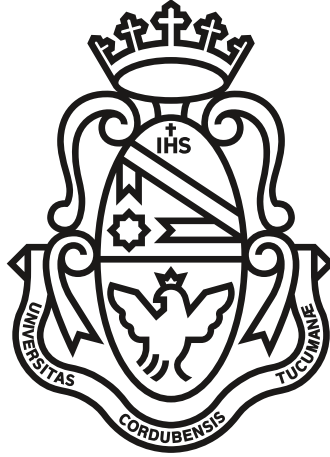


Transporte de carga en nanoestructuras de carbono en presencia de defectos



por

Lucas H. Ingaramo

Director: Luis Eduardo Francisco Foà Torres

Presentado como parte de los requerimientos para la obtención
del grado de Doctor en Física

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA



Transporte de carga en nanoestructuras de carbono en presencia de defectos por Lucas Hernán Ingaramo se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución 2.5 Argentina.

17 de octubre de 2016

Resumen

En esta tesis se presenta un estudio de diferentes aspectos del transporte de carga y valle en nanoestructuras basadas en carbono. En particular, nos interesamos en la influencia de defectos en el material y abordamos su estudio mediante la simulación numérica de modelos atomísticos. Podemos dividir la tesis en dos bloques.

La primera parte corresponde al estudio del bombeo cuántico adiabático en presencia de defectos Stone-Wales. Estos son defectos del tipo topológico que se obtienen rotando un enlace carbono-carbono y se encuentran tanto en la red de grafeno como en los nanotubos de carbono. Las similitudes que encontramos en el incremento de la cantidad de de carga bombeada en ambos materiales nos llevaron a plantear un modelo general que consistiese simplemente en un canal unidimensional de transporte con un único defecto que actúe como región de scattering. Esto nos permitió sacar conclusiones generales que resultan independientes del material elegido. Mientras que los defectos normalmente degradan la conductancia, nuestros resultados muestran que su presencia puede incrementar notablemente la cantidad de la carga bombeada a través del sistema.

La segunda parte está orientada al estudio de la polarización de valles electrónicos en grafeno mediante una línea de defectos pentágono-octógono. Estos defectos han sido señalado en la literatura como candidatos para realizar un filtro de valles en grafeno. El modelo que desarrollamos permite un análisis más profundo del mecanismo que genera esta polarización y nos permitió explorar el fenómeno en un rango de energías más amplio. Gracias a esto, encontramos que una región de energía alejada de los puntos de Dirac donde se produce una inversión en la polarización de valle del dispositivo. Mostramos que este efecto novedoso se origina en un splitting dependiente del valle de resonancias tipo Fano (antiresonancias) en la probabilidad de transmisión. La posibilidad de invertir la polaridad de un filtro de valle aplicando un potencial de compuerta abre las puertas para realizar, por ejemplo, el análogo de una válvula de espín para el grado de libertad de valle.

Índice general

Resumen	iii
1. Presentación de la tesis	1
1.1. Las nanociencias y el interés por lo pequeño	1
1.2. Esta tesis	4
2. Introducción	7
2.1. Grafeno: el primer material bidimensional	7
2.1.1. Estructura de red del grafeno	8
2.1.2. Espectro electrónico del Hamiltoniano	10
2.1.3. Aproximación de baja energía y fermiones de Dirac	13
2.1.4. Sorpresas en la física del grafeno	15
2.1.4.1. Tunneling de Klein en grafeno	15
2.1.4.2. Efecto Hall cuántico a temperatura ambiente	16
2.1.4.3. Transporte balístico y oscilaciones de Fabry-Pérot	17
2.1.5. Métodos de obtención del grafeno en el laboratorio	20
2.2. Nanocintas de grafeno	21
2.3. Nanotubos de carbono	24
2.4. Transporte cuántico	27
2.4.1. Formalismo de Landauer-Büttiker	28
2.4.2. Funciones de Green	29
2.4.3. Funciones de Green recursivas	31
2.4.4. Composición de matrices de scattering	33
3. Bombeo cuántico adiabático y la influencia de defectos	35
3.1. El bombeo como un proceso clásico	35
3.2. Bombeo cuántico	38
3.2.1. Bombeo cuántico asistido por fotones	42
3.2.2. Bombeo adiabático de Brouwer	47
3.2.2.1. Límite de validez de la teoría adiabática	49
3.2.2.2. Bombeo y simetrías	50
3.2.3. Desarrollo experimental del bombeo adiabático de carga	50
3.3. Bombeo cuántico adiabático en materiales basados en carbono	52
3.3.1. Oscilaciones de Fabry-Pérot en la conductancia en grafeno	52
3.3.2. Bombeo cuántico adiabático en grafeno	54

3.3.3. Nanotubos de carbono	61
3.3.3.1. Conductancia en nanotubos de carbono zig-zag . . .	62
3.3.3.2. Bombeo en nanotubos de carbono Zig-Zag	64
3.3.4. Modelo de matriz de scattering con defecto	66
3.4. Conclusiones	69
4. Generación y control de corrientes polarizadas en valle en gra-	
feno mediante defectos	71
4.1. Introducción a <i>valleytronics</i> en grafeno	72
4.2. Desafíos para la explotación del grado de libertad de valle en	
grafeno	74
4.2.1. Generación de una corriente polarizada en valle	74
4.2.1.1. Constricción en cintas de grafeno	74
4.2.1.2. Filtro de valles utilizando líneas de defectos	75
4.2.2. Detección de una corriente polarizada en valle	78
4.3. Línea de defectos en grafeno	80
4.3.1. Modelo tight-binding de línea de defecto	82
4.3.2. Polarización de valles por una línea de defectos	85
4.3.3. Dependencia angular de la polarización de valle	87
4.3.3.1. El caso de bajas energías	88
4.3.3.2. Alejándonos del punto de Dirac	89
4.3.4. Inversión de la polarización de valles	91
4.4. Conclusiones	92
5. Conclusiones de esta tesis	95
Bibliografía	99

Capítulo 1

Presentación de la tesis

1.1. Las nanociencias y el interés por lo pequeño

El concepto de nanociencia o nanotecnología aparece por primera vez en una charla de Richard P. Feynman titulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” en el año 1959. En ella, Feynman sugería procesos en los cuales se podía manipular y controlar individualmente átomos y moléculas, para desarrollar circuitos y máquinas que operaran a estas escalas. Pero no fue sino hasta el año 1981 cuando G. Binnig y H. Rohrer desarrollaron el microscopio de efecto túnel (STM por las siglas en inglés de Scanning Tunneling Microscope), que permitió observar y manipular átomos individuales, lo que dio comienzo al desarrollo de la nanotecnología.

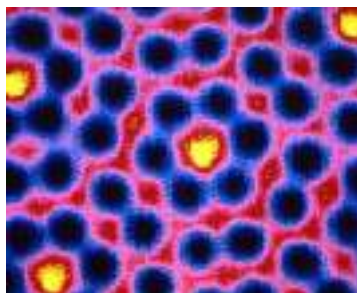


Figura 1.1: Primera imagen de una superficie de átomos individuales tomada utilizando el primer microscopio de efecto túnel desarrollado en los laboratorios de IBM (1981). Imagen extraída del archivo de IBM.

Numerosos fenómenos se vuelven dominantes o cambian su comportamiento a medida que el tamaño de los sistemas disminuye. Esto incluye desde efectos de mecánica estadística hasta efectos de mecánica cuántica, donde aparecen diversas propiedades físicas, químicas, mecánicas y ópticas que ocurren naturalmente a esta escala. Propiedades tales como el punto de fusión, la conductividad eléctrica, la permeabilidad magnética, la fluorescencia y la reactividad química cambian en función del tamaño de las partículas. A su vez la simple miniaturización acarrea ventajas, como la de dispositivos electrónicos y mecánicos más eficientes y de menor consumo energético; o que un cubo de 1 cm^3 y 6 cm^2 de área, puede ser transformado a una superficie total de $6 \times 10^7\text{ cm}^2$ si se lo divide en cubos de 1 nm^3 , lo cual tiene tremendas implicancias en aplicaciones en las que las superficies sean determinantes como la catálisis química. Todo esto se presenta como una gran oportunidad para producir cambios revolucionarios en áreas como la medicina, electrónica, síntesis de materiales y muchas otras.

Uno de los elementos más abundantes y versátiles en la naturaleza es el carbono. Es el componente principal de todos los compuestos orgánicos y podemos encontrarlo formando cristales con dos formas alotrópicas conocidas como diamante y grafito. Aparte de estas dos formas naturales, en las últimas décadas se ha desarrollado toda una nueva clase de materiales artificiales basados en carbono. Moléculas esféricas llamadas fullerenos (1985) [1], fibras tubulares llamadas nanotubos (1991) [2], capas monoatómicas de grafito llamadas grafeno (2004) (Fig. 1.2). Las propiedades físicas de estos materiales prometen innumerables ventajas en muchos ámbitos de la ciencia y la tecnología.

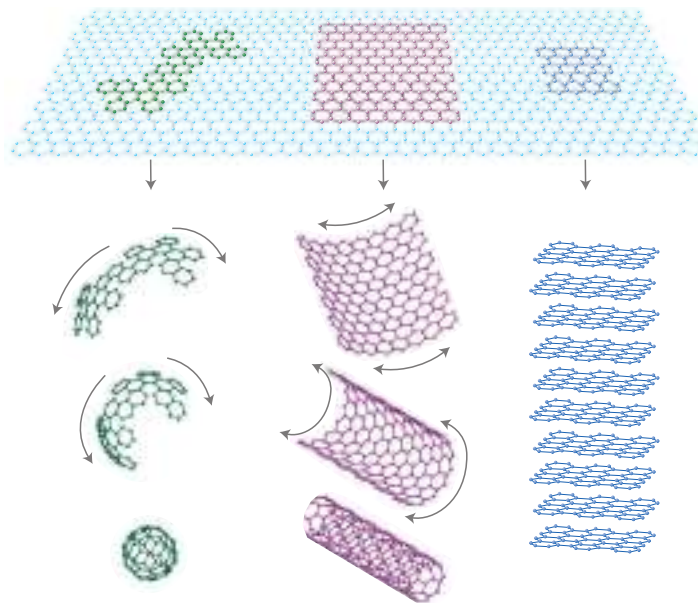


Figura 1.2: El grafeno como base en diferentes materiales gráfiticos. Fulerenos, nanotubos de carbono y grafito 3D. Figura tomada de [3].

Estas últimas variantes del carbono son esencialmente nanomateriales, que pueden ser sintetizados y manipulados en laboratorios, para construir dispositivos de escala atómica con diferentes propiedades. Han demostrado poseer cualidades físicas como la resistencia mecánica y la conductividad térmica y eléctrica superiores a casi todo el resto de los materiales conocidos. Adicionalmente, algunas de sus propiedades cuánticas como una coherencia de fase extremadamente larga, los vuelve candidatos prometedores para el desarrollo de tecnologías no tradicionales como la espintrónica.

Actualmente la industria de semiconductores se encuentra produciendo a escala comercial dispositivos cuyos componentes individuales alcanzan un tamaño de 14 nm. En estas dimensiones, la tecnología se aproxima a un límite respecto de las prestaciones y la capacidad de producción que ofrecen las técnicas y materiales convencionalmente utilizados. Se espera que el paso siguiente en la miniaturización se de en tecnologías de 10 nm (proyectado para 2017) y 7 nm. En este punto, los dispositivos comienzan a ser significativamente afectados por procesos cuánticos como el efecto tunel (tunneling), y se requerirá de la introducción de nuevas técnicas y materiales en la producción.

Los materiales basados en carbono se presentan como una de las alternativas más prometedoras para el desarrollo subsiguiente a la tecnología de semiconductores basada en silicio. La conducción en estos materiales es balística, y se pueden generar y controlar el ancho de gaps electrónicos con solo modificar su geometría. En la actualidad se han desarrollado en laboratorios transistores basados en nanotubos de carbono y grafeno que superan en eficiencia y velocidad a los tradicionales.

En este punto en que las capacidades técnicas y los materiales nos permiten construir dispositivos compuestos por tan solo algunos átomos, se produce un verdadero punto quiebre en la tecnología nanoelectrónica debido a la necesidad de plantear y resolver problemas inherentes a la miniaturización con un enfoque netamente cuántico. El transporte de electrones debe ser entonces entendido desde el punto de vista del transporte cuántico, induciendonos a explorar nuevos paradigmas tecnológicos.

1.2. Esta tesis

El propósito de esta tesis es estudiar fenómenos relacionados al transporte cuántico de carga en materiales basados en carbono con defectos, empleando modelos y simulaciones numéricas. Existe un enorme interés en estudiar la influencia de los defectos, ya que otorgan propiedades que no se encuentran presente en los materiales prístinos. En estos sistemas, muchas veces compuestos por unos pocos átomos, la adición de un único defecto puede generar respuestas completamente diferentes. Nuestras investigaciones muestran que los defectos proveen características deseables para muchas aplicaciones.

En el capítulo 1 daremos una introducción general a distintas nociones necesarias para el desarrollo de la tesis. Comenzaremos presentando al grafeno; su red cristalina y estructura electrónica, métodos de síntesis y algunos fenómenos físicos notables que ocurren en este material como el tunneling de Klein y el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente. Esto nos servirá para introducir a los nanotubos de carbono y las nanocintas de grafeno, las cuales pueden ser entendidas a partir del grafeno. Finalmente mencionaremos algunos conceptos, formalismos y herramientas de cálculo utilizados en el transporte cuántico.

En el capítulo 2 estudiamos el bombeo cuántico - un proceso en el cual se generan corrientes de carga en ausencia de una diferencia de potencial - en sistemas con defectos. Analizaremos concretamente un defecto de tipo topológico llamado Stone-Wale en nanocintas de grafeno y nanotubos de carbono; y extenderemos el análisis a un modelo unidimensional con un único defecto puntual, con el fin de comprender de un modo más general los resultados.

En el capítulo 3 analizaremos un tipo defecto topológico extendido en la red de grafeno, conocido como línea de defectos, que tiene potenciales usos en una tecnología análoga a la espintrónica conocida como electrónica de valles (*Valleytronics*). A diferencia de la espintrónica donde los posibles estados del espín (*up* y *down*) codifican información, en valleytronics esta viene codificada en el grado de libertad de valle al cual pertenece el electrón. Los valles son básicamente diferentes familias de pseudomomento de los electrones en un cristal. Este defecto actúa como un filtro de valles, por lo que nos interesa conocer más acerca de su naturaleza y si es posible controlarla.

Finalmente presentaremos un capítulo de conclusiones donde resumiremos los resultados obtenidos en esta tesis.

Capítulo 2

Introducción

En este capítulo introduciremos las nociones básicas necesarias para el desarrollo de la tesis. Iniciaremos con una breve reseña histórica respecto del descubrimiento del grafeno y el interés tecnológico, para luego ahondar en la descripción física de su estructura y algunas de sus propiedades cuánticas. Hacia el final se revisarán brevemente el transporte cuántico y las herramientas usadas.

2.1. Grafeno: el primer material bidimensional

En la última década, un nuevo material llamado grafeno ha acaparado gran parte del interés del mundo científico. Fue descubierto en 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov [4] y generó un enorme interés, no solo por sus propiedades físicas sorprendentes, sino también por ser el primer material bidimensional en ser descubierto, lo que impulsó la búsqueda de otros materiales bidimensionales y nuevas áreas de investigación. Su descubrimiento resultó tan revolucionario, que se les otorgó el premio Nobel de física en el año 2010.

Es casi 100 veces más fuerte que una pieza de acero de tamaño equivalente. Conduce calor y electricidad eficientemente y es prácticamente transparente. Se ha observado transporte balístico de carga y numerosos fenómenos cuánticos. En la actualidad hay un enorme interés tecnológico para utilizarlo

en diversas áreas como la electrónica, materiales compuestos y la producción de energía fotovoltaica, por nombrar algunas.

El grafeno es el ladrillo constituyente del grafito. Numerosas capas de grafeno son mantenidas unidas por fuerzas de van der Waals para formar estructuras de múltiples capas. Hasta su aislación en 2004, se creía que era un material inestable bajo condiciones atmosféricas normales. Sin embargo Geim y Novoselov lograron aislar una monocapa mediante una simple exfoliación mecánica del grafito utilizando cinta adhesiva. En sucesivas iteraciones de pegar y despegar un cristal de grafito altamente orientado (HOPG por las siglas en inglés de Highly Oriented Pyrolytic Graphite), lograron exfoliar las múltiples capas hasta obtener una monocapa.

En las siguientes secciones profundizaremos en la descripción de la estructura cristalina y la relación de dispersión electrónica en base a un modelo de Hamiltoniano tight-binding basándonos en la Ref. [5].

2.1.1. Estructura de red del grafeno

La red de grafeno está formada por un arreglo hexagonal de átomos de carbono (Fig. 2.1-a). La estructura atómica esta definida por dos tipos de enlace en la hibridación sp^2 . De los cuatro orbitales de valencia ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) los ($2s, 2p_x, 2p_y$) forman enlaces σ ligante y σ^* antiligante. Los enlaces σ son enlaces covalentes que brindan la estabilidad energética y las propiedades elásticas del grafeno. El enlace p_z restante, genera enlaces π ligante y π^* antiligante con sus vecinos más próximos. Estos enlaces (π y π^*) son los que definen las propiedades eléctricas del grafeno a bajas energías [6]. La unión de múltiples capas de grafeno por una interacción de van der Waals entre estos enlaces π , forma la estructura tridimensional conocida del grafito.

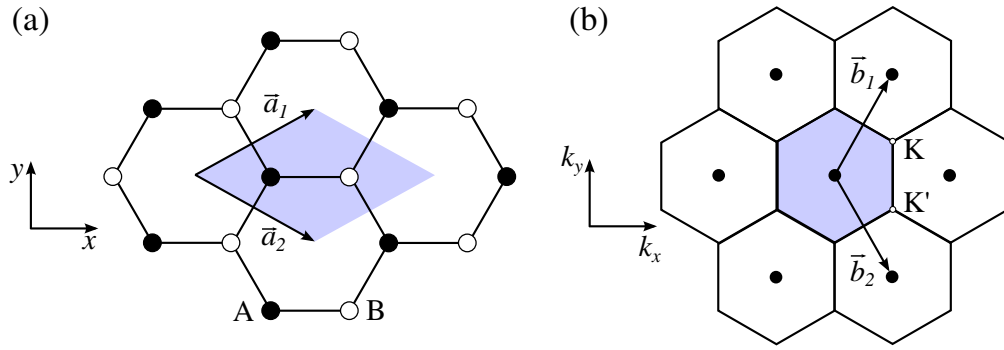


Figura 2.1: (a) Red real del grafeno mostrando los vectores base \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . La celda unidad corresponde a una red triangular (sombra azul) con dos átomos de base A (puntos solidos) y B (puntos vacíos). (b) Red recíproca del grafeno con los correspondientes vectores base \vec{b}_1 y \vec{b}_2 . La primera zona de Brillouin se muestra en sombreado azul con los puntos K y K' .

La red de grafeno puede ser descrita por una red de Bravais triangular con dos átomos por celda unidad (A y B) y vectores de red (\vec{a}_1, \vec{a}_2) (Fig. 2.1-a). Los vectores de red pueden ser descriptos por:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right); \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad a = \sqrt{2}a_{cc}, \quad a_{cc} = 1,42\text{\AA} \quad (2.1)$$

Donde $a = \sqrt{3}a_{cc}$ y $a_{cc} = 1,42\text{\AA}$ es la distancia carbono-carbono. En la Fig. 2.1-a, los átomos de tipo A y B están representados por puntos llenos y vacíos respectivamente.

En la Fig. 2.1-b vemos la red recíproca con sus vectores de red (\vec{b}_1, \vec{b}_2), calculados usando la condición $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$:

$$\vec{b}_1 = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right); \vec{b}_2 = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad b = \frac{4\pi}{3a_{cc}} = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \quad (2.2)$$

Siendo $b = 4\pi/(3a_{cc}) = 4\pi/a\sqrt{3}$.

La Fig. 2.1-b muestra la primera zona de Brillouin, donde de las 6 esquinas de ésta, solo dos son inequivalentes, las demás pueden ser escritas como alguna de éstas más un vector de red recíproca. Estos puntos especiales se los denomina K y K' :

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{-1}{2} \right); \vec{K}' = \frac{2\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (2.3)$$

Cuando los átomos de carbono se ubican en las esquinas de la red hexagonal, las funciones de ondas de los diferentes átomos se solapan. Sin embargo, debido a la simetría de la red, el solapamiento entre los orbitales p_z y los s ó p_x y p_y es estrictamente cero. Por lo tanto los electrones p_z que forman los enlaces π en el grafeno pueden ser tratados independientemente de otros electrones de la capa de valencia.

2.1.2. Espectro electrónico del Hamiltoniano

En la aproximación de banda π , los átomos A y B son definidos por un único orbital por sitio, $p_z(\vec{r}-\vec{r}_A)$ ó $p_z(\vec{r}-\vec{r}_B)$. Para determinar el espectro electrónico, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger. De acuerdo al teorema de Bloch, entre dos puntos de la red de Bravais \vec{R}_i y \vec{R}_j existe un factor de fase $e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}$. Debido a los dos átomos de base, el *ansatz* de Bloch para las autofunciones es una combinación lineal de sumas de Bloch para cada sub-red:

$$\Phi(\vec{k}, \vec{r}) = c_A(\vec{k})\tilde{p}_z^A(\vec{k}, \vec{r}) + c_B(\vec{k})\tilde{p}_z^B(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.4)$$

donde

$$\tilde{p}_z^A(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} p_z(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_j) \quad (2.5)$$

$$\tilde{p}_z^B(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} p_z(\vec{r} - \vec{r}_B - \vec{R}_j) \quad (2.6)$$

donde \vec{k} es el vector de onda del electrón, N el número de celdas unidad en el grafeno, y \vec{R}_j es un punto en la red de Bravais. De aquí en adelante despreciaremos el solapamiento $s = \langle p_z^A | p_z^B \rangle$ entre orbitales p_z vecinos. Luego la suma de Bloch forma un conjunto ortogonal:

$$\langle \tilde{p}_z^\alpha | \tilde{p}_z^\beta \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\alpha, \beta} \quad (2.7)$$

donde $\alpha, \beta = A, B$. Utilizando estas relaciones de ortogonalidad en la ecuación de Schrödinger, $\mathcal{H}\Phi(\vec{k}, \vec{r}) = E\Phi(\vec{k}, \vec{r})$, se obtiene un problema de autovalores 2×2 .

$$\begin{pmatrix} \mathcal{H}_{AA}(\vec{k}) & \mathcal{H}_{AB}(\vec{k}) \\ \mathcal{H}_{BA}(\vec{k}) & \mathcal{H}_{BB}(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A(\vec{k}) \\ c_B(\vec{k}) \end{pmatrix} = E(\vec{k}) \begin{pmatrix} c_A(\vec{k}) \\ c_B(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Los elementos de la matriz del Hamiltoniano están dados por:

$$\mathcal{H}_{AA}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle p_z^{A, \vec{R}_i} | \mathcal{H} | p_z^{A, \vec{R}_j} \rangle \quad (2.9)$$

$$\mathcal{H}_{AB}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle p_z^{A, \vec{R}_i} | \mathcal{H} | p_z^{B, \vec{R}_j} \rangle \quad (2.10)$$

con $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ y $\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_{BA}^*$, siendo $p_z^{A, \tau} = p_z(\vec{r} - \vec{r}_A - \tau)$ y $p_z^{B, \tau} = p_z(\vec{r} - \vec{r}_B - \tau)$. Luego de una manipulación y restringiendo la interacción solo a primeros vecinos se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB}(\vec{k}) &= \langle p_z^{A,0} | \mathcal{H} | p_z^{B,0} \rangle + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} \langle p_z^{A,0} | \mathcal{H} | p_z^{B,-\vec{a}_1} \rangle + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} \langle p_z^{A,0} | \mathcal{H} | p_z^{B,-\vec{a}_2} \rangle \\ &= -\gamma_0 \alpha(\vec{k}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde γ_0 es la integral de transferencia entre orbitales π vecinos (típicamente entre 2.9-3.1 eV [5]) y la función $\alpha(\vec{k})$ esta dada por:

$$\alpha(\vec{k}) = 1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} \quad (2.12)$$

Tomando $\langle p_z^{A,0} | \mathcal{H} | p_z^{A,0} \rangle = \langle p_z^{B,0} | \mathcal{H} | p_z^{B,0} \rangle = 0$ como energía de referencia, podemos escribir $\mathcal{H}(\vec{k})$ como:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0\alpha(\vec{k}) \\ -\gamma_0\alpha(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

La relación de dispersión puede ser calculada fácilmente a partir de la diagonalización de \mathcal{H} dada por la Ec. 2.13:

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \pm\gamma_0|\alpha(\vec{k})| \\ &= \pm\gamma_0\sqrt{3 + 2\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2\cos\vec{k}(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

que puede ser expandida como:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0\sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (2.15)$$

Los vectores de onda $\vec{k} = (k_x, k_y)$ son elegidos dentro de la primera zona de Brillouin. Los ceros de $\alpha(\vec{k})$ corresponden al cruce de bandas con el cambio de signos. Se puede verificar que $\alpha(\vec{k} = \vec{K}) = \alpha(\vec{k} = \vec{K}') = 0$ y por lo tanto el cruce ocurre en los puntos K y K' . La mitad superior de la relación de dispersión es la banda de conducción y la mitad inferior la de valencia. Debido a la ausencia de gap y a que las bandas se tocan en la energía de Fermi E_F , el grafeno es considerado un semi-metal o un semiconductor de gap nulo.

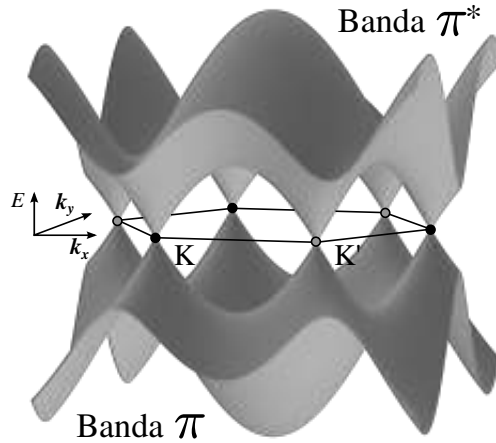


Figura 2.2: Relación de dispersión del grafeno. Las bandas π y π^* confluyen en los puntos K y K' .

El comportamiento de los electrones cerca de la energía de Fermi puede ser descrito por una aproximación lineal. Expandiendo la Ec. 2.15 cerca los puntos \vec{K} y \vec{K}' , como $\vec{k} = \vec{K} + \delta\vec{k}$ y $\vec{k} = \vec{K}' + \delta\vec{k}$, obtenemos una aproximación lineal para la relación de dispersión para la banda π y π^* en las seis esquinas de la zona de Brillouin,

$$E_{\pm}(\delta\vec{k}) = \pm\hbar v_F |\delta\vec{k}| \quad (2.16)$$

donde

$$v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \quad (2.17)$$

es la velocidad de grupo de los electrones, que cerca de los puntos de Dirac posee un valor aproximado de $8,1 \times 10^5$ m/s. Los electrones en esta región imitan a los fermiones de Dirac sin masa con una velocidad efectiva equivalente a la de la luz. A continuación presentaremos la aproximación de bajas energías.

Esta relación de dispersión lineal da una forma cónica que es característica de los fermiones de Dirac. A diferencia de las partículas relativistas de Dirac, las excitaciones de baja energía en grafeno tienen una velocidad de Fermi v_F 300 veces menor que la de la luz y las matrices de Pauli operan sobre el grado de libertad de subred (A , B) en vez del espín de la partícula, y es llamado *pseudoespín*.

2.1.3. Aproximación de baja energía y fermiones de Dirac

A partir del Hamiltoniano de la Ec. 2.13 y de la aproximación de la Ec. 2.16, obtenemos un Hamiltoniano aproximado cerca de los puntos \vec{K} y \vec{K}' , conocido como el modelo $k \cdot p$. Dado \vec{k} medido desde K , obtenemos la siguiente aproximación lineal

$$\mathcal{H}_K = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = v_F(p_x \sigma_x + p_y \sigma_y) \quad (2.18)$$

donde $p_{x(y)} = \hbar k_{x(y)}$ y $\sigma_{x,y}$ son las matrices de Pauli usuales.

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

El Hamiltoniano efectivo puede ser escrito de modo más compacto como:

$$\mathcal{H}_K = v_F \hat{\sigma} \cdot \vec{p} \quad (2.20)$$

donde $\hat{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. El Hamiltoniano para el punto K' es el transpuesto del Hamiltoniano para K , es decir

$$\mathcal{H}_{K'} = \mathcal{H}_K^t \quad (2.21)$$

Una propiedad interesante de esta ecuación es la naturaleza quiral, que es consecuencia directa de que el Hamiltoniano es proporcional al operador quiral, que en el caso de la Ec. 2.20 se define como:

$$\hat{h} = \hat{\sigma} \cdot \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|} \quad (2.22)$$

La cantidad \hat{h} es esencialmente la proyección del operador de pseudoespín de subred $\hat{\sigma}$ sobre la dirección de momento. Dado que \hat{h} conmuta con el Hamiltoniano, la proyección de pseudoespín es una cantidad bien conservada que puede ser positiva o negativa, correspondiente a pseudoespín y momento *paralelo* o *antiparalelo* entre sí (ver Fig. 2.3).

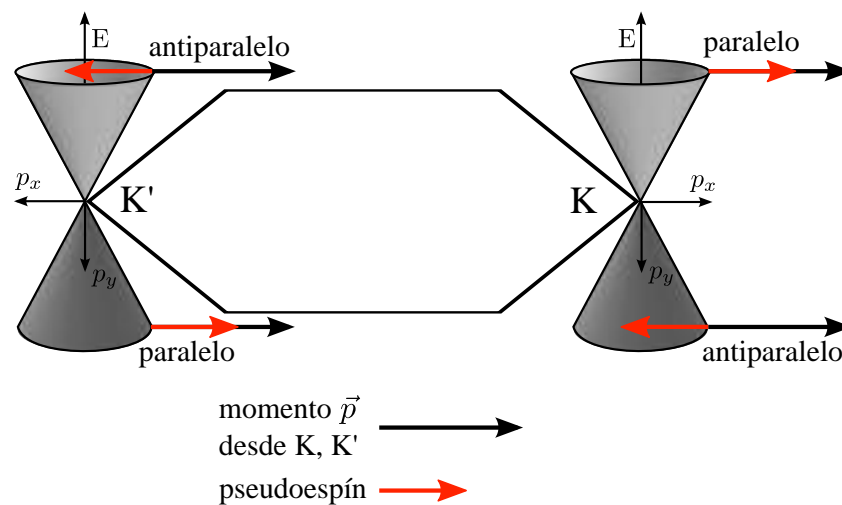


Figura 2.3: Conos de Dirac inequivalentes en los punto K y K' . Las flechas indican la dirección del momento y el pseudoespín para distintos puntos.

Algunas de las consecuencias que se desprenden de esta propiedad son la ausencia de retrodispersión y el tunneling de Klein.

2.1.4. Sorpresas en la física del grafeno

Además de sus sorprendentes propiedades físicas, el grafeno ha servido como banco de prueba para diversos fenómenos. Dos de los más importantes son el tunneling de Klein, un efecto con origen en la electrodinámica cuántica, y el efecto Hall cuántico. El primero de ellos llevó a acuñar la frase “CERN on a desk” por el hecho de poder observar el equivalente de un fenómeno relativista en tan sólo un trozo de grafeno; y en el segundo se permitió observar el efecto con mayor precisión que en experimentos anteriores e incluso hacerlo a temperatura ambiente. En las siguientes subsecciones daremos una breve reseña al respecto.

2.1.4.1. Tunneling de Klein en grafeno

El término paradoja de Klein se refiere a un proceso relativista en el cual un electrón que incide sobre una barrera de potencial, penetra con una probabilidad que es mayor cuanto más alta es la barrera, en contraste con el tunneling convencional de electrones no relativistas donde la probabilidad de transmisión decae exponencialmente a medida que se incrementa la barrera.

Desde el punto de vista de las propiedades electrónicas, el grafeno es un material bidimensional semiconductor de gap nulo, cuyas cuasipartículas a bajas energías puede ser descritas por un Hamiltoniano tipo Dirac. Dado que las cuasipartículas en el grafeno son de algún modo equivalentes a los fermiones de Dirac, es posible utilizar este sistema de materia condensada para realizar un experimento de tunneling equivalente al de la paradoja de Klein [7].

La probabilidad de transmisión a través de una barrera cuadrada tiene dependencia con el ángulo de incidencia, pero es perfecta para incidencia normal. Esta probabilidad de tunneling perfecta no es un efecto de resonancia, sino que puede ser comprendida en términos de la conservación del pseudoespín. La dirección del pseudoespín de las cuasipartículas dentro y fuera de la barrera no puede modificarse dado que requeriría un potencial de corto alcance que actúe diferente en los sitios A y B del grafeno, invirtiendo la dirección del pseudomomento. Un electrón que se mueve hacia la derecha solo puede ser dispersado al ingresar a la barrera en un estado electrónico que se mueve hacia la derecha o en un hueco que se mueve hacia la izquierda. Por esta razón la transmisión resulta perfecta. En sistemas estrictamente unidimensionales, la transmisión de fermiones de Dirac ha sido discutida en el contexto de los nanotubos de carbono [8, 9].

2.1.4.2. Efecto Hall cuántico a temperatura ambiente

El efecto Hall cuántico (QHE de las siglas en inglés Quantum Hall Effect), análogo del efecto Hall clásico, es un verdadero fenómeno cuántico que ocurre a escala macroscópica. Es un efecto exclusivo de los metales bidimensionales y que ha servido para dilucidar muchos aspectos importantes de la física cuántica desde su descubrimiento en 1980 [10]. También ha servido para establecer un nuevo estándar en metrología como es la resistencia cuántica $h/2e$, que se basa en constantes fundamentales como la carga del electrón y la constante de Planck. Típicamente este fenómeno se observa a temperaturas por debajo del punto de ebullición del helio.

Se ha observado QHE en grafeno [11, 12] incluso a temperatura ambiente [13]. Esto se debe a las características inusuales de las cargas en grafeno,

que se comportan como partículas relativistas sin masa, que desplazan con poco scattering incluso en condiciones de temperatura ambiente.

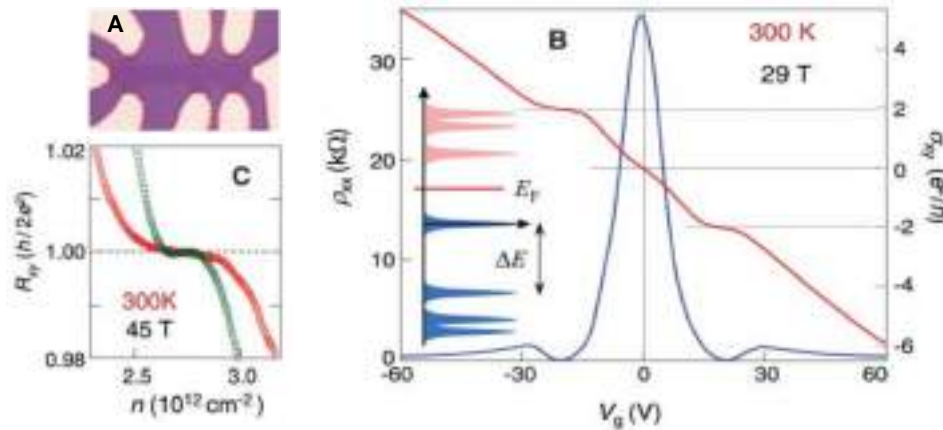


Figura 2.4: QHE a temperatura ambiente. (A) Micrografía óptica de uno de los dispositivos utilizados en la medición. (B) γ_{xy} (rojo) y ρ_{xx} (azul) en función del voltaje de gate (V_g) en un campo magnético de $29T$. Valores positivos de V_g inducen electrones y valores negativos inducen huecos, en una concentración de $n = (7,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}) V_g$. (Inset) Cuantización de los niveles de Landau para fermiones de Dirac. (C) Resistencia Hall R_{xy} para electrones (rojo) y huecos (verde) muestran la precisión de la cuantización observada a $45T$. Figuras adaptadas de la Ref. [13]

La existencia de QHE a temperatura ambiente puede atribuirse al enorme gap de ciclotrón $\hbar\omega$ característico de los fermiones de Dirac en grafeno. La cuantización de energía en un campo magnético B está descrita por $E_N = v_F \sqrt{|2e\hbar B N|}$ donde v_F es la velocidad de Fermi y N es un nivel de Landau entero. Esta expresión indica una energía de gap $\Delta E \sim 2800K$ a $B = 45 \text{ T}$ si la energía de Fermi se encuentra entre el nivel de Landau más bajo $N = 0$ y el primero de los excitados $N = \pm 1$. Esto implica que a temperatura ambiente, $\hbar\omega$ excede la energía térmica $k_B T$ por un factor de 10. Adicionalmente, otros factores que posibilitan el fenómeno a temperatura ambiente son la alta concentración de cargas y la alta movilidad de los fermiones de Dirac que no se altera considerablemente con la temperatura.

2.1.4.3. Transporte balístico y oscilaciones de Fabry-Pérot

El comportamiento de dispositivos electrónicos tradicionales puede ser entendido en términos de un régimen difusivo clásico. A medida que estos se vuelven más pequeños, llegando a dimensiones del orden de la longitud de

coherencia de los electrones, aparecen fenómenos inherentemente cuánticos.

El transporte balístico es el transporte en un medio en el cual la resistencia eléctrica a causa de procesos de scattering es despreciable. Es decir cuando la longitud L del sistema es mucho menor que el camino libre medio l_{el} entre colisiones que puedan cambiar el momento. El camino libre medio está ligado al número de impurezas del cristal y puede ser aumentado al disminuir la temperatura. Se ha observado caminos libres medios en grafeno en un rango entre 50 nm y 3 μm para temperaturas entre 4 K y 300 K y diferentes densidades de carga [14–16], y de hasta 1 μm en nanotubos de carbono de una sola pared. En estos casos la resistencia depende esencialmente de los contactos.

Un fenómeno muy interesante observado en régimen balístico son las oscilaciones de Fabry-Pérot. Éstas son producidas por procesos de interferencia de los electrones que se propagan dentro de un sistema en el cual se conservan las propiedades de onda, y se observan oscilaciones en la conductancia y por lo tanto en la probabilidad de transmisión. Las múltiples reflexiones producidas entre barreras de scattering, como pueden ser las interfaces entre sistema/conductor, provocan interferencias constructivas/destructivas. Este es un fenómeno análogo al observado en óptica.

Uno de los experimentos en que se pudieron observar estas oscilaciones, fue realizado utilizando nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT), que actúan como una guía de onda de electrones coherentes, conectados por contactos óhmicos casi perfectos a electrodos. En este dispositivo el nanotubo actúa como una cavidad resonante formada entre las dos interfaces nanotubo/electrodo.

El experimento se realizó utilizando nanotubos metálicos que presentaban una resistencia inferior a $15\ \Omega$ a temperatura ambiente. En la Fig. 2.5 vemos dos plots para diferentes largos de nanotubos (530 nm y 220 nm), de la conductancia diferencial ($\partial I/\partial V$) en función del voltaje de bias (V) y el voltaje de gate (V_g) tomados a una temperatura $T = 4\ \text{K}$.

El inset de la Fig. 2.5 muestra un plot de V_c con L^{-1} obtenido a partir de siete dispositivos diferentes y muestra claramente una relación lineal entre V_c y L^{-1} . Este comportamiento lineal provee evidencia experimental de que el

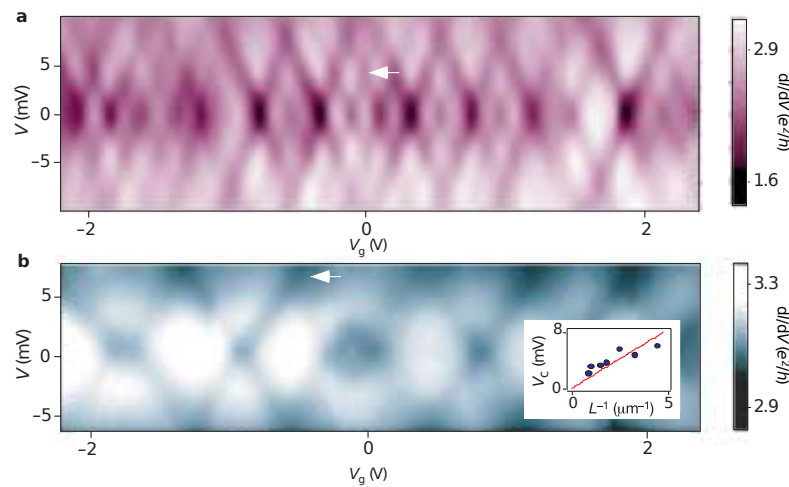


Figura 2.5: Conductancia diferencial en función de V y V_g medido a $T = 4K$ (figura adaptada de [17]). **a** Dispositivo de 530 nm. **b** Dispositivo de 220 nm. Ambos plots muestran un patrón cuasi-periódico de líneas oscuras a medida que se varía V y V_g . El valor de voltaje de bias V_c en el cual las curvas positivas y negativas se intersectan (flecha blanca) cuantifica la escala de energía para las oscilaciones de $\partial I/\partial V$. En **a**, $V_c \sim 3,5$ meV; en **b** $V_c \sim 6,5$ meV. El inset corresponde al valor de V_c contra la inversa del largo (L^{-1}) para siete nanotubos diferentes. La pendiente de la curva sólida es igual a $h v_F/2$, donde $v_F = 8,1 \times 10^5 \text{ms}^{-1}$ es la velocidad de Fermi en los nanotubos.

scattering electrónico ocurre mayormente en las interfaces nanotubo/electrodo y que el transporte de los electrones dentro del nanotubo es balístico.

Este esquema de scattering y transporte balístico de electrones dentro del nanotubo, indica que el comportamiento del dispositivo puede estar determinado por interferencia cuántica de las funciones de onda de los electrones, que se reflejan múltiples veces en las interfaces, produciendo un efecto análogo al que sufre la luz en una cavidad óptica de Fabry-Pérot.

Dado que V_g modula la posición del nivel de Fermi en el nanotubo, y por lo tanto el número de onda de Fermi $k = 2\pi/\lambda$ para los electrones, las oscilaciones observadas en $\partial I/\partial V$ pueden ser atribuidas a cambios en k y su respectiva probabilidad de transmisión, como sucede en una cavidad óptica.

Este fenómeno también fue observado en grafeno suspendido [18, 19].

2.1.5. Métodos de obtención del grafeno en el laboratorio

En la década del treinta, estudios realizados por L. D. Landau y R. E. Peierls establecieron en base a un modelo armónico estándar que en un material bidimensional se destruiría el orden de largo alcance debido a que las fluctuaciones térmicas desplazarían los átomos a una distancia similar a la distancia interatómica a temperatura finita [20, 21], por lo que se pensaba que solo podría encontrarse formando estructuras tridimensionales. Posteriormente Mermin y Wagner probaron que no podía existir orden magnético de largo alcance en una y dos dimensiones [22], y extendieron la prueba al orden cristalino en dos dimensiones [23]. Sin embargo hoy se sabe que el grafeno, entre otros materiales, es estable incluso cuando se encuentra suspendido [24, 25].

El método utilizado por Geim y Novoselov para aislar el grafeno resulta sorprendentemente rudimentario y es llamado “exfoliación micromecánica” [4]. Consiste en despegar sucesivamente capas de grafito utilizando una cinta adhesiva hasta lograr capas más finas y finalmente con alguna probabilidad obtener una monocapa en alguna de las iteraciones. Con esta técnica se obtiene trozos de grafeno de gran calidad electrónica y tamaño, pero resulta un procedimiento azaroso. Pudimos reproducir este experimento en las instalaciones de la Universidad Nacional de Córdoba. Tomamos imágenes SEM (Fig. 2.6) de las muestras y las caracterizamos por su espectro Raman [26]. La desventaja de este método es que no se tiene control sobre la calidad y dimensiones de las capas obtenidas y resulta imposible escalar la producción a nivel industrial.

Otra técnica es el crecimiento epitaxial, donde a partir de la pirólisis de gas metano se depositan átomos de carbono sobre un cristal para formar una capa de grafeno. Algunos de los cristales sobre los cuales se puede sintetizar son el de Ni [27], el Cu [28], el SiC [29]. Con esta técnica de crecimiento se logran excelentes calidades cristalinas.

Una técnica menos precisa consiste en el uso de ultrasonido para descomponer el grafito en pequeños trozos [30]. Con esta técnica se producen grandes volúmenes de grafeno de unas pocas capas de espesor, lo cual puede ser de gran utilidad para algunas aplicaciones como por ejemplo las tintas electrónicas y los materiales compuestos.

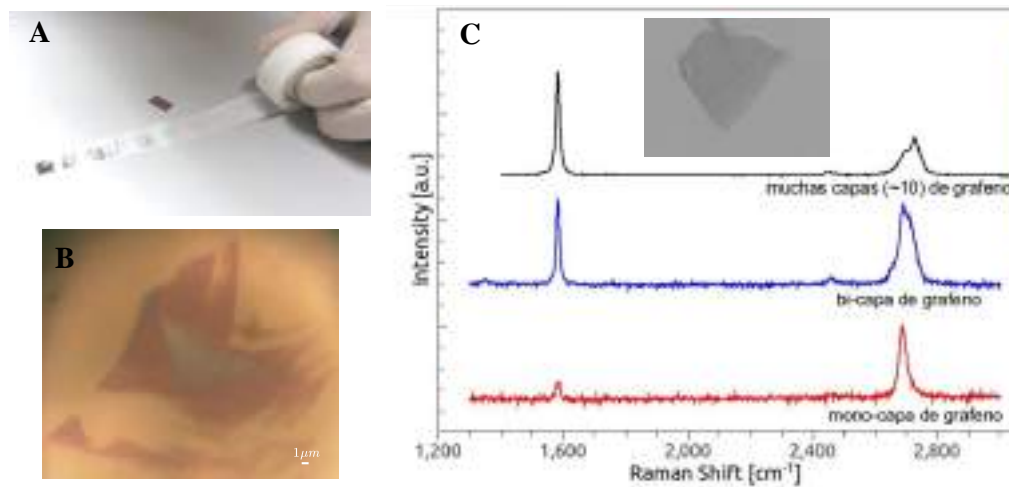


Figura 2.6: Procedimiento de exfoliación micromecánica utilizando cinta adhesiva (A), imagen de microscopio óptico depositando la muestra sobre un wafer de SiO_2 de entre 90 nm y 300 nm para incrementar el contraste (B), espectro Raman (C) para distintos números de capas e imagen SEM (inset). Las imágenes y mediciones fueron realizadas en el ámbito de la UNC.

Para una revisión más extensa de estos y otros métodos de síntesis ver la Ref. [31]

2.2. Nanocintas de grafeno

Las nanocintas de grafeno (GNRs por las siglas en inglés Graphene Nanoribbon) son secciones de grafeno de ancho finito, entre los nanómetros y las decenas de nanómetros. Pueden ser arbitrariamente largas, y como resultado de su relación entre ancho y largo, se los considera un materia cuasi-1D. Estas nanocintas pueden ser metálicas o semiconductoras, dependiendo de su geometría.

Las nanocintas pueden ser obtenidas por diversos métodos. Para mencionar algunos de ellos podemos decir que se pueden obtener a partir de procesos litográficos donde se utilizan haces de electrones para cortar una capa de grafeno sobre grafeno [32], por crecimiento por CVD sobre sustratos escalonados [33, 34], o desenrollando nanotubos de carbono mediante métodos químicos [35] y físicos [36]. Este último es uno de los métodos con los cuales se logra regularidad en los bordes, lo cual es muy importante para determinar las características electrónicas de las nanocintas.

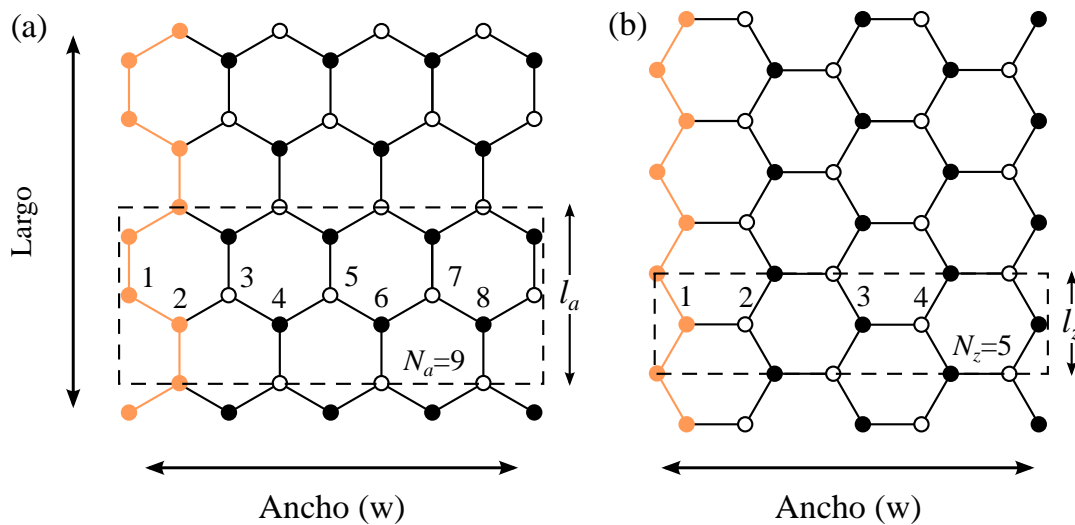


Figura 2.7: Nanocintas de grafeno armchair y zigzag. Los números ejemplifican los índices que se utilizan para diferenciar las nanocintas. Los bordes típicos de la cinta se encuentran resaltados en color anaranjado. El recuadro de líneas a rayas representa la celda unidad. (a) 9-aGNR. (b) 5-zGNR.

Existen dos tipos ideales de nanocintas, las llamadas armchair (aGNRs) (Fig. 2.7-a) y las zigzag (zGNRs) (Fig. 2.7-b). Las aGNRs poseen un borde con forma escalonada, mientras que las zGNRs poseen un borde en zigzag como indica su nombre. Las nanocintas se identifican por el número de cadenas armchair o zigzag en la dirección del ancho. El ancho puede ser expresado mediante este número como:

$$\text{aGNR}, w = \frac{N_a - 1}{2} a \quad (2.23)$$

$$\text{zGNR}, w = \frac{3N_z - 2}{2\sqrt{3}} a \quad (2.24)$$

donde $a = 2,46\text{\AA}$. Existen nanocintas de grafeno en las cuales los bordes son una mezcla de estos dos tipos anteriores llamadas nanocintas quirales, pero sus propiedades no son tan predecibles.

La estructura de bandas de las nanocintas puede ser calculada numéricamente mediante un modelo tight-binding [5], y considerando que los bordes de las nanocintas se encuentran pasivados con átomos de hidrógeno; caso contrario los enlaces libres producirían una contribución a la estructura electrónica en el nivel de Fermi.

Los cálculos muestran que las zGNRs son metálicas ya que poseen una banda plana degenerada en energía al nivel de Fermi, que corresponde a un estado de borde. Las aGNRs son metálicas siempre y cuando se cumpla que $(N_a + 1)/3 \in \mathbb{N}$, las demás cintas poseen gaps inversamente proporcionales al ancho de la cinta.

Las zGNR poseen simetría de traslación en la dirección x (Fig. 2.1-a), con una celda unidad de largo $l_z = a$, por lo que $k_y \in [-\pi/a, \pi/a]$ es un buen número cuántico. Los estados del bulk de la cinta son entonces combinaciones lineales de las ondas de Bloch entre estos valores fijos de k_y . En particular los puntos K y K' son proyectados a los puntos $k_y = 2\pi/3a$ y $k_y = -2\pi/3a$ respectivamente. Los estados cerca del nivel de Fermi para $|k_y| > 2\pi/3a$ están localizados en los bordes y no pueden ser descritos como combinación de ondas de Bloch.

Las aGNR poseen simetría de traslación en la dirección x (Fig. 2.1-a) y celda unidad de largo $l_z = \sqrt{3}a$. Por lo tanto $k_x \in [-\pi/\sqrt{3}a, \pi/\sqrt{3}a]$ es un buen número cuántico y los estados electrónicos son una combinación lineal de los estados de Bloch con k_x fijo. En particular los puntos K y K' son mapeados a $k_x = 0$, y por lo tanto las nanocintas armchair mezclan los estados K y K' .

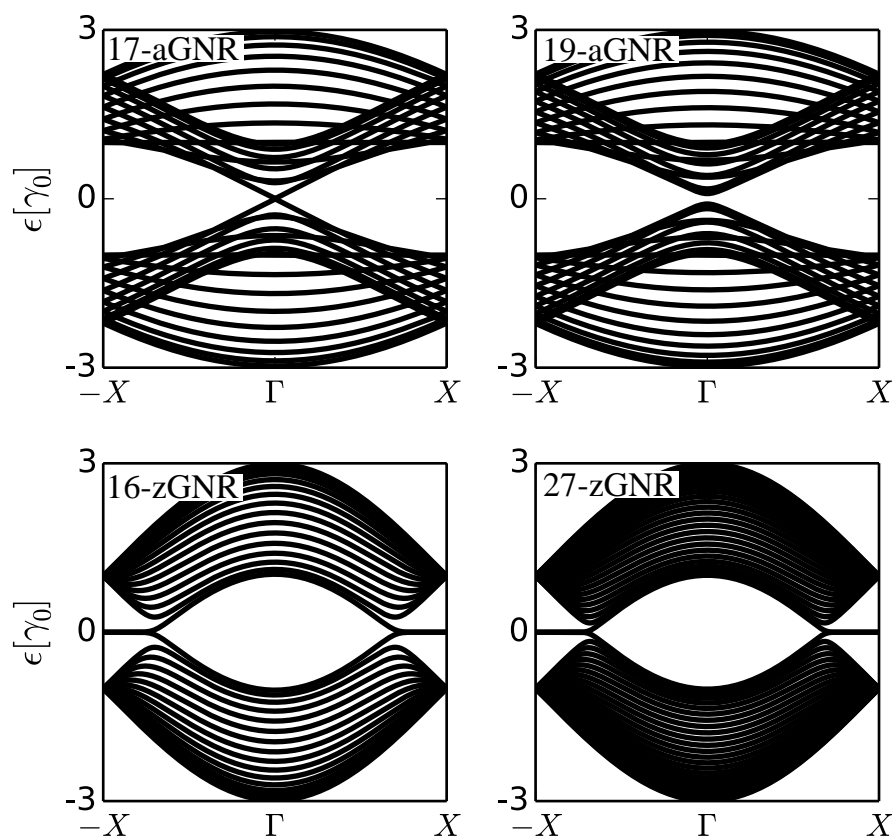


Figura 2.8: Estructura de bandas en nanocintas de grafeno zigzag y armchair a partir del modelo tight-binding para electrones π . Notar el gap en la cinta 19-aGNR. Las bandas planas en las cintas zigzag se extienden desde los puntos de Dirac hasta el borde de la zona de Brillouin y se encuentran localizadas en los bordes.

2.3. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden pensarse como nanocintas de grafeno enrolladas formando tubos. Su descubrimiento ha estado sujeto a controversia; el primer trabajo científico en hacer referencia a ellos data del año 1952, cuando un grupo de investigadores soviéticos publico haber identificado nanotubos de carbono multipared [37] (esto significa numerosos tubos ubicados concéntricamente). Sin embargo, esta publicación permaneció inadvertida por la comunidad científica internacional. Posteriormente otro trabajo publicado en 1976 hace nuevamente referencia a su descubrimiento [38], pero tampoco logra captar la atención. Recién en el año 1991 logra popularidad con un trabajo de Sumio Iijima [2] donde reporta haber sintetizado nanotubos multipared por un método de descarga de arco. En 1993 se lograron sintetizar por primera

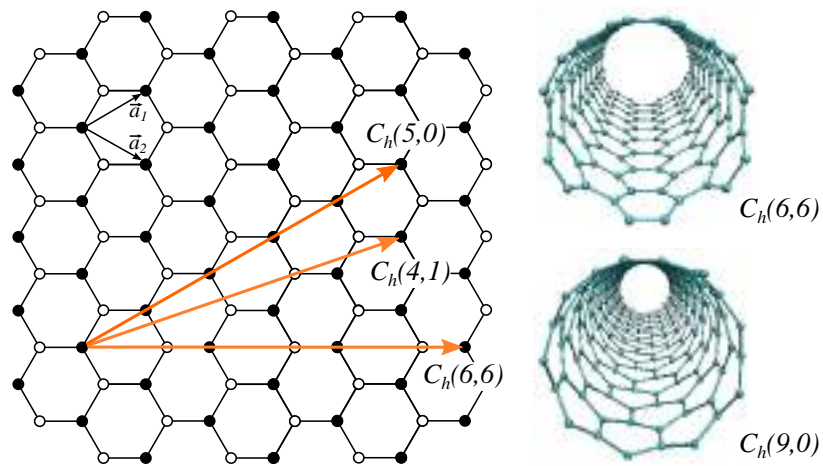


Figura 2.9: Red de grafeno con los vectores de la celda unidad \vec{a}_1 y \vec{a}_2 junto con ejemplos de diferentes vectores quirales, $C_h(5,0)$ nanotubo zigzag, $C_h(6,6)$ nanotubo armchair, $C_h(4,1)$ nanotubo quiral. A la derecha ejemplos tridimensionales de tubos zigzag y armchair.

vez nanotubos de pared simple [2, 39]. Estos nanotubos de una pared alcanzan diámetros de tan solo un nanómetro y poseen una estructura cristalina perfecta.

Como mencionamos, un nanotubo de carbono puede ser pensado como una cinta de grafeno con sus bordes unidos para formar un tubo. Las distintas maneras para formar un tubo pueden ser descritas por un “vector quiral” con pares de índices (M, N) , que especifica los vectores de red en una capa de grafeno que forman la circunferencia del tubo. El vector de quiralidad está definido como $\vec{C}_h = N\vec{a}_1 + M\vec{a}_2$. En la Fig. 2.9 vemos ejemplos de estos vectores. Existen dos tipos de nanotubos que poseen simetrías especiales en sus bordes. Los llamados *armchair*, descritos por índices (N, N) , y los zigzag por $(N, 0)$.

Dado que el vector quiral \vec{C}_h define la circunferencia del nanotubo, su diámetro puede ser estimado como $d_t = |\vec{C}_h|/\pi = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$, donde a es la constante de red del grafeno ($a = \sqrt{2} \times a_{cc}$ y $a_{cc} \simeq 1,42\text{\AA}$ la distancia de enlace C-C)

Para lograr una descripción aproximada de la estructura electrónica de los nanotubos, se parte de la relación de dispersión del grafeno y se exigen condiciones periódicas de contorno a lo largo de la circunferencia. Esto significa que para un nanotubo (M, N) , identificado en el espacio real por el vector

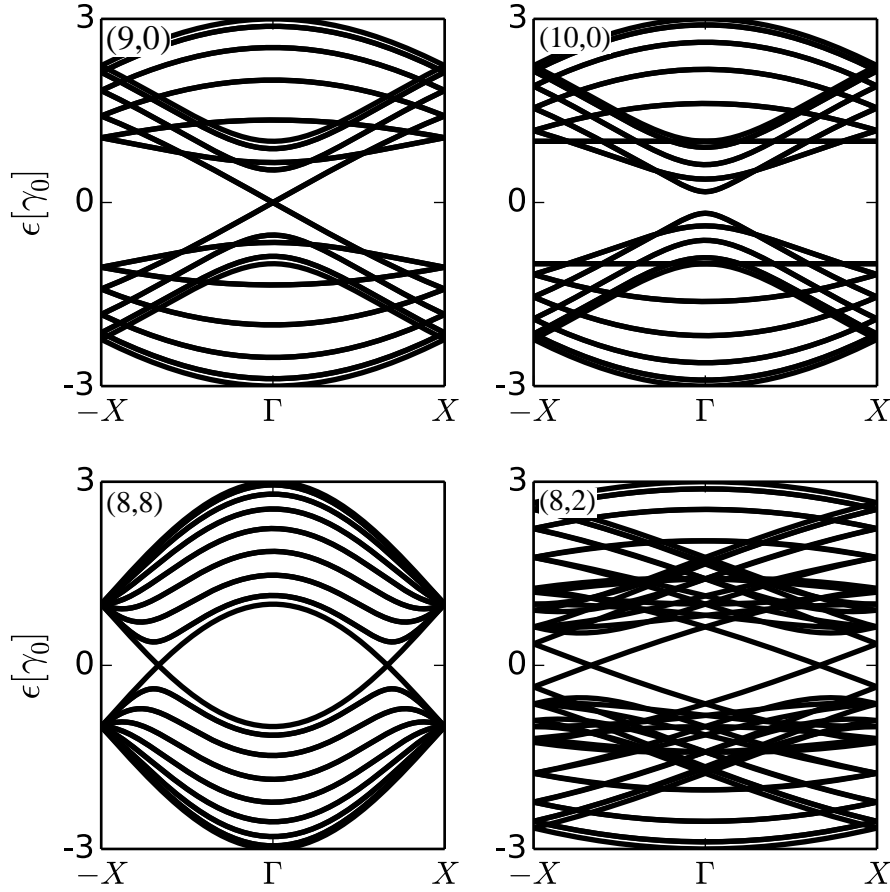


Figura 2.10: Estructura de bandas en nanotubos de carbono zigzag y armchair a partir del modelo tight-binding para electrones π .

quiral $C_h = M\vec{a}_1 + N\vec{a}_2$, se exige que $\Phi(\vec{r} + \vec{C}_h) = \Phi(\vec{r})$. En el espacio recíproco esto se traduce a que solo se permiten los vectores \vec{k} que cumplan con la condición:

$$\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{k}}{2\pi} \in \mathbb{Z} \quad (2.25)$$

El punto K en la esquina de la zona de Brillouin puede ser expresado como $\vec{K} = (2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/3$. Para saber si un tubo pasa por sobre este punto, se puede derivar la siguiente regla:

$$\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{K}}{2\pi} = \frac{(M\vec{a}_1 + N\vec{a}_2) \cdot \vec{K}}{2\pi} = \frac{2\vec{b}_1 + \vec{b}_2}{3} = \frac{2M + N}{3} \in \mathbb{Z} \quad (2.26)$$

que es equivalente a la condición de que $M - N$ sea múltiplo entero de 3.

Siempre que esta condición se cumpla, los nanotubos son metálicos. Podemos ver esto en la Fig. 2.10, donde los tubos $(9, 0)$, $(8, 8)$ y $(8, 2)$ son metálicos, mientras que el $(10, 0)$ no lo es. Particularmente todos los nanotubos armchair (M, M) son metálicos, mientras que los zig-zag $(M, 0)$ solo son metálicos si M es múltiplo de 3. Para los nanotubos metálicos se puede aproximar la relación de dispersión en las proximidades de $E_F(\vec{k} = \vec{K} + \delta\vec{k})$ como:

$$E_{\pm}(\delta\vec{k}) \sim \pm \frac{\sqrt{2}a}{2} \gamma_0 |\delta\vec{k}| \quad (2.27)$$

En esta aproximación se desprecian efectos de curvatura en el nanotubo. Por lo que para diámetros pequeños ($d_t < 1$) no es recomendable.

2.4. Transporte cuántico

El primer modelo atomístico que intentó explicar el transporte de electrones fue propuesto por Paul Drude en el año 1900. Este consistía básicamente en considerar a los electrones en un sólido como partículas clásicas, rebotando constantemente entre los átomos inmóviles. Posteriormente Arnold Sommerfeld, en épocas en que la mecánica cuántica comenzaba a desarrollarse, propuso un modelo que unía la visión clásica de Drude con la estadística de Fermi-Dirac.

Estos modelos lograron explicar numerosas observaciones principalmente en sistemas macroscópicos; pero a medida que la naturaleza cuántica se vuelve más relevante, es necesario recurrir a descripciones más exactas a escala atómica.

Los tipos de sistemas en los cuales se pueden observar fenómenos de transporte cuántico, son generalmente sistemas cuyo tamaño está entre los nanómetros y los micrómetros. A estas escalas, los electrones logran conservar su coherencia de fase al atravesar el sistema, y aparecen fenómenos netamente cuánticos como la interferencia. Desde un punto de vista tecnológico el transporte cuántico se vuelve cada día más relevante dado el avance en la miniaturización de dispositivos, que hace que los efectos cuánticos se vuelvan más dominantes.

Materiales como los nanotubos de carbono y el grafeno, poseen longitudes de coherencia en el orden de los micrómetros, por lo que requieren un análisis cuántico para estudiar sus propiedades de transporte. Uno de los formalismos más adecuados para el estudio del transporte cuántico coherente es la teoría de Landauer-Büttiker. A continuación desarrollaremos el formalismo de Landauer-Büttiker y las funciones de Green, que sirven como una herramienta de cálculo para diferentes cantidades físicas como la densidad de estados y la conductancia.

2.4.1. Formalismo de Landauer-Büttiker

Una de las herramientas más importantes para el cálculo de transporte cuántico en sistemas de fase coherente es el formalismo de Landauer-Büttiker [40, 41]. Este relaciona la probabilidad de transmisión a través de un sistema de electrones que inciden por cables desde múltiples reservorios, y la función de ocupación de Fermi de estos reservorios con la corriente.

El formalismo resulta válido en los casos en que el tiempo de permanencia de la partícula en el sistema es menor al tiempo de coherencia, y cuando los electrones pueden ser considerados como partículas no interactuantes, es decir que se pueden omitir las interacciones de Coulomb. De este modo basta con considerar el transporte de un único electrón a través del sistema, ya que cualquier otro electrón con la misma energía se comportará de igual modo, independientemente de la presencia de otro electrón.

Consideremos un sistema como el de la Fig. 2.11, donde una muestra está conectada a través de dos cables a reservorios electrónicos. Según Landauer, la conductancia a través del sistema puede ser vista como un proceso de scattering donde los electrones que inciden en la muestra desde un reservorio electrónico, pueden ser transmitidos a través de ella e inyectados nuevamente a otros reservorios.

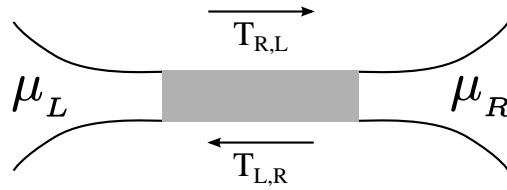


Figura 2.11: Esquema de la región de scattering conectada a los reservorios electrónicos de potencial químico μ_L y μ_R .

La corriente a través del dispositivo según la teoría de Landauer-Büttiker está dada por:

$$I_j = \frac{2e}{h} \int \sum_{i=1}^N [T_{i,j}(\varepsilon) f_i(\varepsilon) - T_{j,i}(\varepsilon) f_j(\varepsilon)] d\varepsilon \quad (2.28)$$

donde $T_{i,j}(\varepsilon)$ es la probabilidad de transmisión de un electrón de energía ε desde el cable i hasta el cable j y $f_i(\varepsilon)$ ($f_j(\varepsilon)$) es la función de ocupación de Fermi del reservorio i (j), y la integral abarca todas las energías disponibles. El factor 2 viene de considerar el espín de los electrones, el cual duplica la cantidad de canales disponibles. Esencialmente la corriente está determinada por el número de electrones en un cable, multiplicado por la probabilidad de que un electrón atraviese el sistema hasta otro cable.

Para un sistema de dos terminales con bajo potencial de bias, y en el límite de bajas temperaturas ($V \rightarrow 0$ y $k_B T \rightarrow 0$), se puede simplificar la Ec. 2.28 a

$$I = \frac{2e^2}{h} T_{RL}(\varepsilon_F) V \quad (2.29)$$

donde T_{RL} es la probabilidad de transmisión total de izquierda a derecha, ε_F es la energía de Fermi y $I_L = I_R = I$ es la corriente a través del sistema. La conductancia está dada esencialmente por la probabilidad de transmisión en este límite.

2.4.2. Funciones de Green

Las funciones de Green son una herramienta muy poderosa que se utiliza en diversos ámbitos de la física como son la teoría de campos, el electromagnetismo, o la mecánica cuántica. Nos da la respuesta en un punto del espacio

debido a una excitación en cualquier otro. Una de las ventajas de las funciones de Green es que permiten el cálculo de propiedades físicas de un modo relativamente sencillo, comparado con la dificultad que representa el cálculo a partir de la solución numérica de la ecuación de Schrödinger. En particular es útil en problemas en los cuales se rompe la simetría de traslación y por lo tanto no se puede aplicar el teorema de Bloch.

La función de Green $G^r(E)$ para una única partícula de un sistema descrito por un Hamiltoniano \mathcal{H} se define como la solución de

$$[E + i\eta - \mathcal{H}]G^r(E) = \mathbb{I} \quad (2.30)$$

donde \mathbb{I} es la matriz identidad del sistema, $(E + i\eta)$ es la energía del sistema complementada con una parte imaginaria infinitesimal que impone causalidad en las condiciones de contorno. Esta función es llamada la función de Green retardada. El caso en que se considera una parte infinitesimal negativa en la energía, da como resultado la función de Green avanzada, la cual no respeta causalidad. A continuación cuando hablemos de la función de Green, nos estaremos refiriendo únicamente a la función de Green retardada.

Una expresión útil para la función de Green puede ser dada en términos de la base ortonormal completa de las autofunciones $|\Phi_n\rangle$ del Hamiltoniano

$$\mathcal{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle \quad (2.31)$$

$$G(E) = [E + i\eta - \mathcal{H}]^{-1} = \sum_n \frac{|\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|}{E + i\eta - E_n} \quad (2.32)$$

Dado que la función de Green contiene la información completa del sistema, éstas resultan útiles a la hora de expresar cantidades como la matriz de scattering, transmitancia, conductancia eléctrica, etc. En el formalismo de Landauer-Büttiker la corriente a través de un dispositivo un dispositivo conectado a reservorios electrónicos mediante cables, puede ser expresada mediante los coeficientes de transmisión entre dichos cables. Estos coeficientes pueden ser calculados mediante la función de Green como

$$T_{i,j} = \text{Tr}[\Gamma_i G_{i,j} \Gamma_j G_{i,j}^\dagger] \quad (2.33)$$

donde $G_{i,j}$ es la submatriz que contiene los elementos de la función de green que conecta los cables i y j , Γ_i es la tasa de tunneling de los cables a la muestra, que esta dada por lo que se conoce como las auto energías Σ_i [5] de los cables

$$\Gamma_i = i(\Sigma_i - \Sigma_i^\dagger)/2 \quad (2.34)$$

Éstas autoenergías están relacionadas a los elementos de la función de Green en los sitios del borde del cable. La Ec. 2.33 es conocida como la relación de Fisher-Lee [42]. De modo más general se pueden definir los elementos de la matriz de scattering del sistema [43] como:

$$S_{\alpha,\beta}(E) = \delta_{\alpha,\beta} - 2i\sqrt{\Gamma_\alpha \Gamma_\beta} G_{\alpha,\beta}(E) \quad (2.35)$$

A pesar de las simplificaciones que ofrece la función de Green, puede resultar extremadamente costoso (o quizás imposible) desde el punto de vista numérico, el calculo de tales funciones ya que involucra la inversión de matrices de gran dimensión. A continuación presentaremos un método recursivo más eficiente que parte el sistema en pequeños pedazos y acelera el cálculo.

2.4.3. Funciones de Green recursivas

El método para el calculo recursivo de la función de Green está basado en la división del sistema en secciones más pequeñas. En vez de calcular la función de Green para el Hamiltoniano completo, se divide a este en capas que son sucesivamente eliminadas, produciendo correcciones en las capas restantes como se esquematiza en la Fig. 2.12. Cada una de estas capas posee una dimensión menor a la del sistema completo, lo que agiliza el calculo numérico.

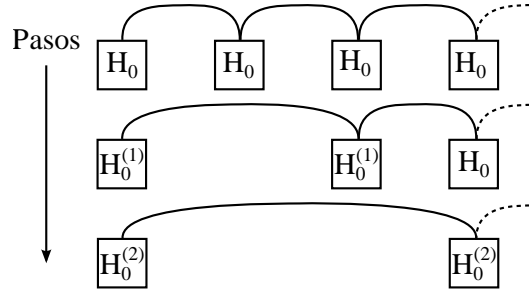


Figura 2.12: Esquema con la descripción del algoritmo recursivo de la función de Green. En cada paso la función de Green del elemento eliminado corrige a los elementos vecinos, disminuyendo la dimensión efectiva del sistema total.

En el paso (j) , la capa j es eliminada, produciendo una renormalización de las capas adyacentes del Hamiltoniano. El valor de la capa renormalizada es denotada por $H_0^{(j)}$ y el Hamiltoniano efectivo es:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_0^j & H_1^j & 0 & \dots & \\ H_0^{(j-1)} & H_0^{(j)} & H_1 & 0 & \dots \\ 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 \\ & & & \ddots & \dots \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

donde

$$\begin{aligned} H_0^{(j)}(E) &= H_0^{(j-1)} + H_{-1}^{(j-1)} G_{(j-1)}^0(E) H_1^{(j-1)} \\ H_{\pm 1}^{(j)}(E) &= H_{\pm 1}^{(j-1)} G_{(j-1)}^0(E) H_{\pm}^{(j-1)} \\ G_{(j-1)}^0(E) &= (E\mathbb{I} - H_0^{(j-1)}(E))^{-1} \\ H_0^{(0)} &= H_0, \quad H_{\pm 1}^{(0)} = H_{\pm 1} \end{aligned} \quad (2.37)$$

De este modo, el costo computacional de obtener la función de Green es proporcional al largo N dado por el número de capas del sistema. Para invertir una matriz de dimensión $M \times M$ se requieren M^3 operaciones. Por lo que la técnica recursiva requiere de $M^3 N$ operaciones. Esto ahorra N^2 operaciones, dado que una inversión directa de una matriz $MN \times MN$ requeriría $M^3 N^3$ operaciones.

2.4.4. Composición de matrices de scattering

En muchas ocasiones calcular la matriz de scattering de un sistema resolviendo la Ec. de Schrödinger suele ser difícil. Una posible solución es dividir al sistema en secciones menores, a las cuales resulta más sencillo calcularles la matriz de scattering individuales, para luego componerlas y reconstruir la matriz de scattering completa del sistema. A continuación desarrollaremos esta técnica siguiendo la Ref. [44].

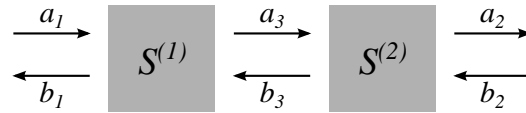


Figura 2.13: Un sistema complejo puede ser dividido en partes menores más sencillas de resolver, para luego combinarlas en una matriz de scattering total. Las flechas indican amplitudes de onda entrantes y salientes.

Consideremos un sistema compuesto por matrices de scattering individuales de la forma:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r^{(1)} & t'^{(1)} \\ t^{(1)} & r'^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} \text{ y } \begin{pmatrix} b_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r^{(2)} & t'^{(2)} \\ t^{(2)} & r'^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

donde $a_{1,2}$ es el vector columna representando las amplitudes de onda incidentes, $b_{1,2}$ las amplitudes de ondas saliente, y r y t las amplitudes de reflexión y transmisión respectivamente para los bloques 1 y 2. Las amplitudes a_3 y b_3 son equivalentes, por lo que podemos eliminarlas y obtener la matriz de scattering compuesta:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

donde

$$\begin{aligned} t &= t^{(2)}[I - r'^{(1)}r^{(2)}]^{-1}t^{(1)}, \quad r = r^{(1)} + t'^{(1)}r^{(2)}[I - r'^{(1)}r^{(2)}]^{-1}t^{(1)} \\ t' &= t'^{(1)}[I - r^{(2)}r'^{(1)}]^{-1}t'^{(2)}, \quad r = r'^{(2)} + t^{(2)}[I - r^{(1)}r'^{(2)}]^{-1}r'^{(1)}t^{(1)} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Este método es muy útil para obtener expresiones analíticas de sistemas complejos.

A continuación desarrollaremos la primer parte de la tesis, que está orientada al estudio del bombeo cuántico adiabático en nanoestructuras basadas en carbono con defectos.

Capítulo 3

Bombeo cuántico adiabático y la influencia de defectos

3.1. El bombeo como un proceso clásico

En el contexto de la hidráulica se utilizan dispositivos llamados “bombas” para impulsar fluidos desde un punto de baja energía potencial hacia uno de mayor energía potencial. Un ejemplo clásico es el tornillo de Arquímedes (Fig. 3.1. Donde una pieza helicoidal rota sobre su eje longitudinal transportando una pequeña cantidad de material en cada una de sus revoluciones. Antiguamente era utilizado para transferir agua desde zonas bajas hasta los diques de irrigación ubicados a mayor altura e incluso hoy es muy utilizado para transportar distintos fluidos. Actualmente existe un gran número de dispositivos cuya función es la de movilizar líquidos y gases por medio de una acción mecánica; siendo ejemplos las bombas de pistón, bombas de lóbulo, bombas peristálticas, solo por nombrar algunos. En todos estos ejemplos el dispositivo consume una cierta cantidad de energía para realizar un trabajo mecánico que moviliza el fluido.

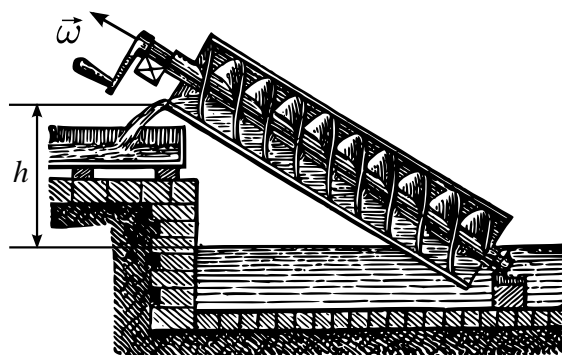


Figura 3.1: Tornillo de Arquímedes. Utilizado en la antigüedad para bombear agua a las zonas de cultivo.

Un dispositivo propuesto para producir un trabajo mecánico a partir del aprovechamiento de fluctuaciones brownianas de un sistema termodinámico, es el llamado ratchet browniano. Originalmente fue propuesto por el científico polaco Marian Smoluchowski y luego popularizado por el físico norteamericano Richard P. Feynman como *ratchet and pawl* [45]. El ratchet browniano se muestra en la Fig. 3.2, donde las colisiones aleatorias de las moléculas de un gas a temperatura T_2 , chocan con las paletas y accionan la rotación de un eje que solo puede girar en una única dirección debido a un trinquete, produciendo un movimiento en una dirección preferencial y un trabajo neto. Sin embargo, en equilibrio térmico y de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, no puede ocurrir tal movimiento dirigido, Por lo que se concluye que tal efecto solo puede ocurrir lejos de una situación de equilibrio.

Este mecanismo que aprovecha las fluctuaciones aleatorias del ambiente en ausencia de fuerzas netas para generar trabajo mecánico ha servido de inspiración para elaborar modelos que expliquen el funcionamiento de diversos dispositivos. Desde dispositivos donde se movilizan partículas macroscópicas [46] hasta dispositivos para el transporte de carga dirigido para movimientos brownianos sobreamortiguados [47, 48] y también para un régimen cuántico disipativo de movimiento browniano incoherente [49–51].

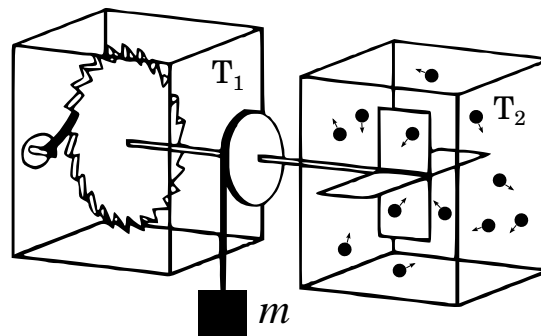


Figura 3.2: Ratchet Browniano. Este dispositivo produce un trabajo mecánico a partir de un mecanismo que aprovecha las fluctuaciones brownianas de un gas a temperatura T_2 . Si bien su funcionamiento en condiciones de equilibrio está impedido por la segunda ley de la termodinámica, el mecanismo propuesto ha servido de gran utilidad conceptual.

En el contexto del electromagnetismo podemos referirnos al bombeo como un mecanismo capaz de generar corrientes eléctricas. Un ejemplo son los generadores eléctricos clásicos (Fig. 3.3), donde un conductor se mueve en presencia de un campo magnético para dar energía cinética a los electrones y por lo tanto generar corriente. Incluso algunos tipos de transformadores AC/DC caen en la categoría de dispositivo de bombeo y son llamados comúnmente rectificadores.

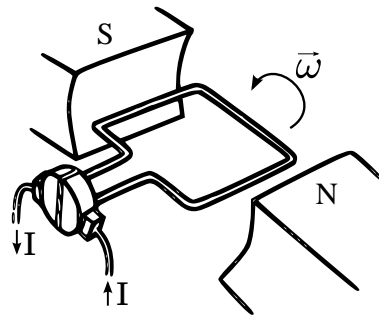


Figura 3.3: Esquema de un generador eléctrico.

Mas allá de todos estos dispositivos (y otros) que operan dentro de los límites de la física clásica, se puede pensar en dispositivos de bombeo que funcionen bajo el dominio de las leyes de la mecánica cuántica. En la siguiente sección definiremos el bombeo cuántico, sus fundamentos y posibles aplicaciones.

3.2. Bombeo cuántico

En sistemas pequeños, llegando al dominio de lo mesoscópico, las propiedades cuánticas de las partículas se vuelven relevantes. Como consecuencia, el funcionamiento de un aparato cuántico que actúe como dispositivo de bombeo será muy diferente a los mencionados en la sección anterior y requerirán de conceptos y formalismos adecuados para su entendimiento. Una bomba de carga es un dispositivo capaz de generar una corriente dirigida en contra de un voltaje aplicado o cuando el voltaje es nulo.

La primera propuesta para construir un dispositivo capaz de producir una corriente de electrones sin la aplicación de una diferencia de voltaje fue dada por Thouless en 1983[52]. En esta, se propone una bomba de electrones que produce corriente de cargas solo cambiando el potencial de los electrones en el conductor de manera periódica en el tiempo y el espacio. Diferentes propuestas aparecieron desde entonces, incluso no solo para bombeo de carga, sino también para el bombeo de espín [53–55], pares de Cooper [55–57], entre otros. En el presente trabajo nos enfocamos específicamente en el bombeo cuántico de carga.

Los sistemas mesoscópicos en los cuales es posible producir bombeo cuántico se pueden dividir en dos grandes grupos. Por un lado están los sistemas cerrados, donde los electrones se encuentran confinados y ocupan niveles de energía discretos. Además las interacciones electrón-electrón son fuertes y en ocasiones necesitan ser tenidas en cuenta. Por otro lado están los sistemas abiertos, donde el electrón se comporta como una partícula coherente, el espectro de energías es continuo y la aproximación de una única partícula es buena.

En los sistemas cerrados, el acople con reservorios electrónicos externos es débil debido a contactos imperfectos que actúan como barreras de baja conductancia ($G \ll e^2/h$). En esta situación el sistema se encuentra típicamente en un régimen de bloqueo de Coulomb, donde el número de electrones y los niveles de energía están cuantizados. El régimen de bloqueo de Coulomb puede ser entendido cualitativamente observando la Fig. 3.4, que muestra esquemáticamente los potenciales de un punto cuántico conectado a reservorios electrónicos. Los estados de los electrones en el reservorio fuente (S) y en el

reservorio drenaje (D) están ocupados hasta los potenciales electroquímicos μ_S y μ_D respectivamente. La línea E_N indica el potencial electroquímico dentro del punto cuántico cuando este contiene N electrones. Agregar un electrón extra al punto cuántico en el nivel mas bajo de energía, incrementará el potencial químico a E_{N+1} . El tunneling de un electrón adicional estará bloqueado si $\mu_S, \mu_D < E_{N+1}$. La energía adicional $E_c = E_{N+1} - E_N$ requerida para agregar o remover un electrón manteniendo el sistema en el régimen de bloqueo de Coulomb tiene que ser mucho mayor a la energía térmica $k_B T \ll E_c$, por lo cual los experimentos suelen ser realizados a temperaturas criogénicas.

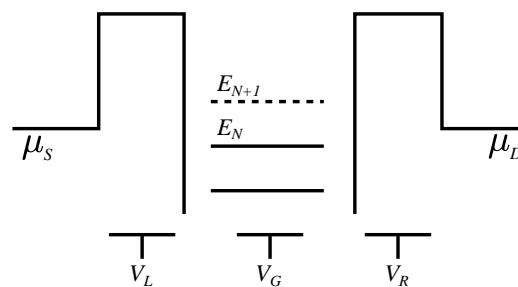


Figura 3.4: Diagrama de energía de un punto cuántico en el régimen de bloqueo de Coulomb. Dos potenciales de gate V_L y V_R controlan la altura de las barreras. El potencial V_G controla los niveles de energía dentro del punto cuántico.

Un ciclo de bombeo cuántico simple, en un sistema compuesto por un punto cuántico con doble barrera como el esquematizado en la Fig. 3.4, es capaz de generar una corriente dirigida sin un bias neto si se aplica una modulación asimétrica adecuada en amplitud y fase de la altura de las barreras cuánticas y el potencial del punto cuántico. El funcionamiento se encuentra esquematizado en la Fig. 3.5. En el estado (I) el punto cuántico posee N electrones en equilibrio. Se baja la barrera izquierda y el potencial de gate del punto cuántico permitiendo que un electrón ingrese predominantemente desde esa dirección (II) y ocupe el nivel de energía E_{N+1} . Luego se eleva la barrera izquierda y se llega a un nuevo punto de equilibrio con $N + 1$ electrones (III). Para poder liberar el electrón hacia el canal derecho se eleva el potencial del punto cuántico y se disminuye el potencial de la barrera derecha (IV).

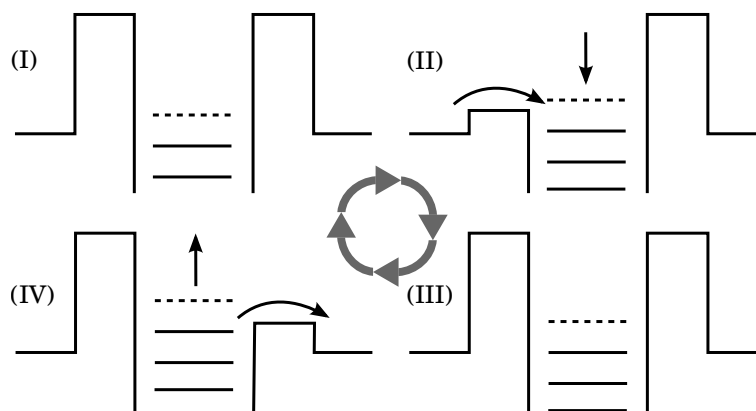


Figura 3.5: Ciclo de bombeo de un punto cuántico con doble barrera.

Un dispositivo de este tipo fue realizado experimentalmente por Ono y Takahashi [58]. Una propiedad importante de este tipo de bombeo es que ciclo de evolución está compuesto por una secuencia de estados de equilibrio y puede ser considerado un proceso *adiabático* [59–62].

El concepto de adiabaticidad está presente en la mecánica cuántica desde sus comienzos. En 1927 Max Born y Robert Oppenheimer propusieron una simplificación para calcular la función de onda de una molécula que hoy se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer (BO). Esta asume que el movimiento de los núcleos atómicos y los electrones en una molécula, pueden ser considerados por separado. El fundamento para tal aproximación se basa en que la masa nuclear es mucho mayor que la electrónica y a causa de esto los electrones perciben a los núcleos atómicos como partículas estáticas. Esta simplificación reviste un carácter adiabático en el hecho de que los autoestados de los electrones no se ven afectados por las perturbaciones coulombianas producidas por el movimiento de los átomos. Cuando los cambios son realizados lentamente, el Hamiltoniano regresa al mismo punto en cada ciclo, y el control adiabático de los estados electrónicos es factible.

El bombeo en este dispositivo no está limitado a una única carga por ciclo. A su vez la carga bombeada por ciclo no depende de la frecuencia de modulación. Como veremos más adelante en este capítulo, bajo estas condiciones estrictamente adiabáticas una bomba requiere de la variación de al menos dos parámetros para producir una corriente dc no nula [61, 63]. Sin embargo es posible producir una corriente dc variando un único parámetro, pero esencialmente el proceso es *no adiabático*. Un ejemplo de bombeo monoparamétrico es el trabajo realizado por Kouwenhoven *et al.* [64] en un régimen no

cuantizado, utilizando un dispositivo como el de la Fig. 3.4. En un régimen no adiabático, Blumenthal *et al.* [65], generaron una corriente cuantizada usando un dispositivo compuesto por una heteroestructura de GaAs-AlGaAs y dos potenciales oscilatorios fuera de fase.

En sistemas abiertos coherentes, las interferencias que se dan en la función de onda de los electrones a causa de las oscilaciones de los parámetros en la región de scattering, son cruciales para lograr el bombeo de carga. El primer experimento de bombeo en sistemas abiertos fue realizado por Switkes *et al.* [66]. En él, un campo magnético y dos gates dependientes del tiempo $V_{g1} \propto \sin \Omega t$ y $V_{g2} \propto \sin \Omega t + \phi$, deforman el potencial dentro del punto cuántico (Fig. 3.6). La idea del experimento es inducir un voltaje V_{dot} en el punto cuántico en ausencia de un bias ($I_{bias} = 0$). Los resultados (Fig. 3.6-b) muestran una dependencia sinusoidal del voltaje V_{dot} con respecto a la diferencia de fase ϕ . Sin embargo, se demostró que este experimento está dominado por un efecto de rectificación [67], donde los voltajes de gate acoplados a los reservorios inducen un voltaje de bias AC.

Una descripción teórica utilizando matrices de scattering del bombeo cuántico en sistemas mesoscópicos abiertos sin interacción electrón-electrón, fue dada por Brouwer [61] para una aproximación adiabática. Brouwer se basó principalmente en un trabajo anterior realizado por Büttiker *et al.* [68] para describir el efecto de una perturbación lenta sobre las cargas del sistema. Otras descripciones complementarias consideran el rol de las interferencias y el tunneling resonante para producir bombeo de carga cuantizado [69]; el bombeo en presencia de una diferencia de potencial electroquímico [70]; y la extensión a frecuencias altas (y por lo tanto a un régimen no adiabático) utilizando la teoría de scattering de Floquet [63].

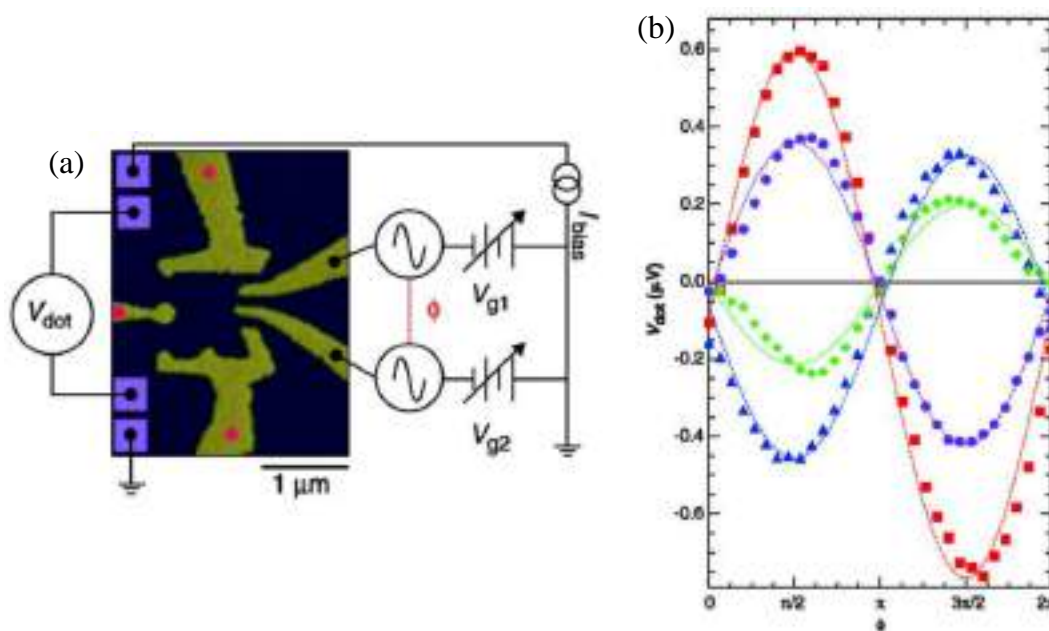


Figura 3.6: (a) Esquema del dispositivo de bombeo. La corriente de bias es puesta a 0 para la medición del bombeo. (b) Plot del voltaje inducido por bombeo $V_{dot}(\phi)$ para diferentes campos magnéticos (puntos solidos) junto con un ajuste de la forma $V_{dot} = A_0 \sin \phi + B_0$. Imágenes tomadas de [66].

Un esquema sencillo para comprender como se produce el bombeo adiabático de carga en un sistema mesoscópico coherente es el presentado por Büttiker y Moskalets [71]. En él se propone un mecanismo de bombeo asistido por fotones, donde la absorción o emisión de un cuanto de energía por parte de un electrón, produce interferencias cuánticas que generan una corriente en un sentido determinado. A continuación reproduciremos los argumentos que permiten ganar intuición sobre el bombeo en el régimen cuántico resaltando el rol de las interferencias para sistemas abiertos.

3.2.1. Bombeo cuántico asistido por fotones

Para producir bombeo cuántico, es necesario variar parámetros del Hamiltoniano como pueden ser las energías de los electrones en diferentes partes de la región de scattering, por medio de campos eléctricos, magnéticos, etc. La variación de estos parámetros en una única región produce una corriente AC. La variación en dos regiones diferentes, permite que una región rectifique la corriente AC generada por la otra dando lugar a una corriente DC. El proceso

de rectificación solo se logra cuando el sistema perturbado es capaz de romper la simetría de inversión. Esto se traduce a que la probabilidad $T_{\alpha\beta}$ de que un electrón atraviese la muestra desde el contacto β hasta el contacto α , sea diferente a la probabilidad $T_{\beta\alpha}$ de que lo atraviese en la dirección contraria, $T_{\beta\alpha} \neq T_{\alpha\beta}$.

El mecanismo físico que lleva a la asimetría de scattering en el sistema perturbado, se basa en la posibilidad de tener transporte asistido por fotones. En un caso estacionario, el electrón ingresa con una energía E , se propaga con fase coherente por el sistema, y sale de él con la misma energía E . En cambio en un caso perturbado, el electrón puede absorber (o emitir) un número n de cuantos de energía $\hbar\omega$ y abandonar el sistema con energía $E = E + n\hbar\omega$. Es importante que el electrón cambie su energía interactuando con un sistema que es modulado determinísticamente. Como consecuencia de esto, los procesos elásticos son coherentes. Si existen múltiples formas de transmitirse a través del sistema absorbiendo o emitiendo la misma energía ($n\hbar\omega$), las correspondientes amplitudes de probabilidad cuánticas interferirán produciendo una asimetría en la probabilidad de transmisión de los electrones que se propagan en diferentes direcciones.

Siguiendo la Ref. [71], vamos a ilustrar el proceso con un ejemplo concreto y sencillo. Consideremos un sistema que consta de dos regiones afectadas por potenciales oscilatorios $V_1(t) = 2V \cos(\omega t + \phi_1)$ y $V_2(t) = 2V \cos(\omega t + \phi_2)$ separados por una distancia L . Asumimos que los dos potenciales oscilan con la misma amplitud $2V$ y a su vez esta es pequeña. A primera aproximación, podemos pensar que un electrón que ingresa al sistema con energía E puede absorber/emitar un único cuanto de energía $\hbar\omega$. Esto deja solo tres posibles procesos. En el primero, el electrón sale con la misma energía con que ingresó $E^{(out)} = E$. En el segundo, el electrón absorbe un cuanto de energía $E^{(out)} = E + \hbar\omega$. En el tercero el electrón pierde energía $E^{(out)} = E - \hbar\omega$. Estos tres procesos corresponden a diferentes estados finales, y por lo tanto la probabilidad total de transmisión T es la suma de las tres contribuciones por separado (ec. 3.1):

$$T = T^{(0)}(E; E) + T^{(+)}(E + \hbar\omega, E) + T^{(-)}(E - \hbar\omega, E) \quad (3.1)$$

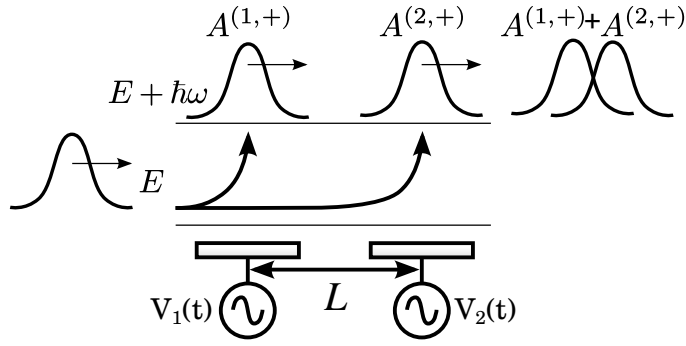


Figura 3.7: Esquema de los procesos en los cuales una carga con energía E atraviesa dos potenciales oscilatorios $V_1(t)$ y $V_2(t)$ separados a una distancia L , y absorbe un cuanto de energía $\hbar\omega$ en alguno de ellos. La probabilidad de transmisión se calcula a partir de la adición de las amplitudes de probabilidad correspondientes a los dos caminos. De manera equivalente sucede en el caso de que se pierda un cuanto de energía $\hbar\omega$. La amplitud de probabilidad del electrón que atraviesa la muestra sin interactuar con los potenciales no se ve afectada.

La probabilidad de transmisión $T^{(0)}$ es insensible a la dirección de propagación, mientras que $T^{(+)}$ y $T^{(-)}$ si dependen de dicha dirección. El electrón puede absorber/emitar energía cuando se encuentra transitando cualquiera de las dos regiones afectadas por los potenciales oscilantes. En este punto hay que diferenciar los procesos que tienen la misma energía inicial y final. Dado que no podemos distinguir en qué potencial el electrón sufrió el proceso de absorción/emisión, para calcular la probabilidad total debemos sumar las amplitudes de probabilidad correspondientes. Tomemos el caso en que absorbe energía en alguno de los dos potenciales, y definamos la amplitud de probabilidad de absorber un cuanto de energía $\hbar\omega$ en el potencial V_j como $A^{(j,+)}$, $j = 1, 2$. La probabilidad total correspondiente a dicho proceso será:

$$T^{(+)} = |A^{(1,+)} + A^{(2,+)}|^2 \quad (3.2)$$

Cada término de amplitud es el producto de dos términos, la amplitud de propagación libre entre los potenciales $A^{(libre)}(E) = e^{ikL}$ (donde $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ es un vector de onda del electrón) y la amplitud $A_j^{(+)}$ que describe la absorción de un cuanto de energía $\hbar\omega$ en el potencial V_j . La amplitud $A_j^{(+)}$ es proporcional al coeficiente de Fourier correspondiente a $V_j(t)$. El coeficiente de proporcionalidad lo denotamos por α y por lo tanto $A_j^{(+)} = \alpha V_j e^{i\phi_j}$.

La probabilidad de que un electrón vaya de izquierda a derecha la denotamos por $T_{\rightarrow}^{(+)}$. Y la probabilidad en la dirección contraria como $T_{\leftarrow}^{(+)}$. Lo que queremos mostrar ahora es que

$$T_{\rightarrow}^{(+)} \neq T_{\leftarrow}^{(+)} \quad (3.3)$$

Primero consideremos $T_{\rightarrow}^{(+)}$. El scattering de un electrón que se mueve de izquierda a derecha primero encuentra el potencial $V_1(t)$ y luego el potencial $V_2(t)$. Por lo tanto si un electrón absorbe una energía $\hbar\omega$ en el primer potencial, se desplazará el resto del sistema con una energía $E_{+1} = E + \hbar\omega$ y su amplitud será $A_{\rightarrow}^{(1,+)} = A_1^{(+)} A^{(libre)}(E_{+1})$. En cambio si el electrón absorbe la energía $\hbar\omega$ en el segundo potencial, la amplitud será $A_{\rightarrow}^{(2,+)} = A^{(libre)}(E) A_2^{(+)}$. Si el cuanto de energía es mucho menor que la energía del electrón, $\hbar\omega \ll E$, entonces podemos expandir el factor de fase correspondiente a la propagación libre a energía E_{+1} a primer orden en la frecuencia de perturbación: $k_{+1}L \approx (k + \frac{\omega}{v})L$, donde $v = \hbar k/m$ es la velocidad del electrón. Por lo tanto tenemos:

$$\begin{aligned} A_{\rightarrow}^{(1,+)} &\approx \alpha V e^{i\phi_1} e^{i(k + \frac{\omega}{v})L} \\ A_{\rightarrow}^{(2,+)} &= e^{ikL} \alpha V e^{-i\phi_2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Substituyendo estas amplitudes en la ec. 3.2 obtenemos la probabilidad de pasar a través del sistema de izquierda a derecha absorbiendo un cuanto de energía $\hbar\omega$:

$$T_{\rightarrow}^{(+)} = 2\alpha^2 V^2 \left\{ 1 + \cos \left(\phi_1 - \phi_2 - \frac{\omega L}{v} \right) \right\} \quad (3.5)$$

Ahora consideremos la probabilidad de transmisión en el sentido contrario. Yendo de derecha a izquierda el electrón se encuentra primero con el potencial $V_2(t)$ y luego con el potencial $V_1(t)$. Las amplitudes correspondientes serán:

$$\begin{aligned} A_{\leftarrow}^{(1,+)} &= e^{ikL} \alpha V e^{-i\phi_1} \\ A_{\leftarrow}^{(2,+)} &\approx \alpha V e^{i\phi_2} e^{i(k + \frac{\omega}{v})L} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Usando las ecuaciones 3.2 y 3.6 encontramos:

$$T_{\leftarrow}^{(+)} = 2\alpha^2 V^2 \left\{ 1 + \cos \left(\phi_1 - \phi_2 + \frac{\omega L}{v} \right) \right\} \quad (3.7)$$

Comparando las ecuaciones 3.4 y 3.6 vemos que la probabilidad de transmisión depende de la dirección de propagación. La asimetría de transmisión en el caso de la absorción de un cuanto de energía, está dada por la diferencia de las transmisiones en las diferentes direcciones $\Delta T^{(+)} = T_{\rightarrow}^{(+)} - T_{\leftarrow}^{(+)}$

$$\Delta T^{(+)} = 4\alpha^2 V^2 \sin(\Delta\phi) \sin\left(\frac{\omega L}{v}\right) \quad (3.8)$$

En este modelo sencillo la emisión de un fotón lleva a la misma asimetría en la probabilidad de transmisión: $\Delta T^{(-)} = \Delta T^{(+)}$. Con lo cual, si existe el mismo flujo de electrones I_0 en ambas direcciones, la corriente neta generada será $I = I_0(\Delta T^{(-)} + \Delta T^{(+)})$. Consideramos como corriente positiva la que se dirige hacia la derecha.

Vemos que la corriente inducida I depende por un lado de la diferencia de fase $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$ y por otro del factor $\omega L/v$. Esta dependencia en la separación de fase puede ser interpretada del siguiente modo. La presencia de una diferencia de fase $\Delta\phi$ (modulo 2π) entre los potenciales oscilatorios $V_1(t)$ y $V_2(t)$ rompe la simetría de reversión temporal y por lo tanto permite la existencia de un flujo de partículas estacionario. Por otra parte el segundo término enfatiza la asimetría espacial a causa de dos potenciales inequivalentes separados por una distancia L , indicando que la interferencia asistida por fotón es el mecanismo que induce el flujo de electrones. Ni la diferencia de fase por si sola ni el proceso asistido por fotones pueden por separado generar una corriente DC.

A continuación introduciremos el bombeo cuántico adiabático de Brouwer[61]. Este es un formalismo que permite calcular la corriente de bombeo utilizando matrices de scattering y es el que hemos utilizamos en nuestro trabajo.

3.2.2. Bombeo adiabático de Brouwer

En 1998 P. W. Brouwer, haciendo uso del concepto de emisividad introducido por Büttiker *et al.* [68], presenta un método para calcular corrientes de cargas generadas por perturbaciones adiabáticas en un sistema de partículas no interactuantes, sin un voltaje de bias neto aplicado [61]. Brouwer utiliza la teoría de scattering cuántica para describir la interacción entre las partículas y los potenciales externos. En su trabajo considera un sistema acoplado a dos reservorios por contactos balísticos. Los dos reservorios electrónicos son mantenidos al mismo voltaje. Dos parámetros externos al sistema $X_1(t)$ y $X_2(t)$ son variados periódicamente. Los reservorios poseen N canales a la energía de Fermi E_F y la matriz de scattering del sistema tiene una dimensión $2N \times 2N$. Como el sistema está bien acoplado a los reservorios, la carga no se encuentra cuantizada, no hay bloqueo de Coulomb y podemos considerar un escenario de electrones no interactuantes.

Para una variación armónica suave de la forma $X(t) = X_0 + X_\omega e^{i\omega t}$ la carga $\delta Q(m)$ que ingresa a una cavidad a través del contacto m ($m = 1, 2$) es

$$\delta Q(m, \omega) = e \frac{dn(m)}{dX} \delta X_\omega \quad (3.9)$$

$$\frac{dn(m)}{dX} = \frac{1}{2\pi} \sum_{\beta} \sum_{\alpha \in m} \Im \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial X} S_{\alpha\beta}^* \quad (3.10)$$

El índice α suma desde 1 hasta N para el contacto 1 y desde $N + 1$ hasta $2N$ para el contacto 2. El índice β corresponde a los canales de uno alguno de los contactos ($m = 1$ ó 2). La cantidad $dn(m)/dX$ es la emisividad en el contacto m . Esta ecuación es valida a primer orden en frecuencia ω y asume que las propiedades de scattering siguen la variación del potencial instantáneamente, de allí que este régimen suele llamarse bombeo paramétrico. Mediante la transformada de Fourier podemos escribir la ec. 3.9 en función del tiempo

$$\delta Q(m, t) = e \frac{dn(m)}{dX} \delta X(t) \quad (3.11)$$

La carga emitida $\delta Q(m, t)$ por la variación simultanea de dos parámetros X_1 y X_2 a través del contacto m es

$$\delta Q(m, t) = e \frac{dn(m)}{dX_1} \delta X_1(t) + e \frac{dn(m)}{dX_2} \delta X_2(t) \quad (3.12)$$

La carga total emitida por un contacto m en un período $\tau = 2\pi/\omega$ es calculada integrando la ec. 3.12

$$Q(m, \tau) = e \int_0^\tau dt \left(\frac{dn(m)}{dX_1} \frac{dX_1}{dt} + \frac{dn(m)}{dX_2} \frac{dX_2}{dt} \right) \quad (3.13)$$

Esta integral puede ser reescrita utilizando el teorema de Green para expresarlo como una integral sobre el área A , determinada por la trayectoria recorrida por los parámetros.

$$Q(m, \tau) = e \int_A dX_1 dX_2 \left(\frac{\partial}{\partial X_1} \frac{dn(m)}{dX_2} - \frac{\partial}{\partial X_2} \frac{dn(m)}{dX_1} \right) \quad (3.14)$$

Notar que el área A y por lo tanto la carga bombeada, dependen de la fase relativa entre los parámetros X_1 y X_2 . Si varían con una diferencia de fase de 0 o π , el área es cero y no se produce bombeo de carga. En estos casos X_1 y X_2 se reducen a un único parámetro. Por el contrario el área es máxima cuando difieren en una fase de $\pi/2$.

La Fig. 3.8 ejemplifica diferentes tipos de fases y las áreas encerradas.

Substituyendo la ec. (3.10) en la ec. (3.14), obtenemos la carga bombeada por ciclo en términos de la matriz de scattering.

$$Q(m, \tau) = \frac{e}{\pi} \int_A dX_1 dX_2 \sum_{\beta} \sum_{\alpha \in m} \Im \frac{\partial S_{\alpha, \beta}^*}{\partial X_1} \frac{\partial S_{\alpha, \beta}}{\partial X_2} \quad (3.15)$$

La ventaja de este método es que permite calcular la carga bombeada utilizando matrices de scattering del sistema estático de partículas no interactuantes. Sin embargo, esta teoría está limitada al bombeo adiabático de cargas. A continuación detallaremos cuáles son los requisitos para la validez de una descripción adiabática y las consecuencias en el quiebre de simetrías.

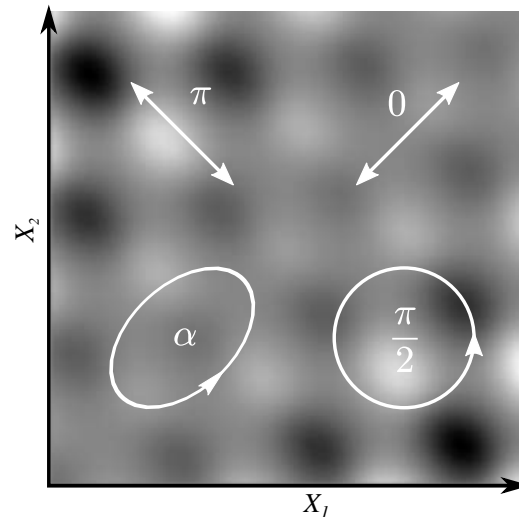


Figura 3.8: La carga total bombeada por ciclo es la integral de área encerrada por la trayectoria $(X_1(t), X_2(t))$. En ciertos casos el área puede ser cero ($\alpha = 0, \pi$) o máxima ($\alpha = \pi/2$).

3.2.2.1. Límite de validez de la teoría adiabática

En el bombeo cuántico adiabático, los cambios en el Hamiltoniano (voltajes de gate, campos magnéticos, etc.) se dan a tan bajas frecuencias que el período $\tau = 2\pi/\omega$ de las perturbaciones es mucho mayor que el tiempo t_{dwell} de permanencia de la partícula en la región de scattering (“dwell time”). Por esta razón, y de un modo análogo a lo que sucede en la aproximación de BO, los electrones atraviesan la muestra percibiendo un potencial estático. Esta condición entre el período de las perturbaciones y el tiempo de permanencia de la partícula, definen el régimen de bombeo adiabático.

Mas allá de la aproximación adiabática, el bombeo con un único parámetro dependiente del tiempo es posible. En este caso, se ha demostrado que la corriente de bombeo está asociada al perímetro recorrido en el espacio de parámetros en vez del área [72]. Esto ha sido comprobado en diferentes sistemas [63, 72–75].

A continuación profundizaremos en las cuestiones de simetrías pertinentes al bombeo cuántico en régimen adiabático.

3.2.2.2. Bombeo y simetrías

Como mencionamos anteriormente, para producir un transporte de carga sin la aplicación de un potencial de bias, es necesario romper la simetría izquierda-derecha. Existen al menos dos formas de lograr esto. Una es rompiendo la simetría de inversión espacial (IS por las siglas en inglés de “Inversión Symmetry”), y la otra es rompiendo la simetría de reversión temporal (TRS por las siglas en inglés de “Time Reversal Symmetry”).

En este punto es importante distinguir que en el caso adiabático la simetría del sistema estático es irrelevante. Lo importante es que ambas simetrías (TRS y IS) se rompan con la perturbación de modo dinámico.

Para generar una corriente de bombeo en este régimen, se requiere de la variación de al menos dos parámetros. La carga bombeada en un período depende del contorno determinado por $X_1(t)$ y $X_2(t)$ en el espacio de parámetros. El área encerrada por este contorno debe ser no nula (ec. 3.14), y esto significa que debe existir una fase no nula diferente de un múltiplo de π entre $X_1(t)$ y $X_2(t)$. De este modo se rompe la simetría de reversión temporal. A su vez, dado que las perturbaciones deben ser aplicadas en diferentes puntos del espacio¹, se produce una ruptura en la simetría de inversión espacial. Sin embargo, existen ejemplos en donde se conserva la simetría espacial y se rompe la simetría temporal. Supongamos dos barreras oscilando de manera sincronizada y entre medio de ambas otro potencial que oscila con una fase diferente. Esto mantiene la simetría espacial, pero provoca la ruptura de la simetría temporal, encerrando un área no nula en el espacio de parámetros. En este ejemplo no se produce corriente de bombeo.

3.2.3. Desarrollo experimental del bombeo adiabático de carga

A comienzos de la década del noventa, hubo un auge en los experimentos tendientes a demostrar el bombeo cuántico. Estos primeros experimentos fueron realizados principalmente en sistemas cerrados. En 1991 Kouwenhoven *et*

¹Dos perturbaciones en el mismo punto pueden ser expresadas como una única perturbación equivalente.

al. [64, 76] utilizaron puntos cuánticos formados en una heteroestructura de GaAs/AlGaAs. Usando señales de radio frecuencia (RF) modularon dos barreras de potenciales que conectan al punto cuántico con los electrodos. Aplicando una pequeña diferencia de potencial y modulando las barreras con una diferencia de fase, lograron medir corrientes cuantizadas que dependen de la frecuencia. A su vez, lograron también medir corrientes producidas por la modulación de una única barrera.

Otros experimentos utilizaron islas metálicas², siendo capaces de bombear cargas individuales en cada ciclo de bombeo en una dirección dada por una pequeña diferencia de potencial [56], o por la diferencia de fases [59]. Estos fueron algunos de los primeros trabajos de bombeo cuántico clásico³. Les siguieron muchos otros [58, 77, 78] con el interés puesto en lograr corrientes de cargas cuantizadas, dada la utilidad potencial en metrología [79, 80].

Hacia 1999 apareció el primer trabajo donde se anunciaba bombeo cuántico de cargas en un punto cuántico abierto [66]. Esto significaba que el origen de la corriente de bombeo podía ser producto de interferencias cuánticas. Algunos años más tarde se comprobó que en realidad la corriente registrada era producto de un proceso de rectificación [67], opacando al bombeo por interferencias. Otro experimento realizado sobre puntos cuánticos abiertos [81], logró medir corrientes de bombeo a frecuencias no adiabáticas y también corroboró que en un régimen adiabático, las corrientes medidas se deben principalmente a un proceso de rectificación.

Otro mecanismo utilizado para generar perturbaciones de potencial y el correspondiente bombeo fueron las ondas acústicas superficiales (SAW). Usualmente se utiliza un material piezoeléctrico para generar ondas de potencial que viajan sobre una muestra. Estas ondas se consideran como una fuerza clásica que arrastra a los electrones. Cuando el sistema es pequeño con respecto a la longitud de onda de Fermi, los efectos cuánticos se vuelven importantes. Algunos experimentos fueron realizados utilizando puntos cuánticos [82, 83], alambres cuánticos [65] y nanotubos de carbono [84] entre otros.

²A diferencia de los puntos cuánticos, las islas metálicas poseen espectro continuo.

³Clásico en el sentido de no considerar al electrón como onda.

3.3. Bombeo cuántico adiabático en materiales basados en carbono

Una condición necesaria para que se produzca bombeo cuántico en sistemas abiertos es la preservación de la coherencia cuántica. El grafeno, como así también los nanotubos de carbono, presentan un camino libre medio de varios micrómetros [15, 16]. Su estructura cristalina libre de defectos permite conductancias próximas al límite cuántico. Esto los hace candidatos ideales para poner a prueba este fenómeno. Las primeras investigaciones relacionadas al bombeo cuántico tanto en grafeno como en nanotubos de carbono, estuvieron dirigidas a sistemas prístinos. Algunos de los trabajos en regímenes adiabáticos consideran cintas de grafeno tanto en régimen adiabático [85–89] como no adiabático [90–92].

Nos propusimos estudiar la influencia de los defectos en el bombeo cuántico en el régimen de Fabry-Pérot, régimen que introduciremos en la próxima subsección. Dado que el bombeo cuántico es un fenómeno de interferencia, nuestra principal hipótesis al comienzo de este trabajo era que los defectos incrementarían la interferencia produciendo algún cambio significativo en el bombeo. Nuestro trabajo estuvo enfocado en el bombeo cuántico adiabático en grafeno y en nanotubos de carbono. Un defecto común a estos dos materiales es un defecto topológico llamado defecto Stone-Wales (SW) (Fig. 3.9), el cual consiste en una rotación de 90° de un enlace carbono-carbono en la red, dando un par heptágono-pentágono. La existencia de este tipo de defectos fue estudiada inicialmente en fullerenos [93], y posteriormente en nanotubos de carbono y grafeno [94, 95].

En las siguientes secciones, analizaremos la conductancia y el bombeo cuántico adiabático en cintas de grafeno armchair, nanotubos de carbono zig-zag y sistemas unidimensionales para los casos con y sin defectos topológicos.

3.3.1. Oscilaciones de Fabry-Pérot en la conductancia en grafeno

El interferómetro de Fabry-Pérot es un dispositivo óptico construido con espejos semireflexivos espaciados a una distancia que va desde los micrones hasta

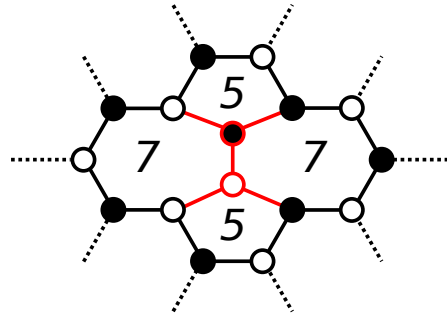


Figura 3.9: Defecto topológico Stone-Wales. Su estructura involucra el cambio de conectividad en un par de átomos unidos por un enlace π , rotados 90° respecto del centro del enlace, que forman una estructura de doble heptágono-pentágono.

los centímetros, en el cual se observan picos en la transmisión que corresponden a resonancias dentro del interferómetro. Este efecto de interferencia óptica tiene su análogo en dispositivos electrónicos [17–19]. En este capítulo consideraremos un sistema que se encuentra en un régimen en que se producen oscilaciones de Fabry-Pérot en la conductancia (Subsección 4.6sec:FP). Por ello vamos a analizar primeramente cuáles son las características de estas oscilaciones en sistemas con y sin defecto.

$$\mathcal{H}_e = \sum_i E_i \hat{c}_i^\dagger c_i - \sum_{\langle i,j \rangle} \gamma_{i,j} [\hat{c}_i^\dagger c_j + h.c.] \quad (3.16)$$

Consideramos una cinta de grafeno armchair descrita por un Hamiltoniano de electrones π . Donde \hat{c}_i^\dagger y \hat{c}_i son los operadores creación y aniquilación electrónico en el sitio i , E_i es la energía de sitio y $\langle i,j \rangle$ denota la suma sobre sitios a primeros vecinos. El hopping a primeros vecinos fue elegido como $\gamma_0 = 2,7eV$ [5].

Para simular contactos semitransparentes, el hopping de los elementos de matriz que conecta los electrodos con el sistema de largo L son disminuidos por un factor $0 < \gamma_0 < 1$

En la Fig. 3.10 se observan oscilaciones de Fabry-Pérot en la conductancia debido a los contactos semitransparentes. En el sistema prístino y cerca del punto de neutralidad de carga, la distancia entre los máximos de estas oscilaciones es aproximadamente $\Delta \sim \hbar v_F / L$, donde v_F es la velocidad de Fermi y L la longitud del sistema. La amplitud de las oscilaciones dependen del factor de acople de Fabry-Pérot (γ_{FP}). Mientras menor sea el factor de acople, mayor

serán las oscilaciones. En el caso defectuoso (SW), se observa una doble oscilación. Dado que el defecto se encuentra en el centro de la sección de largo L , podemos inferir que este actúa como un centro de scattering situado a una distancia $L/2$ de los contactos, generando así una oscilación característica de esa longitud que se suma a la oscilación producida por el largo total L . Estas dos longitudes generan una oscilación combinada como la que se observa en la Fig. 3.10.

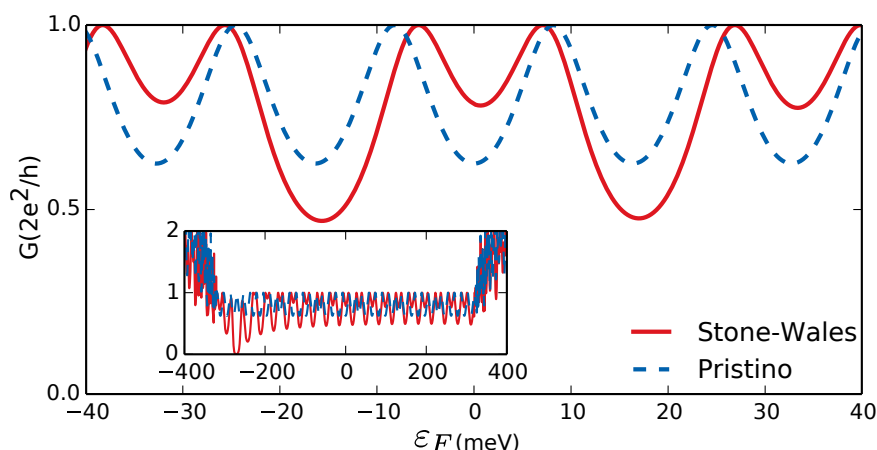


Figura 3.10: Conductancia en función de la energía de Fermi ε_F para una cinta de 111,46 nm de largo y 3,05 nm de ancho, con contactos imperfectos ($\gamma_{FP} = 0,7\gamma_0$). La línea a rayas corresponde al sistema prístino y la sólida a un sistema con un único defecto Stone-Wales ubicado en el centro del sistema. El inset muestra una región más amplia de la energía de Fermi, llegando más allá del límite del primer plateau de conductancia. Notar la depresión próxima a uno de los bordes del primer plateau en la región de energía negativa.

Vemos que la amplitud de las oscilaciones es hasta un 40 % mayor en el caso defectuoso, lo que evidencia un efecto de interferencia más marcado. Se observa también una importante depresión en el borde del primer plateau (ver recuadro Fig. 3.10). Esta depresión se encuentra lejos del punto de neutralidad de carga, al menos para cintas angostas, y es difícil aproximarse experimentalmente.

3.3.2. Bombeo cuántico adiabático en grafeno

Nuestro dispositivo de bombeo es como el esquematizado en la Fig. 3.11. Dentro de una región de largo L , dos subregiones de largo $L/2$ son afectadas

por voltajes de gate $X_1(t)$ y $X_2(t)$. Estos gates modifican la energía de sitio de la forma $E_{\alpha=1,2} = eX_j(t)$.

Comenzamos nuestro estudio del bombeo observando el efecto que produce la variación de estos potenciales de gate sobre la conductancia (y por lo tanto sobre la matriz de scattering) a una energía de Fermi (ε_F) fija.

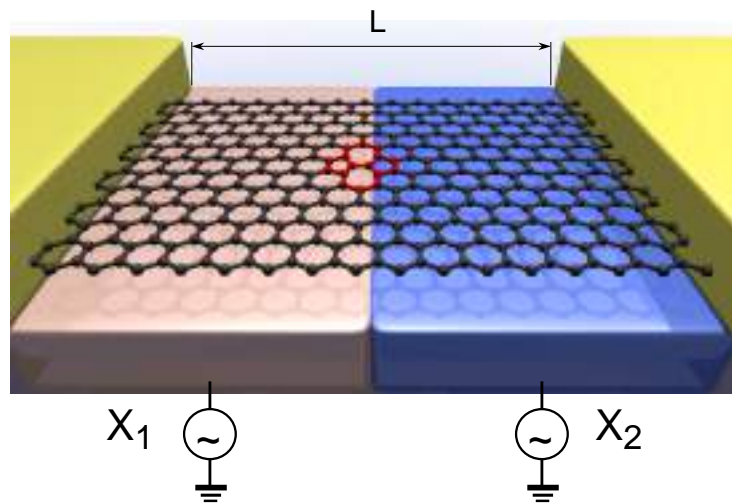


Figura 3.11: Esquema del dispositivo de bombeo. Una cinta de grafeno de largo L conectada a electrodos y con dos regiones afectadas por gates ($X_1(t)$ y $X_2(t)$). En el centro de la misma se observa un defecto de tipo Stone-Wales resaltado en color rojo.

En la Fig. 3.12 podemos observar como cambia la conductancia al variar estos potenciales de gate mientras se mantiene la energía de Fermi fija y próxima al punto de neutralidad de carga ($E_F = 0,008\gamma_0$) para sistemas con y sin defecto. En el caso prístino las oscilaciones se muestran regulares y en la dirección $X_1 = X_2$ se puede distinguir el espaciamiento de niveles característico para la longitud de este sistema ($L = 111,45$ nm). En el caso con defecto el patrón es irregular y corresponde a la doble oscilación observada anteriormente a causa del defecto. En este punto podemos apreciar que las oscilaciones producidas al variar la energía de Fermi, concuerdan con las oscilaciones producidas al variar los potenciales de gate.

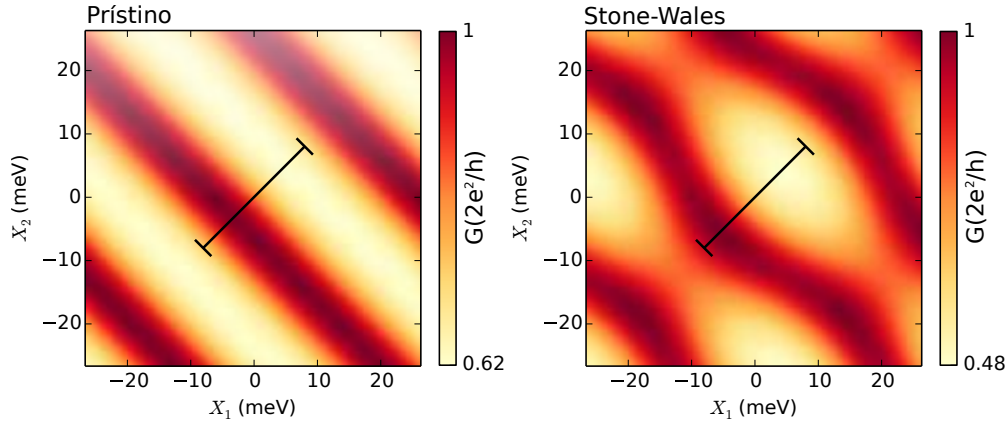


Figura 3.12: Conductancia en sistemas de largo $L = 111,45$ nm y energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 21,6$ meV; para el caso prístino y con un defecto tipo Stone-Wales. El espaciamento de niveles para este valor de L es $\Delta = 16,42$ meV (línea negra sobre los mapas).

La ec. 3.15 nos permite calcular la carga bombeada por ciclo. Pero este resultado depende del contorno elegido. Por ello definimos el *kernel de bombeo* dQ como

$$dQ = \sum_{\beta} \sum_{\alpha \in m} \Im \frac{\partial S_{\alpha\beta}^*}{\partial X_1} \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial X_2} \quad (3.17)$$

Esto nos permite visualizar las contribuciones a la carga bombeada para los diferentes valores en el espacio de parámetros de gate, independientemente del contorno a elegir. En la Fig. 3.13 vemos mapas con los valores de dQ para un sistema con y otro sin defecto. El sistema con defecto muestra un incremento de casi tres órdenes de magnitud en la carga bombeada respecto del sistema sin defecto. Este comportamiento resulta anti intuitivo si se tiene en cuenta que la conductancia se ve afectada negativamente en presencia de un defecto. Sin embargo, el bombeo de carga se ve favorecido por diferentes efectos de interferencia como mostraremos más adelante.

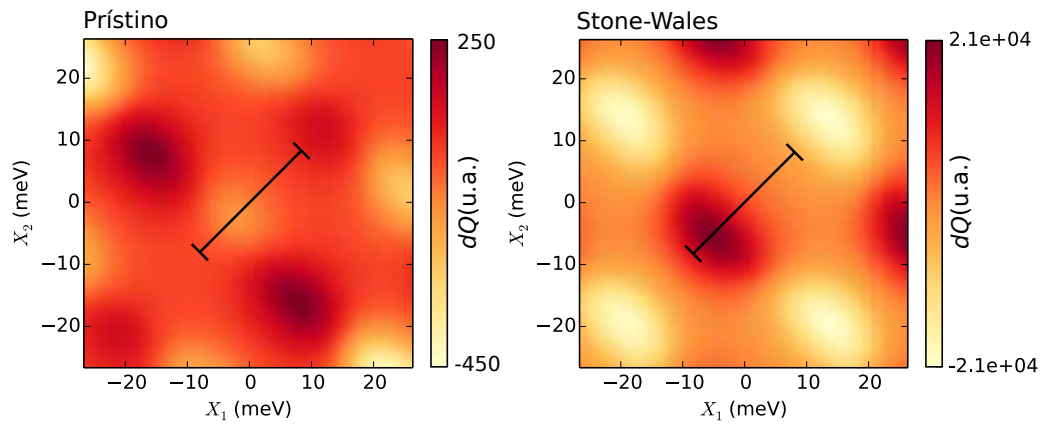


Figura 3.13: Mapa del kernel de bombeo dQ para un sistemas de largo $L = 111,45$ nm y energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 21,6$ meV; en los casos prístino y con defecto Stone-Wales. El espaciamento de niveles para es $\Delta = 16,42$ meV (línea negra sobre los mapas).

La matriz de scattering contiene dos tipos de elementos, algunos que corresponden a procesos de transmisión y otros de reflexión. Por ello nos interesa conocer la contribución al bombeo total de cada proceso por separado. De la ec. 3.17 podemos separar cada uno de estos términos, dQ_t para la transmisión y dQ_r para la reflexión ($dQ = dQ_t + dQ_r$). En la Fig. 3.14 vemos mapas de las contribuciones por separado. Para el sistema prístino, las magnitudes máximas de bombeo para las componentes de transmisión y reflexión se mantienen dentro del mismo orden. En el caso con defecto la componente de reflexión es un orden de magnitud superior a la de transmisión. En ambos casos la contribución dominante corresponde al término dQ_r .

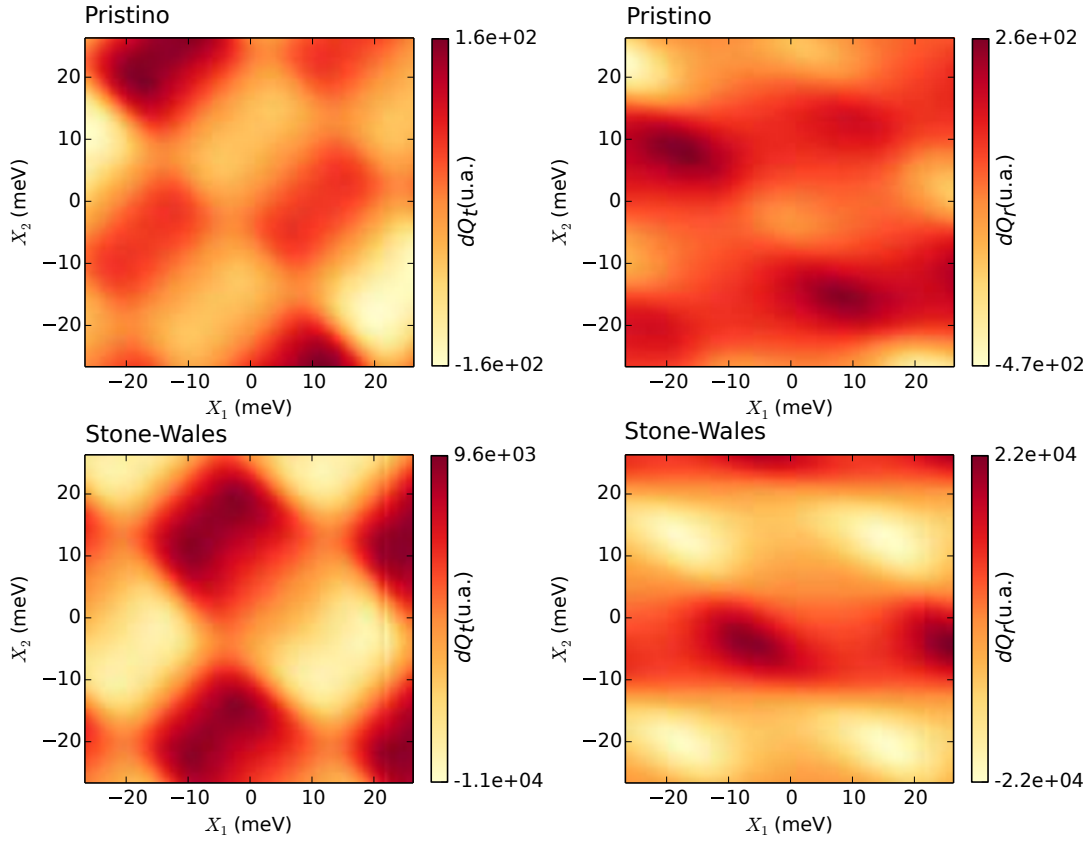


Figura 3.14: Mapas de las componentes del kernel de bombeo dQ por separado (dQ_t transmisión y dQ_r reflexión) para un sistemas de largo $L = 111,45$ nm y energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 21,6$ meV. Vemos que las magnitudes en las componentes de reflexión son mayores que en las componentes de transmisión.

Observamos también que existe una fuerte dependencia de las magnitudes de los picos de bombeo ($dQ^{max/min}$) con el tamaño del sistema. Desde un punto de vista experimental es muy importante conocer cómo se comportan estas magnitudes en función del ancho y largo del dispositivo. Por ello realizamos simulaciones para distintos valores y comparamos los valores de los máximos más próximos al punto $X_1 = X_2 = 0$ y que se encuentran sobre la diagonal $X_1 = X_2$ ⁴.

En las Fig. 3.15 (a)-(b) vemos cómo escalan estas magnitudes con el ancho. Las líneas rojas corresponden al bombeo total (dQ) y las grises a la componente de transmisión (dQ_t). Encontramos que en sistemas prístinos el valor del máximo se mantiene constante; en cambio para sistemas con defecto vemos una dependencia como $1/\text{ancho}$. Esto era esperable dado que podemos

⁴Siempre que comparemos entre diferentes sistemas, lo haremos desde este punto de referencia.

reducir el sistema prístino a un sistema unidimensional y ver que el comportamiento del canal conductor no depende del ancho. En cambio en el sistema defectuoso vemos que a medida que se incrementa el ancho la influencia del defecto tiende a diluirse. Respecto del largo (Fig. 3.15 (c)-(d)) observamos un aumento en las magnitudes de bombeo para ambos casos. Entendemos que esto se debe a que al aumentar el largo, se reduce el espaciamiento medio de niveles lo que lleva a variaciones más rápidas en los elementos de la matriz de scattering, incrementando de este modo el valor de las derivadas en la ec. 3.17.

Para poder comparar los valores de corriente bombeada entre diferentes valores de L , elegimos un contorno tal que encierre un único máximo/mínimo. Dado que la distancia entre máximos/mínimos escala con el espaciamiento de niveles como la inversa del largo, nuestra área de integración disminuye como L^{-2} . Estos factores combinados dan como resultado un comportamiento como el observado en las Fig. 3.15 (e)-(f). Los valores de corriente bombeada llegan al orden de los picoamperios para frecuencias de 10 Ghz.

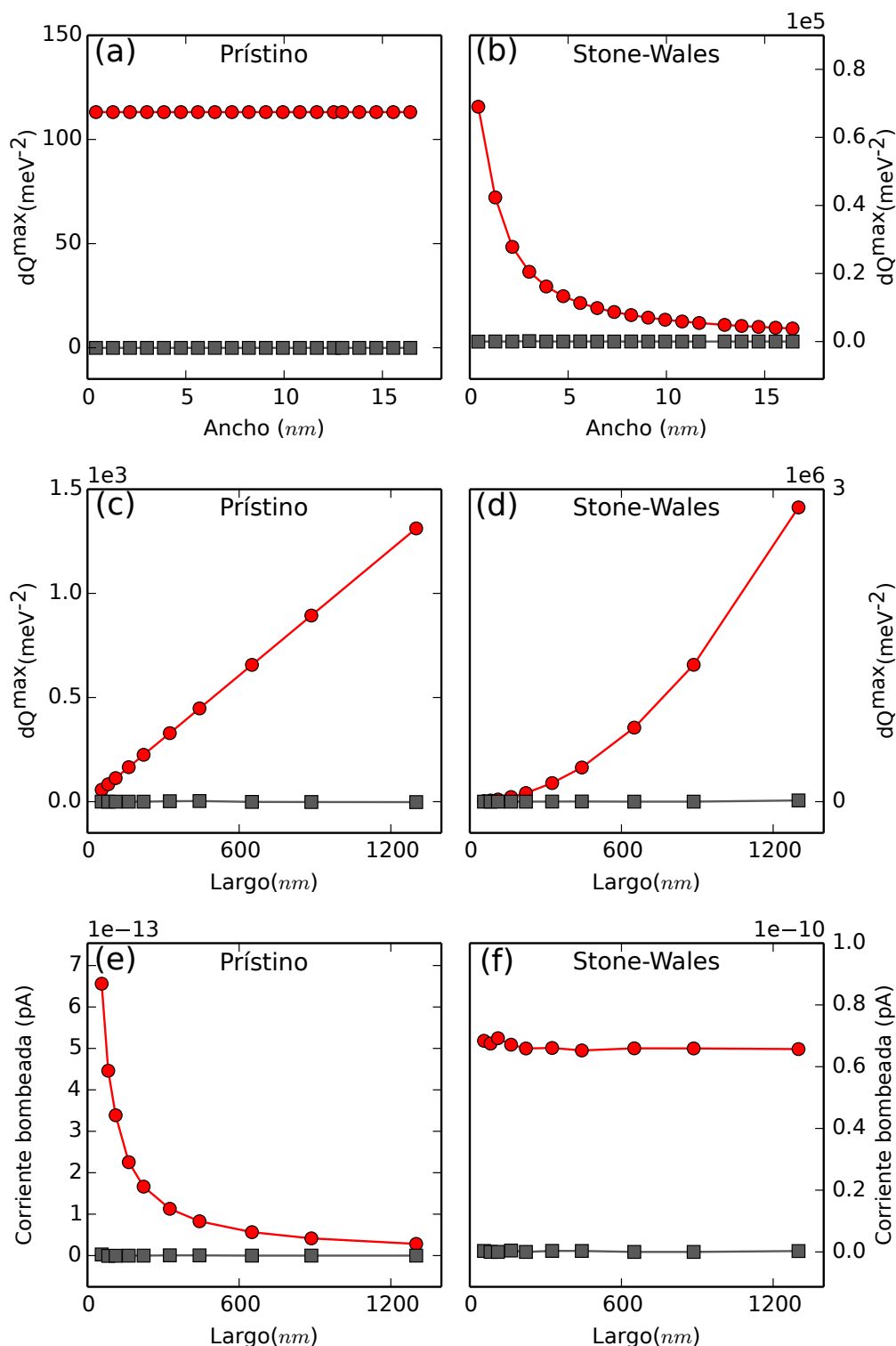


Figura 3.15: Scalings de dQ y corriente bombeada para diferentes tamaños de sistema. (a) y (b) muestran la dependencia con el ancho para sistemas de largo $L = 111,45$ nm y energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 13,5$ meV. Los puntos rojos corresponden al máximo del kernel de bombeo total dQ^{max} y los grises a la componente de transmisión dQ_t^{max} . (c) y (d) muestran la dependencia con el largo para cintas de 3 nm de ancho. (e) y (f) muestran la dependencia con el largo de corriente bombeada para un contorno circular de integración de diámetro igual al espaciamiento de niveles y centrado en el máximo del kernel de bombeo dQ . La frecuencia de oscilación de los gates fue elegida en 10GHz . En todos los casos el factor de acople de Fabry-Pérot fue de $\gamma_{FP} =$

$$0,7\gamma_0$$

Otro parámetro de suma importancia es el acople de Fabry-Pérot del sistema con los contactos. Como mencionamos anteriormente, las oscilaciones de Fabry-Pérot en la conductancia se incrementan en amplitud a medida que el acople se vuelve imperfecto. La Fig. 3.16 muestra la dependencia de los máximos de bombeo (dQ^{max}) con el acople de Fabry-Pérot. Tanto en el caso prístino como en el defectuoso, se observa un incremento notable a medida que el acople se vuelve menor.

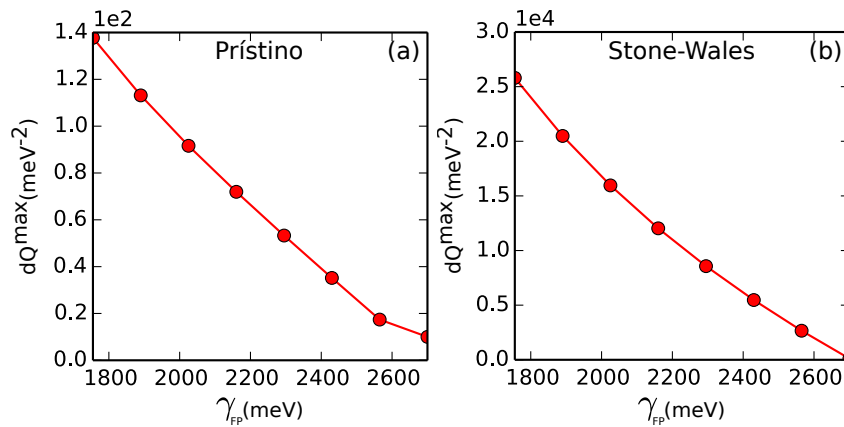


Figura 3.16: Scaling del acople de Fabry-Pérot con los máximos de bombeo (dQ^{max}) para un sistema de largo $L = 111,45$ nm y 3 nm de ancho. Energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 13,5$ meV.

Como conclusión de esta sección podemos decir que se demostró que la presencia de un defecto Stone-Wales en cintas de grafeno, produce un incremento en el bombeo adiabático de carga. Este incremento depende fuertemente de parámetros del sistema como son el ancho, el largo y los acoples de Fabry-Pérot. Se vio que la componente de reflexión de la matriz de scattering es la que más contribuye a esta corriente e bombeo. Este tipo de comportamiento parece reproducirse de modo similar en otros sistemas. A continuación desarrollaremos un análisis similar para nanotubos de carbono con defecto Stone-Wales.

3.3.3. Nanotubos de carbono

Una de las inquietudes que se desprenden de los resultados anteriores, es cuánto dependen del sistema elegido. Es decir, qué tanto dependen del material en particular y del tipo de defecto. Por ello nos propusimos realizar el

mismo estudio sobre un material muy similar como son los nanotubos de carbono. Elegimos los nanotubos de carbono dado que su estructura de red puede alojar defectos Stone-Wales, como así también otros defectos topológicos comunes a la red de grafeno. Esto nos permite realizar comparaciones con los resultados obtenidos en grafeno, sin mencionar que además es un material de gran importancia tecnológica.

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas formadas por átomos de carbonos dispuestos en una red hexagonal equivalente a la del grafeno. Podemos imaginarlos como cilindros construidos con cintas de grafeno. Inicialmente fueron descubiertos en 1991 [2] formando multicapas de cilindros concéntricos (MWNTs). En 1993 se sintetizaron por primera vez nanotubos compuestos por una sola capa de átomos de carbono [96] (SWNTs). Estos nanotubos poseían una notable pureza cristalina y alcanzaban diámetros de tan solo un nanómetro. Poseen cualidades físicas muy similares a las del grafeno.

Como mencionamos en la sección 2.1.4.3, existen nanotubos metálicos y nanotubos semiconductores. El dispositivo que modelamos consiste en un nanotubo de carbono zig-zag de carácter metálico. A continuación reproduciremos el análisis realizado en nanocintas grafeno.

3.3.3.1. Conductancia en nanotubos de carbono zig-zag

Comenzaremos el análisis de este sistema observando qué sucede en su conductancia. En la Fig. 3.17 vemos la comparación entre la conductancia de un tubo prístino y un tubo con defecto Stone-Wales de diámetro $d = 2,34$ nm y largo $L = 111,45$ nm. El defecto fue ubicado exactamente en el centro de la muestra. Para emular contactos imperfectos el sistema se encuentra débilmente acoplado y presenta oscilaciones de Fabry-Pérot en la conductancia.

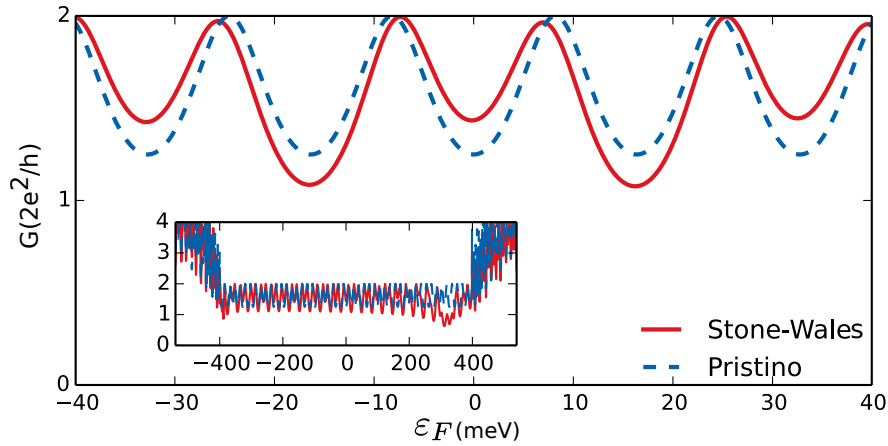


Figura 3.17: Conductancia para nanotubos de carbono zig-zag con y sin defecto de largo $L = 111,45$ nm y diámetro 2,34 nm. El sistema se encuentra débilmente acoplado por contactos imperfectos $\gamma_{FP} = 0,7\gamma_0$.

Vemos también depresiones en los extremos del primer plateau de conductancia para el caso de nanotubo con defecto. Al igual que en grafeno, estas depresiones se encuentran lejos del punto de neutralidad de carga para nanotubos de diámetro pequeño y son por lo tanto regiones de difícil acceso experimental. Se observa nuevamente, una doble oscilación correspondiente a la presencia de un defecto en el centro de la muestra.

Hasta aquí vemos un comportamiento similar al del grafeno, salvo por una importante diferencia que es que los nanotubos de carbono zig-zag en su variedad metálica, alcanzan valores de conductancia de $4e^2/h$ en el primer plateau. Este valor de conductancia se debe a que el material posee dos autoestados metálicos que brindan dos canales independientes. Con la presencia de un defecto, los canales dejan de ser independientes y los autoestados pueden mezclarse. Esta característica aporta complejidad dado que aparecen más elementos no nulos en la matriz de scattering.

Al igual que en la simulación anterior, nuestro dispositivo posee dos gates capaces de alterar la energía de Fermi de los electrones en diferentes regiones de la muestra. En la Fig. 3.18 vemos un mapa de la conductancia variando los gates X_1 y X_2 a una energía de Fermi fija $\varepsilon_F = 13,5$ meV. Como mencionamos, los máximos de conductancia alcanzan un valor de $4e^2/h$ y se puede apreciar el espaciamiento de niveles característico para esta longitud de sistema (línea negra sobre los mapas).

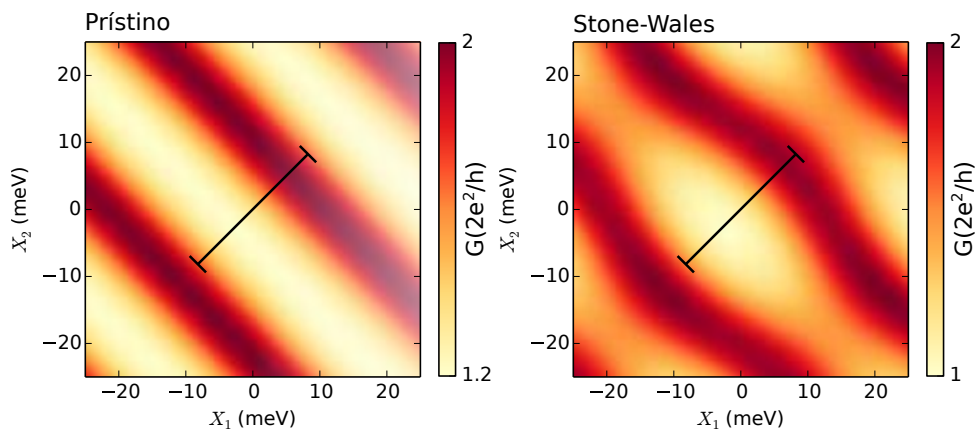


Figura 3.18: Mapas del kernel de bombeo dQ para sistemas de largo $L = 111,45$ nm, diámetro $d = 2,34$ nm y energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 13,5$ meV; para sistema prístino y sistema con defecto Stone-Wales. El espaciamento de niveles para esta longitud de sistema es $\Delta = 16,42$ meV (línea negra sobre los mapas).

Viendo estos mapas de conductancia, es de esperar que los resultados para el bombeo muestren alguna similitud con los resultados obtenidos en grafeno. Sin embargo, el bombeo depende también de las fases en las amplitudes de transmisión y reflexión, que no pueden apreciarse en estas gráficas y que a priori no sabemos cómo pueden estar siendo afectadas por la presencia del defecto y la mezcla de canales.

3.3.3.2. Bombeo en nanotubos de carbono Zig-Zag

La Fig. 3.19 muestra mapas del kernel de bombeo dQ para un tubo de largo $L = 111,45$ nm, diámetro $d = 2,34$ nm a energía de Fermi $\varepsilon_F = 13,5$ meV. Nuevamente observamos en estos mapas que las magnitudes de bombeo en el sistema con defecto son superiores a las del sistema prístino. Además la estructura de máximos y mínimos es similar a la observada en grafeno (Fig. 3.13).

Como se mencionó anteriormente una diferencia importante con el grafeno es que los nanotubos elegidos poseen dos canales conductores a esta energía de Fermi. En el bombeo en sistemas prístinos, estos canales son independientes y contribuyen por separado a aumentar la magnitud de carga bombeada mientras que en los sistemas con defecto, aparecen términos que contribuyen al bombeo que corresponden a la mezcla de canales.

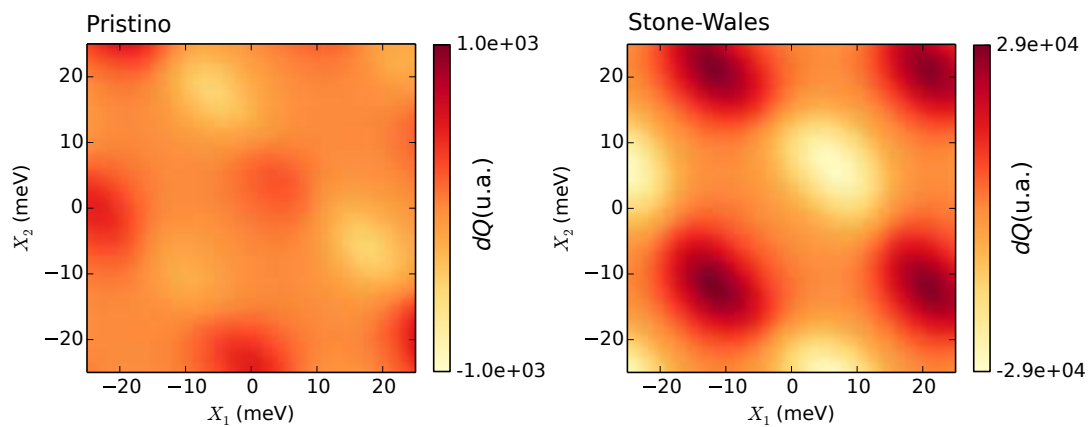


Figura 3.19: Mapa del kernel dQ para un sistemas de largo $L = 111,45$ nm, diámetro $d = 2,34$ nm y energía $\varepsilon_F = 13,5$ meV; para sistema prístino y sistema con defecto Stone-Wales.

Nuevamente resulta importante caracterizar como escalan estas magnitudes con el largo y el diámetro de los nanotubos. En la Fig. 3.20 vemos los valores de los máximos del kernel de bombeo dQ (líneas rojas) para diferentes tamaños.

Las magnitudes para distintos anchos se mantiene constante en el sistema prístino y escala como $1/\text{ancho}$ para el sistema con defecto. A su vez vemos que la contribución a los máximos de bombeo dada por los elementos de transmisión de la matriz de scattering (línea gris) son marginales comparados con la magnitud total, lo que significa que los elementos de reflexión siguen siendo los que más contribuyen al bombeo.

Respecto del scaling con el largo, nuevamente el sistema prístino muestra un incremento lineal de las magnitudes, y el sistema con defecto un incremento cuadrático.

Hasta aquí mostramos que un defecto Stone-Wales produce un incremento dramático en la carga bombeada. Sin embargo este aumento no depende de la geometría de este defecto en particular, sino que puede generalizarse para otros defectos. Para ver esto, en la siguiente sección exploramos un modelo sencillo y general.

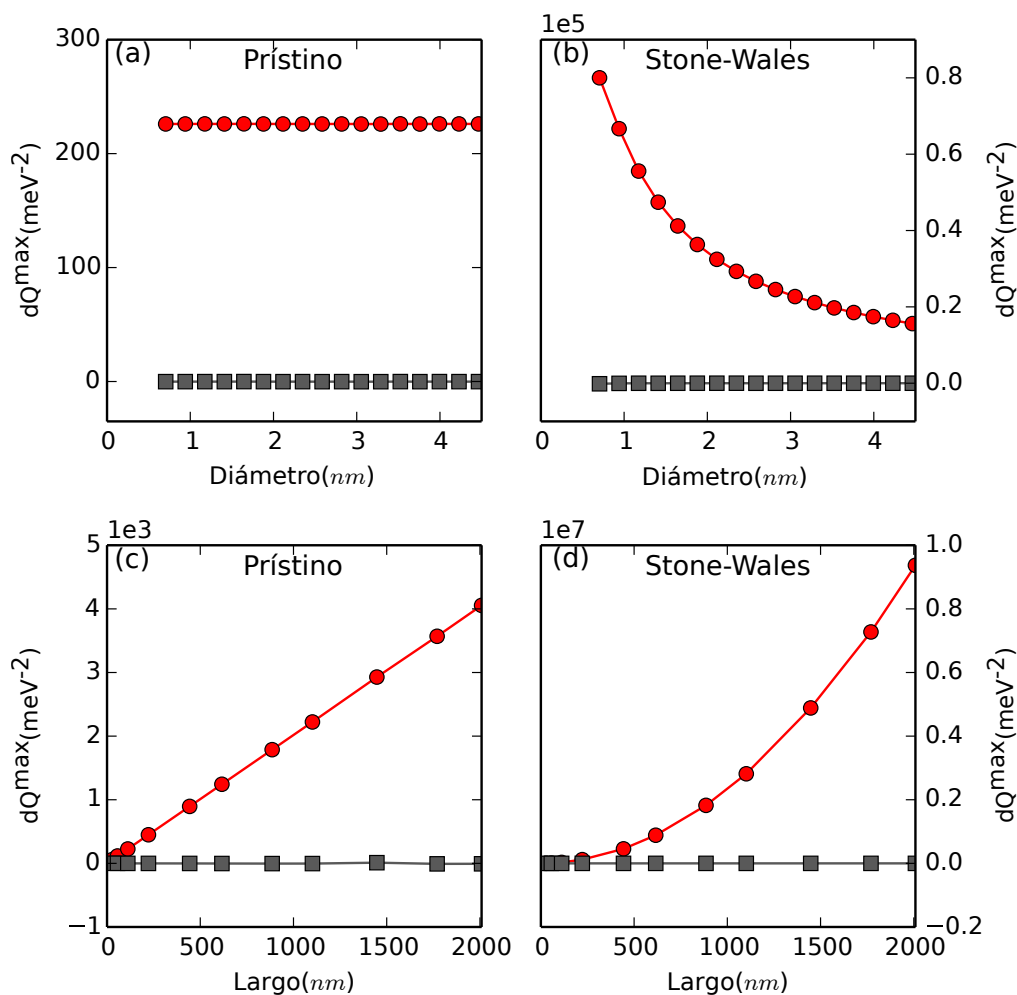


Figura 3.20: (a) y (b) muestran la dependencia de los máximos del kernel de bombeo dQ para sistemas de largo $L = 111,45 \text{ nm}$ y energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 13,5 \text{ meV}$ con el diámetro de los nanotubos. (c) y (d) muestran la dependencia con el largo para nanotubos de $2,34 \text{ nm}$ de diámetro y energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 13,5 \text{ meV}$.

3.3.4. Modelo de matriz de scattering con defecto

Durante el estudio de los modelos anteriores, pudimos apreciar a través de diferentes parametrizaciones del defecto, e incluso produciendo vacancias o rupturas aleatorias en diferentes lugares de la red, que la magnitud de bombeo era siempre superior en los casos defectuoso. Por esta razón, decidimos modelar un sistema con matrices de scattering considerando la propagación por un único modo y con un solo defecto.

Este modelo consiste en la composición de matrices de scattering [44] que representan tres diferentes bloques del sistema. El bloque de *lead*, que representa estados que se propagan desde y hacia el infinito; el bloque de *gate*,

donde los estados se propagan libremente (es decir que no se producen reflexiones) y se modifican según el potencial de gate; y el bloque de defecto que es la matriz de scattering correspondiente a una cadena tight-binding con un único sitio de energía E_d .

De esta forma podemos modelar un sistema en el régimen de Fabry-Pérot, con gates independientes en diferentes regiones y colocar una barrera central a la cual podemos controlar de manera continua su energía de sitio y por lo tanto sus propiedades de scattering.

En la Fig. 3.21 vemos la conductancia para este modelo. La longitud de las oscilaciones de Fabry-Pérot se corresponden con la longitud del sistema. En el bloque de defecto se eligió un sitio con energía $E_0 = 0,2\gamma_0$ y nuevamente se observa una doble oscilación en la conductancia.

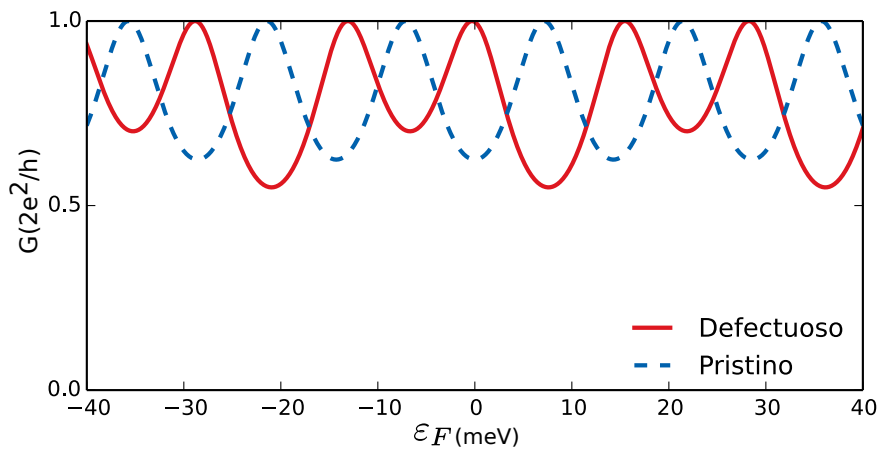


Figura 3.21: Conductancia en función de la energía de Fermi ε_F para un sistema de largo $L = 130$ nm, con contactos imperfectos ($\gamma_{FP} = 0,7\gamma_0$). La línea a rayas corresponde al sistema prístino y la sólida a un sistema con un único defecto ubicado en el centro del sistema ($L/2$) y con energía de sitio $E_d = 0,2\gamma_0$.

Los mapas para la conductancia a energía de Fermi fija y diferentes valores de gate (Fig. 3.22) son similares a los anteriormente vistos, al igual que los mapas para el bombeo (Fig. 3.23). Consistentemente muestran que el defecto incrementa la magnitud de carga bombeada.

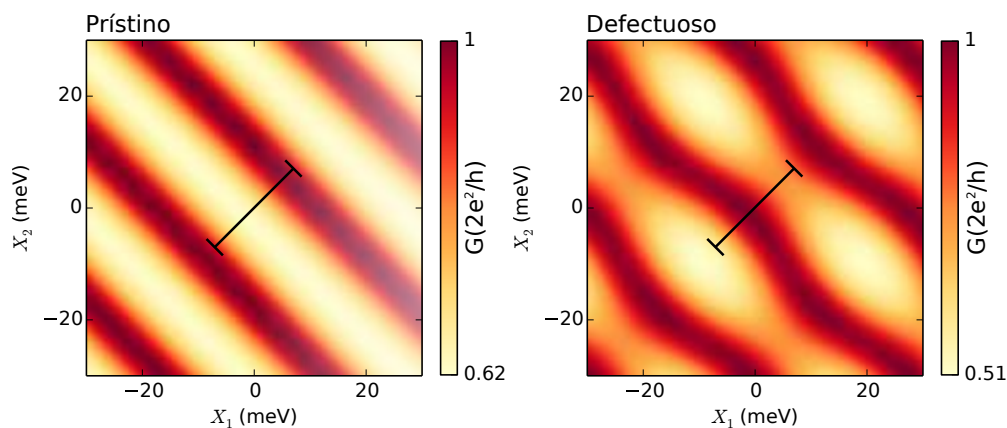


Figura 3.22: Mapas de la conductancia para sistemas con y sin defecto de largo $L = 130$ nm a energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 13,5$ meV. El sistema con defecto posee un único defecto ubicado en el centro ($L/2$) con energía diferente al resto ($E_d = 0,2\gamma_0$).

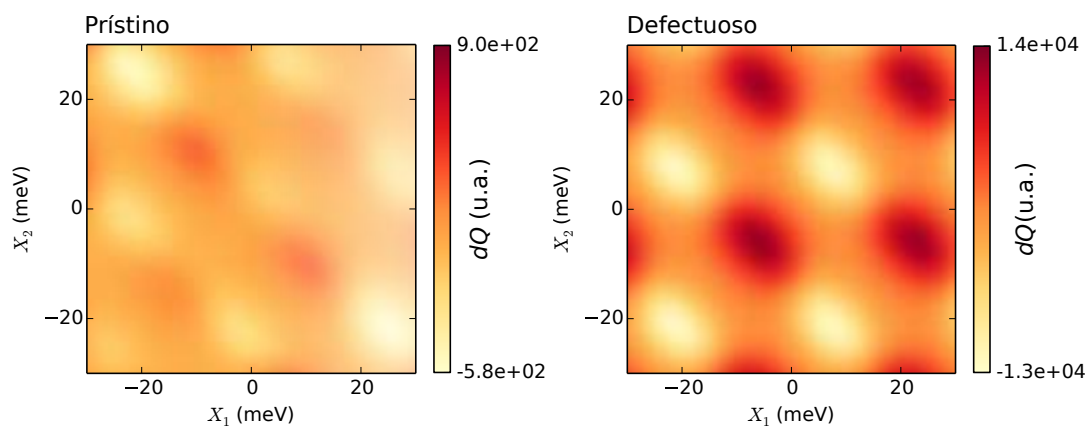


Figura 3.23: Mapas del kernel dQ para sistemas con y sin defecto de largo $L = 130$ nm a energía de Fermi fija en $\varepsilon_F = 13,5$ meV. El sistema con defecto posee un único defecto ubicado en el centro ($L/2$) con energía diferente al resto ($E_d = 0,2\gamma_0$).

Con este modelo podemos modificar de modo continuo la energía del sitio del defecto. Cuando la energía del sitio de defecto es $E_d = 0$, el defecto es transparente y el sistema se comporta como un sistema prístino. En cambio, cuando la energía de este sitio es distinta de cero, aparecen componentes de reflexión en el bloque del defecto.

En la Fig. 3.24 vemos un scaling para los máximos del kernel de bombeo dQ en función de la energía del sitio de defecto, para diferentes valores de acople de Fabry-Pérot. A medida que se incrementa el valor absoluto de la energía del defecto, vemos un incremento en los máximos del kernel de bombeo.

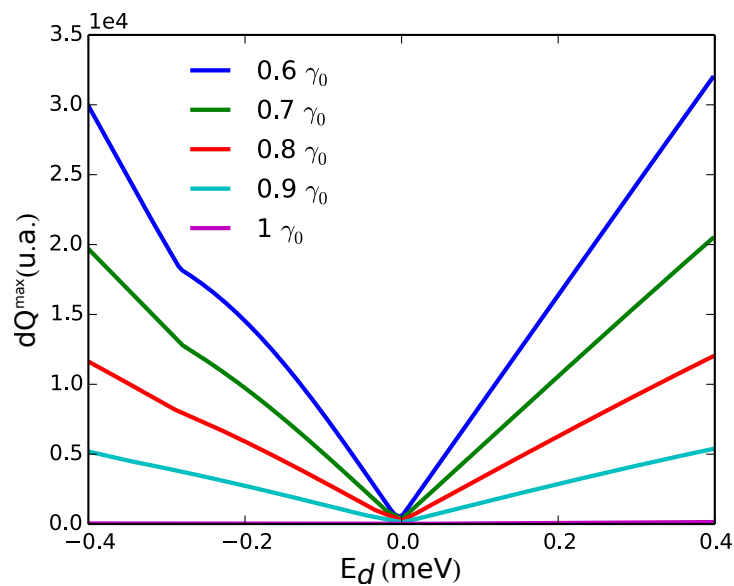


Figura 3.24: Scalings de los máximos del kernel bombeo dQ en función de la energía del sitio de defecto E_d , para diferentes valores del factor de acople de Fabry-Pérot γ_{FP} .

Estos resultados muestran de un modo general que al introducir un defecto, se deterioran las propiedades de conductancia y favorece el bombeo. En el límite de baja densidad de defectos, es de esperar que esta tendencia se mantenga.

3.4. Conclusiones

Como conclusión de este capítulo podemos decir que el resultado más llamativo es que la magnitud de carga bombeada se incrementa en presencia de defectos. Nuestra principal hipótesis fue que este incremento está ligado al incremento en las interferencias cuánticas. La presencia de defectos naturalmente aumenta las interferencias y es evidencia de ello el aumento en la amplitud de las oscilaciones de Fabry-Pérot en la conductancia.

Analizamos el bombeo cuántico en tres sistemas diferentes. Dos de ellos, grafeno y nanotubos de carbono, son materiales muy similares que soportan el mismo tipo de defecto. En ambos casos los incrementos en la magnitudes del kernel de bombeo fue muy superior en presencia del defecto. El tercero, un sistema unidimensional, nos permitió tener mayor libertad para “encender” y “apagar” el defecto, y con ello las interferencias producidas por él. Estos

resultados mostraron que el defecto incrementa las magnitudes del kernel de bombeo, reforzando así nuestra hipótesis. Esto permite ver de un modo más general que el incremento en el bombeo no se debe a la naturaleza del sistema ni del defecto en particular. Es de esperar que este tipo de resultados pueda repetirse en una amplia variedad de materiales y defectos.

Observamos también que existe una fuerte dependencia con las dimensiones del sistema en grafeno y nanotubos de carbono. El aumento del ancho mantiene constante las magnitudes del kernel de bombeo en el sistema sin defecto y las disminuye en el sistema con defecto. Esto se debe a que a medida que se incrementa el ancho, la influencia del defecto se diluye. Respecto de la dependencia con el largo, en ambos casos la magnitud del kernel de bombeo se incrementa a medida que se incrementa el largo; el sistema sin defecto muestra una dependencia lineal y en el sistema con defecto una dependencia cuadrática. En todos los casos las magnitudes son siempre superiores en los sistemas con defecto y la mayor contribución viene dada por las componentes de reflexión del kernel de bombeo.

El incremento observado en las magnitudes de corriente de bombeo de los sistemas con defecto, podría resultar de suma importancia desde el punto de vista experimental y tecnológico.

Contribuciones originales en este capítulo

- Desarrollo de códigos para el cálculo de bombeo cuántico adiabático en grafeno y nanotubos de carbono zig-zag, utilizando Hamiltonianos tight-binding y funciones de Green.
- Cálculo del bombeo cuántico adiabático en un sistema unidimensional basado en matrices de scattering.
- Encontramos que el bombeo de carga en el régimen adiabático es superior en los sistemas con defecto. El modelo unidimensional indica que los resultados son muy generales, y es posible que este tipo de comportamiento se observe en diversos sistemas.
- Parte de este trabajo fue publicado en la revista *Applied Physics Letters* [97].

Capítulo 4

Generación y control de corrientes polarizadas en valle en grafeno mediante defectos

Los electrones en un sólido ocupan estados etiquetados por un índice de banda y por su cuasimomento. En muchos casos, los estados cercanos a la energía de Fermi se ubican en 'bolsillos' situados en diferentes regiones del espacio de cuasimomento. Si por ejemplo, tenemos dos de esos 'bolsillos', podemos pensarlos como una variable o grado de libertad binario adicional. Este se conoce como grado de libertad de valle y resulta muy interesante desde el punto de vista de la investigación fundamental, y que además podría tener importantes aplicaciones tecnológicas. Uno podría, por ejemplo, pensar en el transporte asociado a este grado de libertad, lo que se denomina *valleytronics*.

La valleytronics se presenta como una alternativa a la electrónica convencional, donde el grado de libertad de valle ofrece posibilidades más ricas que las de los electrones como simples cargas, y, al igual que el análogo de espín, permitiría dispositivos con menor disipación energética. En años recientes ha habido un creciente interés en el tema debido al descubrimiento de nuevos materiales que poseen múltiples valles, entre ellos el grafeno.

En este capítulo daremos una breve introducción a valleytronics en grafeno; qué es exactamente este grado de libertad y cuáles son los desafíos que se

presentan a la hora de generar y detectar corrientes de electrones de determinados valles y así poder darle usos en futuras aplicaciones tecnológicas. Finalmente mostraremos los resultados de nuestro trabajo donde utilizamos un defecto extendido en la red de grafeno para lograr control sobre este grado de libertad.

4.1. Introducción a *valleytronics* en grafeno

A diario hacemos uso de dispositivos electrónicos que funcionan esencialmente controlando y sensando los flujos de carga para realizar diferentes operaciones. Algunos de estos han estado entre nosotros desde la primera mitad del siglo XX y han sido perfeccionados y reinventados numerosas veces. Sin embargo, la electrónica convencional se ha desarrollado al punto tal de encontrarse con algunas limitaciones. En años recientes, han surgido diferentes propuestas para superarlas y desarrollar dispositivos que cumplan tareas equivalentes, pero explotando otras características físicas que poseen los electrones más allá de su carga.

Una de ellas es la idea de hacer uso del espín de los electrones, a la cual se denomina *Espintrónica*. A partir de la década del 60 y en particular en la década del 80, se lograron avances muy importantes en la investigación de fenómenos de espín en semiconductores [98] que permitieron tener control sobre este grado de libertad cuántico. En 1990 Supriyo Datta y Biswajit Das [99] proponen un dispositivo que hace uso del espín electrónico en vez de la carga para procesar información. El uso práctico del espín en el contexto de la electrónica se origina del descubrimiento de la magnetorresistencia gigante [100, 101]. Algunas de las ventajas de esta tecnología serían la posibilidad de desarrollar dispositivos más pequeños, veloces y eficientes energéticamente. A su vez el espín puede ser utilizado como una variable binaria (up ó down), lo que permitiría un cambio radical para ciertas operaciones.

Otro grado de libertad interesante es el de valle. Concretamente, un *valle* es una región en el espacio de pseudomomentos electrónico en un sólido, donde la banda de valencia y la banda de conducción se tocan. En algunos materiales existen múltiples regiones cerca de la energía de Fermi. Esto permite distinguir a los electrones en diferentes familias dependiendo del valle al cual

pertenezcan. A diferencia de los casos anteriores el control sobre esta característica es más complejo ya que los electrones pertenecientes a diferentes valles usualmente responden a campos magnéticos y eléctricos de igual manera.

El grafeno es un material que posee dos puntos de Dirac inequivalentes (K y K'), los estados cerca de estos puntos pertenecen a diferentes valles. Esto se aprecia en la Fig. 4.1 donde se muestra la relación de dispersión del grafeno. Es importante notar que estos valles se encuentran a una distancia significativa en el espacio de pseudomomento, lo que imposibilita que los electrones pasen de un valle a otro, a menos que existan perturbaciones de corto alcance adecuadas para producir tal transición.

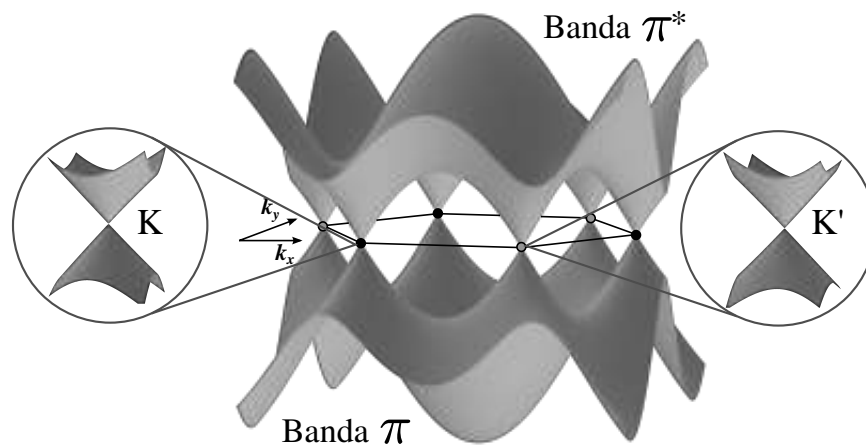


Figura 4.1: Los valles en grafeno. En la relación de dispersión vemos como las bandas de valencia y de conducción (π y π^* respectivamente) se tocan en los puntos K y K' formando dos valles inequivalente.

Al igual que con el espín, podemos pensar en dispositivos que funcionen utilizando el valle como una variable binaria. A pesar de la utilidad potencial de este concepto, los desafíos para poder controlar el grado de libertad de valle son importantes. En lo que sigue los mencionamos brevemente pero antes de eso, es importante mencionar que ya se ha logrado obtener corrientes donde los portadores pertenecen predominantemente a un valle, las llamadas corrientes polarizadas en valle. Esto se ha observado, por ejemplo, en los dicalcogenuros de metales de transición como MoS_2 [102, 103], WSe_2 [104] y WS_2 [105]. Al igual que el grafeno, estos materiales poseen dos valles (K y K') capaces de ser excitados selectivamente por medio de luz polarizada circularmente. El valle excitado depende de la dirección de polarización del

haz de luz. También se ha logrado con diferentes técnicas en materiales tales como diamante [106], nanotubos de carbono [107] y bismuto [108] entre otros.

4.2. Desafíos para la explotación del grado de libertad de valle en grafeno

Como primer paso para explotar este grado de libertad es necesario superar dos grandes desafíos. Por un lado está la generación de una corriente polarizada en valle. Los electrones que ocupan los valles K y K' del grafeno no presentan ningún tipo de asimetría, por lo que es necesario generarlas de algún modo para poder manipularlos selectivamente y producir así una corriente polarizada en valle. Por otro lado es necesario poder detectar qué tipo de polarización posee una corriente ya que éstas resultan indistinguibles mediante las técnicas convencionales.

En las siguientes subsecciones presentaremos algunos de los precedentes más importantes enfocados en estos dos grandes desafíos.

4.2.1. Generación de una corriente polarizada en valle

De entre los numerosos trabajos tendientes a la generación de corrientes polarizadas en valle en grafeno, daremos una breve descripción de dos de los trabajos más populares en el tema. El primero de ellos se basa en la utilización de cintas de grafeno de borde zigzag con una constricción, y el segundo en una línea de defectos sobre grafeno bulk que actúa como filtro de valles.

4.2.1.1. Constricción en cintas de grafeno

Una de las primeras propuestas para generar una corriente polarizada en valle fue realizada por Rycerz *et al.* [109] y consiste en utilizar cintas de grafeno zigzag con una constricción en la parte central. Las cintas de grafeno zigzag tienen la particularidad de que los estados de más baja energía poseen asimetría de transporte; esto significa que los electrones pueden desplazarse en

una dirección que está determinada por el valle que ocupen. Estos estados se encuentran localizados en los bordes de la muestra zigzag.

La Fig. 4.2-b muestra la relación de dispersión para las secciones de una cinta de grafeno zigzag con diferentes anchos como la de la Fig. 4.2-a. Por medio de un potencial de gate en la sección central, se controlan los niveles de energía y de este modo se permite que sólo aquellos electrones pertenecientes a uno de los valles atraviesen la constricción en un dado sentido. Este proceso se encuentra esquematizado en la Fig 4.2-b, donde solo uno de los electrones tiene permitido atravesar la constricción de izquierda a derecha (punto sólido). El otro es reflejado dado que no encuentra un estado que le permita seguir desplazándose con el mismo sentido (punto vacío).

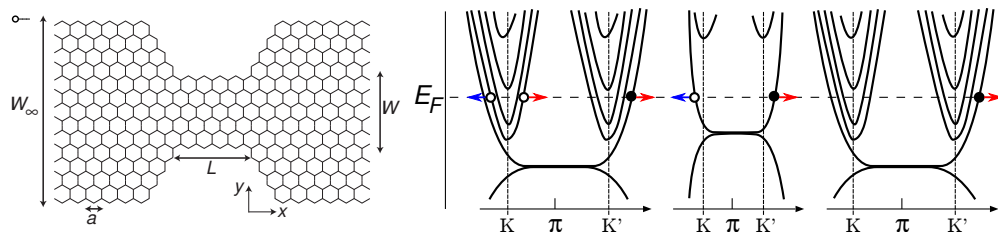


Figura 4.2: (a) Cinta de grafeno zigzag con una constricción central de ancho W . (b) Esquema de la relación de dispersión de las secciones de diferentes anchos. Un electrón en la sección izquierda es transmitido (punto sólido), mientras que el otro es reflejado (punto vacío) correspondientes a los valles K' y K respectivamente. Figuras adaptadas de [109].

Según muestran en sus resultados, es posible generar corrientes totalmente polarizadas en valle. Este trabajo es una de las referencias más importantes y si bien la idea resulta conceptualmente sencilla, hasta el momento no se ha reportado su realización experimental, debido quizás a las dificultades que plantea un dispositivo tan pequeño y que requiere de tanta precisión en sus bordes. Sin embargo es de esperarse que en poco tiempo sea posible realizar este tipo de dispositivos, gracias al avance en técnicas de crecimiento de cintas [34].

4.2.1.2. Filtro de valles utilizando líneas de defectos

Existe un tipo de defecto topológico extendido que puede formarse en la red de grafeno (Fig. 4.7), que permitiría generar corrientes polarizadas en valles.

Esto fue observado en el trabajo teórico de D. Gunlycke y C. T. White [110]. En un modelo de bajas energías mostraron que la probabilidad de transmisión de los electrones a través de una línea de estos defectos, depende del ángulo de incidencia y del valle que ocupan. En particular, mostraron que es posible obtener corrientes con alto grado de polarización de valle para determinados ángulos de incidencia.

El modelo considera un electrón (hueco) de energía ε e índice de valle $\tau = \pm 1$ que se aproxima a la línea de defecto desde la izquierda (derecha) con un ángulo de incidencia α . Asintóticamente lejos de la línea de defecto, la cuasipartícula ocupa un estado $|\Phi\rangle_\tau$ del grafeno. Sea $\vec{q} = (q_x, q_y)$ el vector de onda de la cuasipartícula medido desde el centro del valle ocupado, localizado en $\vec{K}_\tau = 4\pi\tau\hat{y}/3a$ (Fig. 4.3-a) donde a es la constante de red del grafeno e \hat{y} el vector unitario en la dirección de la línea de defectos. Recordando las definiciones dadas en la introducción, el Hamiltoniano tight-binding a primeros vecinos en grafeno puede ser expresado como $H_\tau = \hbar v_F(q_x\sigma_y + \tau q_y\sigma_x)$, donde $v_F = \sqrt{3}|\gamma|a/2\hbar$ es la velocidad de Fermi con el parámetro de hopping a primeros vecinos $\gamma \sim 2,7eV$ y σ_x, σ_y matrices de Pauli asociadas al grado de libertad de subred. El Hamiltoniano posee valores de autoenergía $E = \eta\varepsilon$, donde $\varepsilon = \hbar v_F q$ y $\eta = +1$ (-1) si la cuasipartícula es un electrón (hueco). De la relación de dispersión ε se sigue que velocidad de grupo es $v_F\hat{q}$, donde \hat{q} es el vector unitario en la dirección \hat{q} , dado que la cuasipartícula se desplaza en la dirección $\vec{q} = \eta q(\cos\alpha, \sin\alpha)$. Usando estas relaciones, los autoestados del Hamiltoniano para un determinado τ y α pueden ser expresados como

$$|\Phi_\tau\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|A\rangle + ie^{-i\tau\alpha}|B\rangle) \quad (4.1)$$

Donde $|A\rangle$ y $|B\rangle$ corresponden a las dos subredes en grafeno.

La estructura en la Fig. 4.3-b muestra una simetría muy útil a lo largo del defectos. En el límite $q \lim 0$, el operador de reflexión conmuta con el operador de traslación perpendicular a la línea de defectos. Por lo tanto, se pueden construir estados de simetría $|\pm\rangle$ para que sean simultáneamente autoestados del Hamiltoniano y del operador de reflexión. Como el operador de reflexión mapea los sitios A en los sitios B , y viceversa, puede ser representado por el operador σ_x actuando sobre las dos subredes. De los autoestados de σ_x , se obtiene

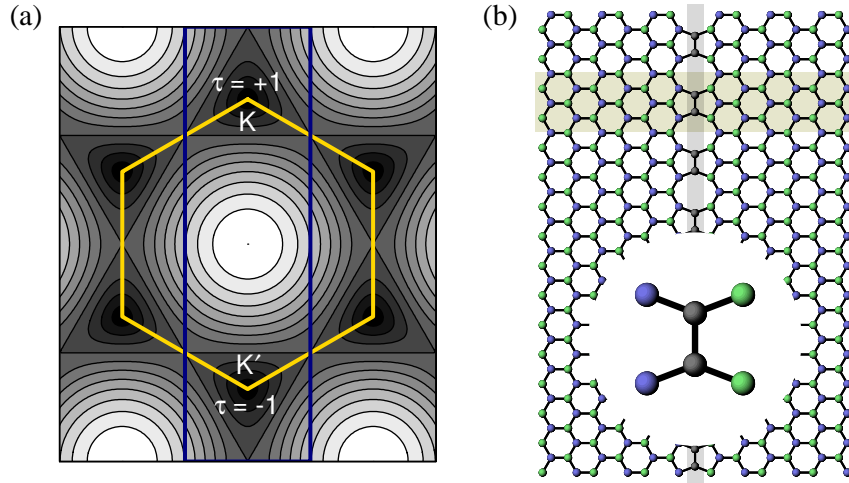


Figura 4.3: (a) Zona de Brillouin resaltada en amarillo con los dos valles inequivalentes K y K' , con sus respectivos valores de τ del modelo. (b) Esquema de la línea de defectos (resaltada en gris). La estructura exhibe simetría traslacional a lo largo del defecto con una celda primitiva resaltada horizontalmente (beige). Los dos átomos de subred en el grafeno señalados en azul y verde, se invierten en una reflexión con la línea de defectos, como se puede ver en la ampliación.

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|A\rangle \pm |B\rangle) \quad (4.2)$$

El estado del grafeno en la Ec. 4.1 expresado en la base de simetría adaptada es

$$|\Phi_\tau\rangle = \frac{1 + ie^{-i\tau\alpha}}{2} |+\rangle + \frac{1 - ie^{-i\tau\alpha}}{2} |-\rangle \quad (4.3)$$

El Hamiltoniano completo que describe el sistema puede ser dividido en tres términos, $\mathcal{H} = H_\tau + H_D + V$, los cuales representan el grafeno, la línea de defectos aislada, y la interacción entre ambas respectivamente. Como cada término conmuta con el operador de reflexión, los autoestados de \mathcal{H} en la base de simetría adaptada pueden ser simétricos o antisimétricos. Los estados antisimétricos tienen un nodo en la línea de defectos, y como resultado no hay elementos de matriz en el modelo de primeros vecinos que acoplen el lado izquierdo con el derecho. Por lo tanto, los estados antisimétricos no contribuyen con la transmisión a través de la línea de defectos. Sin embargo hay dos estados simétricos en el nivel de Fermi que no poseen un nodo en la línea de defectos. Como estos estados son autoestados extendidos del

Hamiltoniano completo, puede transportar cuasipartículas a través del defecto sin producir scattering. Finalmente la probabilidad de transmisión de una cuasipartícula que se aproxima a la línea de defectos es

$$T_{\tau} = |\langle + | \Phi_{\tau} \rangle|^2 = \frac{1}{2}(1 + \tau \sin \alpha) \quad (4.4)$$

La suma de las probabilidades de transmisión en los dos valles es $\sum_{\tau} T_{\tau} = 1$. La Fig 4.4 muestra la transmisión en función del ángulo de incidencia y el índice de valle. La probabilidad de transmisión varía significativamente con el ángulo de incidencia. En ángulos rasantes al defecto, la probabilidad de transmisión o reflexión es casi total, y depende del índice de valle τ .

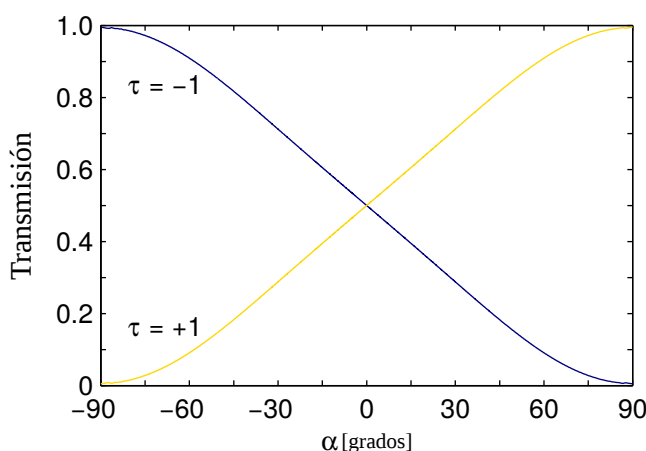


Figura 4.4: Transmisión en función del ángulo para electrones K y K' al nivel de Fermi con índice de valle τ y ángulo de incidencia α . Los ángulos están tomados respecto de la recta normal a la línea de defecto (ver Fig. 4.3). Figuras adaptadas de [110].

Nuestro trabajo en polarización de valles en grafeno que se presenta en este capítulo está inspirado por la Ref. [110]. Por eso en lo que sigue introduciremos en más detalle este tipo de defectos.

4.2.2. Detección de una corriente polarizada en valle

Una vez generada una corriente polarizada, es necesario distinguir a que valle pertenecen los electrones de dicha corriente. Nuevamente nos encontramos con la dificultad que significa que los electrones sean prácticamente indistinguibles, salvo por su pseudomomento. En el grafeno poseen una simetría

tal, que responden de igual modo ante estímulos como campos eléctricos o magnéticos.

Sin embargo se puede romper esta simetría exponiendo la red de grafeno a un potencial de *staggering*¹; de este modo se rompe la simetría de inversión, se abre un gap y aparece una curvatura de Berry no nula y de signos opuestos en cada valle [111]. La existencia de una curvatura de Berry no nula da lugar a que se generen velocidades anómalas en la propagación, y aparece lo que se conoce como efecto Hall cuántico anómalo. En este se dan corrientes perpendiculares a la dirección de la corriente eléctrica, aún en ausencia de campo magnético. Se denomina a éstas corrientes como corrientes topológicas y se pueden describir por

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = eE + ev(k), \quad v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(k)}{\partial k} + \dot{\mathbf{k}} \times \Omega(k) \quad (4.5)$$

donde E y B son los campos magnéticos y eléctricos, Ω la curvatura de Berry y $v(k)$ la velocidad de grupo. Experimentalmente se logró simular este potencial de *staggering* en un trabajo realizado por R. V. Gorbachev *et al.* [112], al depositar una capa de grafeno sobre un cristal de nitruro de boro hexagonal. Debido a que en grafeno sobre nitruro de boro hexagonal la curvatura de Berry tiene signos opuestos en cada valle, la dirección de la corriente Hall tiene signos opuestos para los electrones de los diferentes valles (Fig. 4.5-a). En este experimento se lograron medir respuestas no locales a campo magnético nulo en un dispositivo multiterminal como el que se muestra en la Fig. 4.5-b, que evidencian corrientes polarizadas en valle. Con este tipo de mecanismo, sería posible detectar qué tipo de polarización posee una corriente.

¹Los sitios A y B de la celda unidad del grafeno dejan de tener igual energía de sitio.

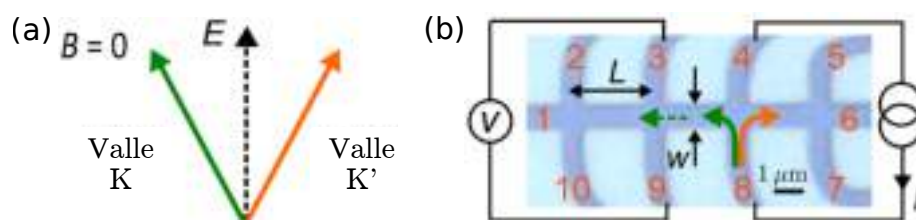


Figura 4.5: (a) Representación de la dirección de movimiento de los electrones de diferentes valles inducida por la curvatura de Berry, en presencia de un campo eléctrico E y campo magnético B nulo. La diferencia de direcciones se debe a que la curvatura de Berry en grafeno sobre nitruro de boro hexagonal presenta signos opuestos en cada valle (Ec. 4.5). (b) Micrografía del dispositivo multiterminal utilizado para realizar mediciones no locales; $L \sim 3,5 \mu m$, $W \sim 1 \mu m$. Figuras adaptadas de [112]

A continuación desarrollaremos nuestro trabajo sobre polarización de valles en grafeno. Primero describiremos precisamente la línea de defectos; luego nuestro modelo y los resultados que muestran que es posible controlar la polarización de corrientes.

4.3. Línea de defectos en grafeno

Las líneas de defectos son un tipo de defecto topológico extendido que puede formarse sobre la red de grafeno. Uno de estos posibles defectos está compuesto por pares de pentágonos y octágonos (5-5-8) [113, 114] (Fig. 4.6). Este defecto se forma por la traslación relativa entre dos regiones de una capa de grafeno por un vector de traslación $1/3(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ donde \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son los vectores de red del grafeno, formándose un defecto en la dirección $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$.

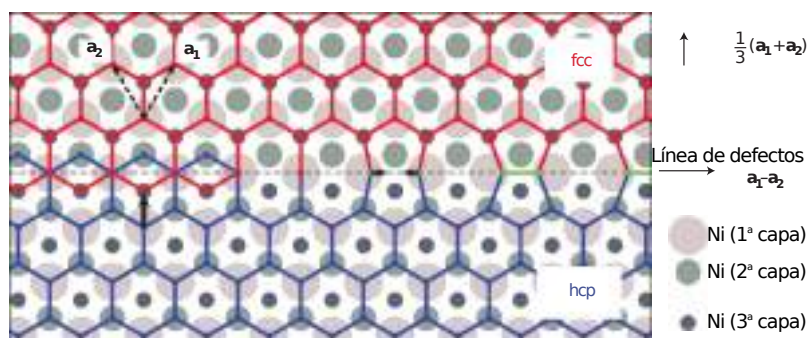


Figura 4.6: Esquema de una capa de grafeno sobre Ni ocupando dos diferentes configuraciones cristalinas, fcc y hcp, y generando un defecto extendido.

Figura adaptada de [113].

Más allá de su ocurrencia natural en muestras policristalinas [115, 116], se pueden sintetizar al crecer grafeno sobre un sustrato de Ni(111). Los cristales de Ni presentan dos posibles arreglos cristalinos, fcc y hcp. Cuando se utiliza un proceso de deposición química de vapor (CVD de sus siglas en inglés) para crecer una capa de grafeno, los átomos de carbono pueden ocupar cualquiera de estas dos configuraciones cristalinas. Una pequeña traslación puede cambiar la geometría de la red de fcc a hcp. El crecimiento de dos dominios con geometrías cristalinas diferentes, genera las condiciones necesarias para la formación de defectos extendidos como se muestra en la Fig 4.6. La Fig. 4.7 muestra una imagen de STM donde se observa el defecto extendido en grafeno.

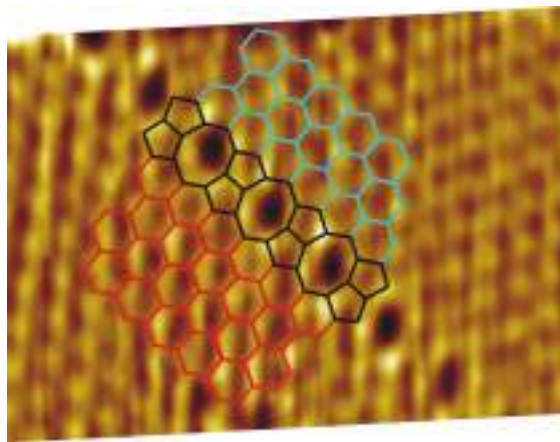


Figura 4.7: Imagen de microscopio de efecto túnel de grafeno sobre Ni(111) con esquema superpuesto del defecto formado. Figura adaptada de [113].

Otra técnica con la que es posible generar este defecto es por medio de un haz de electrones y calentamiento Joule [114]. A partir de un hueco generado intencionalmente en una capa de grafeno y una corriente aplicada atravesando dicho hueco, se logran las condiciones para que pares de pentágonos-hexágonos (5-6) naturalmente presentes en el borde del hueco, sirvan como semilla para la línea de defectos. Mayor movilidad de átomos y menores restricciones topológicas cerca del borde del grafeno, favorecen que el defecto crezca desde el borde del hueco y generalmente en la dirección de la corriente. El defecto semilla 5-6, se desplaza progresivamente dejando tras de sí un defecto 5-5-8. Esta técnica permite tener un mayor grado de control en cuanto a la posición y extensión del defecto, lo cual es de suma importancia desde el punto de vista tecnológico [115, 117–120].

A continuación desarrollaremos nuestro modelo tight-binding de la línea de defecto en grafeno, y mostraremos cómo se puede extraer información respecto del valle al cual pertenecen los electrones mediante un cambio de base.

4.3.1. Modelo tight-binding de línea de defecto

El principal objetivo de este capítulo es estudiar en profundidad la propiedad de filtro de valle que poseen las líneas de defectos a partir de un modelo atómico tight-binding. Este modelo nos permite lograr mayor detalle respecto de los procesos que provocan el fenómeno de filtrado de valles y analizarlos en una región amplia de energía, en las proximidades y lejos del punto de Dirac. A priori el modelo posee una limitación que es que no se puede resolver el pseudomomento de los electrones de modo directo. Sin embargo logramos sortear esta dificultad mediante un cambio de base y algunas consideraciones de contorno.

Para comenzar con el modelo, consideramos una cinta de grafeno armchair descrita por un Hamiltoniano de electrones π :

$$\mathcal{H}_e = \sum_i E_i \hat{c}_i^\dagger c_i - \sum_{\langle i,j \rangle} \gamma_{i,j} [\hat{c}_i^\dagger c_j + h.c.] \quad (4.6)$$

donde \hat{c}_i^\dagger y \hat{c}_i son los operadores creación y aniquilación electrónico en el sitio i , E_i es la energía de sitio y $\langle i,j \rangle$ denota la suma sobre sitios a primeros vecinos. El hopping a primeros vecinos fue elegido como $\gamma_0 = 2,7eV$ [5].

Dado que nos interesa el límite bidimensional, podemos imponer condiciones periódicas de contorno a lo largo del borde armchair. Esto hace que el cuasimomento a lo largo de la dirección vertical sea un buen número cuántico que nos servirá a continuación.

La base del modelo tight-binding es una base localizada en el espacio real, por lo que no permite obtener información directa respecto de las probabilidades de transmisión en función del ángulo de incidencia. Por ello necesitamos expresar nuestro Hamiltoniano en una base de cuasimomentos de los electrones (k_x y k_y).

Para poder ganar resolución en el espacio recíproco, explotamos la condición periódica de contorno y cambiamos a una base en la que k_y este bien definida. En esta base el Hamiltoniano de una cinta armchair prístina con condiciones de borde periódicas puede ser escrita en una forma diagonal por bloques. Dado que la línea de defecto duplica la periodicidad de la red en la dirección y , en la base de modos transversales una línea de defectos solo se acopla con modos k_y que difieran en $|k_y - k'_y| = \pi/a$, donde a es el parámetro de red. Esto lleva a un modelo de escalera como el representado en la Fig. 4.8-d.

Los autovectores que definen la nueva base se pueden calcular analíticamente. Eligiendo secciones de la cinta como se muestra en la Fig. 4.8-a tomamos átomos de carbono que se encuentran a lo largo de la misma línea vertical. La cinta posee una periodicidad de cuatro de éstas secciones. Los diferentes modos pueden ser desacoplados cambiando a la siguiente base:

$$|k_q\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^n \exp(ik_q j a) |j\rangle, \quad (4.7)$$

donde $k_q = 2\pi q/na$, $q = 1, 2, \dots, n$ (siendo n un número par entero) y la suma del lado derecho es sobre los sitios de red en cada sección de la Fig. 4.8-a. En esta base se obtienen modos independientes como se muestra en la Fig. 4.8-b. Estos modos están indexados por k_q , el cuasimomento en la dirección vertical, y están formados por dímeros con hoppings γ_0 y $\gamma_q = 2\gamma_0 e^{-i\pi q/n} \cos(q\pi/n)$.

Los elementos correspondientes a la matriz del defecto \mathcal{H}_d en la base de la Ec. 4.7 son:

$$\langle k_q | \mathcal{H}_d | k_{q'} \rangle = \begin{cases} \gamma_0 \cos(k_q a) & \text{si } q = q' \in [1, \dots, n/2]. \\ -\gamma_0 \cos(k_q a) & \text{si } q = q' \in [n/2 + 1, \dots, n]. \\ i\gamma_0 \sin(k_q a) & \text{si } q' = q + n/2. \\ 0 & \text{otros} \end{cases} \quad (4.8)$$

La línea de defecto mezcla los modos de a pares. Vemos que los dímeros están ahora conectados como se muestra en la Fig. 4.8-d formando un sistema tipo escalera.

Cada pata de la escalera corresponde a un k_y bien definido, pero aun necesitamos resolver la información en k_x . Para ello notamos que los estados asintóticos tienen un k_x que queda unívocamente definido por la relación de dispersión del grafeno bulk y una condición de contorno (la dirección de incidencia). Por lo tanto, un aspecto interesante de esta representación es que nos permite resolver el cuasimomento longitudinal y transversal partiendo de un modelo tight-binding y sin realizar una expansión de baja energía.

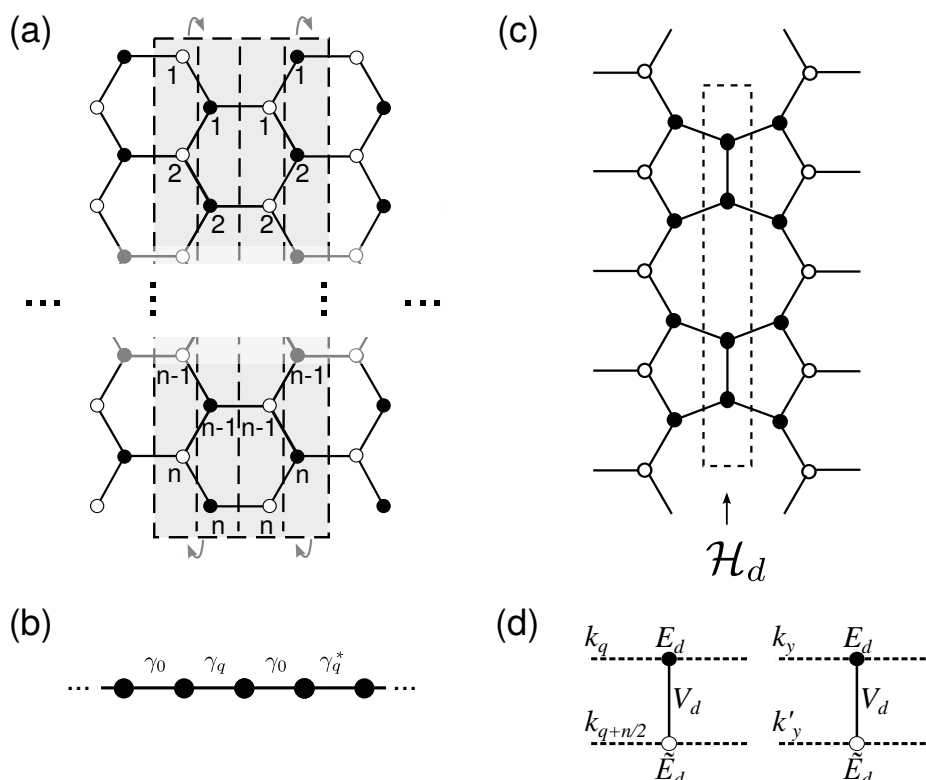


Figura 4.8: (a) Esquema de la red de grafeno con sus átomos de carbono etiquetados con los índices que utilizamos para el cambio de base (Ec. 4.7). (b) Luego del cambio de base, el Hamiltoniano tight-binding del grafeno puede ser representado por un conjunto de cadenas unidimensionales con hoppings γ_0 y γ_q . (c) El bloque del defecto \mathcal{H}_d conecta a ambos lados por medio de hoppings γ_0 a capas semi-infinitas de grafeno. (d) Esquema de la conectividad entre canales luego del cambio de base a causa del defecto. Estos se agrupan de a con índices q y $q + n/2$.

A continuación compararemos la probabilidad de transmisión entre grafeno con una línea de defectos y en estado prístino. Luego, aprovechando la mejor descripción que nuestro modelo atómico ofrece de este problema, estudiaremos en un rango de energías amplio cómo el defecto afecta la transmisión de electrones según su ángulo de incidencia y valle y compararemos con los resultados de la aproximación de baja energía.

4.3.2. Polarización de valles por una línea de defectos

Comenzaremos analizando la transmisión a través de la línea de defectos en función de la energía de los electrones incidentes, tal como se muestra en la Fig. 4.9. Dado que no podemos considerar un sistema infinito en todas direcciones por limitaciones numéricas debidas al tamaño de los sistemas, modelamos un Hamiltoniano equivalente a una cinta de unos 937 nm de ancho ($n = 6600$) y ubicamos el defecto a lo ancho de la cinta, extendiéndolo hasta los extremos. A los efectos prácticos, un sistema de estas dimensiones simula muy bien el grafeno bidimensional.

La línea de defectos rompe la estructura bipartita de la red de grafeno y a causa de esto se genera asimetría electrón-hueco. La característica más llamativa es una depresión que podemos observar de modo ampliado en el inset de la figura entre -600 meV y -500 meV.

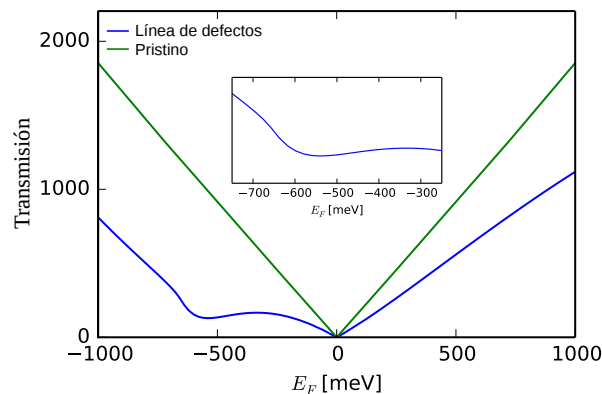


Figura 4.9: Transmisión para una capa de grafeno con y sin línea de defecto de largo $w = 937$ nm.

Como mencionamos anteriormente, para que se produzca scattering intervalo en grafeno se requiere de perturbaciones de corto alcance. Una posible fuente de estas perturbaciones podría ser la presencia de defectos. En la línea de defectos en particular, observamos en la Fig. 4.8-d que los canales k_y se relacionan de a pares entre aquellos con índices de canales q y $q + n/2$. La distancia en k_y entre estos dos canales no es suficiente como para que ocupen simultáneamente un valle diferente cada uno. A su vez, cualquier interacción entre este par y otro se encuentra completamente imposibilitada, lo que anula cualquier tipo de mecanismo más complejo para que se produzca

scattering intervale a causa del defecto. En este punto es importante mencionar que de estos pares de canales, solo uno de ellos actúa como conductor, mientras que el restante presenta un gap alrededor de las energías en las que realizamos nuestro estudio. Esto significa que al atravesar el defecto, los electrones conservan su k_y inicial debido a que no tienen estados disponibles para propagarse a través del canal vecino.

El origen de la depresión observada en la transmisión total puede explicarse en las antiresonancias que aparecen en algunos de los canales individuales del sistema. Para poder comprender con más detalle, en la Fig. 4.10 observamos un panel con la transmisión en función de la energía para cuatro canales individuales con un k_y fijo. En el inset de las figuras de este panel, se esquematiza de modo aproximado el k_y elegido, siendo el centro de este sistema de coordenadas los puntos K y K' según corresponda.

En la secuencia de figuras desde la Fig. 4.10-a a la Fig. 4.10-d, vemos la transmisión para diferentes canales, comenzando con un k_y exactamente sobre los puntos de Dirac y luego alejándose sucesivamente de estos puntos. Comenzando por la Fig. 4.10-a, vemos que el canal que pasa sobre los puntos de Dirac no presenta gap en cero. Solo mostramos datos para $k_y < K$ ó K' , dado que los del lado opuesto del punto de Dirac son equivalentes a estos, pero con el valle intercambiado debido a la simetría de reversión temporal. Es decir por ejemplo que la transmisión que observamos para los canales correspondientes a los valles K , se verían como la transmisión de los canales correspondientes al valle K' si intercambiamos $k_y \rightarrow -k_y$ y viceversa para los canales del valle K' .

La función de Green que determina la transmisión está compuesta por dos contribuciones que pueden competir entre sí. Una corresponde a la transmisión directa de izquierda a derecha en una misma pata de la escalera, y la otra corresponde a explorar el modo en la pata opuesta de la escalera el cual tiene una energía de gap más grande. Este comportamiento puede ser descrito por una aproximación simple para la función retardada de Green que determina la transmisión: $G_{R,L} \approx A/(\varepsilon - E_d) + B/(\varepsilon - \tilde{E}_d)$. El polo en el primer término está localizado en $\Re(E_d) > 0,5\gamma_0$ y domina sobre el segundo que se encuentra en la región de dopado p. Esto es a causa de que el segundo polo viene de una pata no conductora de la escalera y por lo tanto solo puede proveer un proceso virtual. La competencia entre estos dos polos lleva a una

interferencia destructiva localizada cerca de el polo mas débil, en la región p del espectro. Como se muestra en la Fig. 4.10 la precisión exacta de la antiresonancia [121, 122] o la resonancia Fano [123–125], cambia ligeramente de un modo a otro, generando el comportamiento observado en la Fig. 4.9

A medida que nos alejamos de los puntos de Dirac, observamos dos características importantes. Una es la aparición del gap; y otra es que las anti-resonancias que se encontraban degeneradas, comienzan a desplazarse en sentidos opuestos alejándose entre si, según el valle al que pertenezcan. En la Fig. 4.10-d vemos cómo la depresión correspondiente al canal del valle K' queda inmerso en el gap.

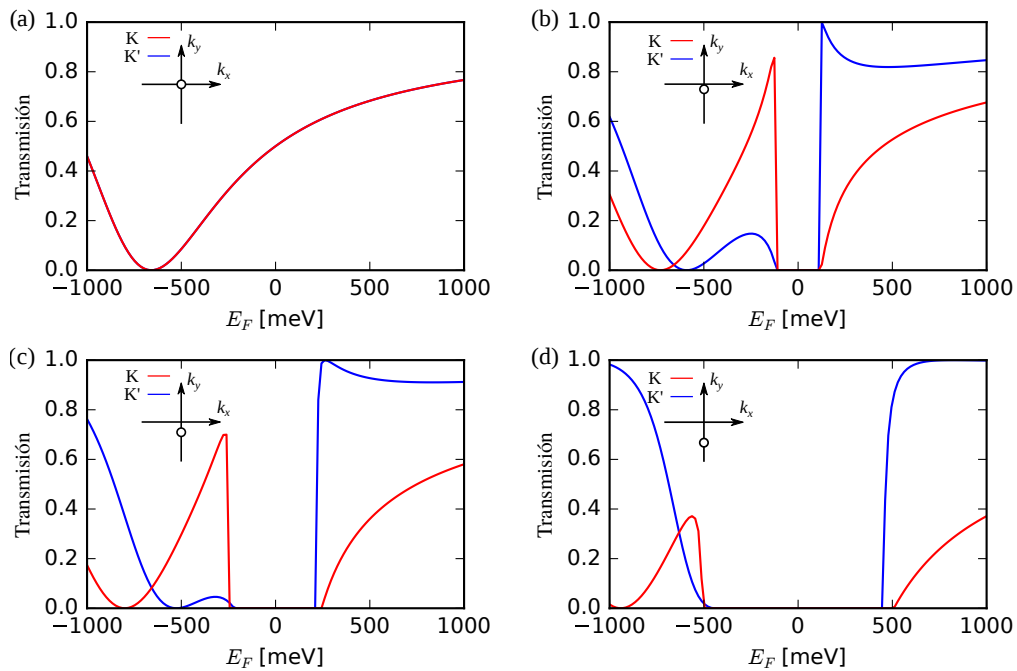


Figura 4.10: Transmisión para canales individuales. El inset en las figuras esquematiza el valor de k_y del canal, siendo el centro del origen de coordenadas sus respectivos puntos de Dirac. Estos se alejan de sus respectivos puntos de Dirac de modo sucesivo.

4.3.3. Dependencia angular de la polarización de valle

Para analizar la dependencia angular de la polarización de valle, es importante resaltar que cada canal varía su ángulo de incidencia al defecto a medida que varía la energía. Dado que cada canal posee un valor de pseudomomento k_y fijo para toda energía, podemos recurrir a la relación de dispersión $E(k_x, k_y)$

para determinar el valor de k_x a la energía deseada y con esto calcular la dirección de propagación del electrón y su correspondiente ángulo de incidencia al defecto.

A continuación analizaremos la transmisión a través del defecto en función del ángulo de incidencia a diferentes energías.

4.3.3.1. El caso de bajas energías

En la Fig. 4.11 observamos la dependencia de la transmisión con el ángulo de incidencia y el valle según los resultados de nuestro modelo, a una energía de Fermi $E_F = -23,35 \text{ meV}$. Observamos que en un ángulo de incidencia normal (0°) el valor de transmisión es equivalente para los electrones de ambos valles. Los canales con ángulo de incidencia normal, son los que tienen un valor de k_y que pasa sobre su respectivo punto de Dirac. Podemos verlos en la Fig. 4.10-a y notar que efectivamente ambos canales tienen el mismo valor para la transmisión.

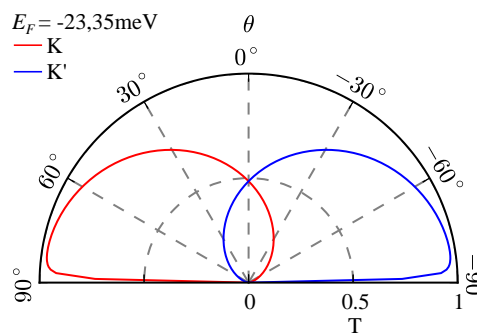


Figura 4.11: Probabilidad de transmisión T para los electrones de los valles K y K' en función del ángulo de incidencia al defecto a una energía de Fermi $E_F = -23,35 \text{ meV}$.

En contraste, a ángulos de incidencia más rasantes se observan las diferencias más grandes de probabilidad de transmisión entre electrones de diferentes valles, lo que significa que a esos ángulos se tiene una corriente con alto grado de polarización. En la Fig. 4.12 vemos los canales con valores de k_y que a la energía de la Fig. 4.11 inciden con un ángulo de 80° . En estos las depresiones ocupan posiciones diferentes deformando notablemente la transmisión cerca del gap (que es justamente a la energía que estamos observando la Fig. 4.11), y hacen que el canal K sea el dominante.

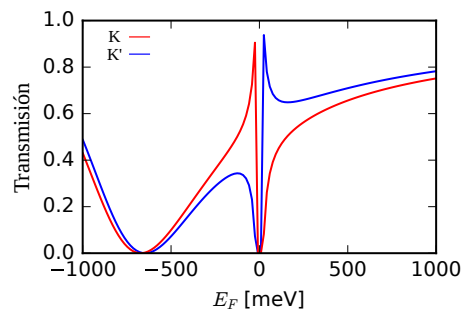


Figura 4.12: Probabilidad de transmisión T para canales de K y K' que a una energía de Fermi $E_F = -23,35 \text{ meV}$ inciden con un ángulo de 80° respecto de la normal del defecto.

Este comportamiento se mantiene estable a energías próximas al nivel de Fermi y concuerda con los resultados de la Ref. [110].

4.3.3.2. Alejándonos del punto de Dirac

Una de las ventajas de nuestro modelo es la posibilidad de estudiar el sistema a energías alejadas del nivel de Fermi, algo que no es posible en la expansión de baja energía. De hecho, la depresión notada anteriormente en el sector de dopado p escapa a la descripción aproximada de la Ref. [110]. Ahora, a medida que nos alejamos, vemos que los resultados varían significativamente.

En la Fig. 4.13 podemos ver un panel con las transmisiones para distintas energías y ángulos de incidencia según los valles. Los paneles c y d corresponden a energías positivas. Pudimos observar en el segmento de energía positiva, que la deformación de los lóbulos de transmisión es suave y el máximo de éstas tiende a desplazarse hacia la incidencia normal (0°), a medida que se incrementa la energía.

En el segmento de energías negativas suceden cosas más interesantes. La transmisión en general comienza a verse degradada a medida que disminuimos la energía. La transmisión de electrones de incidencia normal disminuye considerablemente hasta alcanzar una transmisión nula. Los lóbulos se vuelven más angostos, sus máximos disminuyen y comienzan a emerger nuevos lóbulos en los cuadrantes opuesto a cada uno de ellos. Estos nuevos lóbulos pasan de ser incipientes en la Fig. 4.13-a, a dominantes en la Fig. 4.13-b. Esto

significa que se produce una inversión en la polarización dominante en los distintos cuadrantes.

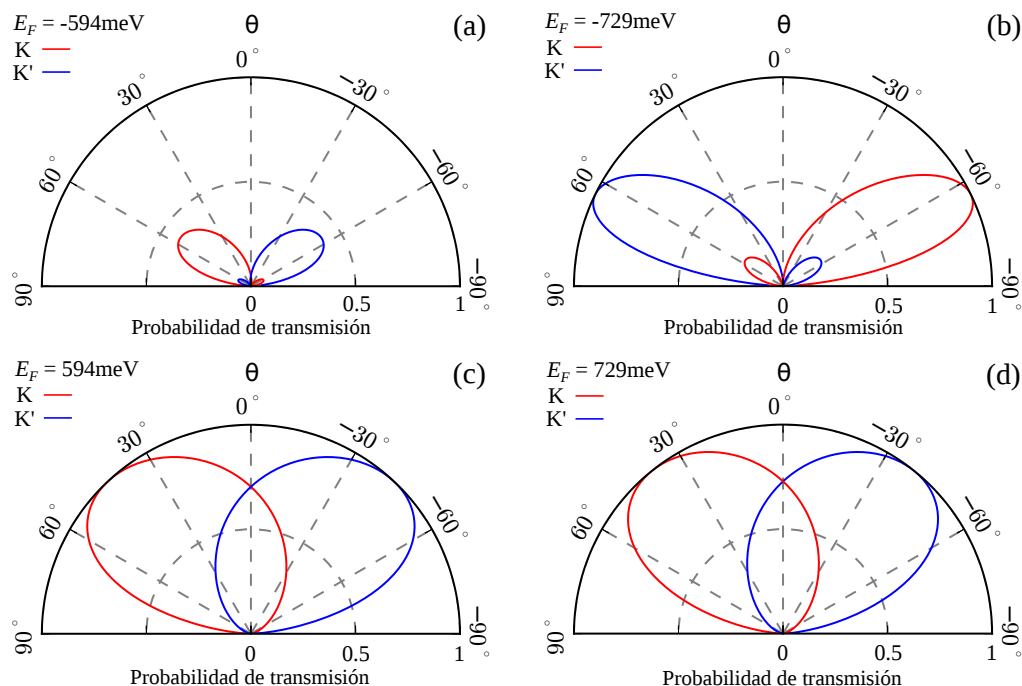


Figura 4.13: Probabilidad de transmisión T para los electrones de los valles K y K' en función del ángulo de incidencia al defecto para diferentes energías de Fermi.

Este comportamiento se puede inferir observado la Fig. 4.10. Los canales con incidencia normal al defecto corresponden a los canales que pasan más próximos a los puntos de Dirac (Fig. 4.10 a y b). Estos canales poseen la depresión ubicada justamente entre las energías observadas por las gráficas polares en la Fig. 4.13 a y b, lo cual concuerda con los bajos valores de transmisión observados.

Luego, la inversión puede entenderse al observar los canales con valores de k_y más alejados del punto de Dirac, que son justamente los que tienen una incidencia oblicua al defecto. Los polos en la aproximación de dos polos de la función de Green se acercan entre si en un valle mientras que se apartan en el otro. De este modo, cuando nos apartamos de los puntos de Dirac, la interferencia destructiva en cada valle, la cual se encontraba inicialmente degenerada en energía (Fig. 4.10-a), acompaña el movimiento de los polos produciendo un splitting dependiente del valle.

De este lado de los puntos de Dirac, el valle K' desplaza la posición del depresión hacia el gap y el valle K lo aleja a medida que observamos k_y más alejados de los puntos de Dirac. Esto da como resultado que los canales pertenecientes al valle K dominen en magnitud de transmisión cuando estamos a una energía más próxima al nivel de Fermi. Luego, a medida que nos alejamos, los canales pertenecientes al valle K' se vuelven dominantes a causa de que los canales del otro valle se aproximan a su depresión.

La caída en los valores de transmisión para la incidencia rasante al defecto se explica de igual modo que para bajas energías. Son esencialmente canales que a la energía observada están muy próximos al gap.

Este comportamiento indica que se puede invertir la polarización simplemente modificando la energía de gate algunas decenas de meV y no ha sido reportado anteriormente.

4.3.4. Inversión de la polarización de valles

Es importante determinar en qué punto se produce la inversión en la polarización de valles generada por el defecto lineal. Para tener un modo de cuantificarlo decidimos separar a los electrones en dos grupos, los que inciden en un cuadrante con ángulos de entre $(-90^\circ, 0^\circ)$ y los que lo hacen entre $(0^\circ, 90^\circ)$. De este modo separamos los que tienen sentidos de propagación opuestos respecto de la normal del defecto.

En la Fig. 4.14 vemos una gráfica de la suma de las probabilidades de transmisión en función de la energía para el grupo de los electrones que inciden en el cuadrante $(0^\circ, 90^\circ)$, con sus valles diferenciados (Nos referimos únicamente a este cuadrante, dado que el cuadrante opuesto es exactamente igual pero con los valles invertidos). Cerca del punto de neutralidad de carga, observamos que la transmisión de los electrones K es superior a los electrones K' , lo que concuerda con la Fig. 4.11. Para una energía menor, cerca de $E_F = -620 \text{ meV}$ vemos que las transmisiones de ambos valles se equiparan, lo que significa que la polarización es nula. Luego a ambos lados de este punto, vemos una polarización opuesta.

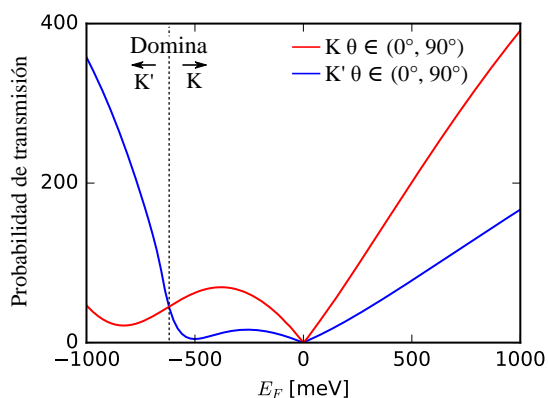


Figura 4.14: Suma de las probabilidades de transmisión a través del defecto para los electrones de los valles K y K' del cuadrante $0^\circ - 90^\circ$. El cruce entre la transmisión de ambos valles se da a una energía de Fermi aproximada de -620 meV (línea de rayas).

Las depresiones observadas en las transmisiones totales en éste cuadrante para los valles por separado, reflejan el promedio de las posiciones de sus depresiones. La razón por la cual se da la inversión, es que colectivamente las depresiones de los valles se agrupan en regiones de energía diferentes, llegando a mostrar magnitudes de transmisión dominantes de modo alternado.

4.4. Conclusiones

Como principal aporte podemos mencionar que observamos una inversión en la corriente de polarización de valle en grafeno con línea de defectos, con la simple aplicación de un potencial de gate. Si bien la propiedad de polarizar valles del grafeno con línea de defectos había sido reportada, los trabajos previos no daban cuenta de dicha inversión.

Nuestro principal interés era explorar el fenómeno de polarización de valle considerando sistemas afectados por potenciales de gate. Para esto fue crucial encontrar una representación del Hamiltoniano que permita realizar simulaciones de sistemas de gran tamaño, en un espectro amplio de energía y de modo numéricamente eficiente.

La representación en canales con k_y definido permite lograr una interpretación física sencilla en la cual se ve claramente que la inversión de la polarización

se debe a un ordenamiento colectivo en el cual la posición de las resonancias Fano para diferentes conjuntos de canales se agrupan de modo tal de favorecer la transmisión para ciertos ángulos a diferentes energías.

Contribuciones originales en este capítulo

- Desarrollo de un modelo Hamiltoniano que permite representar una capa de grafeno con una línea de defectos (5-5-8) mediante un conjunto de canales individuales con k_y definido.
- Implementación de códigos para el cálculo de probabilidad de transmisión en función de la energía y k_y .
- Observamos inversión en la polarización de valles en grafeno con línea de defectos (5-5-8) mediante la aplicación de un potencial de gate. Esto no ha sido reportado previamente en la literatura.
- Interpretación de la inversión de polarización de valle a partir del análisis del comportamiento colectivo de los canales individuales (k_y fijo) donde se observan resonancias Fano.
- Este trabajo fue publicado en la revista *Journal of Physics: Condensed Matter* [126].

Capítulo 5

Conclusiones de esta tesis

Esta tesis consistió en dos bloques en los cuales analizamos diferentes fenómenos de transporte de carga en nanoestructuras de carbono en presencia de defectos. Principalmente utilizamos para nuestros estudios modelos atómicos y simulaciones numéricas de los mismos.

En el capítulo de bombeo cuántico adiabático abordamos el estudio en presencia de un defecto topológico. Este es un defecto que involucra principalmente un reordenamiento de los enlaces y que es común al grafeno y los nanotubos de carbono. Encontramos que la corriente de bombeo que se genera en presencia de un defecto es superior a los casos sin defecto, pudiendo diferir en dos órdenes de magnitud respecto de un sistema ordenado. Este efecto resulta inesperado si se considera que las propiedades de transporte en general se ven degradadas en presencia de defectos. Pero el bombeo cuántico adiabático es esencialmente un fenómeno de interferencia, y en el caso con defectos éstas se ven potenciadas.

Para poder tener una mejor comprensión de los resultados, dejando de lado las particularidades del material, utilizamos un modelo unidimensional con un único sitio de defecto ubicado en el medio del sistema. Este modelo nos mostró que el incremento observado en la corriente de bombeo se corroboraba independientemente del material y de las particularidades del defecto. A su vez, nos permitió relacionarlo más claramente a un fenómeno de interferencia ya que podemos 'encender' y 'apagar' el defecto al controlar sus propiedades de scattering de modo continuo.

Las implicaciones de estos resultados pueden ser de utilidad en realizaciones experimentales. Deja abierta la posibilidad de utilizar defectos para observar una respuesta equivalente en materiales con características de transporte similares; a su vez el incremento observado en la corriente de bombeo, permitiría desarrollar dispositivos que detecten estas corrientes con menor dificultad técnica.

En el capítulo de generación y control de corrientes polarizadas en valle en grafeno mediante defectos, exploramos un fenómeno análogo a la espintrónica, con enorme potencial para la investigación fundamental y las aplicaciones tecnológicas. Tomamos como punto de partida un trabajo teórico [110] en el cual se encontraron propiedades de filtro de valle mediante líneas de defecto (5-5-8) en grafeno, que a su vez fue acompañado por la realización experimental de este tipo de defectos [113, 114].

Nuestro objetivo principal en este trabajo era lograr una mejor comprensión de cómo actúa esta línea de defectos en el filtrado de valles y analizar las propiedades de transporte en general. Para ello, desarrollamos un modelo atomístico con el cual pudimos explorar un espectro amplio de energías, y analizar que es lo que sucede lejos de los puntos de Dirac (donde falla la aproximación de baja energías usual).

Este modelo nos permitió observar que lejos del punto de neutralidad de carga el defecto genera un dip en la conductancia, y a la vez en las cercanías de este dip se produce una inversión en la polarización de la corriente de valle. Este modelo permite descomponer al sistema en un conjunto de canales individuales con un k_y definido, que se conectan de a pares específicos a causa del defecto, y en los cuales solo uno de los canales del par es conductor en la región de interés. Esto permitió hacer un análisis individual de cada canal en el cual observamos que el dip en la conductancia se debe a que la presencia de una resonancia de Fano (o antiresonancia) en ciertos canales. Estas antiresonancias sufren un splitting dependiente del valle que origina la inversión en la polarización de valle.

El fenómeno de polarización de valles resulta muy interesante desde el punto de vista de la investigación fundamental y las aplicaciones tecnológicas. La propiedad de inversión de polarización encontrada permitiría controlar la polarización de valle con solo alterar la energía de Fermi del sistema. Esto

podría utilizarse, por ejemplo, para generar un dispositivo que funcione de modo análogo a una válvula de espín [127] colocando dos líneas de defectos paralelas.

Bibliografía

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *et al.*, "C₆₀: buckminsterfullerene," *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima *et al.*, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature materials* **6**, 183 (2007).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *science* **306**, 666 (2004).
- [5] L. E. F. Foa Torres, S. Roche, and J. C. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport* (Cambridge University Press, 2014).
- [6] P. R. Wallace, "The band theory of graphite," *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [7] M. Katsnelson, K. Novoselov, and A. Geim, "Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene," *Nature physics* **2**, 620 (2006).
- [8] T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito, "Berry's phase and absence of back scattering in carbon nanotubes," *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 2857 (1998).
- [9] P. L. McEuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y.-G. Yoon, and S. G. Louie, "Disorder, pseudospins, and backscattering in carbon nanotubes," *Physical Review Letters* **83**, 5098 (1999).
- [10] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, "New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance," *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).

- [11] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene," *Nature* **438**, 201 (2005).
- [12] K. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, and A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene," *Nature* **438**, 197 (2005).
- [13] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, and A. Geim, "Room-temperature quantum hall effect in graphene," *Science* **315**, 1379 (2007).
- [14] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, "Approaching ballistic transport in suspended graphene," *Nature Nanotechnology* **3**, 491 (2008).
- [15] K. Bolotin, K. Sikes, J. Hone, H. Stormer, and P. Kim, "Temperature-dependent transport in suspended graphene," *Physical Review Letters* **101**, 096802 (2008).
- [16] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, *et al.*, "Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature," *Nano letters* **11**, 2396 (2011).
- [17] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park, "Fabry-perot interference in a nanotube electron waveguide," *Nature* **411**, 665 (2001).
- [18] P. Rickhaus, R. Maurand, M.-H. Liu, M. Weiss, K. Richter, and C. Schönenberger, "Ballistic interferences in suspended graphene," *Nature communications* **4** (2013).
- [19] R. Maurand, P. Rickhaus, P. Makk, S. Hess, E. Tovari, C. Handschin, M. Weiss, and C. Schönenberger, "Fabrication of ballistic suspended graphene with local-gating," *Carbon* **79**, 486 (2014).
- [20] L. Landau, "Zur theorie der phasenumwandlungen ii," *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937).
- [21] R. Peierls, "Quelques propriétés typiques des corps solides," in *Annales de l'institut Henri Poincaré*, Vol. 5 (1935) pp. 177–222.

- [22] N. D. Mermin and H. Wagner, "Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic heisenberg models," *Physical Review Letters* **17**, 1133 (1966).
- [23] N. D. Mermin, "Crystalline order in two dimensions," *Physical Review* **176**, 250 (1968).
- [24] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, T. Booth, and S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets," *Nature* **446**, 60 (2007).
- [25] J. Meyer, A. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, D. Oberfell, S. Roth, C. Girit, and A. Zettl, "On the roughness of single-and bi-layer graphene membranes," *Solid State Communications* **143**, 101 (2007).
- [26] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid state communications* **143**, 47 (2007).
- [27] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature* **457**, 706 (2009).
- [28] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, *et al.*, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils," *Science* **324**, 1312 (2009).
- [29] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, *et al.*, "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene," *Science* **312**, 1191 (2006).
- [30] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, *et al.*, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology* **3**, 563 (2008).
- [31] S. S. Shams, R. Zhang, and J. Zhu, "Graphene synthesis: a review," *Materials Science-Poland* **33**, 566 (2015).
- [32] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons," *Physical Review Letters* **98**, 206805 (2007).

- [33] T. Tanaka, A. Tajima, R. Moriizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuta, C. Oshima, and S. Otani, "Carbon nano-ribbons and their edge phonons," *Solid state communications* **123**, 33 (2002).
- [34] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejada, M. Sicot, A. Taleb-Ibrahimi, A.-P. Li, Z. Jiang, E. H. Conrad, C. Berger, *et al.*, "Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons," *Nature* **506**, 349 (2014).
- [35] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons," *Nature* **458**, 872 (2009).
- [36] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes," *Nature* **458**, 877 (2009).
- [37] L. Radushkevich and V. Lukyanovich, "O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte," *Zurn Fisic Chim* **26**, 88 (1952).
- [38] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition," *Journal of crystal growth* **32**, 335 (1976).
- [39] D. Bethune, C. Klang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," (1993).
- [40] R. Landauer, "Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction," *IBM Journal of Research and Development* **1**, 223 (1957).
- [41] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, "Generalized many-channel conductance formula with application to small rings," *Physical Review B* **31**, 6207 (1985).
- [42] D. S. Fisher and P. A. Lee, "Relation between conductivity and transmission matrix," *Physical Review B* **23**, 6851 (1981).
- [43] A. L. Yeyati and M. Büttiker, "Scattering phases in quantum dots: An analysis based on lattice models," *Physical Review B* **62**, 7307 (2000).

- [44] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems* (Cambridge university press, 1997).
- [45] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *Feynman lectures on physics. vol. 1: Mainly mechanics, radiation and heat* (Addison-Wesley, 1963).
- [46] B. Nordén, Y. Zolotaryuk, P. L. Christiansen, and A. V. Zolotaryuk, "Ratchet due to broken friction symmetry," *Phys. Rev. E* **65**, 011110 (2001).
- [47] P. Hänggi and R. Bartussek, "Brownian rectifiers: how to convert brownian motion into directed transport," *Nonlinear Physics of Complex Systems*, , 294 (1996).
- [48] P. Reimann, "Brownian motors: noisy transport far from equilibrium," *Physics Reports* **361**, 57 (2002).
- [49] P. Reimann, M. Grifoni, and P. Hänggi, "Quantum ratchets," *Phys. Rev. Lett.* **79**, 10 (1997).
- [50] M. Grifoni, M. S. Ferreira, J. Peguiron, and J. B. Majer, "Quantum ratchets with few bands below the barrier," *Phys. Rev. Lett.* **89**, 146801 (2002).
- [51] J. L. García-Palacios and D. Zueco, "The caldeira–leggett quantum master equation in wigner phase space: continued-fraction solution and application to brownian motion in periodic potentials," *Journal of Physics A: Mathematical and General* **37**, 10735 (2004).
- [52] D. Thouless, "Quantization of particle transport," *Physical Review B* **27**, 6083 (1983).
- [53] E. R. Mucciolo, C. Chamon, and C. M. Marcus, "Adiabatic quantum pump of spin-polarized current," *Physical Review Letters* **89**, 146802 (2002).
- [54] M. Governale, F. Taddei, and R. Fazio, "Pumping spin with electrical fields," *Physical Review B* **68**, 155324 (2003).
- [55] A. Brataas, Y. Tserkovnyak, G. E. Bauer, and B. I. Halperin, "Spin battery operated by ferromagnetic resonance," *Physical Review B* **66**, 060404 (2002).

- [56] L. Geerligs, S. Verbrugh, P. Hadley, J. Mooij, H. Pothier, P. Lafarge, C. Urbina, D. Esteve, and M. Devoret, "Single cooper pair pump," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **85**, 349 (1991).
- [57] A. O. Niskanen, J. P. Pekola, and H. Seppä, "Fast and accurate single-island charge pump: Implementation of a cooper pair pump," *Physical Review Letters* **91**, 177003 (2003).
- [58] Y. Ono and Y. Takahashi, "Electron pump by a combined single-electron/field-effect-transistor structure," *Applied Physics Letters* **82**, 1221 (2003).
- [59] H. Pothier, P. Lafarge, C. Urbina, D. Esteve, and M. Devoret, "Single-electron pump based on charging effects," *EPL (Europhysics Letters)* **17**, 249 (1992).
- [60] I. Aleiner and A. Andreev, "Adiabatic charge pumping in almost open dots," *Physical Review Letters* **81**, 1286 (1998).
- [61] P. Brouwer, "Scattering approach to parametric pumping," *Physical Review B* **58**, R10135 (1998).
- [62] F. Zhou, B. Spivak, and B. Altshuler, "Mesoscopic mechanism of adiabatic charge transport," *Physical Review Letters* **82**, 608 (1999).
- [63] M. Moskalets and M. Büttiker, "Floquet scattering theory of quantum pumps," *Physical Review B* **66**, 205320 (2002).
- [64] L. Kouwenhoven, A. Johnson, N. van der Vaart, A. van der Enden, C. Harmans, and C. Foxon, "Quantized current in a quantum dot turnstile," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **85**, 381 (1991).
- [65] M. Blumenthal, B. Kaestner, L. Li, S. Giblin, T. Janssen, M. Pepper, D. Anderson, G. Jones, and D. Ritchie, "Gigahertz quantized charge pumping," *Nature Physics* **3**, 343 (2007).
- [66] M. Switkes, C. Marcus, K. Campman, and A. Gossard, "An adiabatic quantum electron pump," *Science* **283**, 1905 (1999).
- [67] P. Brouwer, "Rectification of displacement currents in an adiabatic electron pump," *Physical Review B* **63**, 121303 (2001).

- [68] M. Büttiker, H. Thomas, and A. Prêtre, "Current partition in multiprobe conductors in the presence of slowly oscillating external potentials," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **94**, 133 (1994).
- [69] O. Entin-Wohlman and A. Aharony, "Quantized adiabatic charge pumping and resonant transmission," *Physical Review B* **66**, 035329 (2002).
- [70] O. Entin-Wohlman, A. Aharony, and Y. Levinson, "Adiabatic transport in nanostructures," *Physical Review B* **65**, 195411 (2002).
- [71] M. Büttiker and M. Moskalets, "Scattering theory of dynamic electrical transport," in *Mathematical Physics of Quantum Mechanics* (Springer Berlin Heidelberg, 2006) pp. 33–44.
- [72] M. G. Vavilov, V. Ambegaokar, and I. L. Aleiner, "Charge pumping and photovoltaic effect in open quantum dots," *Phys. Rev. B* **63**, 195313 (2001).
- [73] B. Kaestner, V. Kashcheyevs, S. Amakawa, M. D. Blumenthal, L. Li, T. J. B. M. Janssen, G. Hein, K. Pierz, T. Weimann, U. Siegner, and H. W. Schumacher, "Single-parameter nonadiabatic quantized charge pumping," *Phys. Rev. B* **77**, 153301 (2008).
- [74] L. E. F. Foa Torres, "Mono-parametric quantum charge pumping: Interplay between spatial interference and photon-assisted tunneling," *Phys. Rev. B* **72**, 245339 (2005).
- [75] L. Arrachea, "Symmetry and environment effects on rectification mechanisms in quantum pumps," *Physical Review B* **72**, 121306 (2005).
- [76] L. P. Kouwenhoven, A. T. Johnson, N. C. van der Vaart, C. J. P. M. Harmans, and C. T. Foxon, "Quantized current in a quantum-dot turnstile using oscillating tunnel barriers," *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1626 (1991).
- [77] M. W. Keller, J. M. Martinis, N. M. Zimmerman, and A. H. Steinbach, "Accuracy of electron counting using a 7junction electron pump," *Applied Physics Letters* **69**, 1804 (1996).
- [78] M. Connolly, K. Chiu, S. Giblin, M. Kataoka, J. Fletcher, C. Chua, J. Griffiths, G. Jones, V. Fal'Ko, C. Smith, *et al.*, "Gigahertz quantized charge pumping in graphene quantum dots," *Nature Nanotechnology* **8**, 417 (2013).

- [79] F. Piquemal and G. Geneves, "Argument for a direct realization of the quantum metrological triangle," *Metrologia* **37**, 207 (2000).
- [80] J. M. Martinis, M. Nahum, and H. D. Jensen, "Metrological accuracy of the electron pump," *Phys. Rev. Lett.* **72**, 904 (1994).
- [81] L. DiCarlo, C. Marcus, and J. Harris Jr, "Photocurrent, rectification, and magnetic field symmetry of induced current through quantum dots," *Physical Review Letters* **91**, 246804 (2003).
- [82] N. Fletcher, J. Ebbecke, T. Janssen, F. Ahlers, M. Pepper, H. Beere, and D. Ritchie, "Quantized acoustoelectric current transport through a static quantum dot using a surface acoustic wave," *Physical Review B* **68**, 245310 (2003).
- [83] J. Ebbecke, N. Fletcher, T. Janssen, F. Ahlers, M. Pepper, H. Beere, and D. Ritchie, "Quantized charge pumping through a quantum dot by surface acoustic waves," *Applied Physics Letters* **84**, 4319 (2004).
- [84] M. R. Buitelaar, V. Kashcheyevs, P. J. Leek, V. I. Talyanskii, C. G. Smith, D. Anderson, G. A. C. Jones, J. Wei, and D. H. Cobden, "Adiabatic charge pumping in carbon nanotube quantum dots," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 126803 (2008).
- [85] E. Prada, P. San-Jose, and H. Schomerus, "Quantum pumping in graphene," *Physical Review B* **80**, 245414 (2009).
- [86] R. Zhu and H. Chen, "Quantum pumping with adiabatically modulated barriers in graphene," *Applied Physics Letters* **95**, 122111 (2009).
- [87] E. Grichuk and E. Manykin, "Quantum pumping in graphene nanoribbons at resonant transmission," *EPL (Europhysics Letters)* **92**, 47010 (2010).
- [88] M. Alos-Palop and M. Blaauboer, "Adiabatic quantum pumping in normal-metal-insulator-superconductor junctions in a monolayer of graphene," *Physical Review B* **84**, 073402 (2011).
- [89] C. Perroni, A. Nocera, and V. Cataudella, "Single-parameter adiabatic charge pumping in carbon nanotube resonators," arXiv preprint arXiv:1306.2468 (2013).

- [90] L. E. F. Torres, H. L. Calvo, C. G. Rocha, and G. Cuniberti, "Enhancing single-parameter quantum charge pumping in carbon-based devices," *Applied Physics Letters* **99**, 092102 (2011).
- [91] P. San-Jose, E. Prada, S. Kohler, and H. Schomerus, "Single-parameter pumping in graphene," arXiv preprint arXiv:1103.5597 (2011).
- [92] Y. Zhou and M. Wu, "Single-parameter quantum charge and spin pumping in armchair graphene nanoribbons," *Physical Review B* **86**, 085406 (2012).
- [93] A. Stone and D. Wales, "Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species," *Chemical Physics Letters* **128**, 501 (1986).
- [94] H. Matsumura and T. Ando, "Conductance of carbon nanotubes with a stone-wales defect," *Journal of the Physical Society of Japan* **70**, 2657 (2001).
- [95] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, and E. Wang, "Stone-wales defects in graphene and other planar sp^2 -bonded materials," *Phys. Rev. B* **80**, 033407 (2009).
- [96] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," (1993).
- [97] L. H. Ingaramo and L. E. F. Torres, "Quantum charge pumping in graphene-based devices: When lattice defects do help," *Applied Physics Letters* **103**, 123508 (2013).
- [98] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [99] S. Datta and B. Das, "Electronic analog of the electrooptic modulator," *Applied Physics Letters* **56**, 665 (1990).
- [100] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices," *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).

- [101] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [102] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, "Control of valley polarization in monolayer mos₂ by optical helicity," *Nature Nanotechnology* **7**, 494 (2012).
- [103] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui, "Valley polarization in mos₂ monolayers by optical pumping," *Nature Nanotechnology* **7**, 490 (2012).
- [104] A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, *et al.*, "Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer wse₂," *Nature Nanotechnology* **8**, 634 (2013).
- [105] B. Zhu, H. Zeng, J. Dai, Z. Gong, and X. Cui, "Anomalously robust valley polarization and valley coherence in bilayer ws₂," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 11606 (2014).
- [106] J. Isberg, M. Gabrysch, J. Hammersberg, S. Majdi, K. K. Kovi, and D. J. Twitchen, "Generation, transport and detection of valley-polarized electrons in diamond," *Nature materials* **12**, 760 (2013).
- [107] E. A. Laird, F. Pei, and L. Kouwenhoven, "A valley-spin qubit in a carbon nanotube," *Nature Nanotechnology* **8**, 565 (2013).
- [108] Z. Zhu, A. Collaudin, B. Fauqué, W. Kang, and K. Behnia, "Field-induced polarization of dirac valleys in bismuth," *Nature Physics* **8**, 89 (2012).
- [109] A. Rycerz, J. Tworzydło, and C. Beenakker, "Valley filter and valley valve in graphene," *Nature Physics* **3**, 172 (2007).
- [110] D. Gunlycke and C. T. White, "Graphene valley filter using a line defect," *Phys. Rev. Lett.* **106**, 136806 (2011).
- [111] D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu, "Valley-contrasting physics in graphene: magnetic moment and topological transport," *Physical Review Letters* **99**, 236809 (2007).

- [112] R. Gorbachev, J. Song, G. Yu, A. Kretinin, F. Withers, Y. Cao, A. Mishchenko, I. Grigorieva, K. Novoselov, L. Levitov, *et al.*, “Detecting topological currents in graphene superlattices,” *Science* **346**, 448 (2014).
- [113] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, and M. Batzill, “An extended defect in graphene as a metallic wire,” *Nature Nanotechnology* **5**, 326 (2010).
- [114] J.-H. Chen, G. Autès, N. Alem, F. Gargiulo, A. Gautam, M. Linck, C. Kisielowski, O. Yazyev, S. Louie, and A. Zettl, “Controlled growth of a line defect in graphene and implications for gate-tunable valley filtering,” *Physical Review B* **89**, 121407 (2014).
- [115] O. V. Yazyev and Y. P. Chen, “Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials,” *Nature Nanotechnology* **9**, 755 (2014).
- [116] A. W. Cummings, D. L. Duong, V. L. Nguyen, D. Van Tuan, J. Kotakoski, J. E. Barrios Vargas, Y. H. Lee, and S. Roche, “Charge transport in polycrystalline graphene: challenges and opportunities,” *Advanced Materials* **26**, 5079 (2014).
- [117] J. Song, H. Liu, H. Jiang, Q.-f. Sun, and X. Xie, “One-dimensional quantum channel in a graphene line defect,” *Physical Review B* **86**, 085437 (2012).
- [118] J. Rodrigues, N. Peres, and J. L. dos Santos, “Scattering by linear defects in graphene: A continuum approach,” *Physical Review B* **86**, 214206 (2012).
- [119] H.-B. Yao, Z. Liu, M.-F. Zhu, and Y.-S. Zheng, “The line-defect-induced valley filter in strained graphene,” *EPL (Europhysics Letters)* **109**, 37010 (2015).
- [120] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, “Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides,” *Nature Physics* **10**, 343 (2014).
- [121] J. L. D’Amato, H. M. Pastawski, and J. F. Weisz, “Half-integer and integer quantum-flux periods in the magnetoresistance of one-dimensional rings,” *Physical Review B* **39**, 3554 (1989).

-
- [122] P. Levstein, H. Pastawski, and J. D'amato, "Tuning the through-bond interaction in a two-centre problem," *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 1781 (1990).
- [123] U. Fano, "Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco," *Il Nuovo Cimento (1924-1942)* **12**, 154 (1935).
- [124] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, "Fano resonances in nanoscale structures," *Reviews of Modern Physics* **82**, 2257 (2010).
- [125] M. L. De Guevara, F. Claro, and P. A. Orellana, "Ghost fano resonance in a double quantum dot molecule attached to leads," *Physical Review B* **67**, 195335 (2003).
- [126] L. H. Ingaramo and L. F. Torres, "Valley filtering by a line-defect in graphene: quantum interference and inversion of the filter effect," *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 485302 (2016).
- [127] K. Wakabayashi and T. Aoki, "Electrical conductance of zigzag nanographite ribbons with locally applied gate voltage," *International Journal of Modern Physics B* **16**, 4897 (2002).