de $\phi/\phi_0 = 0, 0.1, \dots, 0.5$.

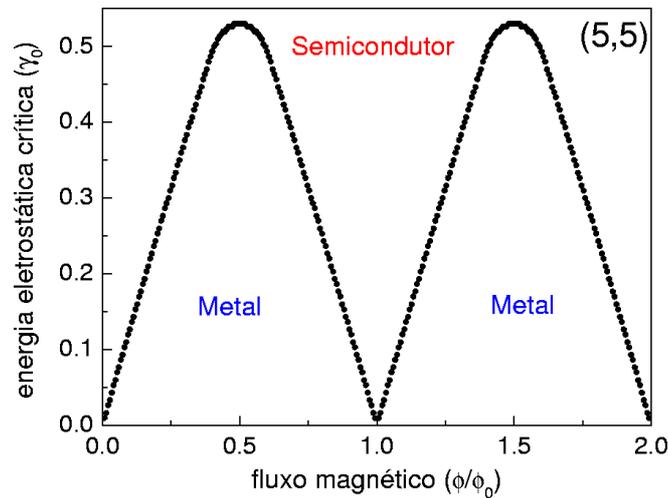


Figura 4.22: Diagrama de fases mostrando as regiões metálicas e semicondutoras em função das intensidades dos campos elétrico e magnético aplicados para um CN (5,5)[172].

completamente discreto, permitindo que a evolução de cada nível em função de uma

dada grandeza possa ser analisado individualmente. Consideramos que os campos possam ser aplicados de duas formas distintas conforme esquematizadas na figura 4.23: (i) configuração Hall na qual os campos estão dispostos perpendicularmente um em relação ao outro (ii) ambos perpendiculares ao plano do torus. Portanto, dependendo da direção de aplicação do campo elétrico, devemos interpolar as energias eletrostáticas ou ao longo da circunferência que define a espessura (configuração perpendicular) ou ao longo da circunferência que define o diâmetro do toróide (configuração Hall).

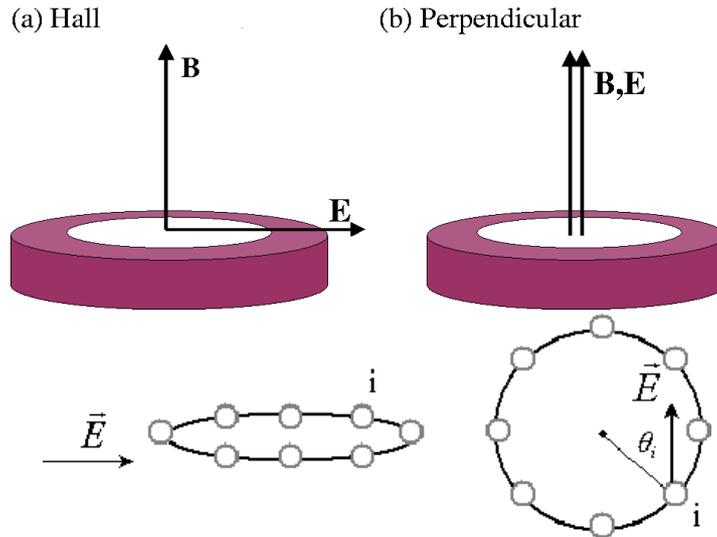


Figura 4.23: Figura esquemática que mostra as duas configurações de campo aplicado nos toróides: (a) Hall e (b) Perpendicular. Abaixo são apresentadas as seções retas nas quais o campo elétrico atua dependendo de sua direção de aplicação.

Além das operações de rotações e planos de reflexão que mantém invariante a célula unitária de CNs aquirais, o grupo pontual de simetria de um toróide aquiral compreende eixos de rotação, ao longo do plano de sua circunferência, C_p^s ($s = 0, 1, \dots, p - 1$) para toróides A/Z e C_{2p}^s ($s = 0, 1, \dots, 2p - 1$) para Z/A. Portanto, discutiremos a dependência e os possíveis levantamentos de degenerescência dos estados eletrônicos em toróides aquirais analisando a redução das operações de simetria causada pela aplicação do campo elétrico, juntamente com a modulação provocada pelo fluxo magnético que atravessa o plano da estrutura.

4.5.1 Configuração Hall

A evolução do espectro de energia em função da energia eletrostática para 3 exemplos de toróides Z/A, $(6,0,-5,10)$, $(8,0,-5,10)$ e $(8,0,-20,40)$ e um A/Z, $(3,3,-15,15)$ está mostrado na figura 4.24, considerando a configuração Hall de campos. Os resultados apresentam espectros para $\phi/\phi_0 = 0.0$ e 0.5 com excessão da figura 4.24(d), onde apenas o resultado para fluxo nulo é apresentado devido ao grande número de estados quantizados. A complexidade dos espectros de toróides de diâmetros grandes dificulta bastante sua visualização devido ao número crescente de estados e, por isso, procuramos trabalhar com sistemas de

tamanhos menores. Nosso modelo não leva em conta nenhum tipo de mecanismo inelástico que possa perturbar os espectros, conservando as mesmas características tanto para toróides com $p \gg n$ quanto para $p > n$.

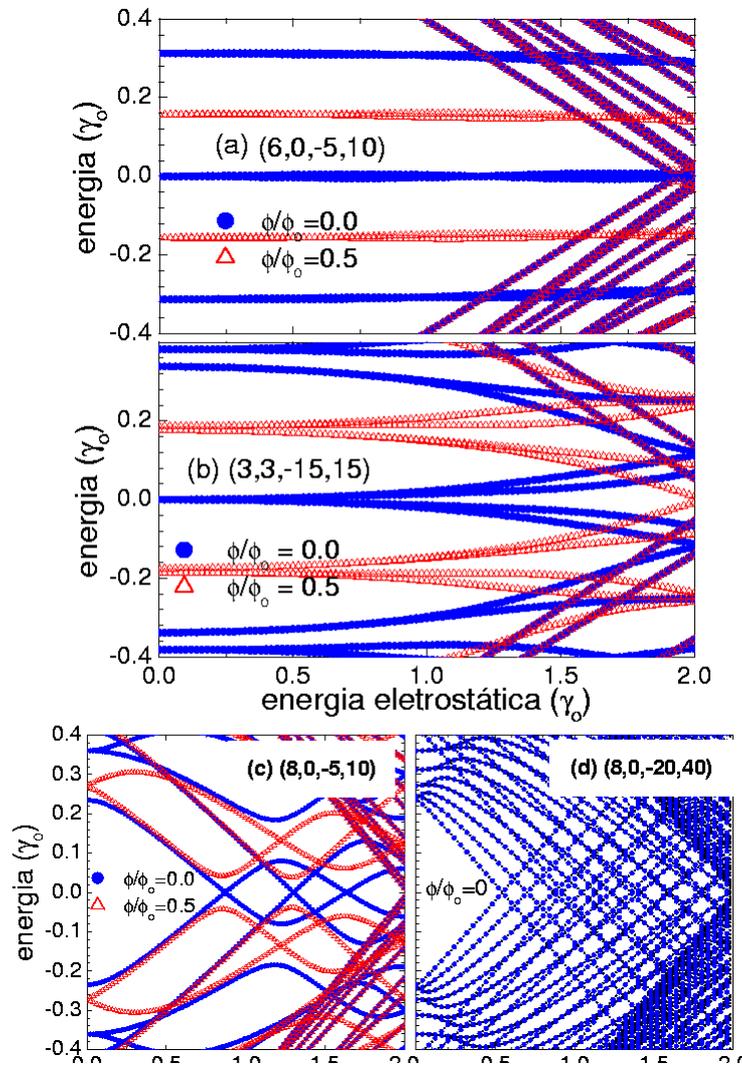


Figura 4.24: Espectros de energia evoluindo com a energia eletrostática (configuração Hall) para os toróides (a) $(6, 0, -5, 10)$, (b) $(3, 3, -15, 15)$, (c) $(8, 0, -5, 10)$ e (d) $(8, 0, -20, 40)$.

Vimos que um conjunto de números quânticos $|k j \Pi\rangle$ define a simetria do estado eletrônico de um nanotubo aquiral. No caso dos toróides, os efeitos de tamanho finito, quantizam a componente longitudinal do vetor de onda de modo que um momento angular q associado a esta direção passa a ser considerado. Sendo assim, o estado é definido como $|q j \Pi\rangle$ e um campo elétrico aplicado de acordo com a configuração Hall, acopla, em primeira ordem, estados tais que $\Delta q = 0$ e $\Delta q = \pm 1$. Toda nossa análise pode ser baseada no comportamento da estrutura de bandas de CNs cilíndricos lembrando que condições de contorno periódicas devem ser satisfeitas em ambas as direções. Observamos, primeiramente, que os estados em torno do nível de Fermi do toróide $(6,0,-5,10)$

apresentam fraca dispersão com a energia eletrostática ao contrário do que ocorre para o toróide semiconductor (8,0,-5,10). A superfície de Fermi de sistemas toroidais é composta por uma série de pontos definidos pelo par (j, q) que preenchem a 1ZB hexagonal do grafeno (vide figura 4.25). A mesma relação $\langle q|V|q'\rangle \sim V(q - q') \cos(\theta_{q,q'}/2)$ pode ser empregada para explicar algumas características do espectro energético de toróides onde $\theta_{q,q'}$ é o ângulo formado entre dois pontos da 1ZB. No caso de toróides metálicos, o ângulo formado entre dois pares consecutivos (j, q) e $(j', q \pm 1)$ definido em relação ao ponto Γ é aproximadamente 180° . Devido a simetria da 1ZB, outros estados com a mesma diferença angular não são fortemente perturbados pelo campo elétrico. Isto é refletido diretamente no espectro onde grupos de estados de fraca dispersão aparecem igualmente espaçados em energia. Em toróides semicondutores, não há estados cruzando o ponto K da superfície de Fermi de modo que o ângulo formado entre estados consecutivos definidos em relação ao ponto Γ é $< 180^\circ$. Sendo assim, o campo elétrico atua de maneira mais efetiva nos estados mais próximos ao nível de Fermi em toróides semicondutores. A partir da mesma figura esquemática, podemos ver que há possibilidade de haver estados onde $\theta_{q,q'} = 0$ gerando uma dependência linear com $V(q - q')$.

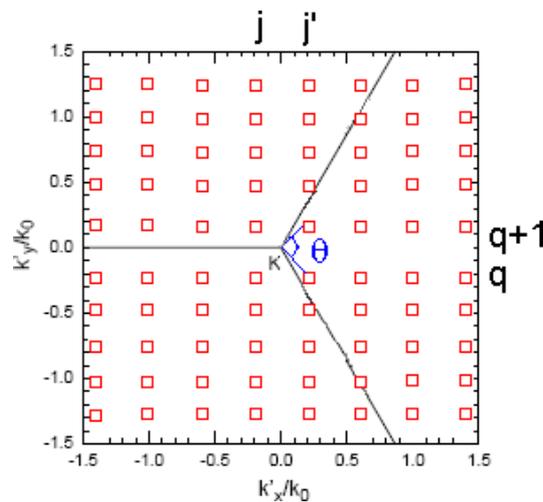


Figura 4.25: Representação da 1ZB de um toróide semiconductor. Devido a quantização em ambas as direções, o espaço recíproco é preenchido por pontos.

Novamente, a aplicação do campo elétrico reduz a simetria do sistema e isto pode ser comprovado analisando a quebra de degenerescência dos estados do espectro. O campo elétrico disposto como descrito na configuração Hall possui paridade ímpar em relação ao plano de reflexão σ_h , quebrando a simetria translacional do torus. Os estados localizados no nível de Fermi do (6,0,-5,10) respondem as mesmas propriedades de simetria das subbandas duplamente degeneradas, $j = 4$, de um nanotubo (6,0) que se cruzam no ponto $k = 0$ (Γ). Neste ponto, elas também são definidas por paridades opostas em relação ao plano σ_h . Desta forma, o campo elétrico não é capaz de levantar a dupla degenerescência. A única degenerescência visualizada através da pequena dispersão em torno de $E = 0.0$ é gerada pela falta de simetria axial, implicando em $E(k_q) \neq E(-k_q)$. O espectro do toróide A/Z (3,3,-15,15) demonstra nitidamente que uma segunda degenerescência é

levantada uma vez que 4 estados surgem a partir de $E = 0.0$ à medida que o potencial eletrostático aumenta. Além da ruptura da simetria axial, o campo elétrico levanta a degenerescência dos estados associados com as subbandas de paridade oposta em relação ao plano σ_v (e não a σ_h) que se cruzam em $k_F = 2\pi/3a$ de um nanotubo (3,3). A aplicação de um campo magnético externo de fluxo $\phi/\phi_0 = 0.5$ levanta a degenerescência relativa aos pontos K e K' conforme mencionado no capítulo anterior, abrindo um gap de energia em toda faixa de energia eletrostática de todos os torus considerados.

A evolução dos gaps de energia é mostrada na figura 4.26 para 2 tipos de toróides Z/A ($n = 5$ e 8 e $p = -5$) e fluxo magnético nulo. Por tratar-se de toróides do tipo I (isolantes), as amplitudes de oscilação do gap são consideravelmente maiores do que para o TCN (6,0,-5,10), como mostrado no inset da figura, cuja dispersão em torno de $E_F = 0.0$ é bastante fraca conforme visto na figura anterior ($\approx 0.01\gamma_0$). A dependência quadrática da largura do gap de energia em função do potencial eletrostático do torus metálico (6,0,-5,10) é observada no limite de campos fracos tal como obtido para um nanotubo cilíndrico (6,0). O toróide de maior espessura [(8,0,-5,10)] sofre transições metal-isolante para intensidades de campo elétrico menores devido ao menor espaço energético entre seus níveis. À medida que o campo elétrico aumenta, este perturba o espectro, inclusive os estados excitados, de modo que alguns deles se tocam no nível de Fermi. Sendo assim, modulações extra são causadas por esta permutação com os estados de HOMO e LUMO. Um fato interessante é que o gap de energia de toróides tipo I não sofre alterações quando um campo magnético externo é aplicado perpendicular ao seu plano. No entanto, a combinação de campos elétrico e magnético promovem modificações no seu “resistente” caráter eletrônico.

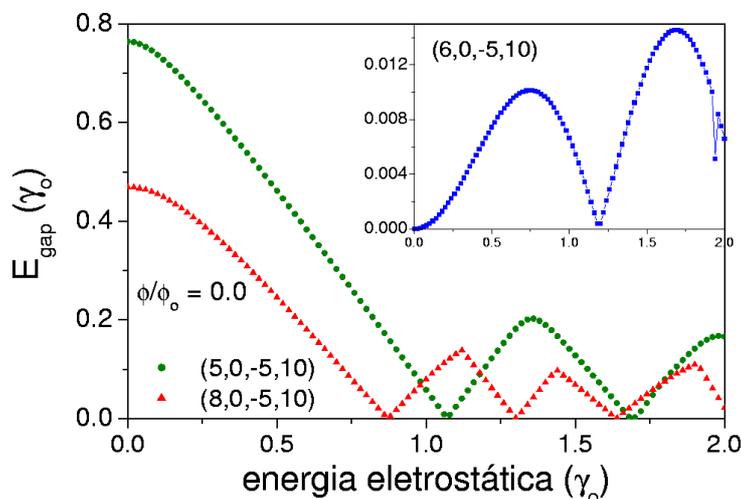


Figura 4.26: Dependência do gap de energia com a energia eletrostática para os toróides (5,0,-5,10), (8,0,-5,10) e no inset (6,0,-5,10).

Um modelo anelar estritamente unidimensional foi elaborado para permitir um melhor entendimento sobre os efeitos do campo elétrico aplicado ao longo do plano de um sistema circular. De acordo com o modelo adotado, a relação de dispersão de energia de um anel atômico composto por M átomos a campo elétrico nulo é dada por

$$\varepsilon_q = -2\gamma_0 \cos(2\pi q/M) , \quad (4.15)$$

com $q = 1, 2, \dots, M$. O espectro de energia correspondente é composto de $M/2 - 1$ $[(M - 1)/2]$ estados degenerados e dois (um) não degenerados considerando M um número par (ímpar)[178, 179]. Quando um campo elétrico é aplicado ao longo do plano, as duplas degenerescências são levantadas pois o campo elétrico quebra a simetria de rotação angular de $2\pi/M$ considerando um anel perfeito de átomos igualmente espaçados. Uma outra configuração anelar unidimensional (1D) pode ser construída levando em conta a mesma alternância angular da célula unitária de nanotubos armchair. O espectro em função do potencial eletrostático de um anel 1D de $M=32$ considerando um campo elétrico aplicado no plano de ambas as configurações mencionadas acima é apresentado na parte (a) da figura 4.27[177]. A diferença entre os dois casos de anéis 1D é desprezível mesmo sob influência do campo elétrico, conforme podemos observar na figura. À campo nulo, a disposição angular dos átomos entre uma configuração e outra não é revelada uma vez que nosso modelo não leva em conta efeitos de curvatura. O campo faz com que detalhes geométricos sejam percebidos, no entanto, sua atuação reduz o mesmo número de operações de simetria que mantém os sistemas invariantes. Com isso, os espectros são praticamente idênticos. O espectro de toróides $(6, 0, -4, 8)$ e $(3, 3, -16, 16)$ também é apresentado na parte (b) da figura onde o número de átomos dispostos na seção longitudinal também é 32. O papel desempenhado pela espessura e detalhes microscópicos do torus é claramente observado mesmo a campos nulos. Além disso, este resultado demonstra que a resposta elétrica dos torus permite distinguir entre as duas configurações, armchair ou zigzag, mesmo em sistemas que contém o mesmo número de átomos (192 em cada um dos toróides).

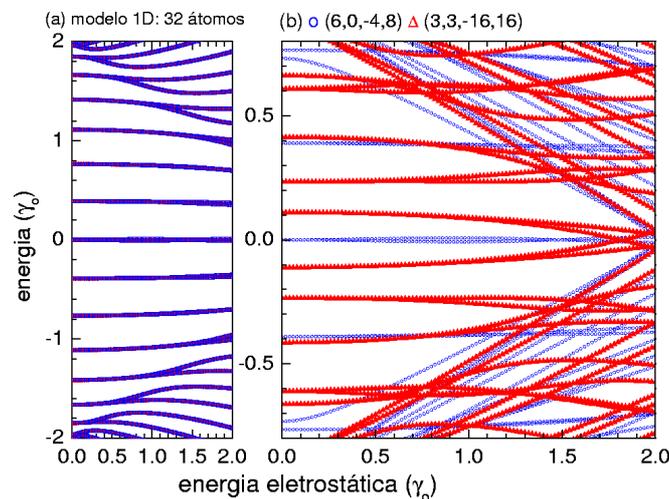


Figura 4.27: (a) Espectro de energia de um anel unidimensional contendo 32 átomos. (b) Espectros de toróides $(6, 0, -4, 8)$ e $(3, 3, -16, 16)$ para comparação.

Variando a intensidade do fluxo magnético que penetra a seção reta do torus, oscilações AB do gap de energia são induzidas. O comportamento periódico dos estados é mostrado na figura 4.28 que apresenta a dependência do espectro de energia em função

da quantidade de fluxo a campo elétrico nulo. Conforme discutido no capítulo anterior, o gap de energia de toróides tipo I não é alterada de maneira significativa quando um campo magnético é aplicado mas a assinatura AB se mantém presente. Nota-se também que o espectro é bastante similar aos obtidos em anéis semicondutores de GaAs[180, 181]. O campo elétrico destrói as características oscilatórias dos estados de mais baixa energia (em módulo) localizando a função de onda associada aos respectivos estados. O comportamento oscilatório ainda é evidente nas regiões de energia dos estados excitados para os quais o campo elétrico não possui energia suficiente para alterar a natureza delocalizada dos mesmos. Sendo assim, padrões de interferência que geram as oscilações AB se fazem presentes.

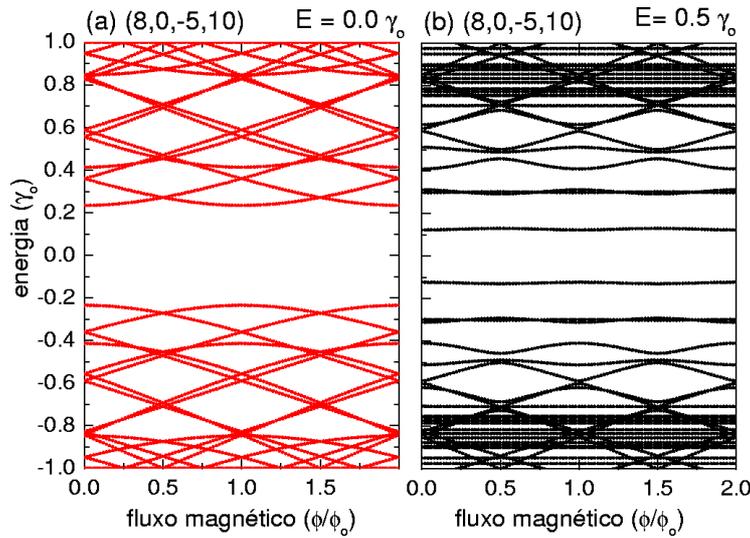


Figura 4.28: Espectro de energia de toróides $(8, 0, -5, 10)$ em função do fluxo magnético na (a) ausência de campo elétrico e (b) para um campo de $V = 0.5 \gamma_0$.

4.5.2 Configuração perpendicular

Consideramos agora a outra configuração na qual o campo elétrico está disposto perpendicularmente ao plano do torus, conforme mostrada na figura 4.29. Os espectros de energia para os mesmos toróides $(6, 0, -5, 10)$ Z/A e $(3, 3, -15, 15)$ A/Z discutidos anteriormente, são mostrados na figura 4.29. Novamente retornamos ao caso em que o campo elétrico possui simetria ímpar ao longo da circunferência do tubo que compõe o torus (em relação ao plano σ_v). Portanto, os mesmos comportamentos obtidos para o caso de nanotubos infinitos com campo perpendicular ao eixo são observados aqui, com a diferença que a componente longitudinal do vetor de onda também é quantizada. Espera-se que a influência do campo sobre os estados seja mais forte aqui devido ao menor diâmetro efetivo onde o campo atua. As dispersões dos estados são de fato mais evidentes inclusive para aqueles em torno do nível de Fermi e a campo magnético nulo. Desta vez, 4 estados emergem de $E_F = 0$ para o $(6, 0, -5, 10)$ e somente 2 surgem para o $(3, 3, -15, 15)$. O campo elétrico não rompe a degenerescência dos estados em torno do nível de Fermi para o torus A/Z pois estes obedecem a mesma simetria ímpar relativa ao plano σ_v . No caso do torus Z/A,

seus estados possuem paridade definida no ponto Γ em relação ao plano de reflexão σ_h e, portanto, é permitido a quebra de degenerescência pelo campo elétrico.

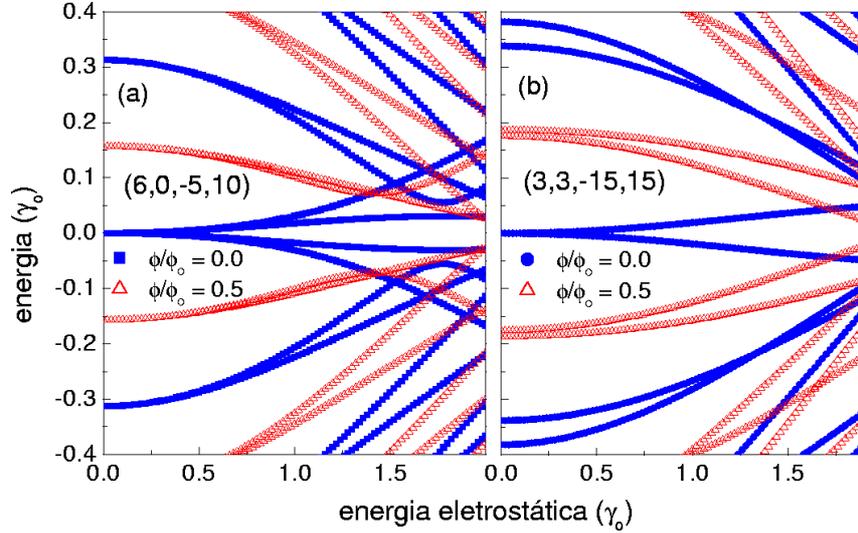


Figura 4.29: Espectro de energia para os torus (a) $(6, 0, -5, 10)$ e (b) $(3, 3, -15, 15)$ em função da energia do campo elétrico considerando fluxo magnético nulo (curvas azuis) e de $\phi/\phi_0 = 0.5$ (curvas vermelhas).

Todas estas propriedades de simetria em toróides considerando ambas as configurações de campo podem ser entendidas facilmente via estrutura de bandas de CNs cilíndricos e uma regra pode ser estabelecida[177]. O campo elétrico aplicado em uma certa direção destaca os detalhes geométricos dos átomos que estão dispostos de acordo com uma configuração zigzag ou armchair. Quando um campo elétrico atua em uma geometria zigzag, a dupla degenerescência característica das subbandas em torno do nível de Fermi é quebrada, caso contrário, ela não é levantada. Por exemplo, para a configuração Hall em um torus Z/A, o campo elétrico “passa” pela geometria armchair, por isso, a degenerescência dos estados em torno de E_F não é quebrada. Mudando a disposição do campo para a configuração perpendicular, vemos que a degenerescência é rompida uma vez que o campo distingue a geometria zigzag. Esta mesma regra é satisfeita para os casos de toróides A/Z. Esta simples discussão aponta para a possibilidade de se utilizar campos elétricos com fins de caracterização da estrutura atômica de TCNs, tais como nos mapeamentos realizados por pontas de STM.

4.6 Propriedades ópticas em CNs

O estudo da resposta óptica de CNs nos permite, por exemplo, elaborar histogramas de distribuição de diâmetros e ângulos quirais a partir das propriedades de absorção e emissão de luz destes materiais[182, 183, 184]. As mesmas técnicas podem ser utilizadas para caracterizar nanotubos isolados sintetizados via técnicas de CVD[185, 186].

A metodologia Raman[20], em particular, é um mecanismo de espalhamento inelástico de um feixe de luz de baixa frequência ($E_{laser} < 2.5 eV$) com o material a ser estudado. Uma transferência de energia e momento ocorre de modo que a diferença de energia entre

o fóton incidente e o fóton Raman espalhado é igual a energia de vibração (ou absorção) da molécula. Um gráfico que expõe a intensidade da luz espalhada em função desta diferença de energia é um espectro Raman. A figura 4.30 mostra um exemplo de construção de um espectro Raman variando a energia do laser incidente. Dependendo da energia do feixe incidente, certos modos vibracionais entram em ressonância cujas intensidades podem ser amplificadas. Um mapeamento da absorção óptica em função da energia do laser é, então, realizado conforme mostrado na figura. Abaixo, um gráfico que reporta uma medida típica do espectro de absorção em “bundles” de SWCNs é apresentado[182].

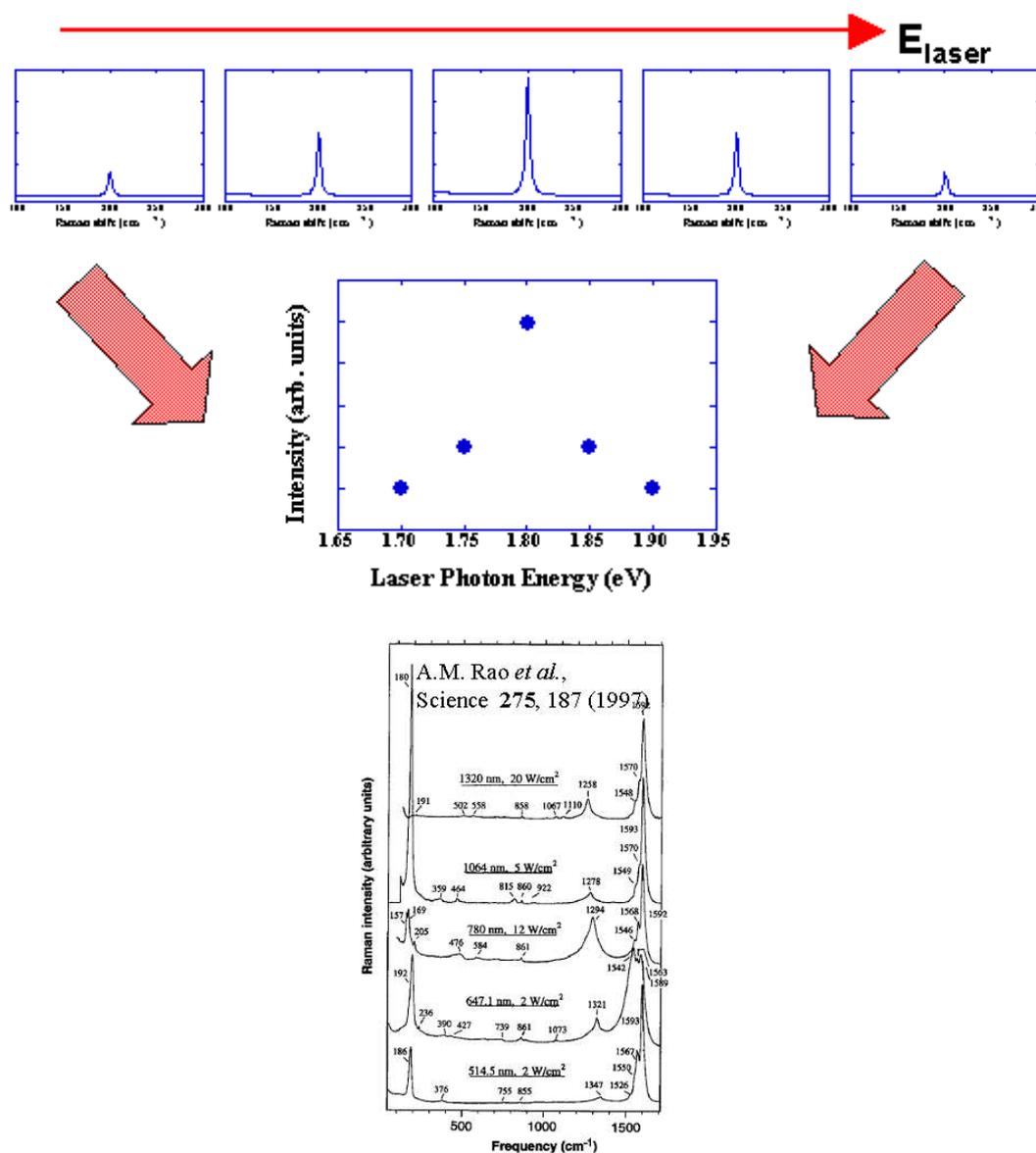


Figura 4.30: Acima, um exemplo de um mapeamento Raman. Abaixo, vários espectros medidos variando a energia do laser[182].

Comparando os resultados experimentais que apresentam uma forte característica sin-

gular de intensidades ópticas com os calculados via modelo TB, verificou-se que transições ópticas de maior intensidade ocorrem em energias que aproximadamente coincidem com a diferença de energia entre singularidades de Van Hove. Sendo assim, a LDOS de um CN pode ser mapeada a partir dos espectros de absorção. No caso de amostras tipo “bundles”, uma série de subestruturas se formam nos espectros exigindo uma análise mais detalhada na caracterização[184, 187, 188].

Um ponto a ser destacado aqui é o papel dominante das interações de muitos corpos nas propriedades de estados excitados nestes sistemas unidimensionais. Recentemente, foi demonstrado experimentalmente a importância dos efeitos excitônicos no entendimento dos espectros ópticos relacionados as transições entre as singularidades de van Hove[189, 190]. Constatou-se nestas experiências de espectroscopia de excitação de dois fótons que a luz absorvida produz estados de elétron-buraco fortemente correlacionados e que as ressonâncias ópticas estão de fato atreladas a existência dos excitons[190]. O comportamento das excitações ópticas é portanto mais complexo e modelos teóricos que incluem interações de Coulomb são necessários para uma descrição mais correta[191, 192, 193]. Observou-se também que a inclusão das interações elétron-elétron podem gerar efeitos contrários no movimento das bandas de energia, provocando um quase cancelamento destas respostas contrárias. Isto sugere que apesar de cientes da importância dos excitons no modelo, a sua não incorporação pode ser justificada de alguma forma.

Mesmo adotando um modelo mais simplificado, na qual as correlações de muitos corpos não são levadas em conta, o estudo teórico das transições ópticas não é tão simples. Vimos que a estrutura de banda de nanotubos respeita uma série de operações de simetria que devem ser levadas em conta para extrair as regras de seleção ópticas. A direção de polarização da luz também é um fator que influencia as energias do sinal óptico amplificado. Um elétron situado em uma dada banda de valência que possui uma certa simetria particular pode ser promovido (ou não) para uma banda de condução, dependendo das características de simetria desta última e de como a onda eletromagnética acopla os estados inicial e final, respectivamente.

As regras de seleção dipolares estabelecidas para estudar processos de absorção óptica a temperatura nula definem que uma transição óptica entre orbitais $2p$ no mesmo sítio não é permitida. Contudo, uma transição entre orbitais de sítios vizinhos é permitida a qual corresponde as denominadas transições $\pi - \pi^*$ (excitações entre bandas π)[194, 195]. Isto é uma propriedade característica de materiais sintetizados com base no grafite. A teoria de perturbação dependente do tempo, em primeira ordem, pode ser aplicada para obter a fórmula explícita da função absorção óptica, $A(\omega)$, em uma dada energia fixa do laser incidente[194], $E_{laser} = \hbar\omega$,

$$A(\omega) = A_0 | \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_f^c | \vec{\nabla} | \psi_i^v \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) , \quad (4.16)$$

onde $A_0 = C/\omega$ sendo C uma constante que depende da intensidade do laser incidente, da constante dielétrica, massa do elétron e de um tempo característico de relaxação. As energias E_i e E_f definem as auto-energias dos estados inicial e final, respectivamente, e $\psi_{f(i)}^{c(v)}$ é a função de onda final (inicial) associada a banda de condução (valência). O vetor unitário $\hat{\epsilon}$ define a direção de polarização da luz incidente. As transições dipolares podem

ocorrem entre distintas subbandas, isto é, $\psi^v(k) \rightarrow \psi^c(k')$ nas quais contabilizamos todas as contribuições entre os distintos estados. A função δ atua como um peso que pondera a probabilidade de transição. Substituímos aqui a função delta por uma distribuição Lorentziana,

$$f(\omega) = \frac{\xi^2}{\xi^2 + (E_f - E_i - \hbar\omega)^2}, \quad (4.17)$$

onde ξ é um parâmetro fenomenológico associado ao tempo de relaxação eletrônico. Trabalhamos separadamente com duas situações de polarização: paralela ao eixo axial do tubo (ϵ_{\parallel})[194, 196] e circularmente polarizada (ϵ_{\perp})[197, 198]. Não incluiremos nesta tese os resultados para polarização circular por se tratar de um trabalho ainda em andamento. Calculamos também espectros de absorção para polarização linear incluindo o efeito de um campo elétrico uniforme, perpendicular ao eixo, gerado por placas capacitadas.

4.6.1 Luz linearmente polarizada paralela ao eixo

Escrevemos a função absorção em termos dos coeficientes das funções de onda obtidas através da resolução das equações TB acopladas[168], considerando inicialmente que a onda luminosa está polarizada paralelamente ao eixo de um tubo zigzag. Como os coeficientes A_j e B_j (vide seção 4.2.1) são números complexos, realizamos uma transformação tal que

$$2A_j = C_j + iD_j \text{ e } 2B_j = C_j - iD_j, \quad (4.18)$$

de modo que os novos coeficientes C_j e D_j compõem uma base de números reais. A expressão apenas do termo dipolar, $D(\omega) = \langle \psi_f^c | \vec{\nabla} | \psi_i^v \rangle$, é dada por

$$D(\omega) = M \sum_{j=1}^{2n} \frac{i}{2} \left\{ -C_j^c D_j^v - C_j^v D_j^c + \frac{X}{2} \text{sen}(kb) + \frac{Y}{2} \text{cos}(kb) \right\} \quad (4.19)$$

onde M é o elemento óptico entre átomos primeiros vizinhos, k é a componente longitudinal do vetor de onda, $b = 3a_{CC}/2$ e os termos X e Y são dados por

$$X = C_j^c [C_{j+1}^v + C_{j-1}^v] - D_j^c [D_{j+1}^v + D_{j-1}^v] \quad (4.20)$$

$$Y = C_j^c [D_{j+1}^v + D_{j-1}^v] + D_j^c [C_{j+1}^v + C_{j-1}^v]. \quad (4.21)$$

As regras de seleção que regem as excitações ópticas já são bastante conhecidas na literatura e as revisaremos aqui[195, 199, 200]. No limite de longos comprimentos de onda, as componentes longitudinais dos vetores de onda dos estados inicial e final não se altera, logo, $\Delta k_y = 0$, significando que apenas transições verticais podem ocorrer. Quanto aos momentos angulares, um feixe de luz linearmente polarizado com o eixo do tubo conserva a paridade com respeito ao plano de reflexão σ_v . Uma onda plana de natureza eletromagnética oscilando ao longo do eixo axial do tubo mantém a conservação direta do momento angular circunferencial de modo que apenas transições entre subbandas $E_{\mu}^v \rightarrow E_{\mu'}^c$ com $\mu = \mu'$ são permitidas. Em relação ao plano σ_h , a polarização paralela implica em uma paridade reversa pois a onda possui amplitude positiva acima do plano

ou negativa abaixo do mesmo. Outro critério seletivo deve ser imposto no qual apenas transições eletrônicas entre subbandas de paridade oposta ocorrem, ou seja, $|k j +\rangle \rightarrow |k j, -\rangle$. Mas esta regra traz contribuições mais relevantes para os estados localizados nos extremos da ZB ($k = 0$ e π/a) que possuem paridade definida.

A figura 4.31 apresenta o espectro de absorção em função da energia do feixe incidente escrita em termo de γ_0 para dois nanotubos zigzag: (6,0) e (8,0). Comprovamos que as regras de seleção são obedecidas onde a energia dos picos de absorção coincidem exatamente com a diferença de energia entre duas singularidades de Van hove equidistantes observadas nas curvas de LDOS. Portanto, no caso do tubo semicondutor (8,0), o modelo usado fornece que a energia associada ao primeiro pico corresponde exatamente ao valor de seu gap de energia. Nenhum dos picos é simétrico em torno da energia que demarca o máximo de absorção. Todos apresentam o mesmo padrão que é um aumento da função absorção de acordo com $1/\sqrt{E}$ quando $E < E_{max}$ e uma queda abrupta quando $E > E_{max}$. Isto é um reflexo direto do comportamento característico da LDOS em CNs no qual o máximo de absorção ocorre nos pontos de máximo e mínimo de energia na estrutura de bandas.

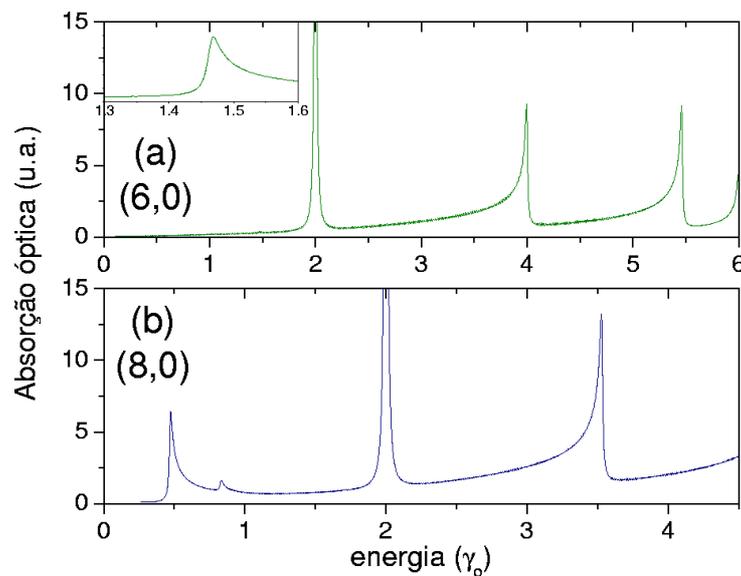


Figura 4.31: Absorção óptica em função da energia do fotón para nanotubos (a) (6,0) e (b) (8,0). O inset em (a) é um ampliação da absorção para baixas energias.

Um fato interessante deve ser comentado com respeito a absorção óptica de nanotubos zigzag metálicos no nível de Fermi, como ilustrado na figura 4.31. Apesar da dispersão linear das subbandas em torno da energia de Fermi, uma pequena absorção óptica é observada na faixa de energia que se segue anterior a primeira singularidade de Van Hove (veja a figura inscrita na parte superior da figura). No entanto, a absorção óptica em $k = k_F$ (ponto Γ) é nula. Este efeito é remanescente do grafite pois a absorção óptica destes materiais apresenta nodos em torno do ponto K da 1ZB que coincidem com o cruzamento da linha de quantização gerada ao enrolar a folha em forma de tubo[196]. Esta absorção fraca em torno de E_F não é observada para nanotubos armchair, conforme

mostramos na figura 4.32 correspondente a um nanotubo (3,3).

A expressão do termo dipolar considerando luz linearmente polarizada com o eixo de nanotubos armchair e escrita em termos dos coeficientes A_j e B_j (vide seção 4.2.1) é dada por

$$D(\omega) = \sqrt{3}M \sum_{j=1}^{2n} i \left\{ \left[D_j^c C_{j-1}^v + C_j^c D_{j+1}^v \right] \text{sen}(ka) \right\} \quad (4.22)$$

onde $a = a_{CC}\sqrt{3}/2$. Vemos novamente que os picos de absorção óptica ocorrem entre singularidades de Van Hove de mesmo momento angular. Para energias $E_{laser} < 0.5 \gamma_0$ não há absorção. As subbandas não-degeneradas localizadas em torno do nível de Fermi de tubos armchair possuem paridade oposta com relação ao plano de reflexão σ_v em toda região ΓX . Isto significa que transições ópticas não podem ocorrer entre estas bandas pois a paridade não é conservada, conforme mencionamos anteriormente. Generalizando, não há transição óptica entre subbandas não-degeneradas de nanotubos armchair considerando um feixe incidente paralelamente polarizado[201]. A absorção só começa a ser relevante quando a energia do laser excita os elétrons que ocupam a próxima subbanda[196].

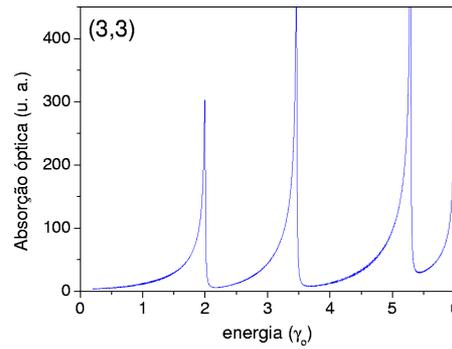


Figura 4.32: Espectro óptico de um tubo (3,3) em função da energia do laser incidente.

Quando um campo elétrico externo é aplicado na direção transversal ao eixo de um CN, as propriedades eletrônicas dos nanotubos são alteradas induzindo transições do tipo metal-isolante. Esses efeitos são diretamente refletidos no espectro óptico de modo que o campo elétrico pode agir como um modulador óptico nestes materiais. A figura 4.33 mostra os resultados de várias curvas de absorção em função da energia do laser, para um tubo (8,0), variando a intensidade do campo elétrico externo de $V = 0$ à $0.6\gamma_0$ com passos de $\Delta V = 0.02\gamma_0$. As curvas foram deslocadas verticalmente apenas para facilitar a visualização. Nesta faixa de valores de campos, as bandas de mais baixa energia são resistentes a variações do campo elétrico externo. Sendo assim, os picos de absorção de baixas energias praticamente não se alteram. Mudanças significativas surgem para os estados excitados nos quais o campo elétrico já é capaz de quebrar degenerescências. A diminuição das operações de simetria causada pelo campo elétrico torna possível transições ópticas em novas energias. Para o caso particular do tubo (8,0), uma série de novos picos de absorção são formados em torno da energia $E_{laser} = 2\gamma_0$ devido ao levantamento de degenerescências nas proximidades de $E = \pm\gamma_0$. Para ilustrar melhor este efeito,

mostramos na mesma figura a LDOS do nanotubo (8,0) fixando algumas intensidades de campo elétrico.

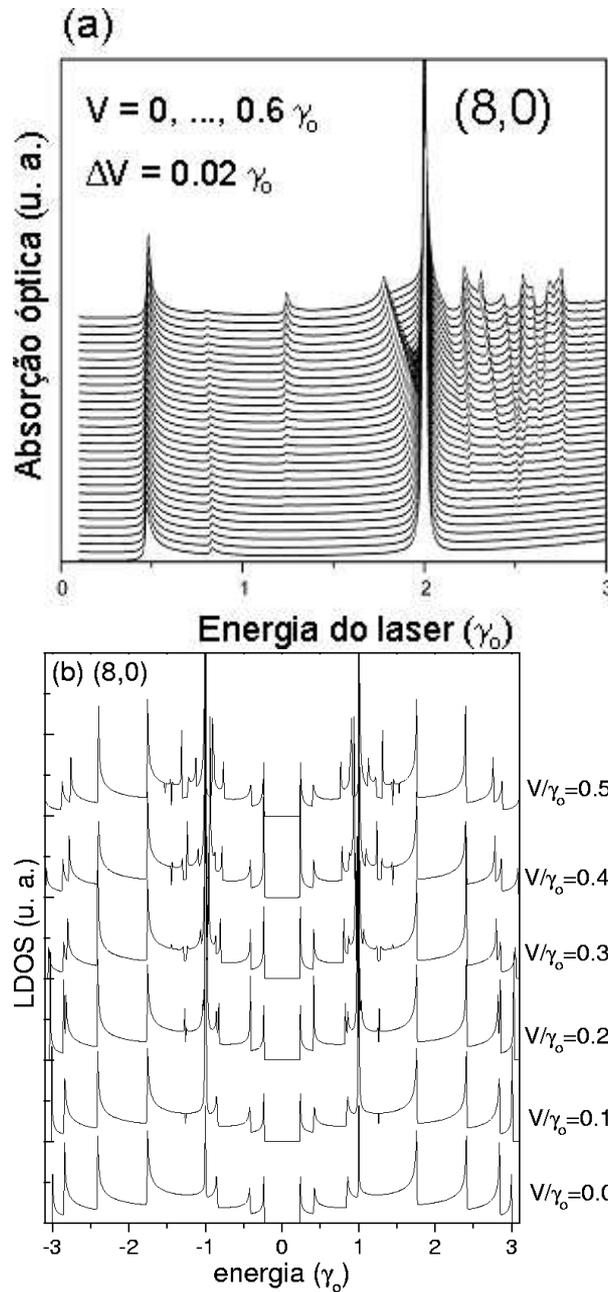


Figura 4.33: (a) Espectro de absorção óptica para um nanotubo (8,0) em função da energia do laser incidente, considerando intensidades de campo elétricos variando de $V = 0$ à $0.6\gamma_0$ com passos de $\Delta V = 0.02 \gamma_0$. (b) LDOS de um tubo (8,0) para diferentes valores de campo elétrico.

A fase azimutal, φ , adicionada ao potencial eletrostático, cujos efeitos foram discutidos na seção 4.3, modifica as propriedades eletrônicas dos tubos e conseqüentemente o espectro óptico é alterado. Dependendo do valor da fase azimutal, a paridade com relação

ao plano vertical (σ_v) é quebrada e estados inicialmente degenerados são desmembrados. Novas transições surgem (ou desaparecem) quando comparamos os espectros para $\varphi = 0$ e $\varphi \neq 0$. A figura 4.34 mostra um exemplo deste efeito considerando o mesmo tubo (8,0) e fases $\varphi = 0$ e $\pi/16$. Campos elétricos mais intensos foram necessários para que alterações mais significativas pudessem ser visualizadas. Este resultado indica que uma simples rotação do campo elétrico é capaz de alterar as propriedades de absorção óptica de nanotubos. Salientamos que regras de seleção para transições ópticas não são violadas devido a presença do campo elétrico externo.

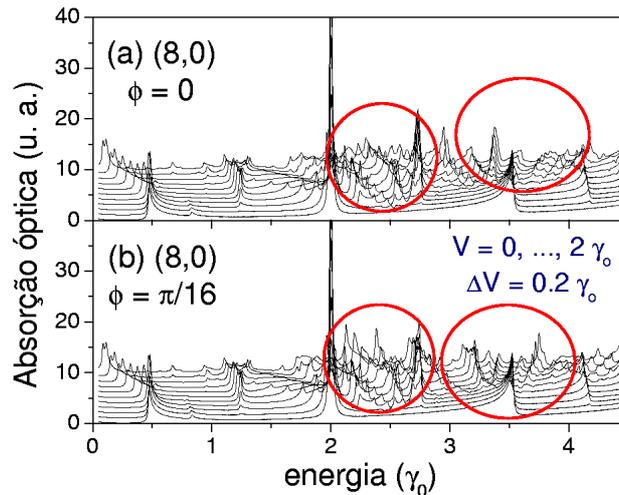


Figura 4.34: Espectros ópticos de um nanotubo (8,0) para vários valores de campo elétrico com fase azimutal (a) $\varphi = 0$ e (b) $\varphi = \pi/16$.

Finalizando estes dois últimos capítulos gostaríamos de mencionar que uma abordagem bastante ampla foi feita sobre os efeitos de campos externos em nanotubos e sistemas toroidais com o objetivo de analisar possíveis tendências que possam ser usadas de forma intencional em propostas de dispositivos. Iremos agora abordar aspectos do transporter eletrônico destes sistemas compostos por nanotubos de carbono.

Capítulo 5

Fenômenos de transporte

5.1 Transistores e pontos quânticos

Evidências experimentais e trabalhos teóricos mostram que nanotubos de carbono de parede única se comportam como fios quânticos onde os elétrons se movem sem sofrer qualquer tipo de espalhamento à temperatura zero. Desta forma, os nanotubos se enquadram na classe dos condutores *balísticos*[202, 156] cuja probabilidade de transmissão eletrônica ao longo de seu eixo é praticamente igual a unidade¹. Logo, o comprimento de um condutor balístico é sempre menor que o livre caminho médio eletrônico. Os nanotubos estariam na classe dos fios quânticos ideais, capazes de transportar altas densidades de corrente elétrica ($J \sim 10^7 A/cm^2$) e mantendo a coerência de fase ao longo de todo comprimento do tubo[205, 156].

Não demorou muito tempo após sua descoberta, para que o nanotubo pudesse compor um dispositivo tipo transistor onde sua função seria substituir o convencional Si. O aparato em questão consiste em depositar transversalmente um único nanotubo (ou alguns alinhados aproximadamente na mesma direção) sobre contatos metálicos[155, 206, 207]. Outras técnicas mais sofisticadas estão sendo utilizadas[76, 77]. Uma delas é o pré-crescimento de tubos dispersos entre contatos metálicos. Canais metálicos que conectam os eletrodos até os tubos são crescidos sobre estes últimos. Apesar da baixíssima dissipação térmica no interior do tubo, a “soldagem” da amostra com os eletrodos gera uma alta resistência de contato. Barreiras Schottky nas junções são formadas prejudicando a performance do dispositivo. Atualmente, utiliza-se contatos metálicos de Au, Ti/C, Pt ou Pd que são crescidos através de técnicas litográficas[156].

Os contatos atuam como *fonte e sorvedouro* de elétrons ao serem submetidos a uma diferença de potencial devido a mudança de seus potenciais químicos. Um substrato isolante de SiO₂ separa o aparato de uma terceira placa metálica denominada *porta*. A figura 5.1 (a) apresenta uma imagem de AFM de um transistor de nanotubos cuja montagem foi implementada de acordo com a descrição acima[155]. A voltagem de porta altera o potencial molecular do nanotubo e, conseqüentemente, o perfil das bandas de energia também é modificado. Pontas de AFM também podem ser utilizadas como potenciais de

¹Muitas controvérsias ainda existem sobre qual o regime de transporte dos nanotubos (balístico, difusivo ou fraca localização). Muitos autores acreditam que os nanotubos de carbono têm que ser tratados como Líquidos de Luttinger[203], existindo algumas evidências experimentais na literatura[204].

porta para auxiliar localmente a modulação dos níveis de energia[208, 209].

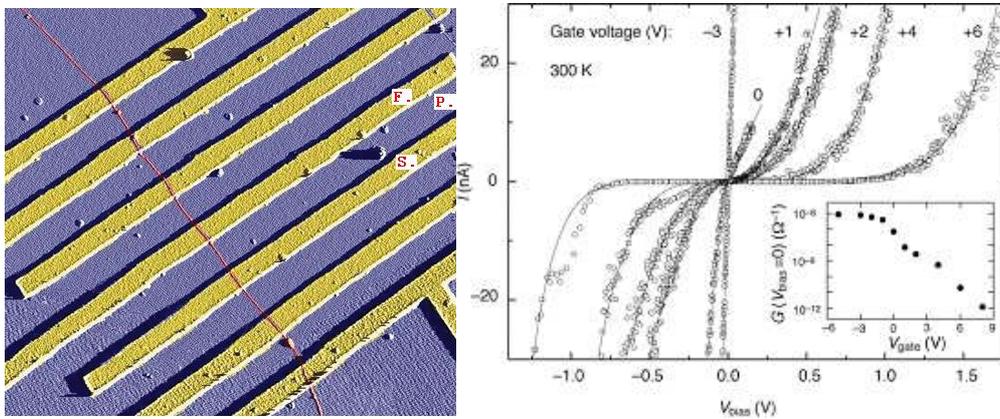


Figura 5.1: (a) Imagem de microscopia de força atômica de um transistor de nanotubos de carbono [F. = fonte, S. = sorvedouro e P. = porta]. (b) Curvas de Corrente versus Voltagem para diferentes valores de voltagem de porta[155].

Na figura 5.1(b) são mostradas várias medidas de curvas características de corrente versus voltagem ($I \times V$) realizada a temperatura ambiente para diferentes voltagens de porta aplicada (V_g) do experimento citado[155]. A voltagem de porta controla a transmissão eletrônica pelo tubo permitindo que o dispositivo passe pelas duas fases ON/OFF. Quando $V_g > 0$ (maior densidade de elétrons no tubo), a amostra apresenta um comportamento tipo semiconductor no qual um gap na corrente surge em faixas consideráveis de voltagem, isto é, o sistema se encontra na fase OFF. Estabelecendo $V_g < 0$ (maior densidade de buracos no tubo), a corrente se torna ôhmica, típica de um metal, levando o sistema para a fase ON. Este exemplo compreende um transistor de efeito de campo cujo meio transmissor é um nanotubo de carbono (*Carbon nanotube field effect transistor-CNFET*) e seu canal de condução predominante é do tipo-p[210].

A dependência com a temperatura no transporte de portadores de carga em CNs também é um fator importante. Medidas similares as citadas acima, mas realizadas à baixas temperaturas ($T < 4 K$) comprovam a existência de bloqueamento de Coulomb (“Coulomb blockade”) em CNs[151]. A dispersão energética dos elétrons diminui juntamente com a temperatura de modo que níveis discretos de energia funcionem como “pontes” que permitem o transporte[73]. Quando a energia de um destes níveis desocupados estiver alinhada com o potencial químico da fonte, caracterizando um estado de ressonância, o elétron pode ocupar este estado. A passagem de um próximo elétron é suprimida devido a repulsão Coulombiana, fazendo com que seja necessário o despreendimento de certa quantidade de energia (U) para adicioná-lo[146]. Ao variarmos a voltagem de porta (ou a voltagem de bias), o sistema pode sair desta ressonância e promover outra em seguida cuja separação depende do espaçamento entre níveis do nanotubo. Neste regime de transporte, o nanotubo atua como um ponto quântico no qual um único elétron é capaz de tunelar para dentro e para fora da estrutura. A principal assinatura deste efeito é observada em medidas de condutância em função da voltagem de porta aplicada a baixas temperaturas. Verifica-se a existência de máximos na condutância para certos valores de voltagem espa-

çados de forma aproximadamente regular, conforme mostrado na figura 5.2. A energia U e a separação entre os níveis de energia (ΔE) podem ser determinados a partir de uma análise da posição dos picos ressonantes. Recentemente, medidas de transporte realizadas em nanotubos no regime de bloqueamento de Coulomb mostraram uma forte correlação entre a condutância e a paridade do número de elétrons dentro do tubo [131]. Este resultado comprova que nanotubos de carbono podem se comportar como pontos quânticos permitindo um controle do transporte eletrônico ao longo de seu eixo.

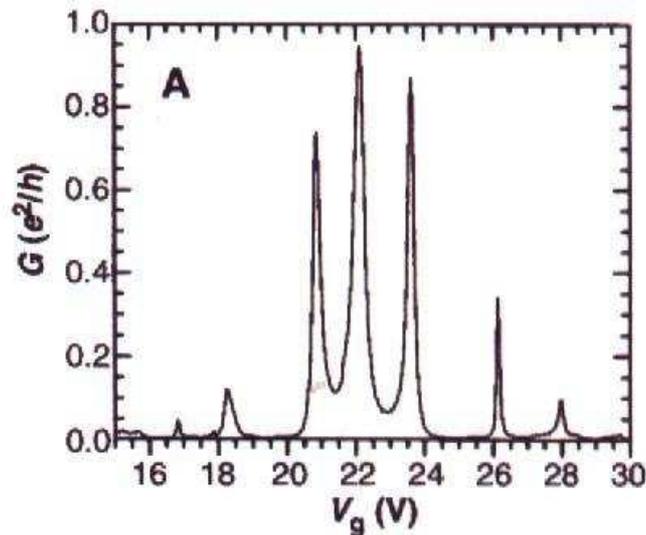


Figura 5.2: Medida da condutância (G) versus voltagem de porta (V_g) em um conjunto de nanotubos alinhados à $T = 1.3 K$ [146].

Neste capítulo investigamos propriedades de transporte no equilíbrio (condutância) e fora do equilíbrio (corrente versus voltagem) em distintos sistemas de CNs. Apresentamos uma breve introdução sobre as principais características da resposta transmissiva de nanotubos perfeitos. Complementamos o estudo de impurezas substitucionais e pontos quânticos mencionados nos capítulos 2 e 3 com cálculos de condutância em função da energia de Fermi obtidos via formalismo de Landauer. Motivados pela riqueza de fenômenos físicos envolvidos nos dispositivos tipo transistor, iniciamos o estudo de fenômenos de transporte fora do equilíbrio em CNs através da obtenção de curvas características $I \times V$. Para uma melhor descrição, utilizamos formalismo de funções de Green fora do equilíbrio proposto por Keldysh. O apêndice B apresenta alguns detalhes dos cálculos realizados.

5.2 Formalismo de Landauer

O comportamento da condutância em distintas heteroestruturas compostas por SWCNs foi analisada em trabalhos anteriores adotando a fórmula de Kubo[211], escrita em termos de funções de Green. Utilizamos aqui um formalismo mais geral, proposto por Landauer, que se baseia no cálculo da função transmissão eletrônica ao longo de uma estrutura

com dois planos de clivagem. A generalidade da fórmula de Landauer permitiu que obtivéssemos curvas de magnetocondutância inclusive para sistemas defeituosos.

A formulação de Landauer[212] para o cálculo da condutância em sistemas de elétrons não interagentes, fixando uma dada energia de Fermi, considera uma estrutura dividida em 3 partes[213]: esquerda (E), centro (C) e direita (D) conforme esquematizado na figura 5.3. As partes E e D são canais semi-infinitos que fazem o papel dos eletrodos cujas funções de Green de superfície renormalizadas são obtidas aplicando os procedimentos de dizimação descritos no capítulo 2. A parte central possui um comprimento definido, portanto, o número de dizimações depende da quantidade de camadas que compõe a região C. A função de Green da parcela C isolada é dada por $G_c = (\omega - H_c)^{-1} = \tilde{G}_c^N$ onde H_c é o hamiltoniano do sistema C e \tilde{G}_c^N é a função de Green do sistema C isolado calculada após N dizimações. Da teoria fundamental de transporte eletrônico que relaciona a condutância a processos de espalhamento de elétrons passíveis de acontecer ao longo de todo sistema, obtém-se que

$$\Gamma(E_F) = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \quad (5.1)$$

onde Γ é a condutância e T é denominada função transmissão que representa a probabilidade de um elétron injetado em um dos canais semi-infinitos ser transmitido para o outro extremo. Da mesma forma que na fórmula de Kubo, onde o produto de densidades de corrente em tempos distintos pode ser reescrito em termos de função de Green, também pode-se expressar a função transmissão como

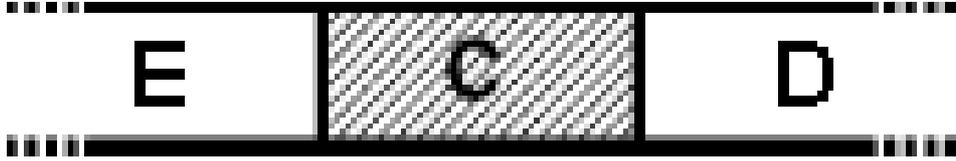


Figura 5.3: Esquema de cálculo usado, separando o sistema quasi-unidimensional em três partes: direita (D), centro (C) e esquerda (E).

$$T(E_F) = Tr(\Omega_E G_c^R \Omega_D G_c^A), \quad (5.2)$$

onde Tr é a operação de traço matricial, $G_c^{R,A}$ é a função de Green retardada e avançada, respectivamente, associada ao sistema central finito e $\Omega_{E,D}$ são as funções que descrevem o acoplamento do condutor central aos canais. Mais explicitamente, temos que

$$G_c^{R,A} = [\omega - H_c - \Sigma_E - \Sigma_D]^{-1} = [(\tilde{G}_c^N)^{-1} - \Sigma_E - \Sigma_D]^{-1} \quad (5.3)$$

$$\Omega_{E,D} = i [\Sigma_{E,D}^r - \Sigma_{E,D}^a], \quad (5.4)$$

onde a conexão de C com os sistemas semi-infinitos é feita através das auto-energias $\Sigma_j = V_{Cj} g_j V_{jC}$ ($j = E, D$), sendo g_j , V_{jC} e V_{Cj} as funções de Green de superfície

renormalizadas e as matrizes de hopping que conectam a parte central com os canais, respectivamente.

Todas as funções de Green são obtidas numericamente a partir dos esquemas demonstrados no capítulo 2 e a transmissão em uma dada energia fica determinada através delas. A inclusão de um campo externo (campo magnético, por exemplo) não modifica a expressão geral 5.2, bastando reescrever as matrizes de hopping de acordo com a aproximação de fase de Peierls. Apresentaremos alguns exemplos de curvas de condutância de nanotubos perfeitos para que comparações possam ser realizadas com sistemas defeituosos.

5.3 Condutância em CNs

Considerando que nanotubos de carbono atuam como condutores balísticos, cada modo transversal ou canal de condução contribui para a condutância total com uma unidade da condutância quântica, $\Gamma_0 = \frac{2e^2}{h} = (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$. O inverso de Γ_0 corresponde a resistência quântica que pode ser interpretada como a resistência de um fio quântico perfeito no limite em que apenas um único modo participa da condução. Sendo assim, a condutância de um condutor balístico é dada por

$$\Gamma = M \Gamma_0 , \quad (5.5)$$

onde M é o número de canais de condução. No caso de um condutor perfeitamente balístico, o inverso de Γ equivale a chamada resistência de contato ($R_c = \Gamma^{-1}$). Esta quantidade é definida como a resistência proveniente da interface formada entre o condutor e os contatos metálicos uma vez que não há dissipação de energia dentro do condutor [212]. Toda energia térmica é dissipada nos contatos elétricos que conectam o condutor balístico a elementos macroscópicos do circuito. Esta propriedade se mantém mesmo quando mecanismos de espalhamentos elásticos entre impurezas ou defeitos são levados em conta. No entanto, estes processos de espalhamentos afetam os coeficientes de transmissão, reduzindo a condutância que passa a não ser mais quantizada[214].

Um nanotubo de carbono infinito e perfeito, pode ser imaginado como um dispositivo em que um nanotubo finito é acoplado a outros 2 nanotubos semi-inifinitos do mesmo tipo. A partir da relação de dispersão de energia de nanotubos metálicos do tipo armchair verifica-se que duas subbandas não degeneradas se cruzam em $k_F = \pm \frac{2\pi}{3a}$. No caso de nanotubos zigzag metálicos, duas subbandas, duplamente degeneradas, se tocam em $k_F = 0$. Desta forma, nanotubos metálicos possuem dois canais de condução no nível de Fermi de modo que $\Gamma = 2 \Gamma_0$. Aumentando a energia a partir de $E_F = 0$ (ou diminuindo), diferentes subbandas passam a contribuir para o transporte eletrônico, aumentando a condutância que é proporcional ao número de canais disponíveis. Para SWCNs, as curvas de condutância se caracterizam por degraus cujas posições em energia estão relacionadas aos extremos das subbandas de energia.

Para o cálculo da condutância em CNs supomos dois planos de clivagem imaginário que separam um nanotubo infinito em três partes tal como esquematizado na figura 5.3. No caso de nanotubos perfeitos, as três parcelas do sistema são equivalentes. Devido a conservação de corrente, a escolha da posição do plano é completamente arbitrária.

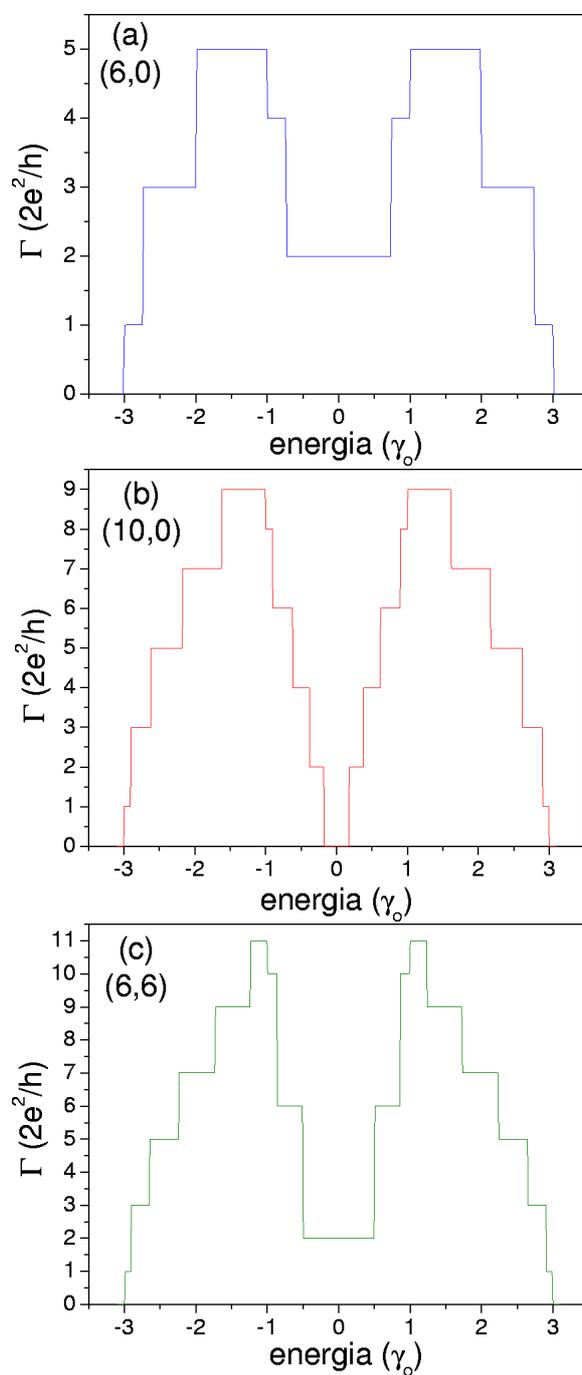


Figura 5.4: Condutância em função da energia para nanotubos zigzag (a) (6,0) e (b) (10,0) e armchair (c) (6,6).

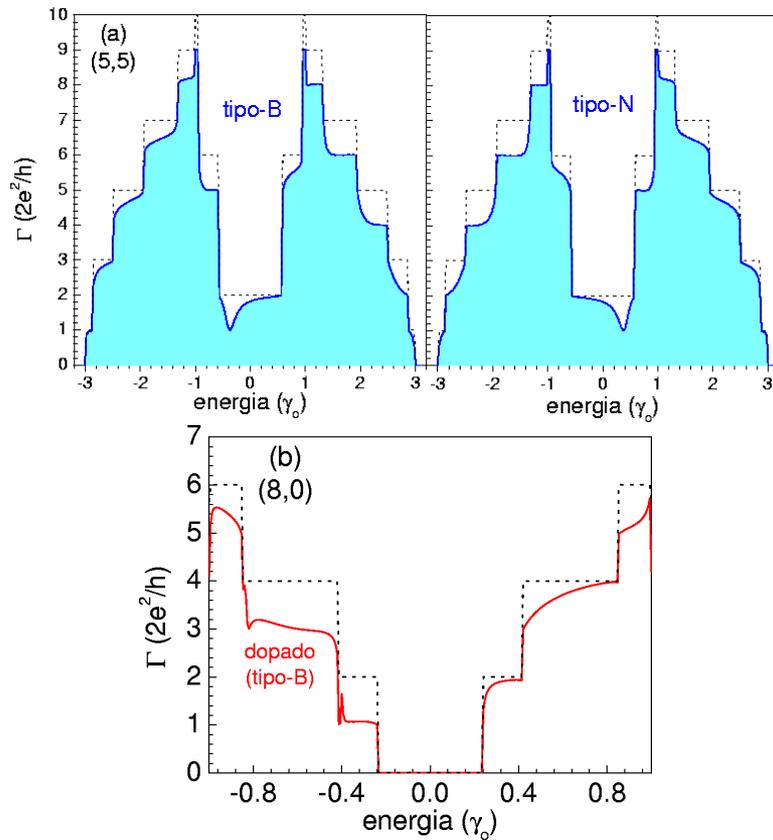


Figura 5.5: Condutância em função da energia para um CN (5,5) dopados com impurezas do tipo (a) doadora e aceitadora e para um CN (b) (8,0) com impureza doadora.

A figura 5.4 mostra a condutância em unidades de Γ_0 em função da energia de Fermi de nanotubos armchair e zigzag infinitos. Observamos o comportamento esperado tipo degrau onde $\Gamma = 2 \left(\frac{2e^2}{h} \right)$ para nanotubos metálicos e $\Gamma = 0$ para os semicondutores em $E_F = 0$. A entrada de novas subbandas que aportam com novos canais de transporte eletrônico é completamente definida pelos “degraus” nas curvas de condutância. A sequência e a altura dos degraus estão de acordo com a contagem dos modos de condução em uma dada energia, facilmente visualizada a partir da estrutura de bandas dos nanotubos correspondentes.

No caso de um sistema impuro, a condutância diminui devido as reflexões das funções de onda eletrônicas com os defeitos. Como exemplo, investigamos alterações na estrutura eletrônica de CNs dopados provocadas pela inclusão de vacâncias ou de uma impureza substitucional. Estas impurezas perturbam o transporte eletrônico ao longo dos tubos[83]. A formação de estados ligados foi observada na região de gap (ou plateau), associados à impurezas que podem ser do tipo doadora ou aceitadora. Estes estados localizados alteram as propriedades de transporte reduzindo a probabilidade de transmissão eletrônica por determinados canais de condução.

A figura 5.5 apresenta curvas de condutância obtidas para um nanotubo (5,5) considerando duas impurezas substitucionais sendo uma do tipo doadora e a outra aceitadora.

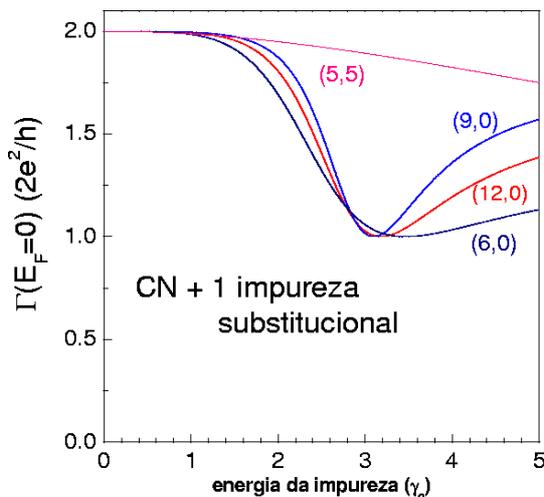


Figura 5.6: Condutância calculada no nível de Fermi para diversos tipos de CNs em função da energia de uma impureza substitucional.

Exatamente na energia correspondente ao estado de impureza, a transmissão é reduzida de uma unidade. A condutância em $E_F = 0.0$ praticamente não sofre mudanças. Os mesmos cálculos foram realizados considerando um nanotubo semicondutor $(8, 0)$ incluindo uma impureza doadora substitucional. Notamos neste caso que a condutância é significativamente reduzida para energias correspondentes a banda de valência. O oposto ocorre se uma impureza tipo aceitadora é incluída na rede. Este fenômeno pode ser explicado através de uma análise detalhada da fase das funções de onda correspondentes.

A figura 5.6 mostra uma relação importante entre a condutância calculada em $E_F = 0.0$ e a energia potencial de uma impureza doadora para vários tipos de CNs metálicos. Para nanotubos zigzag metálicos existe uma energia de impureza ótima que reduz a condutância exatamente de uma unidade. A degenerescência das subbandas mais próximas do nível de Fermi no caso de nanotubos armchair torna-o menos propício a mudanças na sua estrutura eletrônica, fazendo com que a condutância decaia lentamente em função da energia da impureza.

Outro tipo de defeito usual nestas estruturas é a presença de vacâncias na rede, que também geram supressões na condutância perto do nível de Fermi [102, 2]. A figura 5.7 ilustra bem este efeito de redução da condutância em um tubo $(5,5)$, gerada pela inclusão de uma ou duas vacâncias e a falta de uma única ligação entre átomos primeiros vizinhos. No caso de uma única vacância, a condutância é reduzida de uma unidade em $E_F = 0.0$, ou seja, houve redução de 50% da transmissão no nível de Fermi, em relação a um nanotubo perfeito [89]. O nanotubo é um sistema quasi-unidimensional e, portanto, a retirada de um único átomo não é capaz de anular completamente o transporte. Retirar dois átomos vizinhos (duas vacâncias próximas) equivale a retirar dois elétrons π da rede hexagonal, gerando dois estados ligados em posições energéticas simétricas em relação a $E_F = 0.0$. Os elétrons incidentes são espalhados por estes estados de modo que a condutância é reduzida de uma unidade nestas energias, conforme mostrado na mesma figura. A falta de uma ligação entre átomos primeiros vizinhos produz um efeito similar mas a faixa de

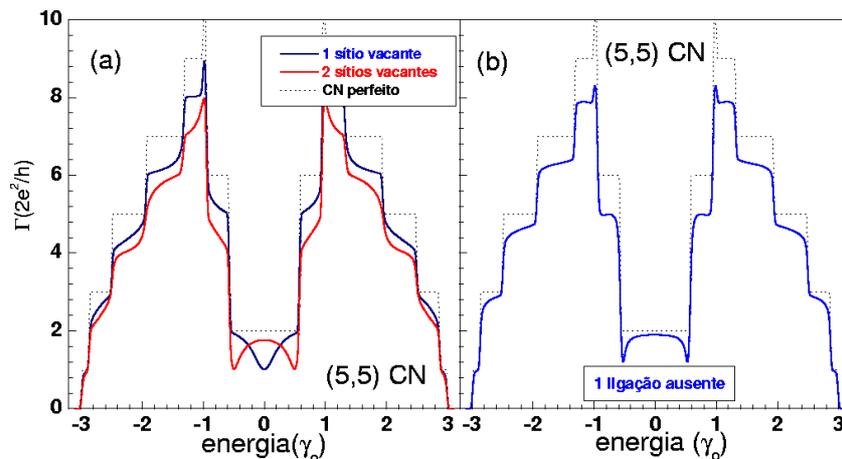


Figura 5.7: Condutância de CN (5,5) com defeitos tipo 1 vacância (linha pontilhada), 2 vacâncias (linha cheia) e uma ausência de ligação (curva azul à direita).

energia dos vales aonde ocorre a redução é mais estreita. Este tipo de defeito possui uma área espacial ativa menor, conseqüentemente, a densidade de elétrons espalhada também é menor do que a situação de dupla vacância.

Um aspecto importante a ser mencionado é a limitação do modelo tight binding adotado incluindo apenas um orbital π e desprezando a interação entre os demais orbitais dos átomos de carbono. Cálculos de primeiros princípios[83] mostram que a condutância de CNs com vacâncias exibe um número maior de supressões de canais na região central e em energias um pouco diferentes das obtidas em nossos cálculos. Esses resultados devem ser vistos apenas do ponto de vista qualitativo mostrando a tendência geral dos efeitos da topologia da rede nas propriedades eletrônicas.

Embora não haja agentes dopantes em heterojunções compostas por distintos CNs, a transmissão eletrônica também sofre redução devido aos defeitos topológicos que se formam para permitir a união[89, 215]. As operações de simetria que os tubos isolados da junção satisfazem são fatores importantes para que haja transporte de elétrons ao longo da heteroestrutura. Por exemplo, a heterojunção utilizada no ponto quântico metálico, (12,0)/(6,6), apresenta LDOS não nula em torno de $E_F = 0.0$. Conforme mencionado no capítulo 2, estes estados são de natureza localizada, provocando o espalhamento total nesta faixa de energia. A figura 5.8 apresenta a condutância em função da energia de Fermi para esta heteroestrutura (12,0)/(6,6), em cujo cálculo o plano de clivagem foi escolhido como sendo o da interface entre os tubos (12,0) e (6,6). Observamos que apesar da heteroestrutura ser composta apenas de nanotubos metálicos, a condutância é nula em todo intervalo de energia que corresponde a $LDOS \neq 0$. Esta intrigante característica ocorre pois a interface obedece as mesmas operações de simetria dos tubos constituintes, ou seja, ela não rompe a disposição ortogonal dos orbitais na junção. O mesmo não aconteceria caso quebrássemos a alternância dos pentágonos e heptágonos ao longo da circunferência de união. Por exemplo, ao invés de uma sequência 5-7-5-7, poderíamos impor um defeito não simétrico tal como 5-7-7-5. O gap de condutância, de fato, desaparece pois a interface não preserva a simetria rotacional dos tubos[89]. Esta propriedade em

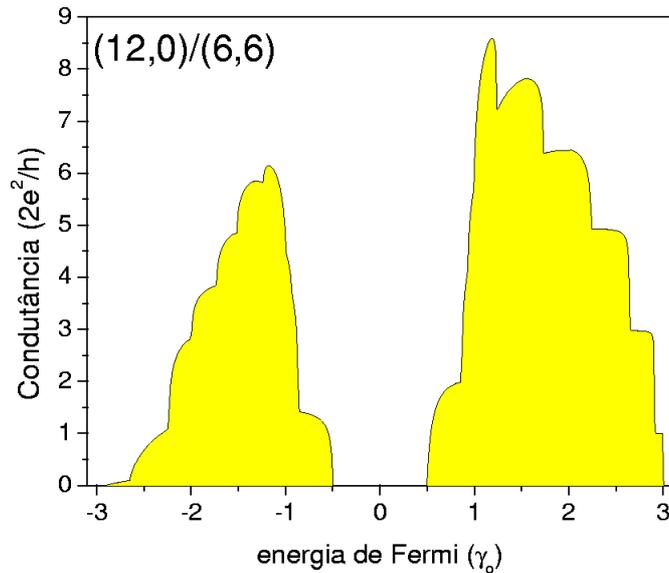


Figura 5.8: Condutância de uma junção (12,0)/(6,6) em função da energia de Fermi.

particular oferece novas possibilidades de aplicações pois o transporte é favorecido com a inclusão de qualquer perturbação que quebre a simetria rotacional dos tubos, como por exemplo, deformações estruturais.

O ponto quântico formado pela mesma heterojunção metálica citada acima, (12,0)/(6,6)_N/(12,0) também não se comporta como um bom condutor[97]. A figura 5.9 mostra a dependência da condutância com a energia de Fermi para pontos quânticos com $N = 2$ e 6. A condutância não nula em torno de $E_F = 0.0$, no caso do ponto quântico de menor extensão ($N = 2$) pode ser explicada devido ao mecanismo de tunelamento através da interface. À medida que a região de confinamento aumenta, um gap na condutância se abre e se mantém independente do número de camadas adicionadas na região central. Este gap corresponde ao plateau de energia do nanotubo (12,0).

Curvas de magnetocondutância impondo um campo magnético externo paralelo ao eixo foram obtidas para analisar a transmissão eletrônica considerando, inicialmente, a situação em que uma certa densidade de elétrons consegue tunelar pela estrutura com $N = 2$ (vide figura 5.10). De acordo com a discussão feita sobre o efeito AB em CNs, as curvas para $\phi/\phi_0 = 0.0$ e $\phi/\phi_0 = 1.0$ deveriam ser totalmente equivalentes no caso de estruturas puras. Uma dependência oscilatória do gap de condutância é observada aqui, cujo comportamento segue, aproximadamente, o mesmo padrão triangular do gap de energia de nanotubos metálicos perfeitos[216, 98]. Entretanto, o gap de condutância é assimétrico com relação a $E_F = 0.0$ no qual a condutância é maior quando $E_F < 0.0$. Isto pode ser explicado a partir da LDOS correspondente ao mesmo ponto quântico de duas camadas. Uma maior população de estados se forma para $E_F < 0.0$ quando o fluxo magnético é nulo, sendo assim, o elétron possui maior probabilidade de tunelar pela interface através destas energias.

Aumentando o comprimento da região de confinamento, a probabilidade de tunelamento de um elétron injetado em um dos tubos (12,0) semi-infinitos decai consideravel-

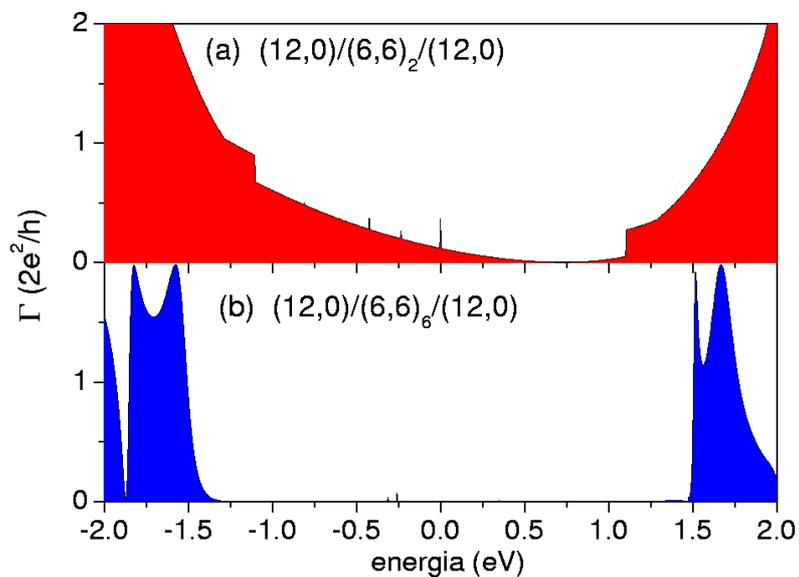


Figura 5.9: Condutância em função da energia para um PQ de (a) 2 camadas e (b) 6 camadas.

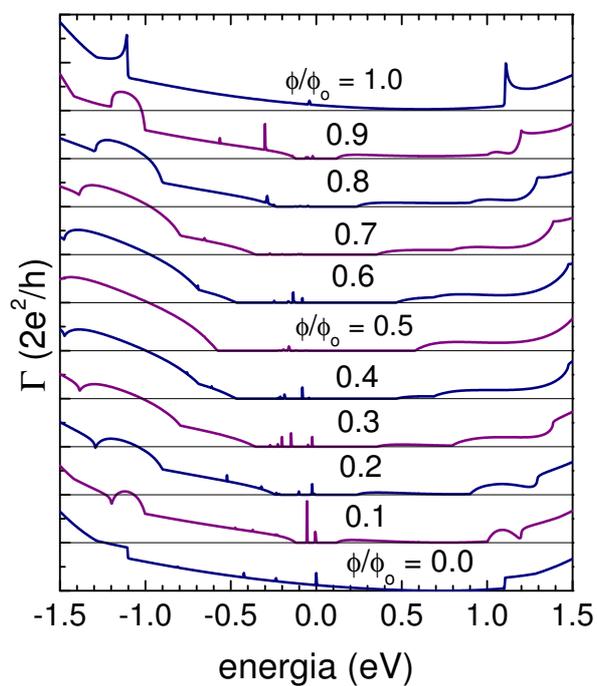


Figura 5.10: Condutância do PQ (12,0)/(6,6)₂/(12,0) em função da energia de Fermi para vários valores de fluxo magnético.

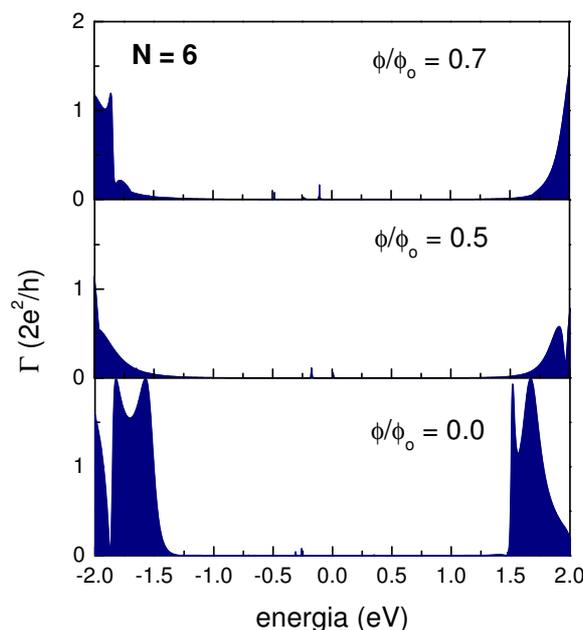


Figura 5.11: Condutância do PQ $(12,0)/(6,6)_6/(12,0)$ para $\phi/\phi_0 = 0.0, 0.5$ e 0.7 .

mente. Um largo gap se abre nas curvas de magnetocondutância conforme mostradas na figura 5.11, e este não se altera significativamente quando o fluxo magnético é aplicado.

Para demonstrar que a topologia dos defeitos, de fato, influencia o transporte eletrônico, apresentamos na figura 5.12 curvas de condutância em função da energia de Fermi considerando um outro ponto quântico metálico, $(9,0)/(12,0)_N/(9,0)$. Nota-se que a extensão das junções é maior, sendo composta de três anéis de nanotubos. Apenas um único par pentágono-heptágono é disposto axialmente em cada um dos lados da interface de modo que a simetria rotacional não é preservada. Portanto, as funções de onda são parcialmente espalhadas as quais a parcela transmitida atravessa a região central através dos níveis quantizados de energia. A quantização de energia é gerada devido ao tamanho finito da região central. A quantidade de picos na condutância depende explicitamente do tamanho do ponto quântico.

Todas as propriedades de transporte analisadas até o momento partem do princípio de que o sistema está em equilíbrio, ou seja, os potenciais químicos de todas as partes constituintes da estrutura são iguais ($\mu_E = \mu_C = \mu_D$). Para fins mais práticos, vimos que nanotubos são constantemente perturbados por aplicação de campos externos que podem retirá-los do equilíbrio. Em medidas de curvas características $I \times V$, as extremidades de um nanotubo, contactadas aos eletrodos metálicos, estão submetidas a diferença de potencial que alteram seus potenciais químicos, caracterizando um regime fora de equilíbrio. Sendo assim, iniciamos um estudo de propriedades de transporte no qual não apenas a resposta intrínseca do material é importante (condutância) mas também a intensidade de corrente gerada. Submetemos um nanotubo a uma diferença de potencial (V_{bias} tipo dc) e obtemos curvas características de corrente elétrica versus voltagem, utilizando teoria de perturbação aplicada a sistemas fora do equilíbrio proposta por Keldysh[217] em 1964. O

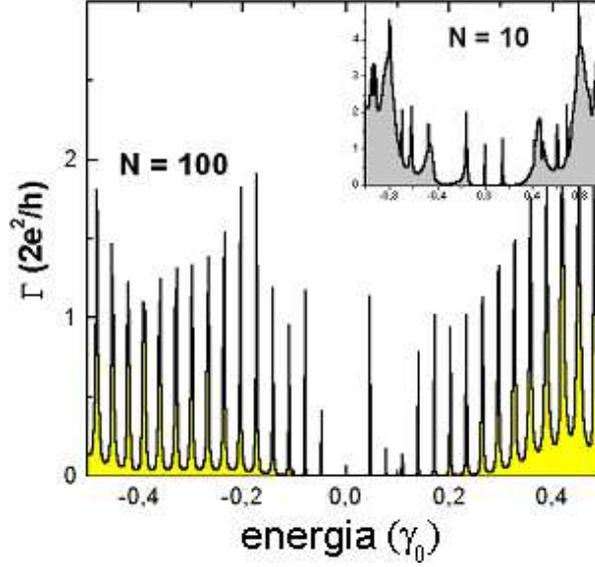


Figura 5.12: Condutância em função da energia de Fermi para um ponto quântico $(12,0)/(9,0)_N/(12,0)$ com $N = 10$ e $N = 100$.

método consiste em resolver um conjunto de equações de movimento escritas em termos de funções de Green cuja analogia com a usual técnica de expansão diagramática proposta por Feynman é direta. Devido ao maior grau de complexidade que este formalismo exige, estudamos sistemas de geometria mais simples tais como nanotubos perfeitos e heterojunções. Detalhes sobre o formalismo de Keldysh estão descritos no apêndice C. Uma breve revisão de expansões perturbativas de funções de Green no equilíbrio é feita no apêndice B para auxiliar no entendimento da metodologia fora do equilíbrio.

5.4 Cálculo da corrente no método de Keldysh

Investigamos, inicialmente, propriedades de transporte não-linear em nanotubos perfeitos sob a influência de uma diferença de potencial (V). O sistema em questão consiste na união de dois tubos semi-infinitos e idênticos os quais rotulamos as duas metades por A (direita) e B (esquerda) conforme mostrado na figura esquemática 5.13. O sistema se assemelha uma junção $p-n$ de materiais semicondutores (diodo)[78]. Antes de considerar o acoplamento das partes A e B, um potencial externo de intensidade V altera os potenciais químicos das duas metades de modo que $\mu_A - \mu_B = eV$. Impomos um deslocamento simétrico em relação a $\mu_0 = 0.0$ no qual $\mu_A = -eV/2$ e $\mu_B = eV/2$. As auto-energias de cada sítio dos sistemas A e B são modificadas destas quantidades e a intensidade da voltagem é controlada pela variação do parâmetro V . O hamiltoniano do sistema conectado pode ser escrito como

$$H = \sum_{i \in A} \left(\varepsilon_i + \frac{eV}{2} \right) \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \sum_{\langle ij \rangle \in A} V_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \sum_{l \in B} \left(\varepsilon_l - \frac{eV}{2} \right) \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_l + \sum_{\langle lm \rangle \in B} V_{lm} \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_m + V_{ab} \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_b + V_{ba} \hat{c}_b^\dagger \hat{c}_a, \quad (5.6)$$

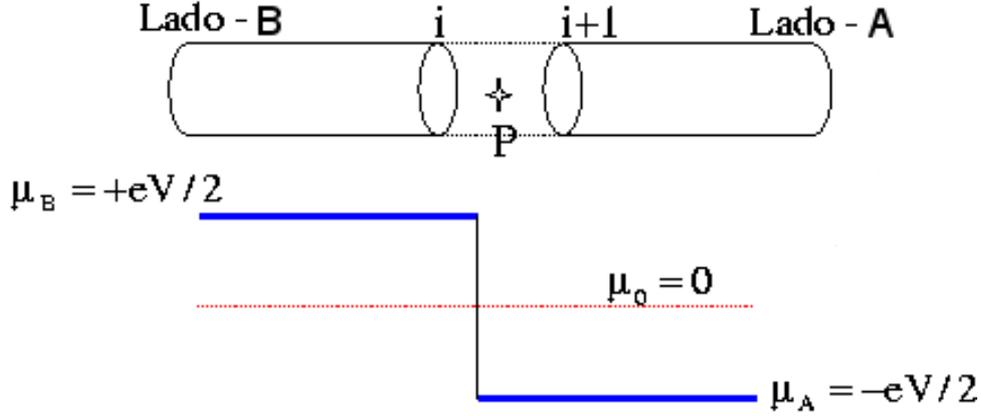


Figura 5.13: Figura esquemática de um nanotubo infinito dividido em duas partes (A e B). Abaixo é mostrado um perfil de potencial tipo degrau quando o sistema é submetido a uma diferença de potencial.

onde \hat{c} (\hat{c}^\dagger) é o operador de aniquilação (criação) de partículas em um dado sítio. Um potencial tipo degrau é gerado no instante em que os tubos A e B são ligados (vide figura 5.13). Portadores de carga se deslocam através da junção e a densidade de corrente transportada ao longo da estrutura pode ser calculada.

Seja um ponto de referência P localizado entre dois sítios i e $i + 1$; A corrente J no ponto P é a diferença entre o fluxo de elétrons que passa da esquerda para direita e vice-versa[218]. Assim, o operador \hat{J}_P é dado por

$$\hat{J}_P = \sum_{l \geq i+1, m \leq i} A_{lm} \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_m - \sum_{l \leq i, m \geq i+1} A_{lm} \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_m \quad (5.7)$$

com A_{lm} sendo os coeficientes de transmissão que podem ser obtidos via equação de continuidade. Supondo que o ponto P se localiza exatamente na interface que conecta os dois tubos semi-infinitos A e B (figura 5.13), o valor médio do operador corrente no estado fundamental ($|\phi_0\rangle$) e a temperatura nula é dado por

$$J = \langle \hat{J}_P \rangle = \frac{e}{i\hbar} \left(V_{ab} \langle \hat{c}_b^\dagger \hat{c}_a \rangle - V_{ba} \langle \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_b \rangle \right). \quad (5.8)$$

Os termos $\langle \dots \rangle$ são propagadores definidos no apêndice C, portanto, a corrente expressa em termos de funções de Green é dada por

$$J = \frac{e}{\hbar} \left\{ V_{ab} G_{ba}^c(t, t^+) - V_{ba} G_{ab}^c(t, t^+) \right\}, \quad (5.9)$$

onde G^c é definida por

$$\begin{aligned} G_{pq}^c(t, t') &= -i \langle T \{ \hat{c}_p(t) \hat{c}_q^\dagger(t') \} \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ G_{pq}^A(t, t') + G_{pq}^R(t, t') + F_{pq}(t, t') \right\}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

As funções G^A , G^R e F obedecem as equações de Dyson descritas no apêndice C e são denominadas funções de Green avançada, retardada e de correlação, respectivamente. O

operador T é o operador de ordenamento temporal na ordem decrescente. Substituindo a equação 5.10 na fórmula da corrente obtemos

$$J = \frac{e}{2\hbar} \left\{ V_{ab} F_{ba}(t, t^+) - V_{ba} F_{ab}(t, t^+) \right\} , \quad (5.11)$$

uma vez que as contribuições de G^R e G^A são canceladas. Realizando a transformada de Fourier temporal temos

$$J = \frac{e}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left\{ V_{ab} F_{ba}(\omega) - V_{ba} F_{ab}(\omega) \right\} e^{-i\omega\tau} , \quad (5.12)$$

sendo ω a energia e $\tau = t - t^+$. A corrente estacionária é obtida tomando o limite instantâneo em que $t^+ \rightarrow t$. Portanto, a corrente de tunelamento escrita em termos das funções de correlação de Keldysh é dada por

$$J = \frac{e}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left\{ V_{ab} F_{ba}(\omega) - V_{ba} F_{ab}(\omega) \right\} . \quad (5.13)$$

O cálculo das funções F está detalhado no apêndice C. Uma expressão fechada para a corrente que depende explicitamente das densidades de estados das partes A e B pode ser derivada para o caso particular de cadeias atômicas unidimensionais. Nanotubos de carbono são sistemas quasi-unidimensionais, de modo que as funções de Green envolvidas são matriciais. Isto traz complicações extras pois matrizes não comutam. Investigamos o comportamento da corrente de tunelamento em função da voltagem considerando nanotubos perfeitos sujeitos a um perfil de potencial tipo degrau conforme esquematizado na figura 5.13. O mesmo tipo de estudo foi realizado supondo um perfil de potencial suave ao longo do eixo axial[219]. A fim de incorporar efeitos de transferência de carga na junção, realizamos também um cálculo auto-consistente de carga nas primeiras camadas da interface para obter curvas de corrente versus voltagem mais realistas [78, 220]. Este tipo de correção é amplamente utilizada em estudos de fenômenos de transporte não-linear em sistemas mesoscópicos.

5.5 Curvas $I \times V$ de CNs e junções de CNs

Apresentamos aqui curvas características $I \times V$ obtidas via formalismo de Keldysh considerando nanotubos perfeitos. As auto-energias atômicas são alteradas conforme mencionamos anteriormente, formando uma barreira de potencial cujo degrau aumenta em função da voltagem aplicada. A figura 5.14 mostra resultados para nanotubos armchair e zigzag separadamente[221]. Dois tipos de comportamentos são destacados: (i) em tubos metálicos, uma região de resistência diferencial negativa (RDN) é encontrada[223] (para o CN (4,4) $V_{RDN} \simeq 1,40 \gamma_0$) e (ii) em nanotubos semicondutores [(4,0), (5,0) e (7,0)] a corrente possui dependência não linear com a voltagem, apresentando um gap de corrente.

Experimentalmente, regiões de RDN medidas a baixas temperaturas já foram reportadas em amostras tipo “bundles” de SWCNs. Medidas mais recentes visualizaram RDN em nanotubos isolados cobertos parcialmente por uma camada polimérica[22, 224]. A região descoberta foi exposta a dopagem de átomos de K, simulando uma junção $p - n$. O polímero faz o nanotubo se comportar como se fosse um semicondutor do tipo-p e os

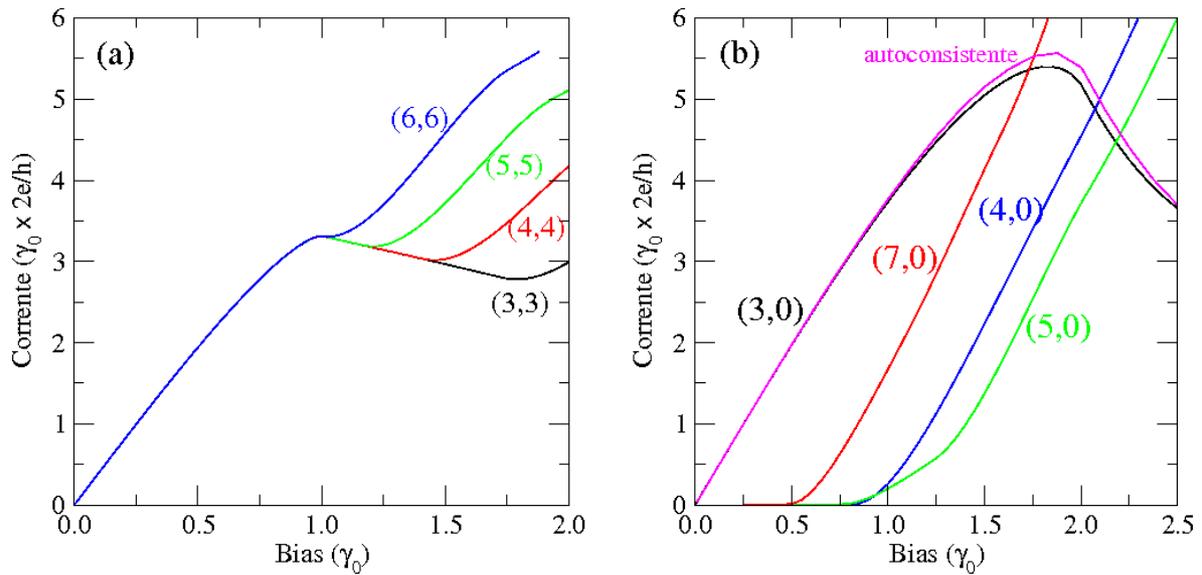


Figura 5.14: Corrente em função da voltagem aplicada para CNs (a) armchairs e (b) zigzags[221]. A curva em rosa é um resultado obtido auto-consistentemente para um tubo (3,0).

átomos de K, do tipo-n. A figura 5.15 mostra curvas características nas quais a região de RDN é evidenciada, principalmente, a baixas temperaturas. Na mesma figura é mostrado também o perfil das bandas de valência e condução na faixa de depleção para certos valores de voltagem. Elétrons tunelam entre a banda de condução do lado-n e a banda de valência do lado-p de modo que a condutância, sob voltagem reversa, é substancialmente alta. Variando a voltagem, a corrente decai quando não há estados permitidos no lado-p para os quais os elétrons possam tunelar. Neste estágio, uma região de RDN se forma.

Em nossos resultados, a falta de estados disponíveis que provoca o decréscimo da corrente na região de RDN pode ser explicado usando-se as simetrias rotacionais das subbandas de SWCNs[221]. A figura 5.16(a) apresenta duas estruturas de bandas de um nanotubo armchair (4,4) dividido em partes A e B, sendo que uma diferença de potencial de $V = 1.40 \gamma_0$ é aplicada de modo que as bandas em A estão deslocadas em relação a B, exatamente, deste valor de energia. O nanotubo (4,4) pertence ao grupo de simetria pontual C_4 (invariante sob rotações de $\pi/2$ em torno do eixo). Sabemos que todas as rotações possíveis deste subgrupo são C_4^s onde $s = 0, 1, 2, 3$. Podemos dizer que cada subbanda é fruto de uma destas rotações. Portanto, as subbandas podem ser rotuladas pelos seus respectivos autovalores de rotação dados por $\exp(i s \pi/2)$. Uma linha horizontal cruza ambas as relações de dispersão em $E = 0,20 \gamma_0$. Ao longo desta linha verifica-se que existem dois canais de condução no lado A, com velocidade de grupo negativa, e que pertencem a uma subbanda de autovalor rotacional igual a 1. Estes canais estão alinhados com apenas um único canal no lado B que também possui velocidade de grupo negativa, correspondente a uma subbanda de mesmo autovalor rotacional (1). Este exemplo demonstra uma situação em que um dos canais de condução é suprimido, induzindo um decréscimo na corrente. Além disso, a transmissão eletrônica pode ser diminuída quando a condução se dá entre canais de mesmo autovalor rotacional mas de

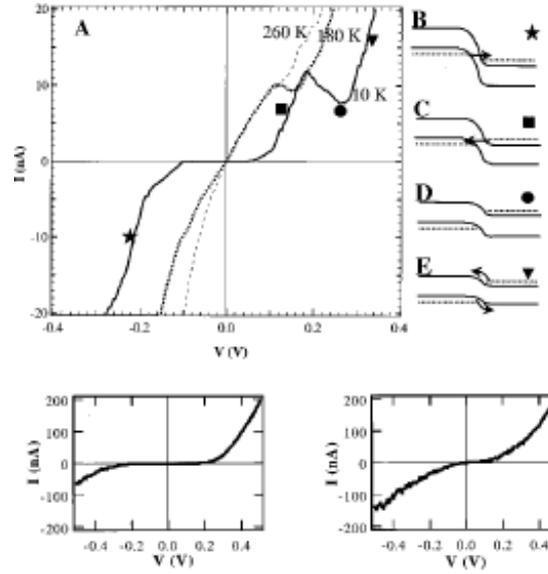


Figura 5.15: Lado esquerdo: Curvas de $I \times V$ de uma junção p-n para dois valores de temperatura. Lado direito: Diagramas de bandas mostrando o mecanismo de transporte. Abaixo alguns exemplos de curvas características medidas[22].

distintos vetores de onda longitudinais.

Aumentando o diâmetro do nanotubo armchair, mais subbandas podem contribuir para o transporte eletrônico, diminuindo a região de RDN. Considerando nanotubos de raios cada vez maiores, o limite ôhmico deve ser alcançado. Os mesmos critérios de simetria discutidos para nanotubos metálicos podem ser empregados para demonstrar que regiões de RDN não se formam dentro desta faixa de voltagem ao considerarmos nanotubos zigzag semicondutores. Um gap na corrente é observado em todos os nanotubos semicondutores cujo tamanho equivale a $V_{gap} = E_{gap}$. Isto pode ser facilmente compreendido analisando a figura 5.16(b). Aplicando uma diferença de potencial, as subbandas se deslocam em relação ao caso de $V = 0$ mostrado na parte da esquerda. Estados permitidos para condução aparecem apenas quando as subbandas de valência se alinham com as subbandas de condução quando $V = 0$. O limiar em que o transporte é permitido se encontra, exatamente, no instante em que a diferença de potencial equivale ao valor do gap de energia do tubo correspondente.

Com o objetivo de analisar mudanças nas curvas características provocadas por distintos perfis de potencial, modelamos as energias atômicas através de uma função que varia suavemente com a posição axial conforme a expressão[219]

$$\phi(z) = \begin{cases} \frac{V}{2} & z \leq -d \\ \frac{V}{2} \left[1 - \frac{(z+d)^2}{d^2} \right] & -d < z \leq 0 \\ \frac{-V}{2} \left[1 - \frac{(z-d)^2}{d^2} \right] & 0 < z \leq d \\ -\frac{V}{2} & d < z \end{cases} \quad (5.14)$$

As autoenergias atômicas são alteradas de $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + \phi(z)$ de modo que este potencial incorpora uma certa blindagem de carga através da interface. A dependência com a

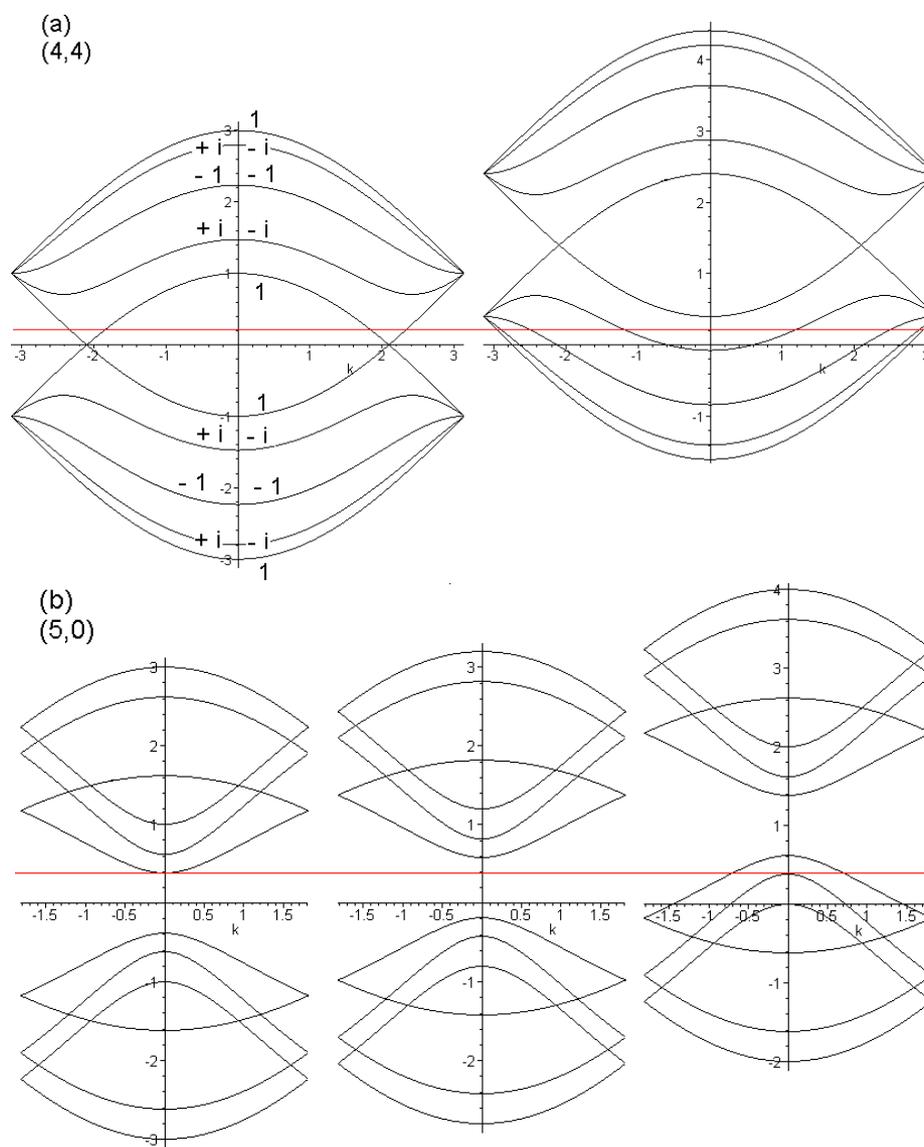


Figura 5.16: (a) Estruturas de banda. Em (a) um CN (4,4) sem potencial aplicado na parte A e com um potencial de $V = 1,40 \gamma_0$ aplicado em B. Em (b) um CN (5,0) com diferentes valores de potencial aplicado.

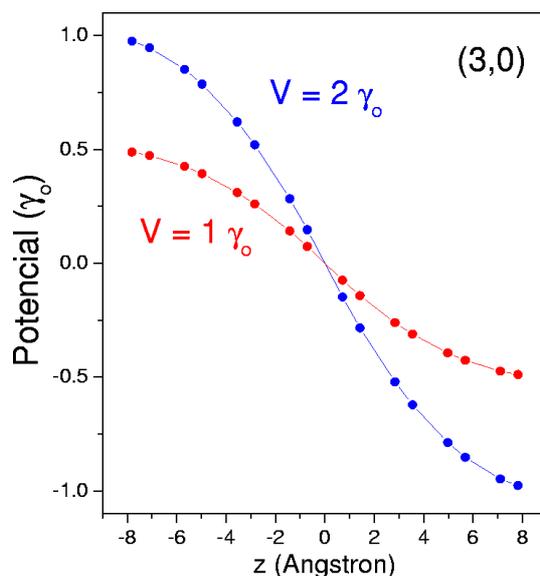


Figura 5.17: Perfil de potencial de um CN (3,0) dado pela equação 5.14.

posição implica no aparecimento de uma força difusora igual a $F(z) = \mp \frac{V}{d^2}(z \pm d)$ que é mais intensa quando a diferença $[d - |z|]$ é maior, isto é, nas proximidades da interface. Resultados de perfis de potencial suave em função da posição axial, fixando diferentes valores de ddp tais como $1\gamma_0$ e $2\gamma_0$, estão mostrados na figura 5.17. Calculamos então a corrente de tunelamento impondo esta variação de potencial suave através da junção estendida, incorporando, como exemplo, 4 anéis de cada lado do tubo. Os resultados são mostrados na figura 5.18.

Os resultados evidenciam uma intensidade de corrente aumentada para o nanotubo metálico (3,0), quando comparada com o caso do potencial degrau (curva pontilhada), e uma redução bastante acentuada para os nanotubos semicondutores[83]. Existem várias evidências experimentais de que o livre caminho médio eletrônico de um tubo metálico é muito maior do que o de tubos semicondutores dopados. Além disso, demonstrou-se teoricamente que ao se introduzir desordens nos nanotubos cujos potenciais sejam de longo alcance, os tubos metálicos sentem muito menos as flutuações do potencial do que os semicondutores, permanecendo praticamente como condutores perfeitos[73]. Isto pode ser entendido tendo em vista o fato de que para potenciais de longo alcance, vale a relação já usada da aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$, $|\langle k' | V(r) | k \rangle|^2 = |V(k - k')|^2 \cos^2(\theta_{kk'}/2)$. Considerando as componentes longitudinais do vetor de onda e nos estados envolvidos em espalhamentos do tipo “backscattering” ($k' = -k$), observamos que, no caso de CN metálicos, o ângulo $\theta_{k,-k}$ formado entre os estados inicial e final ao longo da linha de quantização que cruza o ponto K da 1ZB é igual a 180° , portanto, esta transição é proibida. Já para tubos semicondutores, a reflexão do momento linear pode ocorrer para ângulos menores que 180° e os resultados da corrente ficam mais dependentes do perfil de potencial adotado.

Para incorporar efeitos de transferência de carga na junção adotamos um tratamento auto-consistente para a densidade de carga local[78, 220, 225]. Consideramos uma certa região de depleção contendo 4 anéis de átomos a esquerda e a direita da interface na qual

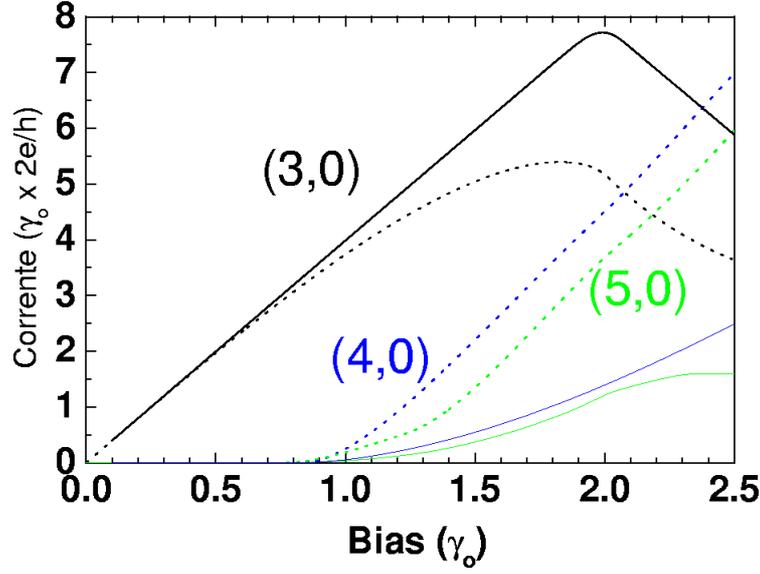


Figura 5.18: Curvas de Corrente versus Voltagem para diferentes CNs considerando o perfil de potencial dado pela equação 5.14 (linhas contínuas) e potencial degrau (linhas pontilhadas).

as variações de carga são importantes. Acima deste valor, definimos que todos os átomos possuem energia fixa imposta pela diferença de potencial elétrico. No equilíbrio, a carga local em cada sítio pode ser obtida fazendo

$$\rho_i^{eq} = n_i = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\omega \text{Im} G_{ii}^R(\omega) \quad (5.15)$$

onde n_i é o número de ocupação eletrônico no sítio i e G^R é a função de Green local retardada. Esta integração pode ser facilmente resolvida no plano complexo conforme detalhado no apêndice A. Em uma situação fora do equilíbrio, uma certa densidade de carga é transmitida para dentro da região central e outra é injetada para fora da mesma, em direção ao sorvedouro. Isto implica que correções no cálculo da carga devem ser incorporadas já que não estamos mais lidando com uma situação estacionária. No formalismo de Keldysh para sistemas fora do equilíbrio, a densidade de carga local em um dado átomo i é dada por[217]

$$\rho_i^{neq} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G_{ii}^{+-}(\omega) \quad (5.16)$$

onde G_{ii}^{+-} é denominada função de Green de Keldysh ou função espectral que, por definição, é expressa em termos de funções de Green avançada e retardada,

$$G_{ii}^{+-}(\omega) = \left[(1 + G^R \Sigma^R) g^{+-} (1 + \Sigma^A G^A) \right]_{ii}. \quad (5.17)$$

Os elementos $\Sigma^{A,R}$ são as matrizes de hopping que conectam os sítios i com seus primeiros vizinhos e g^{+-} são os locadores de Keldysh definidos por

$$g^{+-} = g^A - g^R. \quad (5.18)$$

A equação 5.17 possui termos não analíticos e, portanto, não é possível efetuar uma integração no plano complexo. Desta forma, esta expressão pode ser reescrita de uma forma mais conveniente resultando em

$$\rho_i^{neq} = \rho_i^{eq} + \rho_i^\delta = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu_B} d\omega \operatorname{Im}[G_{ii}^R] + \frac{1}{2\pi} \int_{\mu_A}^{\mu_B} d\omega \operatorname{Tr}[G_{ii}^R \Omega_D G_{ii}^{R\dagger}], \quad (5.19)$$

onde o primeiro termo pode ser integrado no plano complexo, enquanto que o termo destinado a correção fora do equilíbrio, ρ_i^δ , deve ser integrado numericamente ao longo do eixo das energias, $[\mu_B, \mu_A]$, no espaço real.

Um cálculo iterativo para as autoenergias de cada átomo pertencente a região de depleção é feito impondo condições de neutralidade de carga local. Assim sendo, um termo dependente do número de ocupação e que leva em conta a repulsão Coulombiana entre elétrons num mesmo sítio é adicionado aos elementos diagonais do Hamiltoniano tal que[221]

$$\hat{H} = \sum_i (\varepsilon_i + U_H \delta n_i) \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (5.20)$$

onde U_H é a energia de Hubbard cujo valor é cerca de 4 vezes maior que γ_0 no caso do carbono [222]. O elemento $\delta n_i = n_i - n_i^0$ é definido como a variação no número de ocupação local (n_i) após a aplicação da voltagem. Esta variação é tomada em relação a ocupação quando $\mu = 0$ (n_i^0). Um processo auto-consistente de carga é realizado até que $\sum_i |\rho_i^{N-1} - \rho_i^N| \rightarrow 0$ onde N é o número de iterações. A figura 5.19 mostra um perfil de potencial obtido auto-consistentemente. A diferença de potencial aplicada é de $2\gamma_0$ e podemos ver uma pequena flutuação de carga gerada nas proximidades da interface. Estas oscilações de carga aumentam fracamente com o potencial elétrico aplicado. Um mapeamento do perfil de potencial gerado ao conectar nanotubos em eletrodos metálicos foi obtido experimentalmente utilizando pontas de AFM capazes de registrar variações da força eletrostática ao longo do tubo[226].

O cálculo auto-consistente da corrente de tunelamento para o tubo (3,0) é mostrado na mesma figura 5.14 com linha pontilhada para que seja comparado com os resultados do potencial degrau[221]. A influência da dinâmica da carga mostrou-se bastante fraca na corrente de tunelamento indicando não ser essencial sua implementação nos cálculos de transporte de tubos perfeitos. No entanto, se espera que ela seja importante no comportamento das curvas características de heterojunções do tipo $(n, 0)/(n \pm 1, 0)$, nas quais a presença de defeitos topológicos nas interfaces provoca importantes variações na densidade de carga local.

Em heterojunções, o caráter eletrônico dos tubos constituintes pode ser alterado e, conseqüentemente, mais um fator de controle para a corrente de tunelamento pode ser incorporado. A figura 5.20 mostra várias curvas características obtidas para distintas junções $(n, 0)/(n-1, 0)$ considerando, como uma primeira aproximação, que a diferença de potencial aplicada seja do tipo degrau. Uma pequena assimetria na corrente é observada com relação a $V = 0$ devido a inclusão de defeitos que quebram a paridade elétron-buraco. Em todos os casos, um gap na corrente é observado pois, neste tipo de junção, sempre um de seus lados é semiconductor. Sendo assim, se um dos lados é metálico, gerando uma estrutura M/S, o gap de corrente ocorre em $V_{gap} = E_{gap}/2$ onde E_{gap} é o gap de energia do

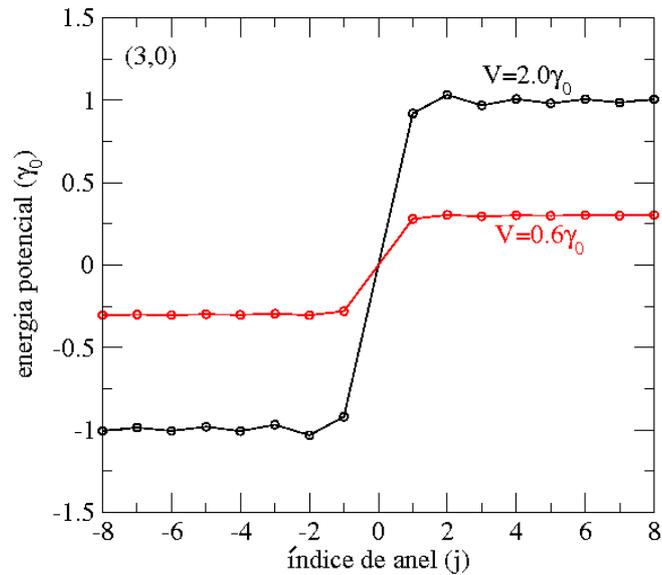


Figura 5.19: Perfil de potencial de um CN (3,0) calculado auto-consistentemente. A interface está localizada em $j = 0$. Cada ponto corresponde a uma média do potencial calculada ao longo de um anel de átomos não equivalentes.

tubo semicondutor. Se ambos são semicondutores tal que a estrutura é dada por S_1/S_2 , temos que $V_{gap} = (E_{gap}^1 + E_{gap}^2)/2$. Estas conclusões são simples de serem comprovadas através da análise dos deslocamentos das estruturas de bandas sob influência de uma ddp conforme demonstrado na figura 5.16. O estudo de fenômenos de transporte em heterojunções[227] está ainda em andamento. No momento estamos incluindo os efeitos de transferência de carga ao longo da junção, seguindo o formalismo auto-consistente adotado para nanotubos perfeitos, o que exige um custo numérico bastante elevado já que a convergência tem que ser testada em todos os sítios da junção. Pretendemos varrer uma série de combinações de tubos tais como, M/M, S/M e S/S.

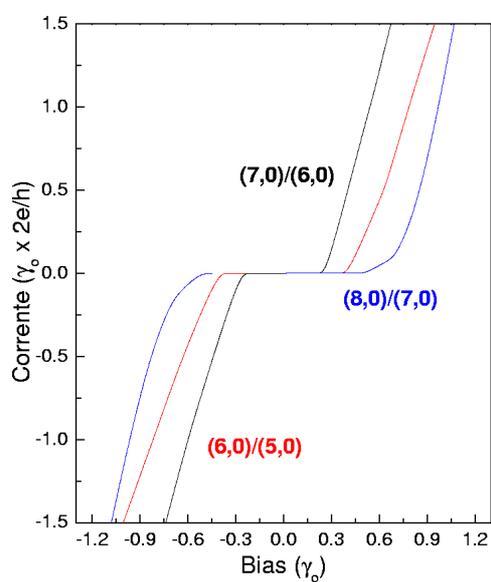


Figura 5.20: Corrente em função da voltagem considerando distintas junções $(n, 0)/(n - 1, 0)$.

Capítulo 6

Conclusão

Ao longo dos capítulos desta tese enfatizamos que os nanotubos de carbono vêm sendo largamente estudados em função das inúmeras possibilidades de aplicação. Por outro lado, gostaríamos de frisar uma vez mais que do ponto de vista da física básica, os nanotubos também são estruturas bastante interessantes de serem exploradas, com propriedades físicas variadas e passíveis de mudanças, até mesmo drásticas, quando submetidas a perturbações, sejam elas induzidas ou não intencionais. Estes dois pontos nos motivou a estudar os nanotubos e seus compostos, tentando aprofundar o conhecimento das suas propriedades eletrônicas, de transporte e ópticas. Esperamos não só ter avançado nesta direção com o conjunto de estudos que fizemos até então, como nos que seguirão além deste trabalho.

Mais especificamente, analisamos nesta tese nanotubos de carbono e algumas outras nanoestruturas a base de tubos de carbono, procurando abordar várias propriedades físicas dos mesmos quando submetidos a perturbações externas. Todos os estudos tiveram como ferramenta principal a aproximação tight-binding de um único orbital por sítio e o formalismo das funções de Green. Na maior parte dos cálculos realizados utilizamos uma descrição no espaço direto e empregamos técnicas de renormalização já bem estabelecidas na literatura, que conseguem incluir as flutuações dos potenciais locais com bastante credibilidade. Este tipo de descrição foi fundamental para estudar junções de nanotubos que incluem vários defeitos topológicos e também os pontos quânticos, para os quais pudemos prever distribuições de carga ao longo da estrutura a partir do estudo da densidade local de estados eletrônicos. Como sabido, o entendimento mais detalhado e quantitativo de algumas propriedades físicas exige a incorporação de efeitos de hibridização e de correlação eletrônica na descrição teórica que podem ser incluídos em nossos cálculos.

Propriedades eletrônicas de tubos de carbono perfeitos, submetidos a campos elétricos e magnéticos foram estudadas. O efeito de campo elétrico foi incluído nos termos diagonais do Hamiltoniano, referentes às energias dos átomos de carbono. As reduções das operações de simetrias dos anéis de carbono que compõem os tubos, devido a presença do campo externo, se manifestam nas variações dos espectros de energia. Restringimos nossa análise as regiões de energia perto do nível de Fermi e discutimos os resultados em função das simetrias do sistema. Consideramos também a dependência do potencial eletrostático ao longo dos sítios nos anéis e a direção do campo relativa às posições atômicas equivalentes, a partir do ângulo chamado de ângulo de fase. Para algumas intensidades da campo

elétrico, os espectros de energia exibiram oscilações com o ângulo de fase, permitindo modulações do gap de energia que podem vir a ser bastante interessantes para aplicações dos nanotubos.

Toróides de carbono foram investigados no sentido de entender como as correspondentes estruturas eletrônicas respondem às variações das geometrias, isto é, alterações de diâmetro e espessura dos torus. O gap de energia de um toróide, por exemplo, pode ser maior ou menor dependendo se a configuração atômica ao longo da espessura é composta por um tubo metálico ou semicondutor. Transições do tipo metal-isolante podem ser induzidas nestes materiais quando expostos a campos externos tais como campos elétrico e magnético. Observamos que as características oscilações AB do gap de energia devido a presença do campo magnético foram mantidas mesmo na presença de impurezas do tipo substitucional. No entanto, o efeito conjunto dos campos elétrico e magnético rompe o padrão oscilatório dos estados de mais baixa energia pois o potencial elétrico localiza espacialmente as respectivas funções de onda eletrônicas. O levantamento de degenerescências também foi estudado baseado nas mesmas ferramentas de grupos pontuais de simetria aplicadas em nanotubos cilíndricos. Espectros energéticos de toróides são completamente discretos, o que nos permitiu observar a evolução individual de cada estado em função da intensidade de campo elétrico. Impondo uma defasagem azimutal entre a direção de aplicação do campo e os principais eixos de simetria dos torus, vimos que a quebra das operações de reflexão gera mudanças nos espectros.

Pontos quânticos formados por CNs metálicos individuais do tipo $(12,0)/(6,6)_N/(12,0)$ foram estudados teoricamente. A estabilidade mecânica da heteroestrutura foi prevista a partir de simulações de Monte Carlo utilizando potenciais interatômicos clássicos do tipo Tersoff, que mostraram ser o sistema bastante estável. Apesar da simplicidade do potencial-modelo adotado, ele descreve muito bem variações da energia total de materiais compostos de carbono. O sistema foi então analisado quando submetido a um campo magnético aplicado na direção axial dos tubos. A dependência das propriedades eletrônicas com o tamanho do ponto quântico e intensidade do campo magnético aplicado foi estudada dentro da aproximação de Peierls. Resultados para a condutância destes materiais revelaram a possibilidade de ocorrência de gaps de transporte induzidos pelo campo magnético e uma falta de periodicidade das propriedades físicas com o fluxo magnético devido a presença dos defeitos topológicos. O acoplamento de spin com o campo magnético foi também incorporado ao Hamiltoniano, via o termo de Zeeman e encontramos um comportamento diamagnético dos pontos quânticos, muito similares aos resultados da literatura para os tubos perfeitos isolados. Marcantes diferenças foram obtidas ainda nos resultados das densidades de estados correspondentes aos elétrons up e down, o que nos indica um caminho a ser estudado em maiores detalhes, posteriormente, que é o da corrente dependente de spin, dentro do contexto da spintrônica.

Na presente abordagem fomos capazes de reproduzir comportamentos globais da magnetização destes sistemas com o fluxo magnético e temperatura. A conclusão geral é de que o ponto quântico proposto é um sistema estável e que apresenta interessantes propriedades eletrônicas e de transporte, podendo ser mais exploradas para fins aplicados. Pontos quânticos são estruturas bastante promissoras na área da física de semicondutores devido ao alto grau de confinamento eletrônico, o que permite modular com maior intensidade

as propriedades físicas destes sistemas. Não é de se estranhar que várias propostas têm sido feitas considerando as possibilidades de se gerar pontos feitos de nanotubos. Esperamos a curto prazo investigar o transporte fora do equilíbrio em pontos semelhantes aos estudados aqui, considerando fenômenos do tipo bloqueamento de Coulomb e seu efeito nas curvas de corrente versus voltagem.

Pretendemos ainda dar continuidade a análise, iniciada neste trabalho, das propriedades ópticas de nanotubos na presença de campos aplicados (elétrico e magnético) incorporando os termos de muitos corpos no Hamiltoniano. Assim, trataremos de forma mais apropriada os efeitos excitônicos e o de correlação, que são sabidamente importantes para a descrição destes sistemas nanoestruturados.

Apêndice A

Cálculo do número de ocupação eletrônico

O número médio de ocupação em um dado sítio i é definido como

$$n_i = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f} \text{Im} [G_{ii}(z)] dz \quad (\text{A.1})$$

onde $z = E + i\eta$ com $\eta \rightarrow 0^+$.

Quando a função de Green apresenta pólos sobre o eixo real é conveniente realizarmos a integral acima no plano complexo. Podemos dizer que

$$-\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f} G_{ii}(z) dz = -\frac{1}{\pi} \int_L G_{ii}(z) dz \quad (\text{A.2})$$

onde L é a trajetória definida na figura A.1.

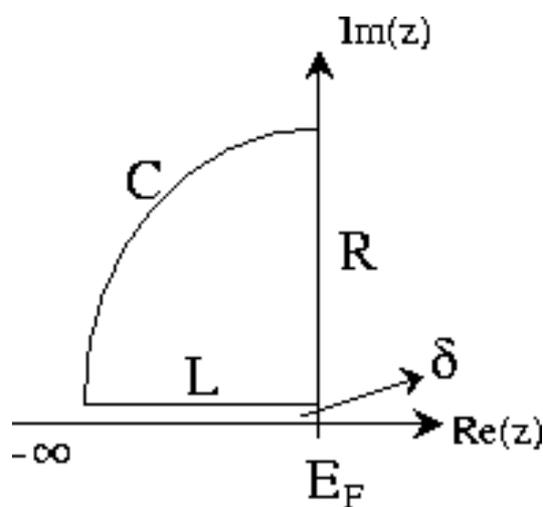


Figura A.1: Contorno de integração no plano complexo.

Como no semiplano superior não há pólos, segue-se que

$$\int_L + \int_R + \int_C = 0, \quad (\text{A.3})$$

e portanto temos

$$\int_L G_{ii}(z)dz = - \int_R G_{ii}(z)dz - \int_C G_{ii}(z)dz. \quad (\text{A.4})$$

No limite em que $C \rightarrow \infty$, a função de Green pode ser escrita na sua forma assintótica, $G(z) \rightarrow 1/z$. Tomando $z = \rho \exp(i\theta)$

$$\int_C G_{ii}(z)dz = \int_{\pi/2}^{\pi} d\theta \frac{i\rho \exp(i\theta)}{\rho \exp(i\theta)} = i\pi/2 \quad (\text{A.5})$$

$$\int_R G_{ii}(z)dz = i \int_{\delta}^{\infty} G_{ii}(E_f + i\eta)d\eta. \quad (\text{A.6})$$

A equação A.4 se torna, portanto,

$$\int_L G_{ii}(z)dz = -i\frac{\pi}{2} - i \int_{\delta}^{\infty} G_{ii}(E_f + i\eta)d\eta. \quad (\text{A.7})$$

Substituindo na definição do número de ocupação obtemos

$$n_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\delta}^{\infty} \text{Re}[G_{ii}(E_f + i\eta)]d\eta. \quad (\text{A.8})$$

Uma parametrização conveniente é transformar a variável de integração de tal forma que o intervalo seja $[0, 1)$,

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{x}{1-x} \\ d\eta &= \frac{dx}{(1-x)^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

O número de ocupação fica sendo dado por

$$n_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{dx}{(1-x)^2} \text{Re}[G_{ii}(E_F, x)], \quad (\text{A.10})$$

onde a integração pode ser resolvida numericamente.

Apêndice B

Funções de Green no equilíbrio

Consideramos o hamiltoniano de um sistema de partículas dado por $H = H_0 + V$ onde H_0 é o termo conhecido que pode ser diagonalizado e V é o elemento perturbativo. Uma expansão perturbativa em termos de V é obtida para as funções de Green associadas ao hamiltoniano completo H [228]. Neste caso, é bastante conveniente trabalhar com a representação de Dirac, também denominada representação de interação, na qual os operadores e estados evoluem no tempo. A conexão entre operadores e estados nas representações de Dirac e Schrödinger é feita através das relações

$$\hat{A}(t) = e^{iH_0t/\hbar} A e^{-iH_0t/\hbar}, \quad (\text{B.1})$$

$$|\hat{\psi}_t\rangle = e^{iH_0t/\hbar} |\psi_t\rangle, \quad (\text{B.2})$$

onde, por definição, os operadores e estados que possuem acento (\hat{A}) estão na representação de Dirac, os demais estão na representação de Schrödinger. Portanto, o operador de evolução temporal de Dirac é dado por

$$\hat{S}(t_f, t_i) = e^{iH_0t_f/\hbar} U(t_f, t_i) e^{-iH_0t_i/\hbar} \quad (\text{B.3})$$

onde $U(t_f, t_i) = e^{iH(t_f-t_i)/\hbar}$ é o operador de evolução temporal na representação de Schrödinger. Os estados $|\hat{\psi}_t\rangle$ satisfazem a equação de Schrödinger com o termo perturbativo,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\psi}_t\rangle = \hat{V}(t) |\hat{\psi}_t\rangle \quad (\text{B.4})$$

onde $\hat{V}(t) = e^{iH_0t/\hbar} V e^{-iH_0t/\hbar}$. Substituindo $|\hat{\psi}_t\rangle = \hat{S}(t, t_0) |\hat{\psi}_{t_0}\rangle$ na equação B.4 temos

$$-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(t) \hat{S}(t, t_0) = \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t, t_0). \quad (\text{B.5})$$

Integrando esta equação de operadores e impondo a condição inicial de que $S(t_0, t_0) = 1$, obtemos

$$\hat{S}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}(t') \hat{S}(t', t_0) dt' \quad (\text{B.6})$$

que pode ser resolvida iterativamente. Sendo assim, chegamos a

$$\hat{S}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^t dt_n T[\hat{V}(t_1) \dots \hat{V}(t_n)] = T \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t') \right] \right\}, \quad (\text{B.7})$$

onde T é o operador de ordenamento temporal na ordem decrescente. As funções de Green dependentes do tempo podem ser calculadas realizando uma expansão em série em termos do operador de evolução temporal \hat{S} . A função de Green no equilíbrio é definida como

$$g_{ij}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi | T[a_i(t) a_j^\dagger(t')] | \psi \rangle \quad (\text{B.8})$$

onde $\tau = t - t'$ e $|\psi\rangle$ é o estado fundamental associado ao hamiltoniano $H = H_0 + V$. Consideremos que o sistema se encontra no estado fundamental, $|\phi\rangle$, associado ao hamiltoniano H_0 em $t \rightarrow -\infty$. No instante em que $t = 0$, a perturbação V é ligada adiabaticamente levando o sistema ao estado fundamental $|\psi\rangle$ associado a H . No “futuro” quando $t \rightarrow \infty$, a perturbação é desligada adiabaticamente e, na ausência de efeitos irreversíveis, o sistema retorna ao estado de origem ($|\phi\rangle$) acrescido apenas de uma fase α . Esta é a chamada Hipótese Adiabática aplicada a sistemas no equilíbrio. No instante inicial quando $t = 0$, os estados fundamentais escritos nas duas representações são equivalentes de modo que

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |\hat{\psi}_0\rangle = \hat{S}(0, -\infty) |\hat{\psi}_{-\infty}\rangle \\ \langle\psi| &= \langle\hat{\psi}_0| = \langle\hat{\psi}_{-\infty}| \hat{S}(-\infty, 0). \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Usando estas relações em B.8 e sabendo que $\hat{S}(t_i, t_f) = \hat{S}(t_i, t) \hat{S}(t, t_f)$ obtemos

$$g_{ij}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{\psi}_{-\infty} | \hat{S}(-\infty, \infty) \hat{S}(\infty, 0) T[a_i(t) a_j^\dagger(t')] \hat{S}(0, -\infty) | \hat{\psi}_{-\infty} \rangle. \quad (\text{B.10})$$

Quando o sistema evolui para $t \rightarrow \infty$, encontramos

$$g_{ij}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | \hat{S}(-\infty, \infty) | \phi \rangle \langle \phi | \hat{S}(\infty, 0) T[a_i(t) a_j^\dagger(t')] \hat{S}(0, -\infty) | \phi \rangle \quad (\text{B.11})$$

onde um conjunto completo de autoestados de H_0 foi inserido entre os operadores $\hat{S}(-\infty, \infty)$ e $\hat{S}(\infty, 0)$. Pela hipótese adiabática temos que

$$\langle \phi | \hat{S}(-\infty, \infty) | \phi \rangle = e^{i\alpha} = \langle \phi | \hat{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle^{-1} \quad (\text{B.12})$$

Um operador na representação de Heisenberg pode ser escrito como $c(t) = \hat{S}(0, t) \hat{c}(t) \hat{S}(t, 0)$ onde $\hat{c}(t)$ está na representação de Dirac. Usando esta definição nas equações B.10 e B.11, obtemos duas soluções possíveis para a função de Green:

$$\langle \phi | \hat{S}(\infty, t) \hat{a}_i(t) \hat{S}(t, t') \hat{a}_j^\dagger(t') \hat{S}(t', -\infty) | \phi \rangle \quad t > t' \quad (\text{B.13})$$

$$\langle \phi | \hat{S}(\infty, t') \hat{a}_j^\dagger(t') \hat{S}(t', t) \hat{a}_i(t) \hat{S}(t, -\infty) | \phi \rangle \quad t < t' \quad (\text{B.14})$$

e estes dois casos podem ser reescritos como

$$\langle \phi | T [\hat{S}(\infty, -\infty) \hat{a}_i(t) \hat{a}_j^\dagger(t')] | \phi \rangle. \quad (\text{B.15})$$

Lembrando da expressão B.12 temos como solução final para função de Green no equilíbrio,

$$g_{ij}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \frac{\langle \phi | T [\hat{S}(\infty, -\infty) \hat{a}_i(t) \hat{a}_j^\dagger(t')] | \phi \rangle}{\langle \phi | \hat{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle}. \quad (\text{B.16})$$

Apêndice C

Funções de Green fora do equilíbrio

A solução para função de Green causal calculada no apêndice B não é mais válida se a evolução do sistema passa a ser um processo irreversível. Portanto, a hipótese adiabática não pode ser considerada. Vamos supor dois sistemas A e B isolados cujos hamiltonianos associados são H_A e H_B , respectivamente, e seus potenciais químicos são dados por μ_A e μ_B onde $\mu_A \neq \mu_B$. A situação de desequilíbrio ocorre quando estes são postos em contato por meio de um termo de interação. Neste instante não é possível definir um potencial químico para todo sistema no qual somente em $t \rightarrow \infty$, o sistema atinge o equilíbrio ($\mu_A = \mu_B$). Partindo da equação B.15 sem utilizar a hipótese adiabática, temos

$$g_{ij} = -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | \hat{S}(-\infty, \infty) T [\hat{S}(\infty, -\infty) \hat{a}_i(t) \hat{a}_j^\dagger(t')] | \phi \rangle. \quad (\text{C.1})$$

A generalização da expansão diagramática de funções de Green fora do equilíbrio utiliza um operador de ordenamento temporal, T_c , que localiza os tempos da direita para esquerda não como na forma canônica de ordenamento sequencial de uma linha temporal onde $-\infty < t < \infty$.

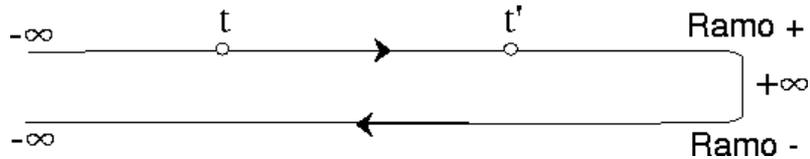


Figura C.1: Representação do contorno C .

Este operador organiza os tempos ao longo de um contorno C (vide figura C.1) composto por 2 ramos: (i) ramo positivo que vai de $-\infty$ até ∞ e (ii) ramo negativo que vai de ∞ até $-\infty$. Os tempos t e t' são ordenados dentro deste contorno de acordo com os seguintes critérios:

- No ramo positivo, os tempos são ordenados de $-\infty$ a ∞ ;
- No ramo negativo, os tempos são ordenados de ∞ a $-\infty$;
- Qualquer tempo localizado no ramo negativo é considerado como tempo posterior a qualquer tempo do ramo positivo.

Portanto, o contorno C pode ser reproduzido como

$$\hat{S}_c = \hat{S}(-\infty, \infty)\hat{S}(\infty, -\infty) \quad (\text{C.2})$$

onde $\hat{S}(-\infty, \infty)$ representa o ramo positivo e $\hat{S}(\infty, -\infty)$ o ramo negativo. Os tempos localizados no ramo positivo são rotulados por $+$ enquanto que os do ramo negativo são indexados por $-$. Precisamos de uma base composta por 4 funções de Green para levar em conta todas combinações de tempos t e t' nos dois ramos.

$$\begin{aligned} G_{ij}^+(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | T_c [\hat{a}_i(t_+) \hat{a}_j^\dagger(t'_-)] | \phi \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | \hat{a}_j^\dagger(t') \hat{a}_i(t) | \phi \rangle \\ G_{ij}^-(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | T_c [\hat{a}_i(t_-) \hat{a}_j^\dagger(t'_+)] | \phi \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | \hat{a}_i(t) \hat{a}_j^\dagger(t') | \phi \rangle \\ G_{ij}^c(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | T_c [\hat{a}_i(t^+) \hat{a}_j^\dagger(t_+)] | \phi \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | T [\hat{a}_i(t) \hat{a}_j^\dagger(t')] | \phi \rangle \\ \tilde{G}_{ij}^c(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | T_c [\hat{a}_i(t_-) \hat{a}_j^\dagger(t'_-)] | \phi \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | \tilde{T} [\hat{a}_i(t) \hat{a}_j^\dagger(t')] | \phi \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

onde T ordena os tempos de $-\infty$ a ∞ e \tilde{T} na ordem inversa. A função de Green que contempla as 4 possibilidades de arranjo temporal nos ramos positivo e negativo é dada por

$$G_{ij}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \langle \phi | \hat{P} [\hat{S}(-\infty, -\infty) \hat{a}_i(s) \hat{a}_j^\dagger(s')] | \phi \rangle \quad (\text{C.4})$$

onde \hat{P} é um operador que ordena tempos em ordem crescente dentro do ramo positivo e decrescente dentro do ramo negativo. O operador $\hat{S}(-\infty, -\infty)$ é escrito em termos de uma expansão em série na qual a integral temporal é desmembrada nos ramos tal que

$$\int_C ds = \int_{-\infty}^{\infty} dt_+ + \int_{\infty}^{-\infty} dt_- \quad (\text{C.5})$$

Esta mesma função pode ser escrita na forma matricial como

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G^c & G^- \\ G^+ & \tilde{G}^c \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

onde uma transformação canônica pode ser realizada de tal maneira que

$$\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{U} \mathbf{G} \mathbf{U}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & G^A \\ G^R & F \end{pmatrix}. \quad (\text{C.7})$$

A matriz unitária \mathbf{U} é definida por

$$\begin{aligned}\mathbf{U} &= \frac{1 - i\sigma_y}{2} \\ \mathbf{U}^\dagger &= \frac{1 + i\sigma_y}{2}\end{aligned}\quad (\text{C.8})$$

e σ_y é uma das matrizes Pauli dada por

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.\quad (\text{C.9})$$

As funções G^R , G^A e F são as funções de Green retardada, avançada e de correlação, respectivamente. Aplicando a equação de Dyson temos

$$\mathbf{G}_{ij}(\tau) = \mathbf{G}_{ij}^0(\tau) + \int \mathbf{G}_{ik}^0(t, t_1) \mathbf{V}_{kl}(t_1, t_2) \mathbf{G}_{lj}(t_2, t') dt_1 dt_2 \quad (\text{C.10})$$

onde \mathbf{G}^0 é a função de Green na ausência de interação. Usando a transformada de Fourier temporal definida como

$$G_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{C.11})$$

na expressão C.10, obtemos as seguintes equações de movimento para as funções de Green transformadas

$$\begin{aligned}G_{ij}^A(\omega) &= g_{il}^A(\omega) \left\{ \delta_{lj} + V_{lk} G_{kj}^A(\omega) \right\} \\ G_{ij}^R(\omega) &= g_{il}^R(\omega) \left\{ \delta_{lj} + V_{lk} G_{kj}^R(\omega) \right\} \\ F_{ij}(\omega) &= f_{ij}(\omega) + g_{il}^R(\omega) V_{lk} F_{kj}(\omega) + f_{il}(\omega) V_{lk} G_{kj}^A(\omega)\end{aligned}\quad (\text{C.12})$$

onde as funções escritas com letras minúsculas são os locadores que se anulam quando os índices i e j pertencem a partes distintas da junção. Considerando o sistema mencionado no início deste apêndice composto pelas partes A e B temos, portanto,

$$\begin{aligned}G_{ij}^A(\omega) &= g_{ij}^A(\omega) + g_{ib}^A(\omega) V_{ba} G_{aj}^A(\omega) \\ G_{ij}^R(\omega) &= g_{il}^R(\omega) + g_{ib}^R(\omega) V_{ba} G_{aj}^R(\omega) \\ F_{ij}(\omega) &= f_{ij}(\omega) + g_{ib}^R(\omega) V_{ba} F_{aj}(\omega) + f_{ib}(\omega) V_{ba} G_{aj}^A(\omega) \\ &\quad + g_{ia}^R(\omega) V_{ab} F_{bj}(\omega) + f_{ia}(\omega) V_{ab} G_{bj}^A(\omega).\end{aligned}\quad (\text{C.13})$$

A partir destas expressões podemos obter a corrente de tunelamento que depende da diferença $F_{ba} - F_{ab}$.

Bibliografia

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Journal of Crystal Growth* **32**, 335 (1976).
- [3] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **297** 787 (2002).
- [4] *Physics World* **13**, junho de 2000.
- [5] P. N. Valentin, *Materials Science and Engineering R* **43**, 61 (2004).
- [6] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, Sumio Iijima, *Nature* **408**, 50 (2000).
- [7] N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li, J. S. Chen, *Nature* **408**, 50 (2000).
- [8] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, Y. Ando, *Physical Review Letters* **92**, 125502 (2004).
- [9] S. Huang, X. Cai, J. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 5636 (2003).
- [10] M. Terrones F. Banhart, N. Grobert, J.-C. Charlier, H. Terrones, P. M. Ajayan, *Physical Review Letters* **89**, 075505 (2002).
- [11] J. N. Coleman, M. S. Ferreira, *Applied Physics Letters* **84**, 798 (2004).
- [12] D. Grimm, A. Latgé, R. B. Muniz, M. S. Ferreira, *Physical Review B* **71**, 113408 (2005).
- [13] J. N. Wohlstadter, J. L. Wilbur, G. B. Sigal, H. A. Biebuyck, M. A. Billadeau, L. W. Dong, A. B. Fischer, S. R. Gudibande, S. H. Jamieson, J. H. Kenten, J. Leginus, J. K. Leland, R. J. Massey, S. J. Wohlstadter, *Advanced Materials* **15**, 1184 (2003).
- [14] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **287**, 622 (2000).
- [15] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **284**, 1340 (1999).
- [16] B. C. Edwards, *Acta Astronautica* **47**, 735 (2000).

- [17] J. Wildöer, L. Venema, A. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [18] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Physical Review Letters* **82**, 1225 (1999).
- [19] T. Hertel, R. Martel, P. Avouris, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 910 (1998).
- [20] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, *Accounts of Chemical Research* **35**, 1070 (2002).
- [21] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
- [22] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers, R. Loufty, *Carbon* **31**, 685 (1993).
- [23] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [24] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [25] 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. Fisher, R. E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
- [26] H. Rauf, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, and H. Kataura, *Physical Review Letters* **93**, 96805 (2004).
- [27] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, X. Fan, S. J. Pennycook, *Applied Physics Letter* **76**, 182 (2000).
- [28] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **54**, 1841 (1993).
- [29] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* **282**, 1105 (1998).
- [30] Y. Kobayashi, H. Nakashima, D. Takagi, Y. Homma, *Thin Solid Films* **464-465**, 286 (2004).
- [31] S. J. Tans, C. Dekker, *Nature* **385**, 780 (1997).
- [32] R. Martel, H. R. Shea, P. Avouris, *Nature* **398**, 299 (1999).
- [33] X. Wang, Z. Wang, Y. qi Li, C. Wang, C. Bai, D. Zhu, *Chemical Physics Letters* **339**, 36 (2001).
- [34] S. Zhang, S. Zhao, M. Xia, E. Zhang, T. Xu, *Physical Review B* **68**, 245419 (2003).
- [35] R. Martel, H. R. Shea, P. Avouris, *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 7551 (1999).
- [36] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *Science* **293**, 1299 (2001).
- [37] H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigematsu, M. Schimizu, *Applied Physics Letters* **78**, 2928 (2001).

- [38] H. R. Shea, R. Martel, Ph. Avouris, *Physical Review Letters* **84**, 4441 (2000).
- [39] , M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Physical Review Letters* **84**, 5552 (2000).
- [40] L. Liu, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu, *Physical Review B* **64**, 033412 (2001).
- [41] B. I. Dunlap, *Physical Review B* **46**, 1933 (1992).
- [42] V. Meunier, Ph. Lambin, A. A. Lucas, *Physical Review B* **57**, 14886 (1998).
- [43] S. Itoh, S. Ihara, *Physical Review B* **47**, 1703 (1993).
- [44] D.-H. Oh, J. M. Park, K. S. Kim, *Physical Review B* **62**, 1600 (2000).
- [45] R. C. Haddon, *Nature* **388**, 31 (1997).
- [46] V. Meunier, P. Senet, Ph. Lambin, *Physical Review B* **60**, 7792 (1999).
- [47] O. Hod, E. Rabani, R. Baer, *Physical Review B* **67**, 195408 (2003).
- [48] C. L. Kane, E. J. Mele, *Physical Review Letters* **78**, 1932 (1997).
- [49] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, *Physical Review* **109**, 272 (1958).
- [50] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [51] M. P. L. Sancho, M. C. Muñoz, L. Chico, *Physical Review B* **63**, 165419 (2001).
- [52] S. J. Tans, M. H. Devoret, R. J. A. Groeneveld, C. Dekker, *Nature* **394**, 761 (1998).
- [53] K. Liu, S. Roth, M. Wagenhals, G. Duesberg, C. Journet, P. Bernier, *Synthetic Metals* **103**, 2513 (1999).
- [54] J. W. Mintmire, C. T. White, *Physical Review Letters* **81**, 2506 (1998).
- [55] T. Miyake, S. Saito, *Physical Review B* **72**, 073404 (2005).
- [56] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **46**, 1804 (1992).
- [57] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Physical Review Letters* **68**, 1579 (1992).
- [58] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, S. G. Louie, *Physical Review Letters* **72**, 1878 (1994).
- [59] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters* **60** (18), 2204 (1992).
- [60] M. S. Dresselhaus, R. A. Jishi, G. Dresselhaus, D. Inomata, K. Nakao, R. Saito, *Molecular Materials* **4**, 27 (1994).
- [61] M.-F. Lin, R.-B. Chen, F.-L. Shyu, *Solid State Communications* **107**, 227 (1998).

- [62] M.-F. Lin, D.-S. Chuu, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 259 (1998).
- [63] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **61**, 2981 (2000).
- [64] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid-State Sciences 7.
- [65] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Matinaga, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, *Physical Review B* **63**, 245416 (2001).
- [66] L. C. Venema, J. W. Janssen, M. R. Buitelaar, J. Wildöer, S. G. Lemay, L. P. Kouwenhoven, and C. Dekker, *Physical Review B* **62**, 5238 (2000).
- [67] A. Latgé, C. G. Rocha, L. A. L. Wanderley, M. Pacheco, P. Orellana, Z. Barticevic, *Physical Review B* **15**, 155413 (2003).
- [68] A. Rochefort, P. Avouris, *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 9807 (2000).
- [69] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai, *Science* **290**, 1552 (2000).
- [70] T. Ando, T. Nakanishi, M. Igami, *Journal of the Physical Society of Japan* **68**, 3994 (1999).
- [71] T. Kostyrko, M. Bartkowiak, G. D. Mahan, *Physical Review B* **59**, 3241 (1999).
- [72] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Physical Review Letters* **76**, 2511 (1996).
- [73] P. L. McEuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y.-G. Yoon, S. G. Louie, *Physical Review Letters* **83**, 5008 (1999).
- [74] J.-O Lee, H. Oh, J.-R. Kim, K. Kang, J. J. Kim, J. Kim, K.-H. Yoo, *Applied Physics Letters* **79**, 1351 (2001).
- [75] R. D. Antonov, A. T. Johnson, *Physical Review Letters* **83**, 3274 (1999).
- [76] K. Xiao, Y. Liu, P. Hu, G. Yu, Y. Sun, D. Zhu, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 8614 (2005).
- [77] A. Javey, R. Tu, D. B. Farmer, J. Guo, R. G. Gordon, H. Dai, *Nanoletters* **5**, 345 (2005).
- [78] K. Esfarjani, A. A. Farajian, Y. Hashi, Y. Kawazoe, *Applied Physics Letters* **74**, 79 (1999).
- [79] J.-Y. Yi, J. Bernholc, *Physical Review B* **47**, 1708 (1993).
- [80] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Physical Review B* **49**, 5081 (1994).
- [81] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, *Chemical Physics Letters* **308**, 337 (1999).
- [82] Y.-H. Kim, K. J. Chang, S. G. Louie, *Physical Review B* **63**, 205408 (2001).

- [83] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Physical Review Letters* **84**, 2917 (2000).
- [84] C.-C. Kaun, B. Larade, H. Mehrez, J. Taylor, H. Guo, *Physical Review B* **65**, 205416 (2002).
- [85] M. Ferreira, T. Dargam, R. Muniz, A. Latgé, *Physical Review B* **62**, 16040 (2000).
- [86] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Physical Review Letters* **76**, 971 (1996).
- [87] J.-C. Charlier, T. W. Ebbesen, and Ph. Lambin, *Physical Review B* **53**, 11108 (1996); J.-C. Charlier, Ph. Lambin, and T. W. Ebbesen, *Physical Review B* **54**, R8377 (1996).
- [88] W. Fa, J. Chen, J. Dong, *European Physical Journal B* **37**, 473 (2004).
- [89] L. Chico, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Physical Review B* **54**, 2600 (1996).
- [90] D. Orlikowski, M. B. Nardelli, J. Bernholc, C. Roland, *Physical Review Letters* **83**, 4132 (1999).
- [91] Ç. Kiliç, S. Ciraci, O. Gülseren, T. Yildirim, *Physical Review B* **62**, R16345 (2000).
- [92] L. Chico, M. P. L. Sancho, M. C. Muñoz, *Physical Review Letters* **81**, 1278 (1998).
- [93] C. G. Rocha, T. G. Dargam, A. Latgé, *Physical Review B* **65**, 165431 (2002).
- [94] C. G. Rocha, T. G. Dargam, R. B. Muniz, A. Latgé, *Brazilian Journal of Physics* **32**, 424 (2002).
- [95] C. R. Rocha, T. G. Dargam, A. Latgé, *Physica Status Solidi B* **232**, 37 (2002).
- [96] L. Chico, W. Jaskólski, *Microelectronics Journal* **35**, 3 (2004).
- [97] L. Chico, W. Jaskólski, *Physical Review B* **69**, 085406 (2004).
- [98] C. G. Rocha, A. Latgé, L. Chico, *Physical Review B* **72**, 085419 (2005).
- [99] J. Tersoff, *Physical Review B* **37**, 6991 (1988).
- [100] J. Tersoff, *Physical Review Letters* **61**, 2879 (1988).
- [101] J. Tersoff, *Physical Review B* **39**, 5566 (1989).
- [102] E. Kaxiras, K. C. Pandey, *Physical Review Letters* **61**, 2693 (1988).
- [103] M. A. Kanter, *Physical Review* **107**, 655 (1957).
- [104] J. Rossato, R. J. Baierle, A. Fazzio, R. Mota, *Nanoletters* **5**, 197 (2005).
- [105] J. Jiang, J. Dong, D. Y. Xing, *Physical Review B* **65**, 245418 (2002).

- [106] A. Rubio, D. S.-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, J. M. Soler, *Physical Review Letters* **82**, 3520 (1999).
- [107] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, *Nature* **397**, 673 (1999).
- [108] Y. Aharonov, D. Bohm, *Physical Review* **115**, 485 (1959).
- [109] J. Cao, Q. Wang, M. Rolandi, H. Dai, *Physical Review Letters* **93**, 216803 (2004).
- [110] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, B. Z. Spivak, *JETP Letters* **33**, 94 (1981).
- [111] A. Fujiwara, K. Tomiyama, H. Suematsu, M. Yumura, K. Uchida, *Physical Review B* **60**, 13492 (1999).
- [112] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Hereman, C. H. Olk, L. Stockman, C. V. Haesendonck, Y. Bruynseraede, *Physical Review Letters* **76**, 479 (1996).
- [113] S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Kono, J. Shaver, V. C. Moore, M. S. Strano, R. H. Hauge, R. E. Smalley, X. Wei, *Science* **304**, 1129 (2004).
- [114] V. Krstić, J. Weis, S. Roth, *Synthetic Metals* **135-136**, 799 (2003).
- [115] H. Ajiki, T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **62**, 1255 (1993).
- [116] H. Ajiki, T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **65**, 505 (1996).
- [117] J.-O. Lee, J.-R. Kim, J.-J. Kim, J. Kim, N. Kim, J. W. Park, K.-H. Yoo, *Solid State Communications* **115**, 467 (2000).
- [118] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **50**, 14698 (1994).
- [119] J. M. Luttinger, *Physical Review* **84**, 814 (1951).
- [120] J. W. McClure, *Physical Review* **104**, 666 (1956).
- [121] S. Roche, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, *Physical Review B* **62**, 16092 (2000).
- [122] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, P. L. McEuen, *Nature* **428**, 536 (2004).
- [123] J. P. Lu, *Physical Review Letters* **74**, 1123 (1995).
- [124] J.-O Lee, J.-R. Kim, J.-J. Kim, J. Kim, N. Kim, J. W. Park, K.-H. Yoo, *Physical Review B* **61**, R16362 (2000).
- [125] S. Roche, R. Saito, *Physical Review B* **59**, 5242 (1999).
- [126] H.-W. Lee, D. S. Novikov, *Physical Review B* **68**, 155402 (2003).
- [127] M. F. Lin, D. D. Chuu, *Physical Review B* **57**, 6731 (1998).
- [128] M. Szopa, M. Margańska, E. Zipper, *Physics Letters A* **299**, 593 (2002).

- [129] R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, ed. Wiley (1974).
- [130] S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudassaka, S. Iijima, *Applied Physics A* **73**, 281 (2001).
- [131] D. H. Cobden, M. Bockrath, P. L. McEuen, *Physical Review Letters* **81**, 681 (1998).
- [132] H. Mehrez, H. Guo, J. Wang, C. Roland, *Physical Review B* **63**, 245410 (2001).
- [133] J. Jiang, J. Dong, D. Y. Xing, *Physical Review B* **62**, 13209 (2000).
- [134] M. F. Lin, K. W.-K. Shung, *Physical Review B* **51**, 7592 (1994).
- [135] S. Glenis, V. Likodimos, N. Guskos, C. L. Lin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1660 (2004).
- [136] A. A. Ovchinnikov, V. V. Atrazhev, *Physics of the Solid State* **40**, 1769 (1998).
- [137] P. Byszewski, M. Baran, *Europhysics Letters* **31**, 363 (1995).
- [138] J. Heremans, C. H. Olk, D. T. Morelli, *Physical Review B* **49**, 15122 (1994).
- [139] S. Hudgens, M. Kastner, H. Fritzsche, *Physical Review Letters* **33**, 1552 (1974).
- [140] J. W. McClure, *Physical Review* **119**, 606 (1960).
- [141] M. F. Lin, W.-K. Shung, *Physical Review B* **52**, 8423 (1995).
- [142] H. Ajiki, T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **62**, 2470 (1993).
- [143] V. Likodimos, S. Glenis, N. Guskos, C. L. Lin, *Physical Review B* **68**, 045417 (2003).
- [144] H. Ajiki, T. Ando, *Physica B* **216**, 358 (1996).
- [145] M. F. Lin, D. S. Chuu, *Physical Review B* **57**, 6731 (1998).
- [146] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R. E. Smalley, *Science* **275**, 1922 (1997).
- [147] P. J.-Herrero, S. Sapmaz, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven, H. S. J. van der Zant, *Nature* **429**, 389 (2004).
- [148] J. Nygard, D. H. Cobden, P. E. Lindelof, *Nature* **408**, 342 (2000).
- [149] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, H. Ago, *Nature* **401**, 572 (1999).
- [150] C. P. Enz, *A Course on many body Theory applied to Solid State Physics*, World Scientific (1992).
- [151] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature* **386**, 474 (1997).
- [152] S. Li, Z. Yu, S.-F. Yen, W. C. Tang, P. J. Burke, *Nanoletters* **4**, 753 (2004).

- [153] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science* **280**, 1744 (1998).
- [154] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 12104 (2002).
- [155] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [156] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [157] M. Radosavljević, S. Heinze, J. Tersoff, Ph. Avouris, *Applied Physics Letters* **83**, 2435 (2003).
- [158] F. Wakaya, T. Nagai, K. Gamo, *Microelectronic Engineering* **63**, 27 (2002).
- [159] L. C. Venema, J. W. G. Wildöer, H. L. J. T. Tuinstra, C. Dekker, *Applied Physics Letters* **71**, 2629 (1997).
- [160] G. W. Ho, A. T. S. Wee, J. Lin, *Applied Physics Letters* **79**, 260 (2001).
- [161] J. Wei, H. Zhu, D. Wu, B. Wei, *Applied Physics Letters* **84**, 4869 (2004).
- [162] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, *Applied Physics Letters* **75**, 3129 (1999).
- [163] N. S. Lee, D. S. Chung, I. T. Han, J. H. Kang, Y. S. Choi, H. Y. Kim, S. H. Park, Y. W. Jin, W. K. Yi, M. J. Yun, J. E. Jung, C. J. Lee, J. H. You, S. H. Jo, C. G. Lee, J. M. Kim, *Diamond and Related Materials* **10**, 265 (2001).
- [164] Y. Li, S. V. Rotkin, U. Ravaioli, *Nanoletters* **3**, 183 (2003).
- [165] J. O'Keeffe, C. Wei, K. Cho, *Applied Physics Letters* **80**, 676 (2002).
- [166] J. Nygård, D. H. Cobden, *Applied Physics Letters* **79**, 4216 (2001).
- [167] A. Hassaniien, M. Tokumoto, T. Shimizu, H. Tokumoto, *Thin Solid Films* **464-465**, 338 (2004).
- [168] M. Pacheco, Z. Barticevic, A. Latgé, C. G. Rocha, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** 5839 (2005).
- [169] C.-W. Chen, M.-H. Lee, S. J. Clark, *Nanotechnology* **15**, 1837 (2004).
- [170] Y.-H. Kim, K. J. Chang, *Physical Review B* **64**, 153404 (2001).
- [171] T. Ando, T. Nakanishi, R. Saito, *Journal of the Society of Japan* **67**, 2857 (1998).
- [172] C. G. Rocha, M. Pacheco, Z. Barticevic, A. Latgé, *Brazilian Journal of Physics* **34**, 644 (2004).
- [173] Y. Li, S. V. Rotkin, U. Ravaioli, *Applied Physics Letters* **85**, 4178 (2004).
- [174] M. Damnjanović, T. Vuković, I. Milošević, *Solid State Communications* **116**, 265 (2000).

- [175] T. Vuković, I. Milošević, M. Damnjanović, *Physical Review B* **65**, 045418 (2002).
- [176] X. Zhou, H. Chen, O.-Y. Zhong-can, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, L635 (2001).
- [177] C. G. Rocha, M. Pacheco, Z. Barticevic, A. Latgé, *Physical Review B* **70**, 233402 (2004).
- [178] S. Viefers, P. Koskinen, P. S. Deo, M. Manninen, *Physica E* **21**, 1 (2004).
- [179] L. Lou, P. Nordlander, *Physical Review B* **54**, 16659 (1996).
- [180] Z. Barticevic, G. Fuster, M. Pacheco, *Physical Review B* **65**, 193307 (2002).
- [181] A. Bruno-Alfonso, A. Latgé, *Physical Review B* **71**, 125312 (2005).
- [182] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187 (1997).
- [183] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, *Physical Review Letters* **80**, 3779 (1998).
- [184] O. Jost, A. A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H. -D. Bauer, L. Dunsch, M. S. Golden, J. Fink, *Applied Physics Letters* **75**, 2217 (1999).
- [185] H. Kataura, Y. Kumazawa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).
- [186] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters* **86**, 1118 (2001).
- [187] M. F. Lin, *Physical Review B* **62**, 13153 (2000).
- [188] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New Journal of Physics* **5**, 139 (2003).
- [189] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- [190] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science* **308**, 838 (2005).
- [191] T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **66**, 1066 (1997).
- [192] H. Zhao, S. Mazumdar, *Physical Review Letters* **93**, 1574021 (2004).
- [193] V. Barone, J. E. Peralta, M. Wert, J. Heyd, G. E. Scuseria, *Nanoletters* **5**, 1621 (2005).
- [194] A. Gruneis, R. Saito, G. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **67**, 165402 (2003).

- [195] I. Božović, N. Božović, M. Damnjanović, *Physical Review B* **62**, 6971 (2000).
- [196] J. Jiang, R. Saito, A. Gruneis, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon* **42**, 3169 (2004).
- [197] G. G. Samsonidze, A. Gruneis, R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **69**, 205402 (2004).
- [198] A. Gruneis, R. Saito, J. Jiang, G. G. Samsonidze, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chemical Physics Letters* **387**, 301 (2004).
- [199] L. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Physical Review B* **52**, 8541 (1995).
- [200] I. Milošević, T. Vuković, S. Dmitrović, M. Damnjanović, *Physical Review* **67**, 165418 (2003).
- [201] T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 2505 (2002).
- [202] H. J. Choi, J. Ihm, Y.-G. Yoon, S. G. Louie, *Physical Review B* **60**, R14009, (1999).
- [203] A. Komnik, R. Egger, cond-mat/9906150, junho de 1999.
- [204] J. Nygård, D. H. Cobden, M. Bockrath, P. L. McEuen, P. E. Lindelof, *Applied Physics A* **69**, 297 (1999).
- [205] J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tomblor, W. Kim, H. Dai, *Physical Review Letters* **87**, 106801 (2001).
- [206] P. Hylgaard, B. I. Lundqvist, *Solid State Communications* **116**, 569 (2000).
- [207] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris, *Applied Physics Letters* **73**, 2447 (1998).
- [208] P. J. de Pablo, C. G.-Navarro, M. T. Martínez, A. M. Benito, W. K. Maser, J. Colchero, J. G.-Herrero, A. M. Baró, *Applied Physics Letters* **80**, 1462 (2002).
- [209] M. Freitag, M. Radosavljevic, Y. Zhou, A. T. Johnson, W. F. Smith, *Applied Physics Letters* **79**, 3326 (2001).
- [210] Y.-H. Kim, K. J. Chang, *Applied Physics Letters* **81**, 2264 (2002).
- [211] R. Kubo, *Journal of Physical Society of Japan* **12**, 570 (1957).
- [212] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [213] M. B. Nardelli, *Physical Review B* **60**, 7828 (1999).
- [214] W. A. de Heer, S. Frank, D. Ugarte, *Z. Phys. B* **104**, 468 (1997).
- [215] L. Yang, J. Chen, H. Yang, J. Dong, *European Physical Journal B* **33**, 215 (2003).

- [216] D. Orlikowski, H. Mehrez, J. Taylor, H. Guo, J. Wang, C. Roland, *Physical Review B* **63**, 155412 (2001).
- [217] L. V. Keldysh, *Soviet Physics JETP*, **20**, 1018 (1965).
- [218] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, D. S.-James, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4**, 916 (1971).
- [219] A. A. Farajian, K. Esfarjani, M. Mikami, *Physical Review B* **65**, 165415 (2002).
- [220] P. L. Pernas, A. M.-Rodero, F. Flores, *Physical Review B* **41**, 8553 (1990).
- [221] A. A. Farajian, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, *Physical Review Letters* **82**, 5084 (1999).
- [222] R. G. Pearson, *Inorganic Chemistry* **27**, 734 (1988).
- [223] F. Léonard, J. Tersoff, *Physical Review Letters* **85**, 4767 (2000).
- [224] S. H. Jhang, G. T. Kim, S. W. Lee, Y. W. Park, P. Bernier, *Synthetic Metals* **121**, 1243 (2001).
- [225] N. Mingo, J. Han, M. P. Anantram, L. Yang, *Surface Science* **482-485**, 1130 (2001).
- [226] A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, P. L. McEuen, *Physical Review Letters* **84**, 6082 (2000).
- [227] A. A. Farajian, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Physica E* **22**, 675 (2004).
- [228] R. D. Mattuck, *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*, Segunda edição (1976).