



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Propiedades electrónicas de nanotubos.

Un estudio Ab initio

Keiler Elionarka Morales Ochoa

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

Junio / 2017

Propiedades electrónicas de nanotubos. Un estudio Ab initio

KEILER ELIONARKA MORALES OCHOA

Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de:

MAGÍSTER EN CIENCIAS - FÍSICA

Director:

Rafael Ramón Rey Gonzalez Dr. Sc.

Grupo de Óptica e Información Cuántica

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia, Junio /2017

Nota de Aceptación:

Aprobado(a)

Director:Rafael Ramón Rey Gonzalez Dr. Sc

Jurado 1: Nombre

Jurado 2: Nombre

Lugar y fecha: _____

Por que cada estado merece un tiempo para hacer lo posible...

Contenido

Contenido	ix
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xiii
INTRODUCCIÓN	xxi
1 MARCO CONCEPTUAL	1
1.1 Antecedentes DFT	1
1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn	3
1.2.1 Teorema 1	4
1.2.2 Teorema 2	4
1.3 Ecuaciones de Kohn - Sham	5
1.4 Energía de cohesión	8
2 NANOTUBOS DE CARBONO	9
2.1 Descripción general y caracterización	9
2.2 Método SIESTA	13
2.2.1 Proceso de inicio	14
2.2.2 Proceso de optimización	15
3 RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	17
3.1 Energía de cohesión	17

3.2	Nanotubos brazo de silla	19
3.3	Nanotubos zigzag	20
3.4	Nanotubos quirales	25
4	CONCLUSIONES	27
5	PERSPECTIVAS	29
6	Apéndice A	31
	Bibliografía	35

Lista de figuras

2.1	Nanotubo de carbono formado a partir de la red hexagonal de grafeno.	9
2.2	Vectores base de la red hexagonal y de los nanotubos: Cuando el vector \vec{C}_h coincide con las líneas punteadas, se pueden formar los nanotubos zigzag o brazo de silla	10
2.3	Primera zona de Brillouin representada por el segmento KK' correspondiente a los nanotubos de carbono a. brazo de silla b.zigzag metálico c. zigzag semiconductor d. quirál.	13
2.4	Celda unitaria correspondiente a un nanotubo zigzag (4,0)	14
2.5	Celda unitaria correspondiente a un nanotubo zigzag (5,5)	14
3.1	Energías total E_{total} para nanotubos brazo de silla: (4,4),(5,5)	18
3.2	Energía total E_{total} para nanotubo zigzag (8,0)	18
3.3	Estructura de bandas y densidad de estados correspondiente a nanotubos brazo de silla: (4,4) y (5,5)	20
3.4	a) Estructura de bandas y densidad de estados para el nanotubo zigzag con índices (4,0) obtenida para el presente trabajo. b) Estructura de bandas obtenida por el método TB reportada por R Nizam, et.al y reproducido desde [58] . . .	21
3.5	Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubo zigzag (6,0), la gráfica de la izquierda corresponde a la región circulada que representa el acercamiento de la estructura de bandas sobre el nivel de Fermi E_f	22

3.6	Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubo zigzag (8,0) la ampliación de la izquierda corresponde a la región circulada que representa la estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi E_f , donde se puede apreciar mejor una brecha de banda prohibida de $0,65eV$	23
3.7	Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubo zigzag (10,0). La gráfica de la izquierda corresponde a la región circulada que representa el acercamiento de la estructura de bandas sobre el nivel de Fermi E_f donde se puede apreciar una brecha de banda prohibida de $0,86eV$	24
3.8	a) Estructura de bandas y densidad de estados para el nanotubo zigzag (9,0). La ampliación corresponde a la región circulada que representa la estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi E_f , donde se puede apreciar una brecha de banda prohibida de $0,18eV$. b) Estructura de bandas obtenida por el método TB para el mismo nanotubo reportada por R Nizam, et.al y reproducida desde [58]	25
3.9	Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubos:(4,1) y (8,2).	26
6.1	Técnica de síntesis arco de descarga	32
6.2	Técnica de síntesis CVD	32
6.3	Técnica de síntesis ablación láser	33

Lista de tablas

2.1	Caracterización de nanotubos según los índices (n,m)	12
2.2	Parámetros estructurales que caracterizan la geometría de los nanotubos de carbono, donde n, m corresponden a los índices de Hamada, N representa el número de átomos por celda unitaria de cada nanotubo y $ \vec{T} $ la magnitud del vector traslación equivalente al parámetro de red del sistema.	15
3.1	Energía de cohesión promedio para nanotubos brazo de silla y zigzag.	19
3.2	Energía de cohesión para diferentes alotropías	19
3.3	Brechas de banda prohibida calculadas y relacionadas con otros autores para nanotubos zigzag con índices de Hamada $(n, 0)$	25

Agradecimientos

Agradezco a mis padres quienes sin descanso siempre me han apoyado y me han brindado su amor y confianza a lo largo de toda mi vida, al igual que mis adorados hermanos y sus familias. A mi director de tesis profesor Rafael Ramón Rey por su orientación y exigencia, al grupo de investigación de Óptica e Información Cuántica especialmente a mis compañeras Claudia y Ángela por su apoyo.

Resumen

Dado el creciente interés por estudiar materiales nanoestructurados, especialmente las cualidades únicas de los nanotubos de carbono y sus potenciales aplicaciones, se calcularon las propiedades electrónicas para SWCN¹ con diferentes quiralidades, como son: La estructura de bandas, la densidad de estados y la energía de cohesión, lo cual se desarrolló mediante un enfoque teórico, basado en métodos ab initio y el formalismo de la teoría del funcional de la densidad DFT² con la aproximación del gradiente generalizado GGA³, implementados en el código SIESTA⁴. Los resultados evidencian la influencia de la geometría del sistema sobre las propiedades electrónicas, así como los procesos de hibridación sujetos a los efectos de curvatura.

Palabras clave: DFT, Nanotubos de carbono, densidad de estados, estructura de bandas.

¹Por sus siglas en inglés Single-Walled Carbon Nanotube

²Por sus siglas en inglés: Density Functional Theory

³Generalized Gradient Approximation

⁴Por sus siglas en inglés Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

Abstract

Given the recent interest to study nanostructured materials, especially the unique properties of carbon nanotubes and their potential applications, electronic properties for SWCN with different chiralities were calculated, namely: Band structure, density of states and cohesion energy, all of which were determined using a theoretical approach based on ab initio methods and the Density Functional formalism DFT with GGA, implemented on the SIESTA software. The results evidence the influence of the system geometry on the electronic properties, as well as the hybridization processes subject to curvature effects.

Keywords: DFT, Carbon nanotubes, density of states electronic, band structure.

INTRODUCCIÓN

Las investigaciones de sistemas de baja dimensionalidad (del orden de los nanómetros) son relevantes debido al impacto sobre todas las áreas y aplicaciones del conocimiento, pues de sus resultados depende la proyección y el éxito en la propuesta de alternativas para solucionar o mitigar problemáticas concernientes a los campos de la salud, medio ambiente, consumo y ahorro de energía entre otros[1, 2].

En especial, el estudio de las propiedades electrónicas en nanotubos de carbono, resulta interesante debido a la posibilidad que tienen de ser moduladas teniendo en cuenta la geometría que lo caracteriza [3, 4], identificar las potencialidades de este tipo de materiales es un deber para contribuir al desarrollo de diversas aplicaciones, por ejemplo diodos, transistores o dispositivos microelectrónicos que, en general resultan ser más livianos y eficientes en términos de transporte electrónico.

Dentro de los personajes y antecedentes más destacados acerca de este tipo de estudios se encuentra Richard Feynman, quien en la reunión anual "American Physical Society" celebrada en California Institute of Technology (Caltech) 1960 manifestó varios interrogantes acerca del manejo de la información y su relación con los procesos de miniaturización de computadoras, usando como analogía los sistemas biológicos también del orden de los nanómetros, de esta forma se motivaron discusiones científicas dando origen a nuevas líneas de investigación en todo el mundo [5]. Otro evento para destacar es el descubrimiento de los nanotubos de carbono hecho por Iijima en 1991 [6, 7], donde se aprecia la posibilidad de manipular materiales a escala

molecular. Un tiempo después se logran establecer varios métodos para producir nanotubos y nanofibras de carbono, entre ellos se pueden mencionar: fabricación por arco de descarga eléctrica [8, 9], ablación o erosión láser [10], pirólisis de hidrocarburos y la deposición química en fase de vapor (CVD)⁵ [11, 12, 13] utilizando metano e hidrógeno. Los nanotubos y/o nanofibras obtenidos, podrían desempeñar funciones específicas en las aplicaciones microelectrónicas, como por ejemplo reemplazar interconexiones con mayor eficiencia por su alta capacidad de carga de corriente [14, 15]. Se han hecho estudios acerca de las propiedades mecánicas de los nanotubos y su interacción con otros compuestos para aprovechar la alta resistencia a la tracción y la conductividad electrónica [16, 17]. Se ha planteado la posibilidad de construir biosensores, debido a que permiten la fluorescencia y en consecuencia imágenes localizadas para caracterizar anomalías y establecer mejores diagnósticos al respecto de diversas enfermedades [14, 18].

A nivel teórico, se han efectuado cálculos para obtener las distintas propiedades de este tipo de sistemas, aplicando métodos de enlace fuerte (TB)⁶ y métodos DFT, estos últimos, cada vez con mayor preferencia debido a su eficiencia y precisión. Prueba de ello se evidencia en estudios que describen la estabilidad y la estructura electrónica de los nanotubos de GaN comparables a los nanotubos de carbono [19, 20, 21]. Se ha estudiado la migración y los procesos de absorción en nanotubos de carbono de pared simple, mediante ondas planas, DFT, ab initio y métodos TB. En la práctica, se han desarrollado técnicas de depósito que permiten observar una mejora en la conductividad de algunos nanotubos [22, 23], existe evidencia de poder controlar el crecimiento catalítico de uniones entre los nanotubos de carbono y nanocables de silicio que pueden presentar un comportamiento metálico y semiconductor [22, 24, 25, 26]. Hasta ahora es fácil darse cuenta de los importantes avances que se pueden lograr y por lo tanto la necesidad de continuarlos. [27].

Este trabajo se desarrolla en un marco teórico, donde se realizan cálculos DFT mediante el paquete de software SIESTA [28] para calcular las propiedades electrónicas de los nanotubos de

⁵Por sus siglas en inglés: Chemical Vapor Deposition

⁶Por sus siglas en inglés: tight binding model

carbono tales como: la energía de cohesión, la relación de dispersión electrónica y densidad de estados electrónicos, para SWCN tipo brazo de silla, zigzag y quiral. Se analizan en términos de su geometría, y se contrastan con resultados obtenidos por otros métodos de cálculo, de acuerdo a la literatura reportada y a las distintas aproximaciones empleadas.

Capítulo 1

MARCO CONCEPTUAL

1.1 Antecedentes DFT

Para describir y calcular las propiedades electrónicas o de transporte en sistemas nanoestructurados, se emplea la mecánica cuántica, representada en la ecuación de Schrodinger no relativista, independiente del tiempo, la cual describe de manera exacta el comportamiento de un sistema a escala molecular, donde \hat{H} corresponde al operador hamiltoniano, Ψ^1 a la solución de la ecuación que contiene toda la información del sistema y E los valores propios de la energía

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (1.1)$$

El operador hamiltoniano \hat{H} , que involucra todas las interacciones del sistema para M núcleos y N electrones tiene la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N,M} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|} \quad (1.2)$$

donde R_i y Z_i son las coordenadas y la carga $q_i = Z_i e$ del núcleo con masa M_i donde Z_i es el número atómico, mientras que r_i indica la coordenada del electrón i . Este operador incluye los términos correspondientes a la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, la energía de interacción núcleo-núcleo, la energía de interacción electrón-electrón

¹En el presente documento se sobreentiende que la función de onda se encuentra en función de \vec{r} es decir: $\Psi = \Psi(\vec{r})$

y la energía de interacción electrón-núcleo, respectivamente.

Un primer intento por resolver la ecuación 1.1, es tener en cuenta la aproximación de Born Oppenheimer [29] que permite independizar el hamiltoniano electrónico \hat{H}_e del nuclear \hat{H}_n , así como las respectivas funciones electrónica Ψ_e y nuclear Ψ_n .

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n, \quad (1.3)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_e. \quad (1.4)$$

Entonces la ecuación 1.1 se puede desacoplar como

$$\hat{H}_n \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (1.5)$$

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (1.6)$$

Luego la atención se enfoca en \hat{H}_e que está sujeto a un potencial externo, debido a la presencia de los núcleos, este se puede expresar como

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j=1}^N \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}. \quad (1.7)$$

Definiendo:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (1.8)$$

$$\hat{U} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.9)$$

$$\hat{V} = \sum_{j,i=1}^N \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \sum_i^N v(\vec{r}_i), \quad (1.10)$$

la ecuación (1.7) se puede expresar como

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \hat{F} + \hat{V}, \quad (1.11)$$

donde $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$. Sin embargo, resolver la ecuación 1.6 por métodos numéricos o analíticos resulta imposible teniendo en cuenta que se debe hallar la función de onda multieletrónica para

un sistema de N partículas interactuantes que depende de $4N$ variables, es decir $\vec{x} = (\vec{r}, \sigma_1)$ donde σ representa el espín. Además debe cumplir con la condición de normalización

$$\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = \int \int \cdots \int |\Psi_e|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N = 1. \quad (1.12)$$

Y considerando los electrones como un sistema fermiónico la función de onda debe ser anti-simétrica, es decir, debe cumplir [30]

$$\Psi_e(\dots \vec{x}_i \dots \vec{x}_j \dots) = -\Psi_e(\dots \vec{x}_j \dots \vec{x}_i \dots). \quad (1.13)$$

Para contribuir a la solución de este problema, son Hohenberg y Kohn quienes mediante dos teoremas demuestran la relación que existe entre la densidad electrónica y la energía del estado base para hacer soluble la ecuación (1.6).

1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los fundamentos de DFT son propuestos por Hohenberg y Kohn [31], quienes demostraron que para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica $n(\vec{r})$ y el potencial externo $V(\vec{r})$. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene toda la información del sistema [30, 32, 33, 34] y a su vez que el potencial externo está determinado por tal densidad.

Definiendo $n(\vec{r})$ como el número de electrones por unidad de volumen en un punto dado \vec{r} en el espacio, la integral de la densidad electrónica sobre todo el sistema equivale entonces al número total de electrones N ,

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (1.14)$$

La relación entre $n(\vec{r})$ y la función de onda de muchos electrones Ψ_e está dada por

$$n(\vec{r}) = N \int \int \cdots \int |\Psi_e(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (1.15)$$

El requisito de normalización (ec 1.12) garantiza que la integral de la densidad de electrones sea equivalente a N . Luego el valor esperado del potencial externo \hat{V} , se puede expresar en

términos de la densidad electrónica como

$$V = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int n(\vec{r}_i) v(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.16)$$

Una vez se puede establecer la relación entre la función Ψ_e con $n(r)$ y esta última con V se debe demostrar que al valor de $n(r)$ le corresponde un único valor de V .

1.2.1 Teorema 1

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que no es posible tener dos potenciales externos distintos que den lugar a la misma distribución de densidad electrónica del estado fundamental. Para demostrarlo por reducción al absurdo se asumen dos potenciales distintos V_a y V_b . Si difieren en más de una constante aditiva, deben dar lugar a dos estados fundamentales diferentes, en la ecuación de Schrödinger $[\Psi_a]$ y $[\Psi_b]$. Suponiendo estados no degenerados y con la misma densidad electrónica $n(\vec{r})$, al operador \hat{H}_a le corresponde un potencial V_a que mediante la aplicación del principio variacional de Rayleigh-Ritz y la notación funcional de la ecuación (1.11) conduce a:

$$E_a = \langle \Psi_a | \hat{H}_a | \Psi_a \rangle < \langle \Psi_b | \hat{H}_a | \Psi_b \rangle = \hat{F}[\Psi_b] + V[v_a, n]. \quad (1.17)$$

De la misma manera

$$E_b < F[\Psi_a] + V[v_b, n]. \quad (1.18)$$

Si las dos ecuaciones anteriores se suman, F y V se reúnen dentro de los términos de E resulta:

$$E_a + E_b < E_b + E_a. \quad (1.19)$$

La última relación es una contradicción. En consecuencia para sistemas con estados no degenerados, no pueden haber dos potenciales diferentes con la misma densidad electrónica del estado fundamental.

1.2.2 Teorema 2

Este teorema se enuncia de la siguiente manera: "La densidad electrónica de un estado fundamental (no-degenerado) puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando

aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental"[35]:

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle. \quad (1.20)$$

Puesto que el potencial externo $V[v, n]$ tiene forma única para estados no degenerados, determina la función de onda del estado fundamental, todos los otros observables del sistema, tales como la energía cinética se pueden también determinar de forma única en función de la densidad electrónica del estado base. Reescribiendo la ecuación (1.21) se tiene

$$E_0 = \min_n (F[n] + V[v, n]), \quad (1.21)$$

donde se plantea el funcional universal como

$$F[n] = F[\Psi_0[n]]. \quad (1.22)$$

Este es un funcional muy difícil de aproximar, lo cual es lógico ya que ha cambiado la incógnita variacionalmente desconocida es decir de la función de onda de muchas variables, a una función simple de 3 variables (la densidad electrónica) por tanto se desconoce su forma matemática exacta.

1.3 Ecuaciones de Kohn - Sham

Para poder aplicar DFT, kohn - Sham transforman el sistema real de electrones interactuantes en un sistema de partículas no interactuantes. Los dos sistemas tienen en común la densidad del estado base. Ello permite aproximar el funcional $F[n]$ que contiene a $T[n]$ correspondiente al funcional de energía cinética y $\hat{U}[n]$ ² el potencial de los N electrones interactuantes, es decir [32, 30]

$$F[n] = \hat{T}[n] + \hat{U}[n]. \quad (1.23)$$

El funcional alternativo para un sistema de partículas no interactuante se expresa como

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n], \quad (1.24)$$

²Recuerdese que por sencillez en la notación $\hat{O}[n]$ se debe entender como $\hat{U}[n(\vec{r})]$

donde $T_s[n]$ equivale a la energía cinética del sistema de partículas no interactuantes con densidad n , $J[n]$ es la energía electrostática de un gas repulsivo clásico³

$$J[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (1.25)$$

y $E_{xc}[n]$ es la energía de correlación e intercambio definida para que se cumpla la relación exacta;

$$E_{xc}[n] = F[n] - T_s[n] - J[n]. \quad (1.26)$$

De esta manera se obtiene la energía total, que contiene las partes no clásicas de la energía cinética y potencial como se muestra a continuación [30]:

$$E_0 = \min_n (T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + V[v, n]). \quad (1.27)$$

En el lenguaje del cálculo variacional la minimización de energía puede ser reescrita como una condición estacionaria para la densidad electrónica:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta[n]} + \frac{\delta J[n]}{\delta[n]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta[n]} + \frac{\delta V[v, n]}{\delta[n]} = 0. \quad (1.28)$$

Ahora se examinan las relaciones de los principios variacionales DFT aplicados al sistema Kohn-Sham

$$E_s = \min_n (T_s[n] + V[v_{ef}, n]). \quad (1.29)$$

En esta ocasión E_s representa la energía del estado base del sistema Kohn-Sham donde v_{ef} es el potencial efectivo en el cual se mueven los electrones. La condición estacionaria se convierte entonces en:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta[n]} + \frac{\delta V[v_{ef}, n]}{\delta[n]} = 0. \quad (1.30)$$

La comparación de las condiciones estacionarias entre los sistemas interactuantes y no interactuantes muestra la misma condición estacionaria para $n(\vec{r})$ si:

$$\frac{\delta V[v_{ef}, n]}{\delta[n]} = \frac{\delta J[n]}{\delta[n]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta[n]} + \frac{\delta V[v, n]}{\delta[n]}. \quad (1.31)$$

³En el presente texto seguimos el desarrollo realizado por R. Armiento [30]

Al establecer las derivados de los funcionales se obtiene un potencial externo efectivo $[v_{ef}(r)]$ bajo el cual se mueven los electrones del sistema no interactuante dado por

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_{xc}(\vec{r}) + \left(\frac{e_c^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \int \frac{n(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v(\vec{r}). \quad (1.32)$$

El potencial de intercambio y correlación $v_{xc}(\vec{r})$ estará definido como

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta[n]}. \quad (1.33)$$

La definición $v_{ef}(\vec{r})$ es insertada en el funcional $V[v, n]$ ecuación (1.16) para derivar la relación entre las energías de ambos sistemas. Al identificar los términos de la relación, el resultado puede escribirse como

$$E_0 = E_s - J[n] + E_{xc}[n] - V[v_{xc}, n] \quad (1.34)$$

De esta manera queda establecido el sistema de partículas no interactuantes de Kohn-Sham mediante $v_{ef}(\vec{r})$ dada por la ecuación (1.33), que comparte la misma densidad electrónica del estado fundamental para el sistema de electrones interactuantes.

Para calcular la energía del estado base del sistema de Kohn Sham, es decir, no interactuante se incluyen los orbitales $\phi_i(\vec{r})$ con energías $\epsilon_i(\vec{r})$ para solucionar la ecuación de Schödinger de una sola partícula

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + v_{ef}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}). \quad (1.35)$$

Se hace énfasis que el conjunto de orbitales $\phi_i(\vec{r})$ y energías $\epsilon_i(\vec{r})$ son valores auxiliares [36, 28], su papel es permitir encontrar la densidad de estados fundamental $n(\vec{r})$.

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.36)$$

La suma se toma sobre todos los estados ocupados a temperatura $T = 0$, considerando los electrones en orden creciente de energía cuyo total es:

$$E = \sum_i \epsilon_i + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (1.37)$$

Las ecuaciones de Kohn Sham no tienen en cuenta la densidad electrónica dependiente del spin σ_i sin embargo se puede derivar de los resultados obtenidos estableciendo $[n(\vec{r}, \sigma_i)]$.

1.4 Energía de cohesión

La energía de cohesión debe su origen a las fuerzas que mantienen ligados los átomos en un sólido. En otras palabras, resulta de la interacción electrostática atractiva entre átomos al formar el sólido, el cual una vez formado exhibe fuerzas electrostáticas entre las cargas negativas de los electrones y las cargas positivas de los núcleos. Un cristal se forma de manera que la energía de cohesión sea mínima [37].

Experimentalmente, cuando se sintetiza un sólido, este se forma cuando las fuerzas intermoleculares de atracción superan a las de agitación térmica, dando como resultado la aparición de una fase condensada, luego la energía de cohesión corresponde a la energía que debe añadirse a un cristal para separar sus componentes en átomos libres, neutros en reposo a separación infinita, con la misma configuración electrónica [37, 38]. Se define entonces como

$$E_{coh} = \frac{N_{atom}E_{atom} - E_{tot}}{N_{atom}}. \quad (1.38)$$

Para diferentes estructuras alótropas del carbono el valor de la energía de cohesión difiere muy poco. [39]

Capítulo 2

NANOTUBOS DE CARBONO

El nanotubo de carbono es un alótropo de carbono constituido por una lámina de grafeno para formar un cilindro, que tiene un diámetro a escala nanométrica. Los nanotubos de carbono pueden tener diferentes longitudes, grosor, número de capas así como diferentes estructuras, dependiendo de cómo la hoja de grafeno se ha enrollado hasta formar el nanotubo [40].

2.1 Descripción general y caracterización

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono se encuentran determinadas por su estructura geométrica, para tener una idea de como se configura el sistema es conveniente identificar una lámina de grafeno cuyas dimensiones están dadas por la magnitud del vector traslación \vec{T} paralelo a la longitud del nanotubo y perpendicular al vector quiral \vec{C}_h correspondiente al contorno del nanotubo como se muestra en la Fig 2.1

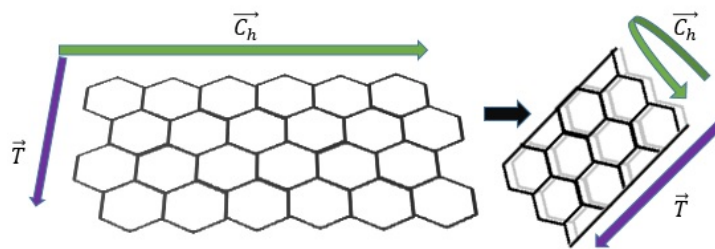


Figure 2.1: Nanotubo de carbono formado a partir de la red hexagonal de grafeno.

A partir de la orientación de los vectores \vec{T} y \vec{C}_h sobre el plano de grafeno, se pueden obtener diferentes clases de nanotubos, debido a que sus componentes son una combinación lineal de los vectores base \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , de la malla hexagonal, los cuales a su vez, se definen en términos de la longitud de enlace de los átomos de carbono $a_0 = 1.46 \text{ \AA}$ de la siguiente manera[41]

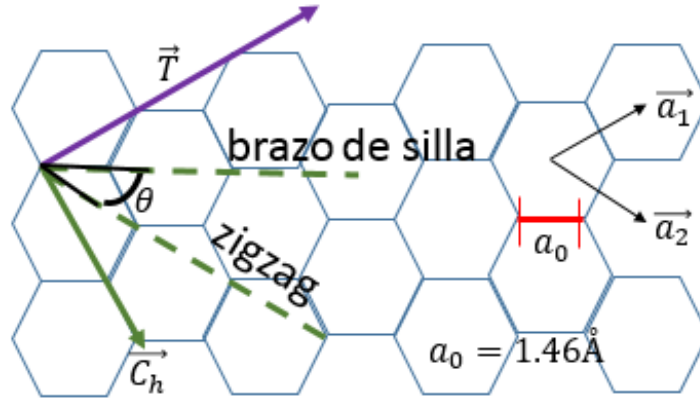


Figure 2.2: Vectores base de la red hexagonal y de los nanotubos: Cuando el vector \vec{C}_h coincide con las líneas punteadas, se pueden formar los nanotubos zigzag o brazo de silla

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0\sqrt{3}}{2}\hat{i} + \frac{a_0}{2}\hat{j}, \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a_0\sqrt{3}}{2}\hat{i} - \frac{a_0}{2}\hat{j}, \quad (2.2)$$

cuya magnitud se puede expresar como:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = 2.46\text{\AA} = a_0\sqrt{3} \quad (2.3)$$

luego la relación de los vectores \vec{T} y \vec{C}_h con \vec{a}_1 y \vec{a}_2 se puede expresar como

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

$$\vec{T} = \frac{2m+n}{d_R}\vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d_R}\vec{a}_2 \quad (2.4)$$

Donde n y m son números enteros conocidos como índices de Hamada [42], dependiendo de su valor se forman las diferentes clases de nanotubos, siendo los más conocidos brazo de silla,

zigzag y quiral [43, 44], el ángulo quiral se mide con respecto al vector \vec{C}_h del nanotubo zigzag, al cual le corresponde $\theta = 0$; en cuanto al diámetro, este se puede estimar como el cociente obtenido entre el contorno del nanotubo y π expresado de la siguiente manera:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}. \quad (2.5)$$

La magnitud del vector traslación es importante debido a que corresponde al parámetro de red de nuestro sistema, por esta razón se obtiene:

$$|\vec{T}|^2 = \frac{3a^2}{d_R} [m^2 + n^2 + mn]. \quad (2.6)$$

La cantidad d_R corresponde al máximo común divisor entre $2m + n$ y $2n + m$, que en términos de d (el máximo común divisor entre n y m) se puede determinar como

$$d_R = \begin{cases} d & \text{si } n - m \text{ no es múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{si } n - m \text{ es múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.7)$$

El número de átomos N que conforman la celda unitaria del nanotubo, equivale a calcular el número de celdas unitarias N' del plano de grafeno y multiplicarlas por dos:

$$N' = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (2.8)$$

Luego la cantidad de átomos de carbono que conforman la celda unitaria corresponde a,

$$N = \frac{4(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (2.9)$$




Nanotubo	Indices	Ángulo quiral	Representación
Brazo de silla	$n = m$	$\theta = 30$	
Zigzag	$(n, 0)$	$\theta = 0$	
Quiral	$n \neq m$	$0 \leq \theta \leq 30$	

Table 2.1: Caracterización de nanotubos según los índices (n,m).

Sea el momento de llamar la atención sobre el hecho que acerca de los nanotubos se les debe asociar una red de Bravais en una dimensión, dado que existe únicamente un vector traslación \vec{T} . La existencia del vector \vec{C}_h da cuenta de otro grado de libertad pero el cual no puede ser considerado como otra dimensión dado que no se comporta como un vector de la red de Bravais. No obstante este vector introduce una cuatización de la energía adicional a la estructura de bandas periódica dada por el vector recíproco asociado al vector \vec{T} .

Teniendo como referente el sistema hexagonal en dos dimensiones donde existen dos vectores primitivos no colineales e independientes se puede proceder en forma análoga en el caso de los nanotubos pero teniendo de presente que solo existe un vector primitivo estrictamente hablando.

Las relaciones tradicionales entre los vectores primitivos de la red directa [37, 45, 46] y la red recíproca se pueden reescribir en el presente caso como:

$$\begin{aligned}\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi & \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 &= 0 \\ \vec{T} \cdot \vec{K}_1 &= 0 & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi\end{aligned}$$

Donde \vec{C}_h y \vec{T} pertenecen al espacio directo y \vec{K}_1 y \vec{K}_2 al espacio recíproco. La red recíproca es una dimensión y por tanto la primera zona de Brillouin será un segmento lineal de longitud $2\pi/\vec{T}$ donde \vec{T} es el parámetro de red. El vector \vec{C}_h y por tanto \vec{K}_1 introducen una regla de cuantización que se manifiesta en la repetición de este segmento lineal tal como se observa en la Figura (2.3)

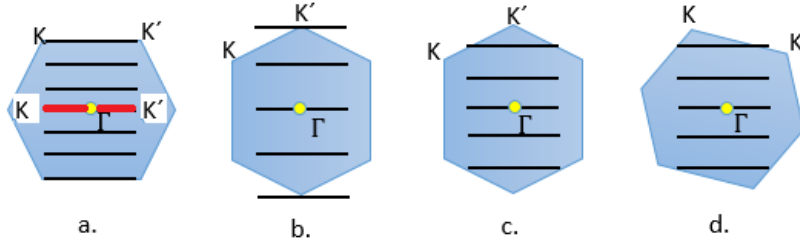


Figure 2.3: Primera zona de Brillouin representada por el segmento KK' correspondiente a los nanotubos de carbono a. brazo de silla b. zigzag metálico c. zigzag semiconductor d. quiral.

2.2 Método SIESTA

Simular sistemas moleculares, es una labor que en los últimos años se ha expandido debido a la creciente necesidad de caracterizar materiales y al desarrollo de herramientas computacionales basadas métodos ab initio y el formalismo DFT.

Para el desarrollo de este trabajo se empleó el método SIESTA¹ [28] contenido en un paquete de software basado en métodos DFT, conveniente para realizar cálculos de estructura electrónica, simulaciones de dinámica molecular y cálculo de propiedades electrónicas, sin necesidad de ajustes a datos experimentales, emplea algoritmos eficientes cuyo costo computacional es intermedio, debido a que el tiempo de cálculo escala linealmente con respecto al número de

¹Por sus siglas en inglés: Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

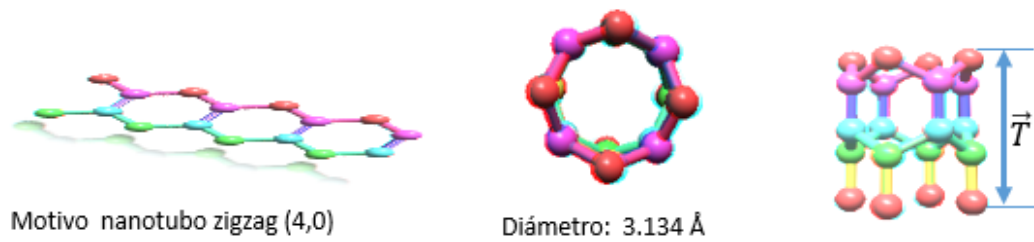


Figure 2.4: Celda unitaria correspondiente a un nanotubo zigzag (4,0)

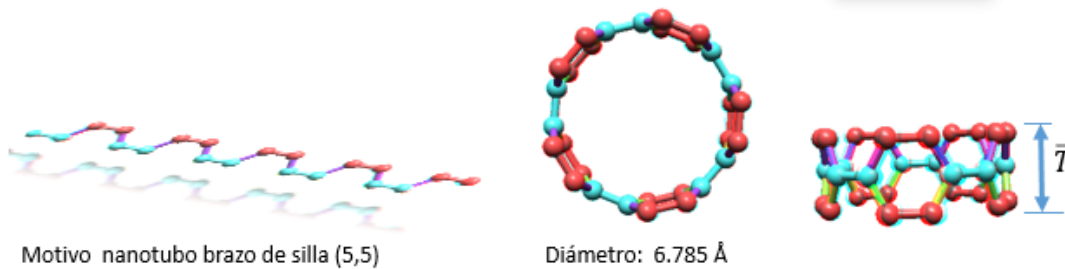


Figure 2.5: Celda unitaria correspondiente a un nanotubo zigzag (5,5)

átomos del sistema [36, 47].

2.2.1 Proceso de inicio

En esta etapa se establecen y se registran de manera detallada las características propias del sistema como son: Los vectores base, las coordenadas teóricas de los átomos dentro de la celda unitaria que constituyen el motivo y el parámetro de red.

Por ejemplo, para el caso particular del nanotubo zigzag (4,0) mostrado en la Figura 2.4, sus características más importantes son el número de átomos que conforman el motivo, en este caso 16, cantidad que se calcula mediante la ecuación 2.9, su parámetro de red, correspondiente a la magnitud del vector traslación equivale a $\vec{T} = 4.26 \text{ \AA}$ y el diámetro que se obtiene al formar este nanotubo, corresponde al valor aproximado de 3.134 Å. De manera análoga, se observa en la Figura 2.5 el nanotubo brazo de silla (5,5) cuyo motivo consta de 20 átomos con un diámetro de 6.785 Å y magnitud del vector traslación equivalente a $\vec{T} = 2.46 \text{ \AA}$ Los principales datos de entrada, que se calcularon para caracterizar el sistema físico, se resumen en la Tabla 2.2.

(n,m)	N	$ \vec{T} $	Diámetro (Å)
(4,4)	16	a_0	$\frac{\sqrt{3}na_0}{\pi}$
(5,5)	20	a_0	$\frac{\sqrt{3}na_0}{\pi}$
(4,0)	16	$\sqrt{3}a_0$	$\frac{na_0}{\pi}$
(6,0)	24	$\sqrt{3}a_0$	$\frac{na_0}{\pi}$
(8,0)	32	$\sqrt{3}a_0$	$\frac{na_0}{\pi}$
(9,0)	36	$\sqrt{3}a_0$	$\frac{na_0}{\pi}$
(10,0)	40	$\sqrt{3}a_0$	$\frac{na_0}{\pi}$
(4,1)	28	$\frac{\sqrt{3N}a_0}{d_R}$	$\frac{\sqrt{N}a_0}{\pi}$
(8,2)	56	$\frac{\sqrt{3N}a_0}{d_R}$	$\frac{\sqrt{N}a_0}{\pi}$

Table 2.2: Parámetros estructurales que caracterizan la geometría de los nanotubos de carbono, donde n, m corresponden a los índices de Hamada, N representa el número de átomos por celda unitaria de cada nanotubo y $|\vec{T}|$ la magnitud del vector traslación equivalente al parámetro de red del sistema.

2.2.2 Proceso de optimización

El paquete SIESTA [28, 36, 47] tiene la capacidad de calcular la energía total del sistema y optimizar las posiciones atómicas. También da la opción de calcular la estructura de bandas y la densidad de estados. En la parte correspondiente a DFT suele utilizar los funcionales: LDA² ó GGA³ este último recomendado para cálculos de estado base como volúmenes o energías de cohesión [48, 49]. El cálculo de la energía total se logra mediante la solución de las ecuaciones de Kohn - Sham y el uso de pseudopotenciales que conservan la norma en su forma completamente no local (Kleinman-Bylander) [50]

Para el presente estudio se utiliza el paquete SIESTA 4.0 usando pseudopotenciales optimizados no locales que conservan la norma, la aproximación GGA en el esquema PBE.

²Por sus siglas en inglés: Local-density approximations

³Por sus siglas en inglés: Generalized Gradient Approximation

Capítulo 3

RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

A continuación se analizan la energía de cohesión, la estructuras de bandas y la densidad de estados obtenidas para SWCN, infinitos (no se consideran los efectos de borde) calculadas a partir del método DFT mediante la implementación SIESTA.

3.1 Energía de cohesión

Un indicador fundamental para determinar la estabilidad de SWNC y calcular de manera confiable sus propiedades electrónicas es evaluar la energía de cohesión. Para ello inicialmente se ajustaron los parámetros correspondientes a EnergyShift ($0,272eV$), SplitNorm 0.25 y Energy-Cutoff ($272.11eV$), los cuales permitieron optimizar las posiciones atómicas que minimizan la energía, en las Figuras 3.1 y 3.2 se observan las gráficas de energía total en función de distancia interatómica, las cuales alcanzan su mínimo en los valores 2.4620\AA y 4.2608\AA que corresponden a los parámetros de red optimizados de los nanotubos brazo de silla y zigzag respectivamente. Además se usó el método de contrapeso [51] para evitar errores de superposición en la base BSSE¹ los cuales surgen cuando las funciones base de los átomos que interactúan se

¹Por sus siglas en inglés: Basis set superposition error

solapan.

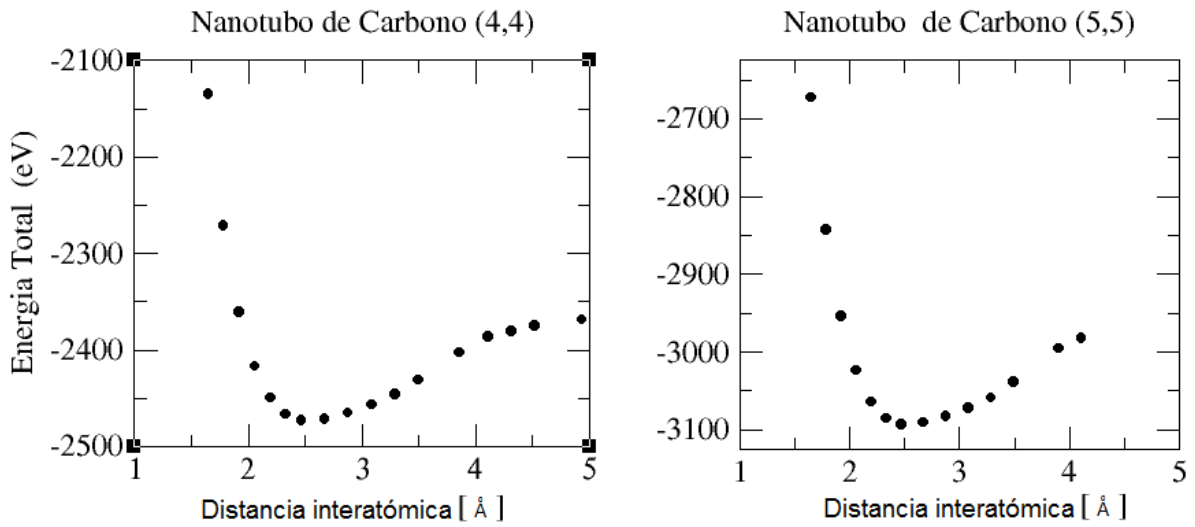


Figure 3.1: Energías total E_{total} para nanotubos brazo de silla: (4,4),(5,5)

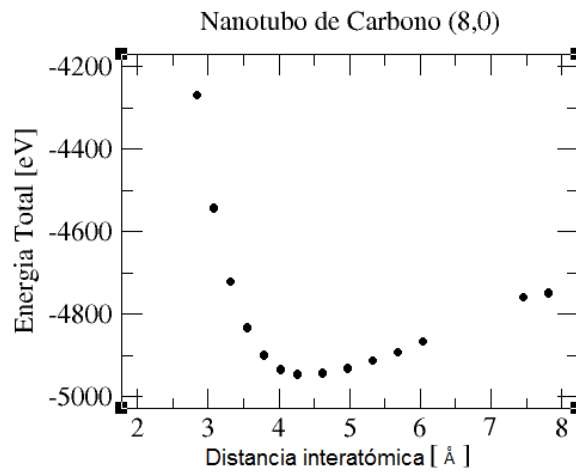


Figure 3.2: Energía total E_{total} para nanotubo zigzag (8,0)

Dado el número de átomos por celda unitaria para nanotubos brazo de silla y zigzag, el valor de la energía total E_{tot} y la energía por átomo E_{atom} , (Tabla 3.1), es posible obtener un valor para la energía de cohesión de $7.24eV/atom$, la cual tiene una diferencia porcentual de 2.42% con respecto al obtenido por G. Zhou, et.al [52].

(n, m)	N_{atom}	$E_{atom}(eV)$	$E_{tot}(eV)$	$E_{coh}(eV/atom)$
(4, 4)	16	-148.236	-2471.959	-6.26
(5, 5)	20	-148.234	-3091.984	-6.37
(6, 0)	24	-147.241	-3705.573	-7.15
(8, 0)	32	-147.789	-4982.465	-7.58
(9, 0)	36	-146.999	-5582.595	-8.07
Energía promedio				-7.24

Table 3.1: Energía de cohesión promedio para nanotubos brazo de silla y zigzag.

Comparando la energía de cohesión de los nanotubos con otras alotropías, ver Tabla 3.2, reportadas por otros autores, se encuentran resultados que evidencian la poca diferencia de estos valores con los obtenidos para las diferentes estructuras atómicas y moleculares del carbono.

Alotropía	Energía de cohesión	Referencia
Nanotubos	$7, 24eV/atom$	Presente trabajo
Nanotubos	$7, 42eV/atom$	[52]
Grafeno	$7.906eV/atom$	[38, 53]
Diamante	$7.778eV$	[38, 53, 54]
Grafito	$7.56eV/atom$	[52]

Table 3.2: Energía de cohesión para diferentes alotropías

3.2 Nanotubos brazo de silla

Se obtuvo la relación de dispersión y la densidad de estados para nanotubos brazo de silla con índices de Hamada (4,4) y (5,5), donde se observa en ambos casos un comportamiento metálico dado el cruce de bandas al rededor de la energía de Fermi (E_f) como se aprecia en la figura 3.3. Estos resultados son comparables, con los obtenidos por autores como G. Bertoni, et.al [55] logrados para nanotubos con diámetros entre $0.4nm$ y $0.7nm$ donde la estructura de bandas ha

sido calculada a partir de métodos DFT, la aproximación LSDA² y el código Wien2k; además comprueban los resultados obtenidos por métodos semi-empíricos [56, 44] cuyas estructuras de bandas se calculan a partir del método TB, por esta razón se pueden asumir como resultados confiables.

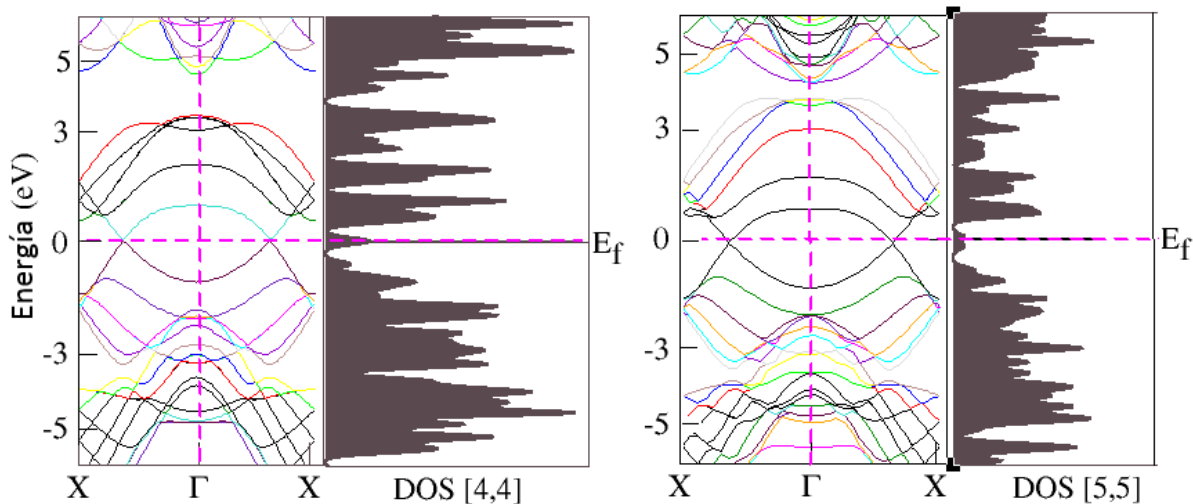


Figure 3.3: Estructura de bandas y densidad de estados correspondiente a nanotubos brazo de silla: (4,4) y (5,5)

En general las estructuras de bandas obtenidas por métodos DFT, presentan mayor número de bandas y son menos simétricas en comparación a las obtenidas por métodos TB [57]. En contraste, la densidad de estados al comparar la parte superior con la parte inferior a partir del nivel de Fermi (E_f) evidencia tal falta de simetría Figura 3.3. Esto se puede deber a la superposición entre bandas por efecto de la geometría del sistema que pueden afectar la simetría de los enlaces[57].

3.3 Nanotubos zigzag

Los resultados obtenidos para este grupo de nanotubos son especialmente interesantes, desde el punto de vista del método teórico utilizado y también en contraste con resultados experimen-

²Por sus siglas en inglés: Local Spin Density Approximation

tales.

Para comenzar, la estructura de bandas y la DOS correspondiente al nanotubo zigzag (4,0), presenta un comportamiento metálico, caso diferente si estos mismos cálculos se realizan con el método TB Figura 3.4 con el que presenta un comportamiento semiconductor Nizam, et.al[58].

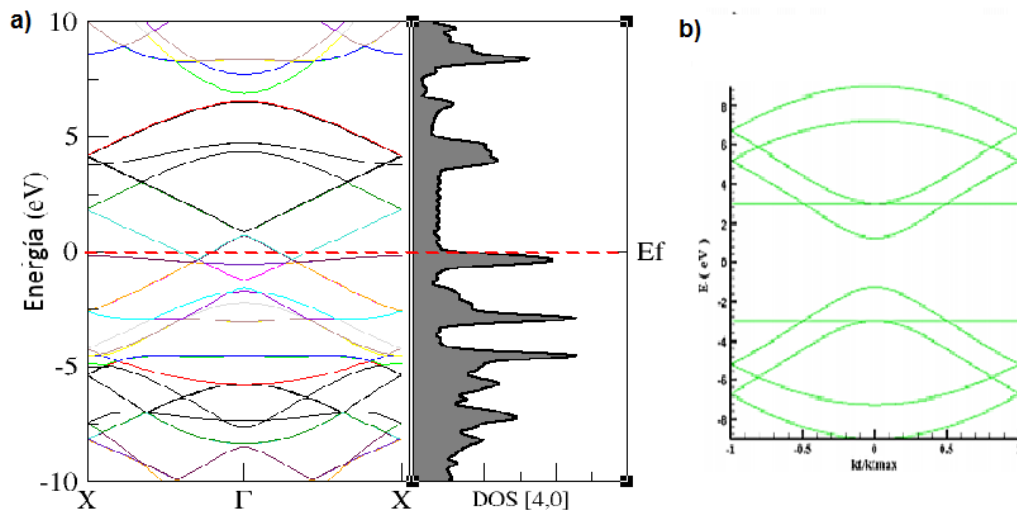


Figure 3.4: *a)* Estructura de bandas y densidad de estados para el nanotubo zigzag con índices (4,0) obtenida para el presente trabajo. *b)* Estructura de bandas obtenida por el método TB reportada por R Nizam, et.al y reproducido desde [58]

Si se examina el método TB este contempla solo las interacciones a primeros vecinos, pero no la curvatura de los nanotubos, aspecto que puede alterar la percepción de los efectos de hibridación. El método DFT en cambio si tiene en cuenta los efectos de curvatura y en dado caso sus resultados se pueden interpretar más cercanos a resultados experimentales como se verá más adelante.

Para el nanotubo zigzag (6,0) se obtiene un comportamiento metálico Figura 3.5 que coincide muy bien con el método TB [42], al igual que para los nanotubos zigzag (8,0) Figura 3.6 y (10,0) Figura 3.7 que presentan un comportamiento semiconductor con brechas de banda

prohibida de 0.65eV y $0,86\text{eV}$ respectivamente. Resultados comparables a los obtenidos por otros autores [59, 60, 61, 62, 63, 64] (Tabla 3.3).

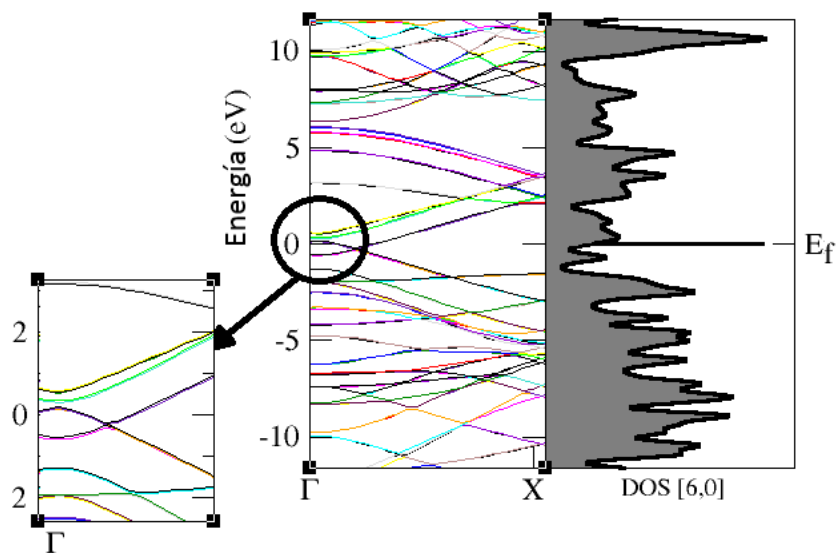


Figure 3.5: Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubo zigzag (6,0), la gráfica de la izquierda corresponde a la región circular que representa el acercamiento de la estructura de bandas sobre el nivel de Fermi E_f .

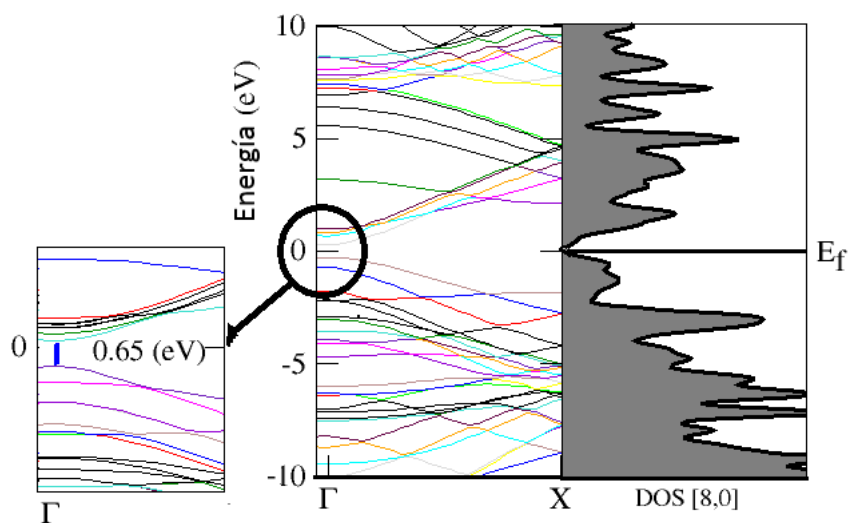


Figure 3.6: Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubo zigzag (8,0) la ampliación de la izquierda corresponde a la región circulada que representa la estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi E_f , donde se puede apreciar mejor una brecha de banda prohibida de 0,65eV.

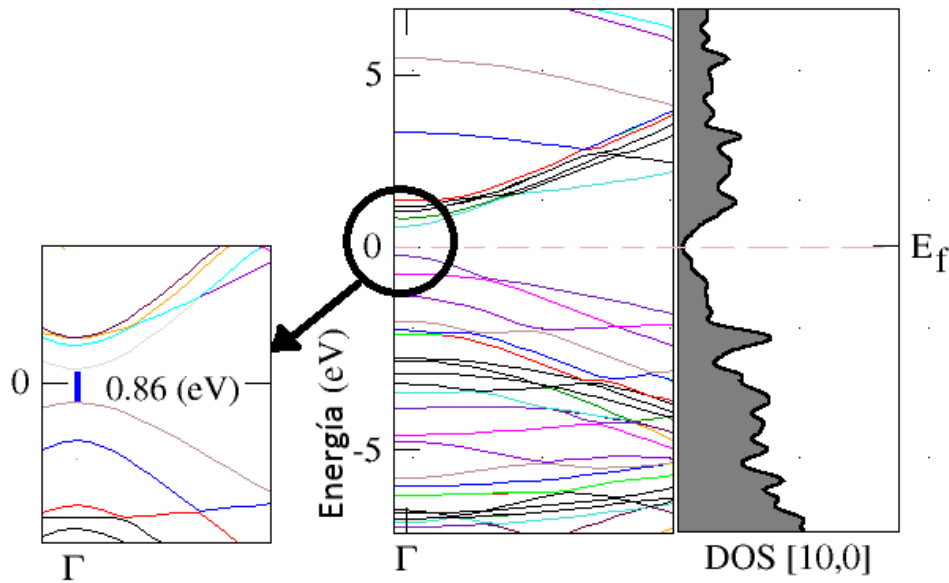


Figure 3.7: Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubo zigzag (10,0). La gráfica de la izquierda corresponde a la región circulada que representa el acercamiento de la estructura de bandas sobre el nivel de Fermi E_f donde se puede apreciar una brecha de banda prohibida de $0,86eV$.

En contraste el nanotubo zigzag (9,0) Figura 3.8 posee una estructura de bandas con una brecha de $0,18eV$ que a pesar de no coincidir con los resultados planteados por el método TB, R Nizam, et.al.[58] concuerdan con resultados experimentales [65], obtenidos mediante la utilización de microscopía de túnel de una exploración atómica a baja temperatura que se realizó con el objetivo de investigar nanotubos metálicos brazo de silla y zigzag; allí se evidencia un comportamiento semiconductor similar al obtenido por métodos DFT para este nanotubo.

Observando la secuencia de los nanotubos desde el zigzag (4,0), silla (4,4), (5,5), Zigzag (6,0), (8,0), (9,0), (10,0), se puede deducir que la ley de Hamada [42], es válida a partir de diámetros mayores a $0,4nm$ donde los efectos de hibridación se pueden despreciar [55] y los resultados hallados por el método TB coinciden con los obtenidos por DFT, para el caso de nanotubos metálicos como el zigzag (9,0) se presentan brechas de energía que dependen inversamente del cuadrado del radio del nanotubo.

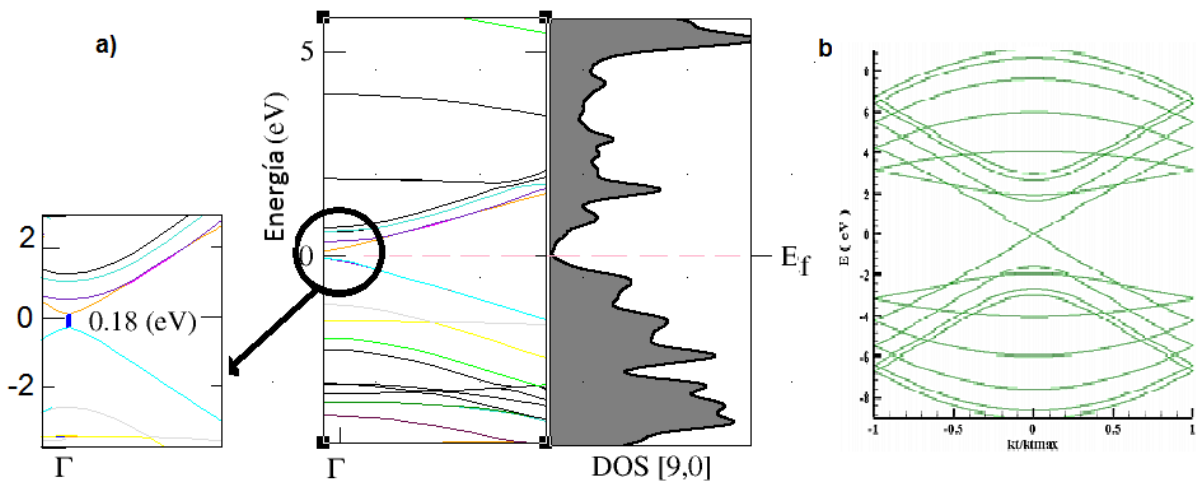


Figure 3.8: *a)* Estructura de bandas y densidad de estados para el nanotubo zigzag (9,0). La ampliación corresponde a la región circulada que representa la estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi E_f , donde se puede apreciar una brecha de banda prohibida de 0,18eV. *b)* Estructura de bandas obtenida por el método TB para el mismo nanotubo reportada por R Nizam, et.al y reproducida desde [58]

(n, m)	$E_g(eV)$ este trabajo	$E_g(eV)$ otros autores
(8,0)	0,65	0.62 (LDA) [66]
(9,0)	0,18	0,17 (LDA)[66], (GGA)[62]
(10,0)	0,86	0,88 (GGA)[59, 62]

Table 3.3: Brechas de banda prohibida calculadas y relacionadas con otros autores para nanotubos zigzag con índices de Hamada $(n, 0)$

3.4 Nanotubos quirales

Para el caso de nanotubos quirales Figura 3.9, con mayor cantidad de átomos por celda unitaria en comparación con los nanotubos zigzag y brazo de silla, no es posible establecer una regla o un comportamiento generalizado en su estructura de bandas. Por ejemplo, para los nanotubos quirales con índices (4,1) y (8,2) ambos presentan un comportamiento metálico semejante a los

resultados obtenidos en [55].

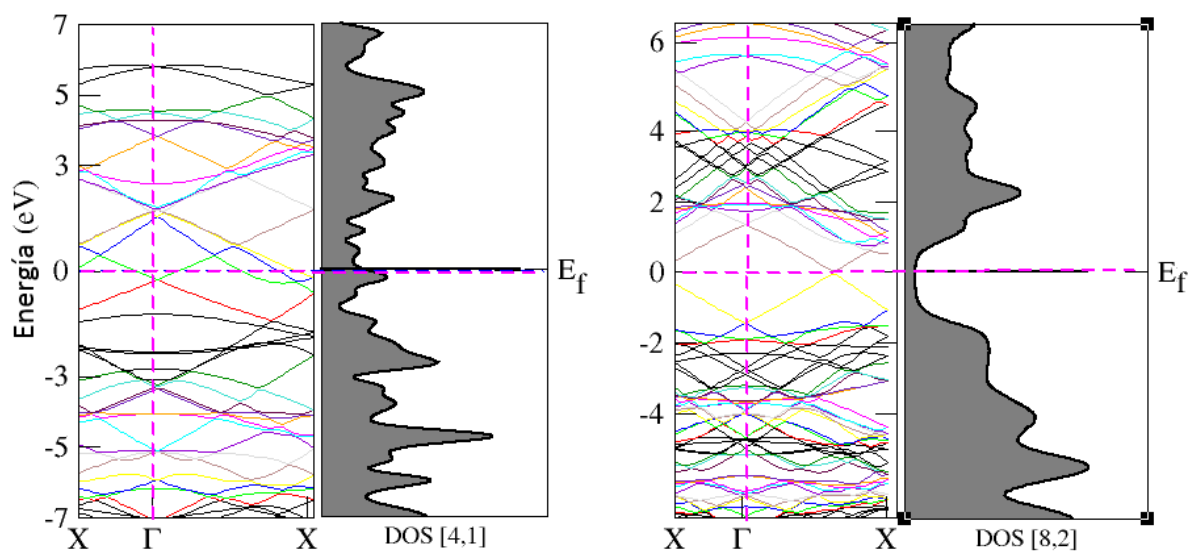


Figure 3.9: Estructura de bandas y densidad de estados para nanotubos:(4,1) y (8,2).

Capítulo 4

CONCLUSIONES

Todos los anteriores resultados, en conjunto, revelan como la geometría del sistema afecta las distintas propiedades electrónicas de los nanotubos.

Se obtuvo la relación de dispersión, la densidad de estados y la energía de cohesión para nanotubos SWCN tipo brazo de silla, zigzag y quiral mediante el método SIESTA, con resultados comparables a los reportados por otros autores [44, 55, 56, 63, 64, 66, 67].

Las curvas de la relación de dispersión obtenidas mediante métodos DFT, no son simétricas con respecto a al nivel de Fermi, esto se puede deber a la relación entre el par electrón- hueco.

El fenómeno de hibridación se aprecia con mayor intensidad en nanotubos con diámetros menores a los $0.4nm$, especialmente aquellos que son tipo zigzag (n,0) pues su diámetro siempre es menor que los de tipo brazo de silla (n,n) esto se puede evidenciar cuando se comparan los cálculos obtenidos mediante el método TB con los metodos DFT.

Debida a la curvatura de los nanotubos, se encuentra más conveniente entonces realizar los cálculos mediante métodos DFT para contemplar los efectos de hibridación y por tanto las propiedades electrónicas calculadas teóricamente, en un futuro se puedan complementar mejor

con los resultados experimentales.

Capítulo 5

PERSPECTIVAS

En este trabajo se ha indagado acerca de las propiedades electrónicas de los SWCN e infinitos, bastante interesantes debido a los diferentes comportamientos de naturaleza conductora y semiconductora, lo anterior teniendo en cuenta algunas implicaciones debidas a su geometría y el enfoque DFT en contraste con el modelo TB. Por tal motivo se hace fundamental continuar la investigación acerca de sus propiedades dopando el sistema con otras sustancias como por ejemplo TiO_2 para observar su comportamiento electrónico, las propiedades de transporte, las propiedades magnéticas, que nos brinden alternativas en las aplicaciones nanotecnológicas.

Capítulo 6

Apéndice A

Síntesis de nanotubos-Técnicas

Método de Arco de Descarga

Para el desarrollo de esta técnica se requiere una cámara que en su interior contiene un gas no reactivo, dos barras de grafito de alta pureza 6 a $12\mu m$, que funcionan como ánodo y cátodo, una chaqueta de agua y un equipo giratorio; cuando la corriente (DC) pasa del ánodo al cátodo se produce una chispa en la punta de las barras que provoca que estas se evaporen, generando un gas de carbono que formará los nanotubos multicapa, para el caso donde se prefiera nanotubos monocapa, se inserta un metal en el ánodo, este proceso además genera otras estructuras nanomorfas con pocos defectos estructurales, depende de la temperatura de arco, de la atmósfera inerte y de los agregados de metales en los electrodos.[8, 9]

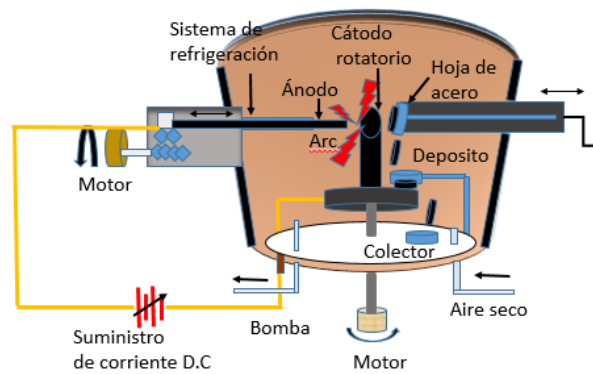


Figure 6.1: Técnica de síntesis arco de descarga

Método de Deposición química de Vapor (CVD)

La base de esta técnica es un hidrocarburo (gas a base de carbono), que contiene partículas metálicas que funcionan como catalizadores y a su vez son la base para el crecimiento de los nanotubos. Para su preparación, se introduce una base limpia dentro de un tubo con soporte dentro de un horno el cual maneja temperaturas entre 300°C y 1100°C ; la solución del hidrocarburo previamente calentado se mezcla con un gas no reactivo y se hace pasar a travez del tubo, de esta forma se sintetizan los nanotubos, dependiendo del tiempo y la temperatura se pueden controlar la longitud y el diámetro de los nanotubos. Este método puede ser más favorable para el uso industrial comparado con el método de arco de descarga[11, 12, 13].

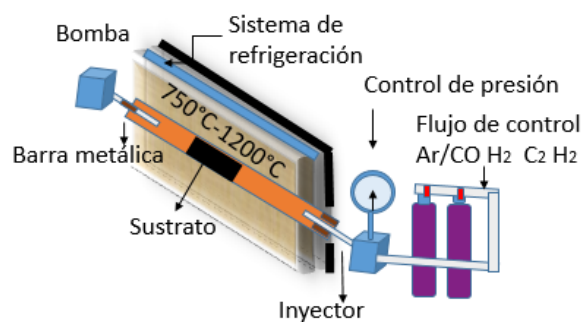


Figure 6.2: Técnica de síntesis CVD

Método de Ablación Láser

“Sus principios y mecanismos son similares a los del arco de descarga, con la diferencia de que la energía procede del impacto de un láser pulsado contra un blanco de grafito que contiene catalizadores metálicos (como $NiCo$), que actúan como centros de nucleación permitiendo el crecimiento del nanotubo. El blanco se encuentra dentro de un tubo de cuarzo, que se calienta a $1.200^{\circ}C$, y junto al cual se sitúa un colector de cobre enfriado con agua sobre el que se condensan los átomos de carbono evaporados del grafito que irán formando los nanotubos. Permite obtener nanotubos monocapa de gran calidad y pureza”[10].

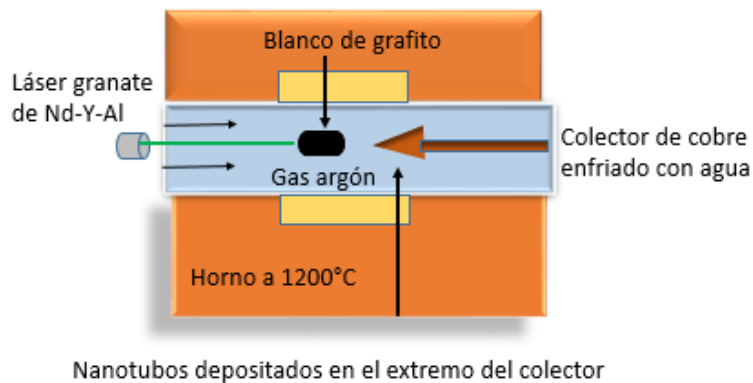


Figure 6.3: Técnica de síntesis ablación láser

Bibliografía

- [1] R. Q. Long and R. T. Yang, “Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 9, pp. 2058–2059, 2001.
- [2] D. D. Majumder, R. Banerjee, C. Ulrichs, I. Mewis, and A. Goswami, “Nano-materials: Science of bottom-up and top-down,” *IETE Technical Review*, vol. 24, no. 1, pp. 9–25, 2007.
- [3] J. Fan, X. Wu, and P. K. Chu, “Low-dimensional sic nanostructures: fabrication, luminescence, and electrical properties,” *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 8, pp. 983–1031, 2006.
- [4] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, “Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets,” *Nano letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3499–3503, 2007.
- [5] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *Engineering and Science*, vol. 23, no. 5, pp. 22–36, 1960.
- [6] S. Iijima *et al.*, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [7] S. Iijima, “Carbon nanotube: past, present, and future,” *Physica. B, Condensed matter*, vol. 323, no. 14, pp. 1–5, 2002.

- [8] M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl, and S. Chen, "A simple method for the continuous production of carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 319, no. 5, pp. 457–459, 2000.
- [9] M. Su, B. Zheng, and J. Liu, "A scalable cvd method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity," *Chemical Physics Letters*, vol. 322, no. 5, pp. 321–326, 2000.
- [10] S. Karthikeyan, P. Mahalingam, and M. Karthik, "Large scale synthesis of carbon nanotubes," *Journal of Chemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 1–12, 2009.
- [11] M. Escobar, M. S. Moreno, R. J. Candal, M. C. Marchi, A. Caso, P. I. Polosecki, G. H. Rubiolo, and S. Goyanes, "Synthesis of carbon nanotubes by cvd: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 1, pp. 251–256, 2007.
- [12] A. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. Huffman, F. Rodriguez-Macias, P. Boul, A. Lu, D. Heymann, D. Colbert, *et al.*, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 67, no. 1, pp. 29–37, 1998.
- [13] T. Belin and F. Epron, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 119, no. 2, pp. 105–118, 2005.
- [14] M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon nanotubes: Present and future commercial applications," *Science*, vol. 339, no. 6119, pp. 535–539, 2013.
- [15] R. E. Smalley, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, vol. 80. Springer Science & Business Media, 2003.

- [16] A. K.-T. Lau and D. Hui, "The revolutionary creation of new advanced materials carbon nanotube composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 33, no. 4, pp. 263–277, 2002.
- [17] P. R. Bandaru, "Electrical properties and applications of carbon nanotube structures," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 7, no. 4-1, pp. 1239–1267, 2007.
- [18] L. Lacerda, A. Bianco, M. Prato, and K. Kostarelos, "Carbon nanotubes as nanomedicines: from toxicology to pharmacology," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 58, no. 14, pp. 1460–1470, 2006.
- [19] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. Elsner, D. Porezag, and T. Frauenheim, "Stability and electronic structure of gan nanotubes from density-functional calculations," *Physical Review B*, vol. 60, no. 11, p. 7788, 1999.
- [20] C. Li and T.-W. Chou, "A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, no. 10, pp. 2487–2499, 2003.
- [21] Z. Zhou, M. Steigerwald, M. Hybertsen, L. Brus, and R. A. Friesner, "Electronic structure of tubular aromatic molecules derived from the metallic (5, 5) armchair single wall carbon nanotube," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 11, pp. 3597–3607, 2004.
- [22] J. Sandler, M. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, vol. 40, no. 21, pp. 5967–5971, 1999.
- [23] B. Bouteaux, A. Claye, B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, and J. E. Fischer, "Abundance of encapsulated c 60 in single-wall carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 310, no. 1, pp. 21–24, 1999.

- [24] J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, and C. M. Lieber, “Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires,” *Nature*, vol. 399, no. 6731, pp. 48–51, 1999.
- [25] P. J. Burke, “Luttinger liquid theory as a model of the gigahertz electrical properties of carbon nanotubes,” *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, vol. 1, no. 3, pp. 129–144, 2002.
- [26] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 62–64, 1998.
- [27] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,” *Progress in polymer science*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010.
- [28] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order-n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [29] A. Requena and F. Romero, “La aproximación de born-oppenheimer,” *Anales de la Universidad de Murcia (Ciencias)*, pp. 48–74, 1985.
- [30] R. Armiento, *The many-electron energy in density functional theory: from exchange-correlation functional design to applied electronic structure calculations*. PhD thesis, KTH, 2005.
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [32] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.

- [33] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 3, p. 689, 1989.
- [34] Y. A. Wang and E. A. Carter, “Orbital-free kinetic-energy density functional theory,” in *Theoretical methods in condensed phase chemistry*, pp. 117–184, Springer, 2002.
- [35] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [36] E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, *et al.*, “The siesta method. developments and applicability,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 6, p. 064208, 2008.
- [37] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado sólido*. Reverté, 1995.
- [38] H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, and Y. Kwon, “Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum monte carlo study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 11, p. 114702, 2014.
- [39] F. C. Brown, *Física de los Sólidos*. Reverté, 1970.
- [40] A. Sangregorio, C. BAILLY, M. CLAES, A. RUL, and A. DELCORTE, “Carbon nanotubes morphology and dispersion in nanocomposites,”
- [41] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, “Physics of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
- [42] H. M. Leija Gutiérrez, *Estabilización de nanotubos de carbono de pared simple en agua y en solventes orgánicos a partir de la funcionalización con sales de aril diazonio*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2013.
- [43] F. Alcca, “Estructura y síntesis de nanotubos de carbono,” 2005.
- [44] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. John Wiley & Sons, 2008.

- [45] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Structure of a single-wall carbon nanotubes," *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, pp. 35–40, 1998.
- [46] N. Ashcroft and N. Mermin, "Solid state physics wb saunders co," *Philadelphia, PA*, p. 701, 1976.
- [47] P. Ordejón, D. Sanchez-Portal, A. Garcia, E. Artacho, J. Junquera, and J. Soler, "Large scale dft calculations with siesta," *Riken Review*, pp. 42–44, 2000.
- [48] E. Artacho, J. D. Gale, R. M. Martin, and J. M. Soler, *SIESTA 2.0*, 2006.
- [49] M. Fernandez-Serra, J. Junquera, C. Jelsch, C. Lecomte, and E. Artacho, "Electron density in the peptide bonds of crambin," *Solid State Communications*, vol. 116, no. 7, pp. 395–400, 2000.
- [50] C. ABAD and J. DAVID, "Propiedades opticas de: Nanotubos e hilos cuanticos," 2010.
- [51] C. D. Sherrill, "Counterpoise correction and basis set superposition error," *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology*, 2010.
- [52] G. Zhou, W. Duan, and B. Gu, "First-principles study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube," *Chemical Physics Letters*, vol. 333, no. 5, pp. 344–349, 2001.
- [53] A. Rojas-Cuervo, K. Fonseca-Romero, and R. Rey-González, "Anisotropic dirac cones in monatomic hexagonal lattices," *arXiv preprint arXiv:1304.4576*, 2013.
- [54] A. Rojas-Cuervo, K. Fonseca-Romero, and R. Rey-González, "Anisotropic dirac cones in monoatomic hexagonal lattices: a dft study," *The European Physical Journal B*, vol. 87, no. 3, p. 67, 2014.
- [55] G. Bertoni and L. Calmels, "First-principles calculation of the electronic structure and energy loss near edge spectra of chiral carbon nanotubes," *Micron*, vol. 37, no. 5, pp. 486–491, 2006.

- [56] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: Properties and application," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61–102, 2004.
- [57] J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, no. 2, p. 677, 2007.
- [58] R. Nizam, S. Mahdi, A. Rizvi, and A. Azam, "Electronic transport in single carbon nanotube structures," 2011.
- [59] B. Shan and K. Cho, "First principles study of work functions of single wall carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 23, p. 236602, 2005.
- [60] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie, "Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 12, p. 1878, 1994.
- [61] O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, "Systematic ab initio study of curvature effects in carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 65, no. 15, p. 153405, 2002.
- [62] D. Kienle, J. I. Cerda, and A. W. Ghosh, "Extended hückel theory for band structure, chemistry, and transport. i. carbon nanotubes," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 4, p. 043714, 2006.
- [63] T. Ando, "Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 74, no. 3, pp. 777–817, 2005.
- [64] K. Christ and H. Sadeghpour, "Energy dispersion in graphene and carbon nanotubes and molecular encapsulation in nanotubes," *Physical Review B*, vol. 75, no. 19, p. 195418, 2007.
- [65] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, "Energy gaps in" metallic" single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 292, no. 5517, pp. 702–705, 2001.

- [66] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie, “Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 12, p. 1878, 1994.
- [67] Y. I. Prylutsky, S. Durov, O. Ogloblya, E. Buzaneva, and P. Scharff, “Molecular dynamics simulation of mechanical, vibrational and electronic properties of carbon nanotubes,” *Computational Materials Science*, vol. 17, no. 2, pp. 352–355, 2000.