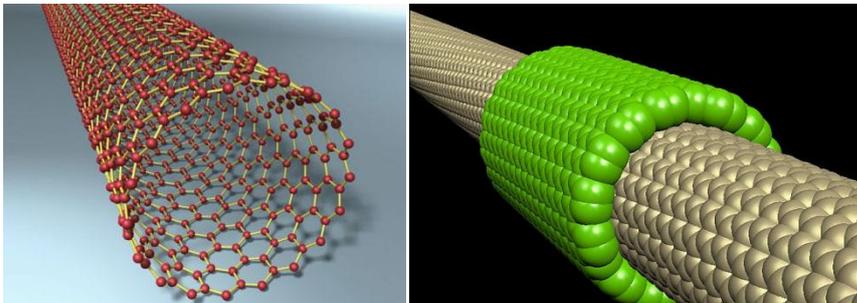


Introducción

Influencia de la Geometría de los Nanotubos de carbonos en sus propiedades eléctricas

En la actualidad las tecnologías aplicadas en el área de la electrónica prácticamente se encuentran acabadas debido a que estas están llegando al límite de su velocidad y de su capacidad, y ello se debe a que los componentes utilizados no pueden trabajar a tan alta velocidad. Sin embargo el análisis debe ser más profundo y riguroso, ya que la razón principal del bajo rendimiento de estos componentes se debe a los materiales con los que están contruidos. Por ello, esta investigación pretende indagar e informar sobre una nueva tecnología: los nanotubos de carbono, un material que está siendo investigado y desarrollado por numerosos científicos en el mundo, en la búsqueda de sus distintas aplicaciones electrónicas.

Se denomina “nanotubos” a las estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro (10^{-9}m). Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro, pero generalmente el término se aplica a los nanotubos de carbono. Los nanotubos tienen el aspecto de una red enrollada alrededor de un tubo, a escala microscópica. Aunque son de un grosor de 1/50.000 veces un cabello humano, estos dispositivos nanométricos se encuentran entre las fibras más rígidas y fuertes de todas las conocidas.



Además son unos excelentes conductores de la electricidad.

Estas propiedades los convierten en el apoyo ideal para la superación de las dificultades que entraña la fabricación de los electrodos metálicos para implantes cerebrales. Además de la eficiencia como conductores de las señales eléctricas, otra dificultad de estos implantes es el de las baterías.

Pero, dado que el recubrimiento con nanotubos mejora la conductividad eléctrica, esto supone un ahorro energético en la estimulación de los nervios y, por tanto, conllevaría una reducción del mantenimiento rutinario, que implica cambiar las baterías de los dispositivos de estimulación implantados.

Los científicos habían probado anteriormente otros recubrimientos electroquímicos, pero ninguno había dado un resultado tan prometedor como el

de los nanotubos de carbono. Keefe y sus colaboradores comenzaron a trabajar en el recubrimiento de los electrodos para tratar de avanzar en el desarrollo de prótesis que proporcionen respuestas sensoriales.

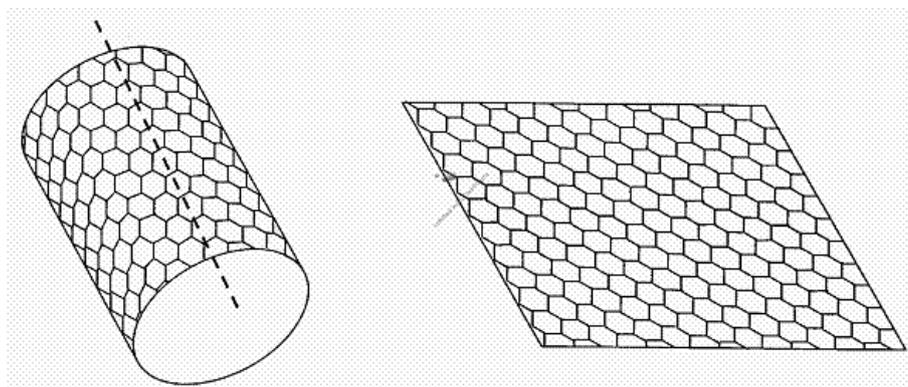
Científicos de la Universidad de Texas han ideado una técnica innovadora para mejorar los implantes cerebrales con electrodos metálicos que provocan determinadas respuestas neuronales: han recubierto los electrodos con nanotubos de carbono, consiguiendo así aumentar su rendimiento hasta 1.600 veces. Este logro abre nuevas expectativas para la mejora de las terapias de estimulación eléctrica cerebral y el desarrollo de prótesis con sensibilidad.



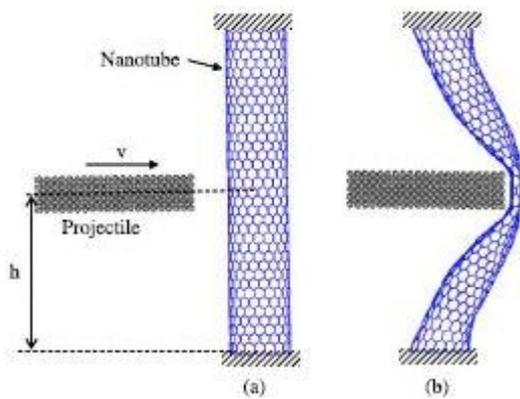
Una vez superada la atracción debido a la novedad del descubrimiento, se comenzó a realizar diversos estudios, descubriendo propiedades extraordinarias como su superlativa elasticidad, resistencia a la tracción y estabilidad térmica. Sin embargo, quince años más tarde, los primeros productos que incorporan nanotubos no lo hacen en razón de tales atributos, sino en virtud de sus propiedades eléctricas. El gran impacto de los materiales nanoestructurados se debe a que su gran superficie mejora sus propiedades y

abre caminos a una amplia diversidad de nuevas aplicaciones. Por eso, han atraído y están atrayendo un considerable interés como constituyentes de nuevos materiales y dispositivos nanoscópicos.

Su estructura molecular describe una **Geometría vectorial** de base hexagonal, Dicha estructura adquiere determinadas propiedades físicas según el ángulo de enrollamiento del nanotubo, llamado *ángulo quiral*. Por ejemplo, Según el ángulo este puede comportarse como *conductor* o *semiconductor* eléctrico.



Como así también estos materiales tienen gran importancia en la **balística**.



El **chalecos** a prueba de **bala**, de nanotubos de carbono tienen una excelente resistencia a los reiterados impactos balísticos. En teoría, esto quiere decir que los policías oficiales no tendrían que sustituir su chaleco tras tomar múltiples impactos de bala.

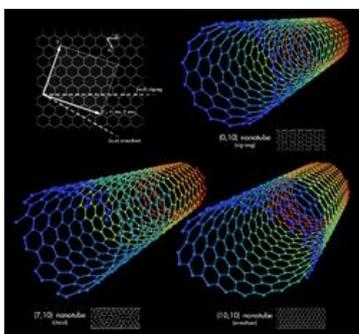
A diferencia de las **fibras** de **Kevlar** que se deforman y pierden efectividad después del impacto de bala, el chaleco de nanotubos de carbono pueden

soportar impactos justo en el mismo lugar sin que la bala llegue a penetrar. Los investigadores dicen que la armadura construida con un grosor de 600 nm, está formada de seis hojas de nanotubos de carbono de 100 nm y que podría aguantar una bala a 320 J.

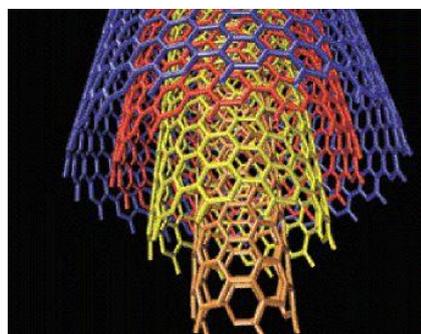
Esto quiere decir que sería suficiente fuerza para detener el disparo de algunas pistolas, pero no podrían soportar las balas de los rifles de asalto que son de alta velocidad.

Aunque en esta tesis me centraré solo en las propiedades eléctricas que adopta el nanotubo.

Existen diferentes tipos de Nanotubos, de una capa (capa simple) , dos capas , tres capas, .. o múltiples capas.



Capa simple (fig1)



Capa múltiple MWNT (fig2)

Nanotubos de capa única (SWNT): como su sigla lo dice (single wall nanotubes) son los que se pueden describir como una capa bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de décimas de micrones de longitud y radio del orden de los nanómetros, los cuales además poseen en sus extremos semiestructuras de fullerenos. Fig 1

Nanotubos de capa múltiple (MWNT): son aquellas formadas por capas concéntricas de estructura cilíndrica, y están separadas aproximadamente por una distancia similar a la distancia interplanar del grafito, o sea, nanotubos de diferentes diámetros, uno dentro del otro como lo demuestra la fig 2.

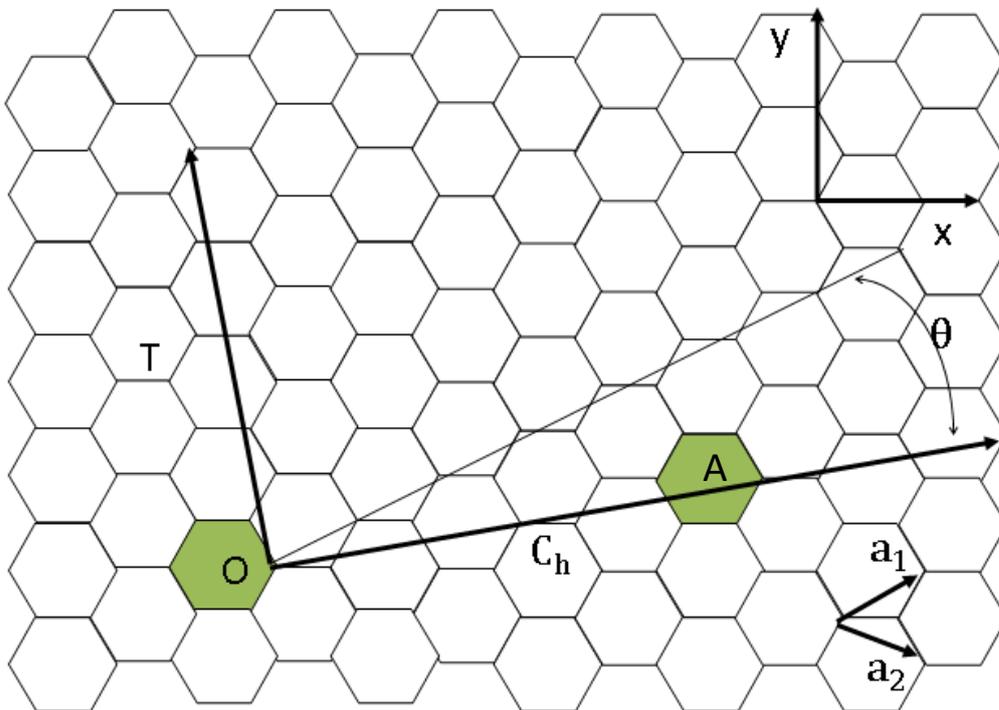
En esta tesis estudiarán solo los de *capa simple*

Este amplio margen de conductividades viene dado por relaciones fundamentalmente geométricas, es decir, en función de su diámetro, torsión (quiralidad) y el número de capas de su composición. Así, por ejemplo, existen nanotubos rectos (***armchair*** y ***zigzag***) en los que las disposiciones hexagonales, en las partes extremas del tubo, son siempre paralelas al eje.

Capítulo 1

Geometría

Existen varias posibilidades de enrollar una hoja de grafeno. Una de ellas es cortando un rectángulo cuyas dimensiones vienen determinadas por el vector de Quiralidad y el vector perpendicular a éste. El vector de Quiralidad en el nanotubo enrollado es paralelo al eje, mientras su vector perpendicular forma el perímetro. Se puede caracterizar a partir de los vectores base de la red de Bravais.



(fig.3) Estructura geométrica de los nanotubos de carbono

$$\vec{C}_h = m \cdot \vec{a}_1 + n \cdot \vec{a}_2 \quad (1)$$

Donde: \vec{C}_h es el vector Quiral y \vec{T} vector de Traslación.

n y m son escalares enteros.

\vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores unitarios. (base del espacio vectorial hexagonal)

El vector de traslación \vec{T}

Es el vector unitario del nanotubo en una dimensión, y está orientado en la dirección del eje del nanotubo, es decir, perpendicular al vector quiral.

El vector de traslación \vec{T} corresponde al primer punto de la red de grafito 2D que cubra a través de la línea normal al vector quiral los pasos de \vec{C}_h . (fig3)

El vector de Simetría \vec{R}

Se define como el vector del sitio que tiene el componente más pequeño en la dirección de \vec{C}_h y es usado para determinar las coordenadas atómicas en un nanotubo.

Desde el punto de vista geométrico, \vec{R} es el vector que consiste en una rotación alrededor del eje del nanotubo por un ángulo $\psi = 2\pi/N$ (número de átomos de carbono en la dirección de \vec{C}_h) combinado con una traslación τ en la dirección de \vec{T} ; por consiguiente, \vec{R} puede ser denotado por $\vec{R} = (\psi/\tau)$ (ver fig 4)

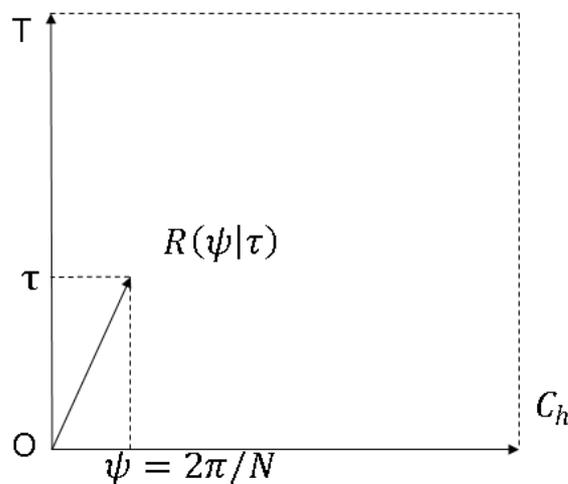


Fig 4 – vector de Simetría \vec{R}

La celda unitaria

La celda unitaria en la red hexagonal real esta determinada por los vectores unitarios \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . Contiene dos átomos de carbono por celda unitaria.

Los vectores quiral \vec{C}_h y traslación \vec{T} son los vectores unitarios de la super-cell de la red real.

La celda unitaria del SWNT es el rectángulo definido por los vectores \vec{C}_h y \vec{T} mientras los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 definen el área de la celda unitaria del grafito 2D- (Fig 3).

Determinación del radio del Nanotubo (\vec{R}_t)

En la figura 3 se observa que el perímetro de la base del nanotubo esta dado por el segmento OA, el cual coincide exactamente con el modulo del vector quiral, en consecuencia podemos tener la siguiente expresión para el radio del nanotubo:

$$\vec{R}_t = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} \quad (2)$$

Tenemos que: $\vec{C}_h = m \cdot \vec{a}_1 + n \cdot \vec{a}_2$ y el ángulo que forman los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 es de 60° , donde $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$

Entonces:

$$|\vec{C}_h| = \sqrt{n^2 a^2 + m^2 a^2 + 2nm a^2 \cdot \cos 60^\circ} \quad (3)$$

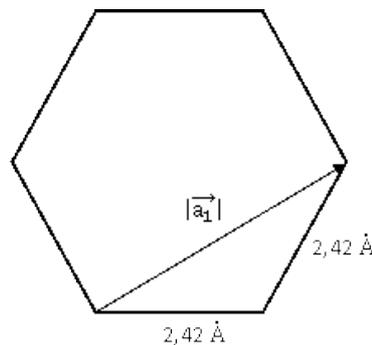
$$|\vec{C}_h| = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (4)$$

Reemplazo (4) en (2). $\vec{R}_t = \frac{a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{2\pi} \quad (5)$

Obtenemos la formula para obtener el radio de un nanotubo en condiciones de equilibrio.

La longitud promedio de enlace entre átomos de carbono es 1.42 \AA . Fue medido por Spiers y Brown en 1996, y posteriormente confirmado por Wilder en 1998. ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Por análisis trigonométrico tenemos:



$$|\vec{a}_1|^2 = 1,42^2 + 1,42^2 - 2 \cdot 1,42 \cdot 1,42 \cdot \cos 120^\circ = 2,46 \text{ \AA}$$

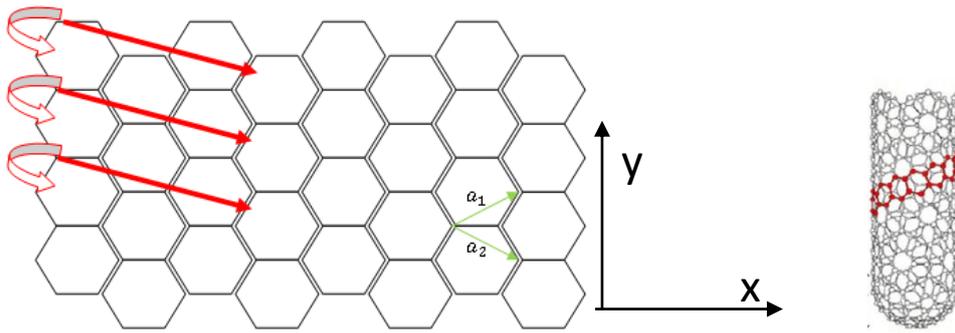
Entonces $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$

Podemos además observar que se pueden diferenciar 3 tipos de nanotubos con respecto a los números de Hamada (n,m) tenemos $n=m$, $n \neq m$ y $m = 0$.

Luego podemos obtener una expresión del radio para cada tipo de nanotubo:

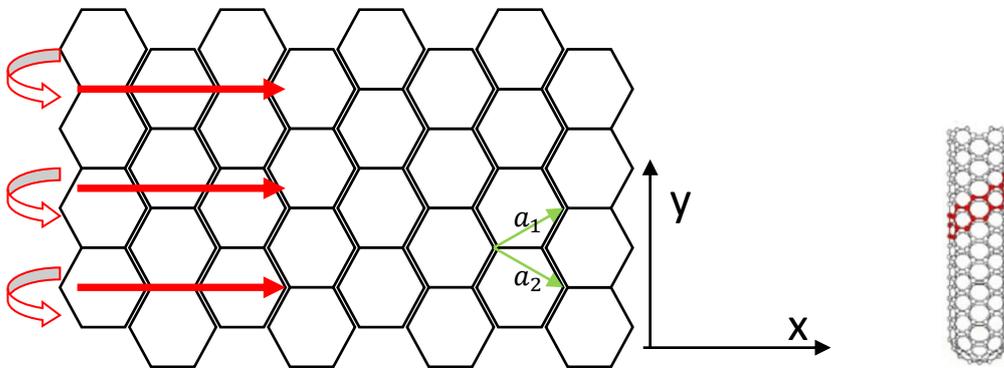
- Nanotubo Quiral ($n > m > 0$):

$$\vec{R}_t = \frac{a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{2\pi} \quad (6)$$



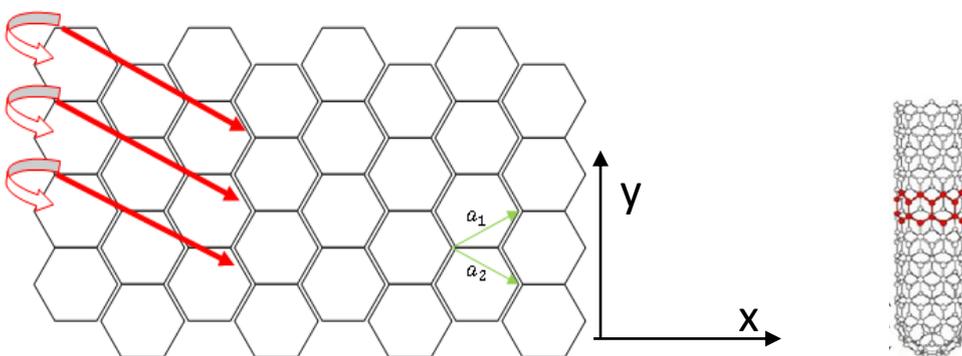
- Nanotubo Amchair ($n = m$):

$$\vec{R}_t = \frac{a}{2\pi} n\sqrt{3} \quad (7)$$



- Nanotubo Zig-Zag ($m=0$):

$$\vec{R}_t = \frac{a}{2\pi} n \quad (8)$$



Determinación del ángulo Quiral (θ)

Se llama ángulo quiral al ángulo comprendido entre los vectores \vec{C}_h y \vec{a}_1 (fig 3).

De la definición del producto escalar tenemos:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos \theta \quad (9)$$

Y Obtenemos
$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} \quad (10)$$

De la **figura 3** tenemos
$$\vec{a}_1 = a \cdot \cos 30^\circ \hat{i} + a \cdot \sin 30^\circ \hat{j} \quad (11)$$

$$\vec{a}_2 = a \cdot \cos 30^\circ \hat{i} - a \cdot \sin 30^\circ \hat{j} \quad (12)$$

Reemplazando (11) y (12) en (1) resulta:

$$\vec{C}_h = m \cdot (a \cdot \cos 30^\circ \hat{i} + a \cdot \sin 30^\circ \hat{j}) + n \cdot (a \cdot \cos 30^\circ \hat{i} - a \cdot \sin 30^\circ \hat{j})$$

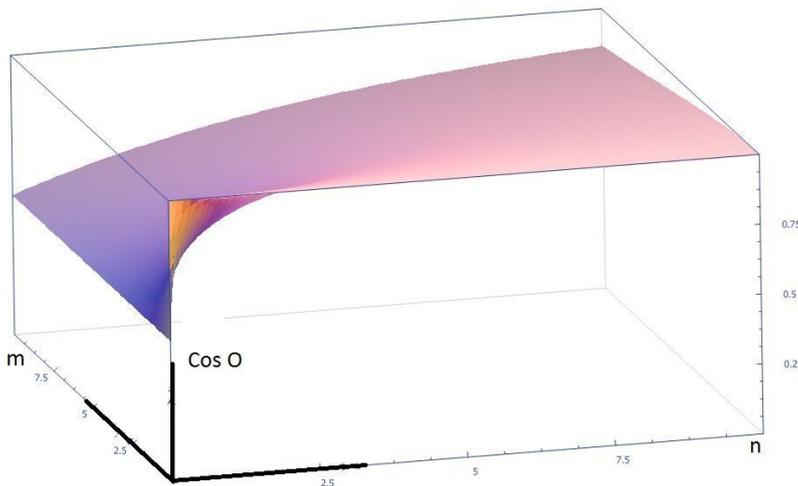
$$\vec{C}_h = (n + m)a \cdot \cos 30^\circ \hat{i} + (n - m) \cdot a \cdot \sin 30^\circ \hat{j} \quad (13)$$

Reemplazando (13) y (12) en (10). Tenemos:

$$\cos \theta = \frac{(n+m)a^2 \cdot \cos^2 30^\circ \hat{i} + (n-m)a^2 \cdot \sin^2 30^\circ \hat{j}}{a^2 \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (14)$$

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (15)$$

Se puede apreciar de la ecuación (15) que el ángulo quiral depende únicamente de los índices de Hamada (n,m).



Determinación del ángulo quiral para cada tipo de nanotubos:

- Nanotubo Quiral ($n > m > 0$)

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} ; 0^\circ < \theta < 30^\circ \quad (16)$$

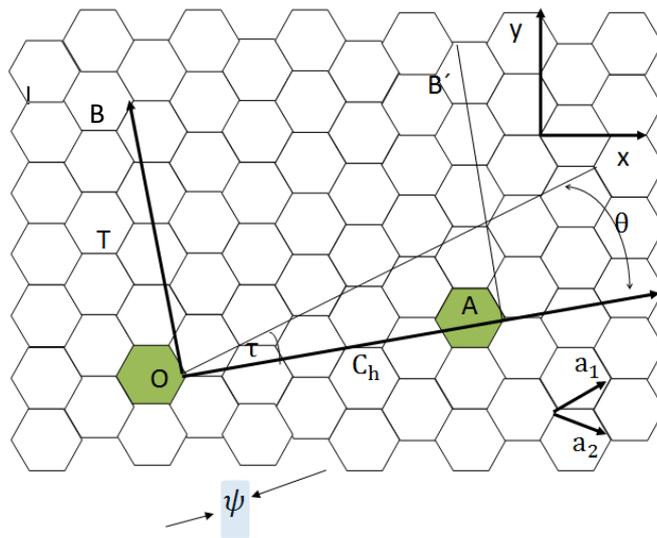
- Nanotubo Amchair ($n = m$):

$$\cos\theta = \frac{3n}{2n\sqrt{3}}; \theta = 30^\circ \quad (17)$$

- Nanotubo Zig-Zag ($m=0$):

$$\cos\theta = \frac{2n}{2n}; 1; \theta = 0^\circ$$

Determinación del número de Hexágonos por celdas unitaria:



(Fig.4) Celda unitaria dada por el rectángulo $OBB'A$.

Como se muestra en la **figura 4** podemos observar que la longitud del segmento OB coincide exactamente con el módulo del vector de traslación \vec{T} , el cual está dado en forma general.

Desarrollar esta formula

$$\vec{T} = \frac{2m+n}{N} \vec{a}_1 - \frac{2n+m}{N} \vec{a}_2 \quad (18)$$

Donde N es el máximo común divisor de $(2m+n)$ y $(2n+m)$ la cual es una condición muy importante para que el módulo del vector de traslación coincida con el primer punto de la red de grafito.

El modulo del vector de traslación es:

$$|\vec{T}| = \frac{a}{n} \sqrt{3n^2 + m^2 + nm} \quad (19)$$

Además de la figura 4 se observa la celda unitaria del nanotubo es $OBB'A$ y a partir de la cual puede hallar la expresión del número de hexágonos por celda unitaria del SWNT, es expresión es:

$$N_{\text{hex}} = \frac{|\vec{C}_h||\vec{T}|}{A_{\text{hex}}} \quad (20)$$

Donde A_{hex} es el área de un hexágono de la red 2D de grafito.

$$A_{\text{hex}} = \frac{a^2\sqrt{3}}{2} \quad (21)$$

Finalmente reemplazamos (1) , (18) y (21) en (20) obtenemos la expresión final que nos permite calcula la cantidad de hexágonos por celda unitaria de SWNT.

$$N_{\text{hex}} = \frac{2 \cdot (n^2 + m^2 + nm)}{N} \quad (22)$$

A continuación se mostrará otros ejemplos

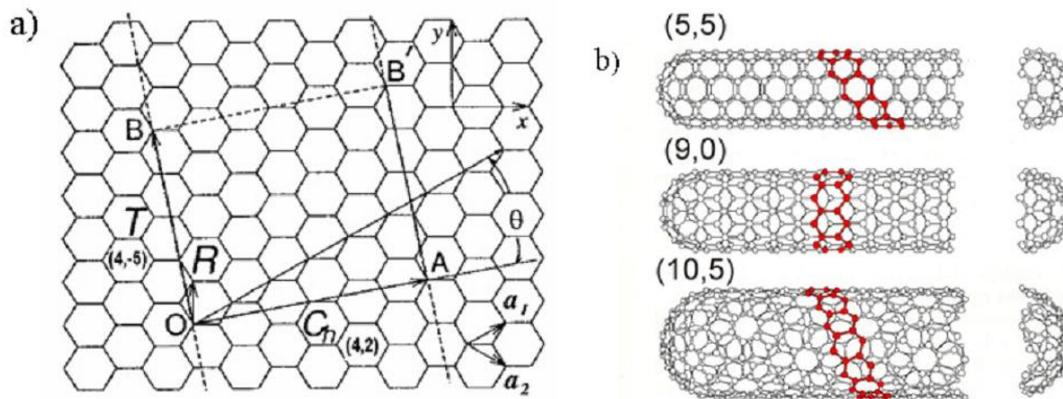


Fig. 1. a) Celda unidad del nanotubo (4,2); b) ejemplos de NTs quiral (10,5), zig-zag (9,0) y "armchair" (5,5). En los nanotubos armchair uno de los tres enlaces de cada carbono es perpendicular al eje del nanotubo mientras que en los zigzag es paralelo.

Capítulo 2

Estructura electrónica

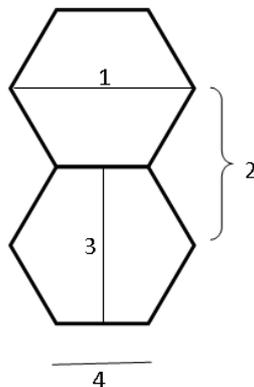
La estructura de bandas electrónicas 1D de NTCs, que se obtiene a partir de las bandas de la lámina de grafito 2D aplicando el método de plegado de zona

(Zone Folding ZF), viene unívocamente determinada por (n,m) . Esto se debe al confinamiento de la función de onda electrónica en la dirección radial que da lugar al desdoblamiento de cada una de las bandas del grafito (una enlazante π y otra antienlazante π^*) en N bandas, donde N es el número de hexágonos que contiene la celda unidad del nanotubo. Se produce un cambio sustancial en la densidad de estados electrónicos (DOS), de manera que la DOS 1D presenta unos picos agudos que son singularidades de van Hove (vHSs), que agrupan un elevado número de estados y que son únicas para cada NT. La figura 2 muestra las correspondientes vHSs en la densidad de estados de dos NTs con características geométricas muy similares, en un estrecho rango de energías alrededor del nivel de Fermi. El tubo (6,6) es claramente metálico y el (7,5) semiconductor, a pesar de que tienen diámetros y ángulos quirales muy parecidos: (0.825 nm, 30°) el (6,6); (0.828 nm, 24.5°) el (7,5).

Estructura en equilibrio de un SWNT

En esta sección mostraremos la estructura detallada de los SWNT en estado de equilibrio ideal, donde cabe mencionar que tales nanotubos pueden variar sus dimensiones en relación a: la tensión de la estructura, la temperatura, etc.

Estructura en equilibrio de un SWNT	
Diámetro medio de SWNT	1,2 – 1-4 nm
Distancia de los átomos de carbonos opuestos (línea 1)	2,83 Å
La separación de átomos de carbono análoga (línea 2)	2,456 Å
La separación de atadura de carbono paralela (línea 3)	2,45 Å
Longitud de enlace de carbono (línea 4)	1,42 Å



Conductividad eléctrica

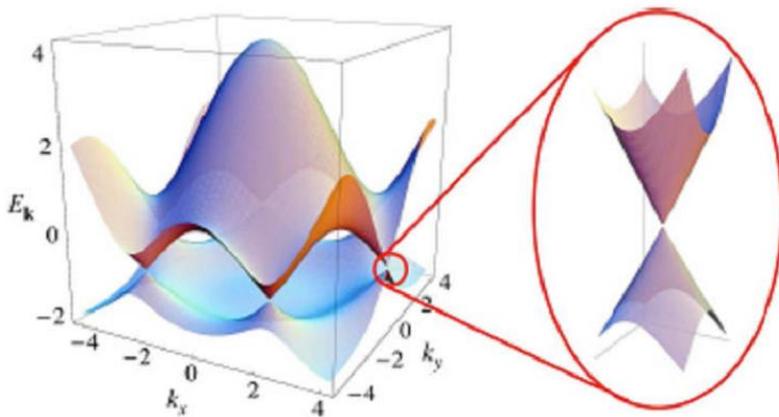
La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad de un material de dejar pasar la corriente eléctrica, su aptitud para dejar circular libremente las cargas eléctricas. La conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material, los metales son buenos conductores porque tienen una estructura con muchos electrones con vínculos débiles y esto permite su movimiento. La conductividad también depende de otros factores físicos del propio material y de la temperatura.

La conductividad (σ) es la inversa de la resistividad (ρ), por tanto, $\sigma = \frac{1}{\rho}$ y su unidad es el S/m (siemens por metro) o $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Usualmente la magnitud de la conductividad (σ) es la constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico \mathbf{E} y la densidad de corriente de conducción \mathbf{J} .

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E}$$

Sin embargo, estas leyes no son aplicables a sistemas microscópicos, como los nanotubos de carbono.

Esta estructura se suele decir que es un semiconductor de grafito o un semimetal que presenta efecto de campo porque la banda de valencia y la banda de conducción se tocan en el punto K de la zona de Brillouin como se ve en la figura



(fig 5) estructura de bandas del grafito.

$$E(k) = \varepsilon_0 \pm \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{3ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}ak_z}{2}\right)} \quad (\text{Ec. 23})$$

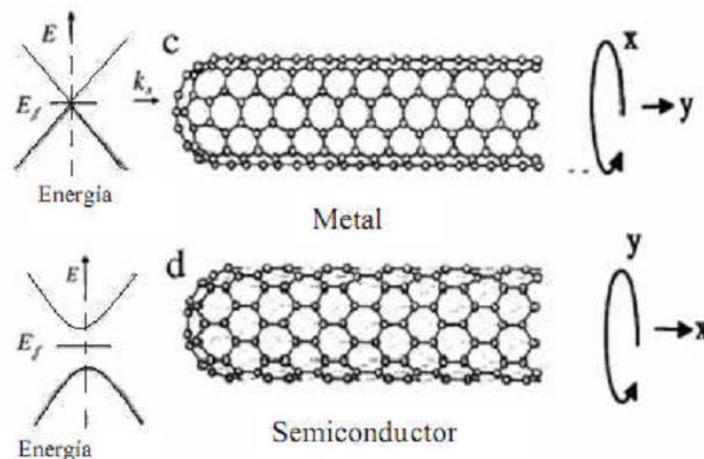
La estructura de bandas se muestra en la figura 2.14. La zona de Brillouin en el grafito resulta tener forma hexagonal Tal y como puede verse en la figura 4 las

bandas de valencia y de conducción, representadas por las soluciones $E(k) < 0$ y $E(k) > 0$ respectivamente, se tocan en seis puntos, correspondientes a las esquinas de la zona de Brillouin. Por periodicidad de la red el número de puntos independientes se reduce a dos: $k_1 = \frac{1}{a}\left(0, \frac{4\pi}{3}\right)$ y $k_{-1} = \frac{1}{a}\left(0, -\frac{4\pi}{3}\right)$. Este par de puntos, en los cuales las bandas se tocan se conocen como puntos de Dirac. Puesto que cada átomo de carbono cede un electrón del orbital 2p a las bandas, tendremos que la banda de valencia se encuentra totalmente llena y la conducción totalmente vacía, situándose el nivel de Fermi, para el material neutro, justamente en los puntos de Dirac, y las excitaciones electrónicas a baja energía se encontrarán en el entorno de dichos puntos.

Dependiendo de como estén enrolladas la capa de grafeno, podemos conseguir nanotubos con una conducción metálica o semiconductor, este se puede observar en la figura 6, si el giro es entorno al eje X es un nanotubo semiconductor, si el giro es entorno al eje Y es metálico. Esta posibilidad notable de enrollarse en cualquier dirección (sea x o y), es única para cualquier

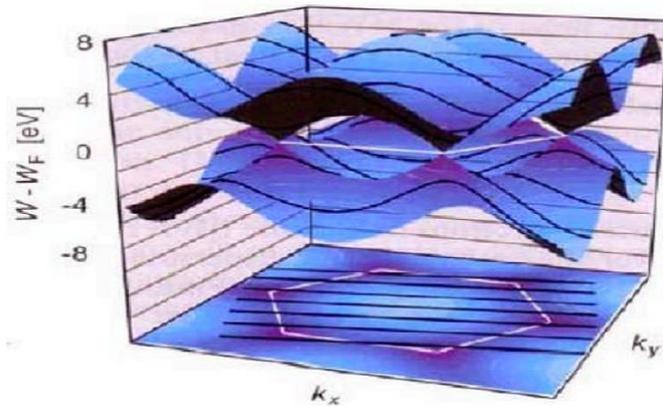
material conocido. La manera en que una hoja se pliega se describe por dos parámetros: vector chiral (\vec{C}_h) y el ángulo quiral θ . El par de números (n,m) describen completamente el carácter metálico o semiconductor de cualquier nanotubo. En General, un nanotubo es metálico si $n=m$, se transforman en semimetálicos si n no es igual a m.

En la mayoría de investigaciones se encontraron (n,m) nanotubos metálicos los también llamados armchair, y los nanotubos caracterizados por (n,0) los cuales son semiconductores y se denomina nanotubos Zigzag.



(Figura 6). Descripción esquemática de la estructura metálica o semimetálica

La consecuencia es que ya no están permitidas las k 's de la estructura de bandas de la lamina de grafeno sino solo las que se ven como rayas negras en la figura 7.



(Figura 7). estructura de bandas de los nanotubos donde las rallas negras son los estados permitidos

Si los estados permitidos incluyen al punto “K” (donde se tocan la banda de valencia y la banda de conducción del grafeno), el nanotubo tiene un comportamiento metálico. La amplitud de banda prohibida del nanotubo semiconductor esta dado por:

$$E_g = \frac{4\hbar v_f}{3d}$$

E_g = energia de bangap

\hbar = constante de planck

d=diámetro del nanotubo

v_f = velocidad de Fermi

Para velocidades de fermi igual a $8 \cdot 10^7 \text{ m/s}$ tenemos que $E_g = \frac{0.9}{d}$ como los SWNT tienen diámetros pequeños del orden de una fracción de nanómetros a varios nanómetros los semiconductores tienen una amplitud de banda (bandgap) en el rango de 20 (mev) a 2(ev).

Teóricamente solo la configuración “armchair” (n,n) es un metal pero algunas otras configuraciones son prácticamente metálicos (a temperatura ambiente) por que sus estados permitidos están muy cerca del punto “K”. Se puede demostrar matemáticamente que eso es el caso cuando se cumple que la diferencia de n y m es un múltiple entero de 3:

$$(n - m) = 3N \quad \text{(Ec. 24)}$$

Estrictamente todos los que cumplen con la ecuación 2.3.2.2, deben ser semimetales, los tubos (n, n) o armchair, siempre poseen un carácter metálico, independiente de su curvatura debido a su simetría. En la figura 2.18 se presentan el rango de orientación del vector chiral y su respectiva propiedad eléctrica, extendida desde la dirección zigzag $\theta = 0 \rightarrow (n, 0)$ y la dirección armchair $\theta = 30^\circ \rightarrow (n, n)$.

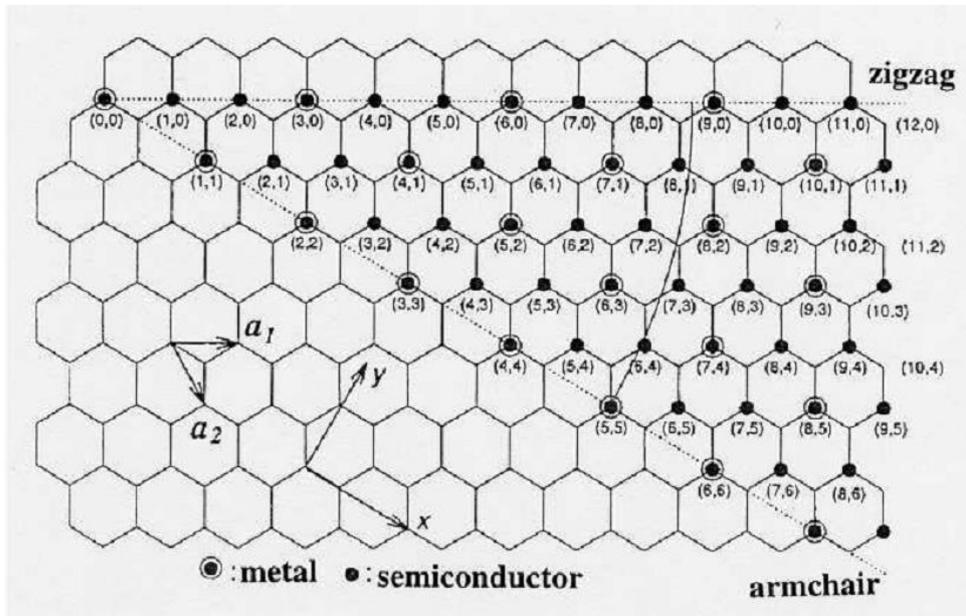


Figura 8. configuración electrónica de los nanotubos de carbono

En la figura se muestra el diagrama de un plano de grafito antes de ser enrollado. Los puntos negros con un círculo y los negros que toque la línea trazada para enrollar, definirán el carácter eléctrico. Así el zig-zag es 2/3 semiconductor 1/3 comportamiento metálico el gap de banda está alrededor de 0,5 eV aproximadamente y depende de varios factores (como del diámetro del tubo y de la temperatura); el armchair será 100% comportamiento metálico; los enrollamientos helicoidales podrán calcularse en el dibujo.

Dimensiones estructurales de la capa externa de los nanotubos.

Diámetro del Nanotubo

Podemos demostrar como varia el diámetro del nanotubo en términos de n-m en forma teórica.

$$D = 2 \cdot \overline{R}_t ; \quad D = 2 \cdot \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{2\pi} = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi}$$

$$\text{Ejemplo: } (n,m) = (350,87) \quad D = \frac{2,46 \cdot \sqrt{350^2 + 87^2 + 350 \cdot 87}}{\pi} = 313,867819$$

Entonces realizamos una tabla

Tabla 1. Muestra el diámetro calculado en forma teórica.

n	m	Diámetro (Å) Teórico (T)
350	87	313,867819
350	39	290,673072
350	12	279,009205
311	29	255,754605
350	228	395,04183
350	265	418,569528

350	23	283,628669
350	235	399,437984

Y lo comparamos con datos experimentales:

Tabla 2. Muestra el diámetro experimental

n	m	Diámetro(Å) experimental (E)
350	87	313,7
350	39	290,5
350	12	278,9
311	29	255,6
350	228	395,1
350	265	418,3
350	23	283,4
350	235	399,7

Comparación



Tabla 3. Tabla comparativa entre el diámetro calculado teóricamente y experimental.

Ángulo quiral del Nanotubo Ahora podemos hallar el ángulo.

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

Ejemplo: (n,m)= (350,87) ;

$$\cos \theta = \frac{2 \cdot 350 + 87}{2\sqrt{350^2 + 87^2 + 350 \cdot 87}} = \frac{787}{2 \cdot \sqrt{160519}} = \frac{787}{801,296449511665} = 0,9821583516059$$

$$\theta = 0,18918222$$

n	m	diametro T	diametro E	Error %	Angulo (°)	2n + m	n ² +m ² +nm	2*raiz
350	87	313,867819	313,7	0,05346814	0,18918222	787	160519	801,29645

350	39	290,673072	290,5	0,05954185	0,09115397	739	137671	742,080858
350	12	279,009205	278,9	0,0391403	0,02918358	712	126844	712,303306
311	29	255,754605	255,6	0,06045062	0,07700484	651	106581	652,934913
350	228	395,04183	395,1	0,01472502	0,40233384	928	254284	1008,53161
350	265	418,569528	418,3	0,06439257	0,44397112	965	285475	1068,59721
350	23	283,628669	283,4	0,08062267	0,05504416	723	131079	724,096679
350	235	399,437984	399,7	0,06559628	0,41058617	935	259975	1019,75487

Tabla 3. Muestra los resultados del ángulo quiral (allí marcados) en términos de n-m.

Número de celdas unidad del Nanotubo

También podemos hallar el número de hexágonos por celda unidad.

Ejemplo: (n,m)= (350,87)

$$N_{\text{hex}} = \frac{2 \cdot (n^2 + m^2 + nm)}{N} \quad , \quad N_{\text{hex}} = \frac{2 \cdot (350^2 + 87^2 + 350 \cdot 87)}{\text{mcd}(350,87)} = 321038$$

n	m	mcd (n,m)	2*(n^2+m^2+nm)	N hex
350	87	1	321038	321038
350	39	1	275342	275342
350	12	2	253688	126844
311	29	1	213162	213162
350	228	2	508568	254284
350	265	5	570950	114190
350	23	1	262158	262158
350	235	5	519950	103990

Tabla 4. Muestra el número de hexágonos por celda unidad en términos de n-m y N (mcd entre n y m).

n	m	diametro T	diametro E	Angulo (°)	N hex	n-m=3p	tipo
350	87	313,867819	313,7	0,18918222	321038	semiconductor	Quiral
350	39	290,673072	290,5	0,09115397	275342	semiconductor	Quiral
350	12	279,009205	278,9	0,02918358	126844	semiconductor	Quiral
311	29	255,754605	255,6	0,07700484	213162	Conductor	Quiral

350	228	395,04183	395,1	0,40233384	254284	Semiconductor	Quiral
350	265	418,569528	418,3	0,44397112	114190	Semiconductor	Quiral
350	23	283,628669	283,4	0,05504416	262158	conductor	Quiral
350	235	399,437984	399,7	0,41058617	103990	semiconductor	Quiral

Tabla 5: Muestra los resultados obtenidos en las anteriores tablas pero esta no dice el tipo de nanotubo (conductor o semiconductor).

Todos estos ejemplos son tubos quirales ya que $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

Calculo de la energía de bangap (E_g)

$E_g = \frac{0,9}{d}$ Representaremos la energía de bandgap de un nanotubo metálico en función del diámetro.

n	m	diámetro T	E_g
1	1	1,3568886	0,66328216
2	2	2,71377721	0,33164108
3	3	4,07066581	0,22109405
4	4	5,42755441	0,16582054
5	5	6,78444301	0,13265643
6	6	8,14133162	0,11054703
7	7	9,49822022	0,09475459
8	8	10,8551088	0,08291027
9	9	12,2119974	0,07369802
10	10	13,568886	0,06632822
3	0	2,3502	0,38294613
4	1	3,5899898	0,25069709
5	2	4,89233143	0,18396137
6	3	6,21804473	0,14474003
7	4	7,55483601	0,11912899
8	5	8,8977136	0,10114958
9	6	10,2442843	0,08785387
10	7	11,5932613	0,0776313
11	8	12,9438923	0,06953086
6	0	4,7004	0,19147307

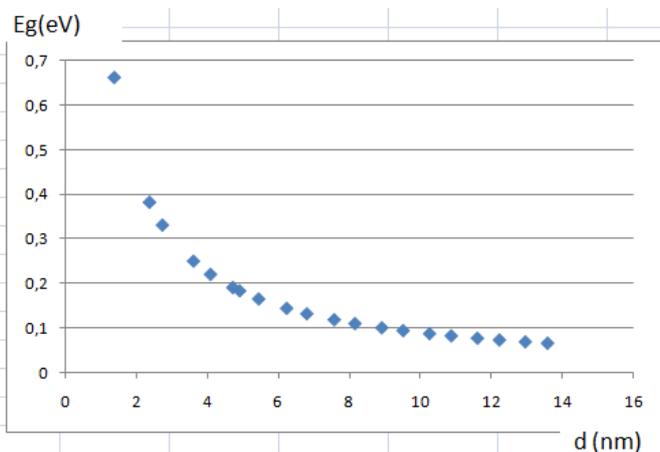


Tabla 6: Muestra la relación entre el diámetro del tubo y la Energía de bandgap.

Observación: podemos observar que la energía de bandgap es inversamente proporcional al diámetro del tubo (constante 0,9). A medida que aumenta el diámetro del tubo la energía de bandgap baja. Significa que cuanto mas grande es el diámetro del tubo el electrón necesita menos energía para pasar de banda de valencia y la banda de conducción.

A continuación se mostrará como varía la Energía de bandgap con respecto a un nanotubo Metálico vs uno no metálico.

Los nanotubos metálicos están representados (en la figura 9) sobre los lados AB y DC del paralelogramo ABCD. (1,1) , (2,2), (3,3) , (3,0) , (4,1) ,..... y los

nanotubos que se encuentran en el interior del paralelogramo son No metálicos. (1,0) , (2,0) , (2,1) , (3,1),.....

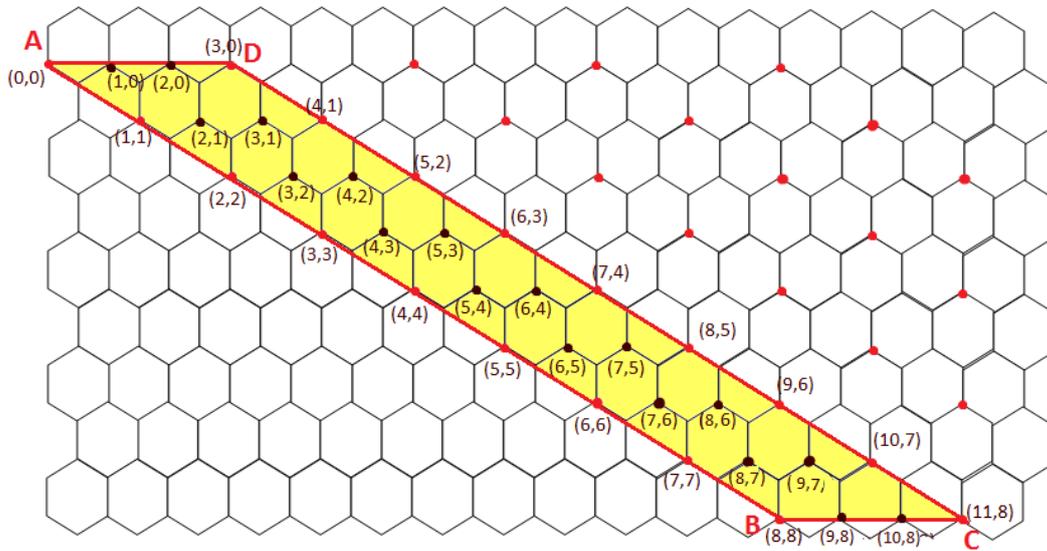
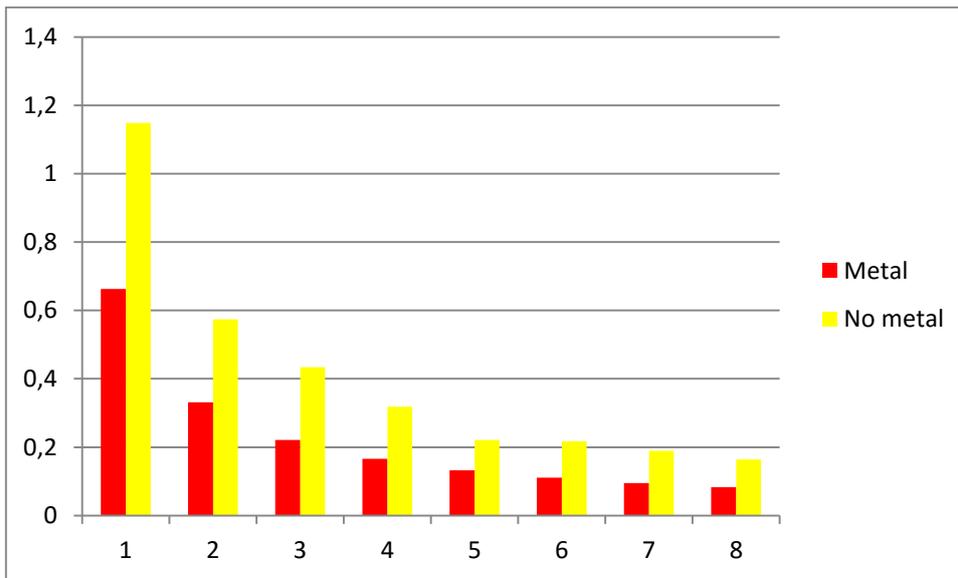


Grafico 9. Muestra una Lámina de grafeno en la cual se marcan los nanotubos metálicos en dos lados del paralelogramo y los no metálicos en su interior.

Metálicos				No Metálicos			
n	m	diametro T	Eg METAL	n	m	diametro T	Eg No METAL
1	1	1,3568886	0,66328216	1	0	0,7834	1,148838397
2	2	2,71377721	0,33164108	2	0	1,5668	0,574419198
3	3	4,07066581	0,22109405	2	1	2,07268158	0,434220099
4	4	5,42755441	0,16582054	3	1	2,82458887	0,318630442
5	5	6,78444301	0,13265643	3	3	4,07066581	0,221094053
6	6	8,14133162	0,11054703	4	2	4,14536315	0,21711005
7	7	9,49822022	0,09475459	4	3	4,76523617	0,188867869
8	8	10,8551088	0,08291027	5	3	5,4838	0,164119771

Tabla 7. Eg en metálicos

Tabla 8. Eg en No metálicos



Arreglar usar comparación solo con no metales

Grafico 9. comparación de la Energía de Bandgap (E_g) de ambos tipos de nanotubos.

Capítulo 4

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Existen diferentes métodos para la obtención de los nanotubos de tipo monocapa y multicapa. El arreglo atómico de los nanotubos se puede cambiar con el método de obtención o procesamiento.

Los métodos más usados son:

- Arco eléctrico
- Pirólisis de hidrocarburos
- Vaporización de láser
- Electrólisis

Por otra parte, no se ha hecho un estudio detallado por el método de irradiación de microondas, siendo este de gran uso en diversas áreas de la química.

Irradiación de Microondas: El método de la irradiación de microondas se aplica mucho en algunas áreas de la química y en la tecnología para la producción y destrucción de diversos materiales y compuestos químicos, así como en el estudio de procesos físico-químicos. Las ventajas de utilizarlo para la producción de NT son las siguientes:

- 1) El calentamiento es rápido y fácil.
- 2) Se acumula energía dentro del material, sin las limitaciones que presenta el calentamiento superficial.
- 3) Se ahorra energía debido a que no se requiere de calentar primero el ambiente y después introducir la muestra.
- 4) No hay contacto directo entre la fuente de energía y el material.
- 5) Existe la posibilidad de ser automatizado.
- 6) Es un proceso limpio, práctico, y sencillo.

Pero todavía este método no ha sido muy utilizado para la producción de nanotubos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La obtención de nanotubos se llevó a cabo en un horno de microondas tipo doméstico como reactor, con una potencia de salida de 1300 Watts y una frecuencia de onda de 2.45 GHz. La acción de las microondas permite el calentamiento de la muestra (ferroceno como materia prima) sin contacto directo con la fuente de energía. El control del proceso se logra variando la potencia de las microondas y el tiempo de calentamiento, el cual abarcó 30 minutos.

Las muestras de materia prima consistieron de polvo de ferroceno con una pureza del 99.5%. Se utilizaron porta muestras de vidrio de cuarzo, ya que este material permite el calentamiento hasta el punto de producción de nanotubos, el cual

es del alrededor de los 1200 °C, además de que funciona conforme las expectativas, como superficie depositadora de nanotubos.

Las condiciones de las pruebas de calentamiento se muestra en la **Tabla 9**.

Tabla 9 Condiciones de las pruebas de calentamiento.

No. de Muestra	Tiempo de Calentamiento (min.)	Condiciones del Experimento
1	15	Sin catalizador, en vacío, potencia 1300W
2	20	Sin catalizador, en vacío, potencia 1300W
3	30	Sin catalizador, en vacío, potencia 1300W
4	15	Sin catalizador, en vacío, potencia 800W
5	20	Sin catalizador, en vacío, potencia 800W
6	30	Sin catalizador, en vacío, potencia 800W
7	45	Sin catalizador, en vacío, potencia 800W
8	60	Sin catalizador, en vacío, potencia 800W

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio del mecanismo del crecimiento y tamaño de los nanotubos

El resumen de los experimentos hechos, se muestra en la Tabla 8.

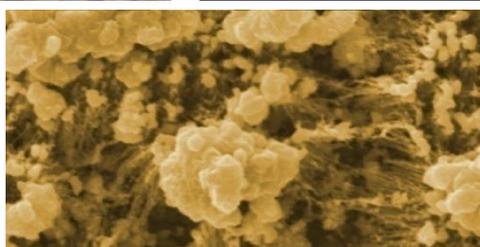
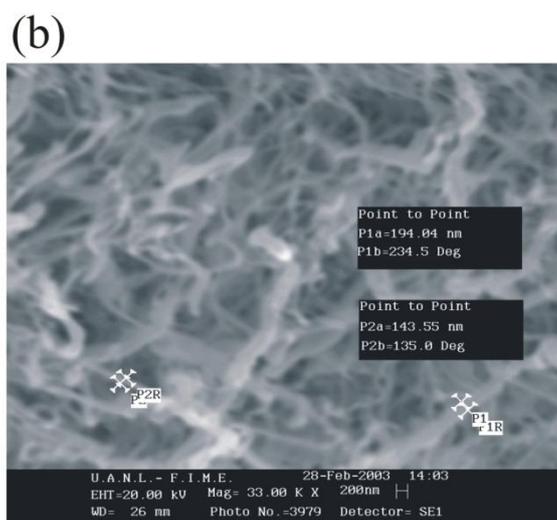
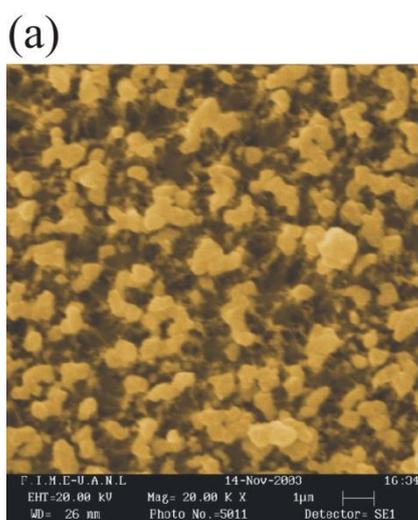
Tabla 10. Resultado de las pruebas de calentamiento.

No. de Muestra	Tiempo de Calentamiento (min.)	Resultados del calentamiento

1	15	Poca cantidad de los nanotubos (eficiencia del experimento 20%)
2	20	Nanotubos (eficiencia 55-60%)
3	30	Nanotubos (eficiencia 85-90%)
4	15	No hay nanotubos
5	20	Nanotubos (eficiencia 15-20%)
6	30	Nanotubos (eficiencia 30-35%)
7	45	Nanotubos (eficiencia 55-60%)
8	60	Nanotubos (eficiencia 85-90%)

En la siguiente observación (Figura 10) hechas por Microscopía Electrónica de Barrido se demuestra presencia de los nanotubos. Se observa gran diferencia en el crecimiento de los CNT's a base de ferroceno con respecto a los que solo contienen carbono (Figura 9b) pues estos últimos no crecen alineados. Para poder alcanzar a ver el largo de los nanotubos se unieron y inclinaron con unas pínzas las noparticulas (Figura 9c) para mejor observación el crecimiento y alineación de los nanotubos.

La manera en que se forman los nanotubos de carbón (CNTs) en general, no se conoce exactamente. El mecanismo de crecimiento todavía es un asunto de controversia, ya que más de un mecanismo podría estar operando durante la formación de CNTs.



(c)

Figura 10. Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) demuestra la presencia de los nanotubos alineados; (a) vista de la muestra de arriba; (b) Imagen de a 33 000 X de nanotubos a base de carbono procesados mediante irradiación por microondas el grafito. (c) unión con las pínas nanoparticulas para poder alcanzar a ver el largo de los nanotubos.

Uno de los mecanismos conocidos está formado por tres pasos. Primero un precursor a la formación de nanotubos y fulerenos, C_2 , se forma en la superficie de la partícula catalizadora metálica (Figura. 11). Desde esta partícula de carburo meta estable, una especie de vara de carbón se forma rápidamente. Consecuentemente hay una lenta grafitización de esta pared.

Otra teoría postula que las partículas de metal catalizadoras están flotando o se apoyan sobre el grafito u otro substrato. Se presume que las partículas del catalizador son esféricas o con forma de pera en el caso en que la depositación tendrá lugar en sólo la mitad de la superficie. El carbón se difunde a lo largo del gradiente de concentración y se precipita en la mitad opuesta, alrededor y debajo del diámetro bisecado. Sin embargo, esto no precipita desde el ápice del hemisferio que responde del centro sin la sustancia que es característica de estos filamentos.

Por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) también se encontraron nanotubos con una partícula de hierro en la punta que miden aproximadamente 100 nm (Figura 12a), a causa de que la muestra se daña al ser colocada en el TEM para poder ser analizada no se ven nanotubos alineados como en el caso de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) pero las medidas del diámetro muestran concordancia con los resultados obtenidos mediante SEM. Acercándonos al borde de una de las partículas de la punta de los nanotubos observamos la presencia de un gran número de capas, aproximadamente de 20 a 50 en la punta (Figura 11b)

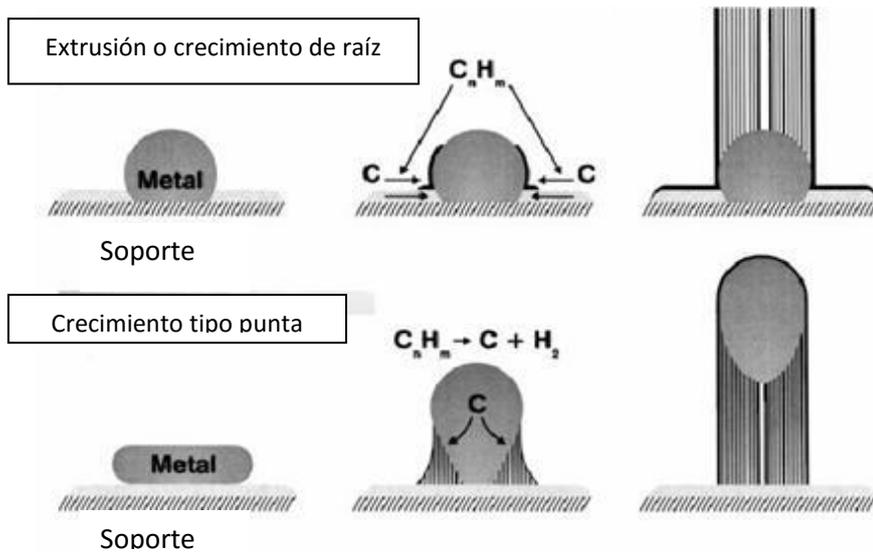


Figura 11. Dos diferentes tipos de crecimiento de los nanotubos.

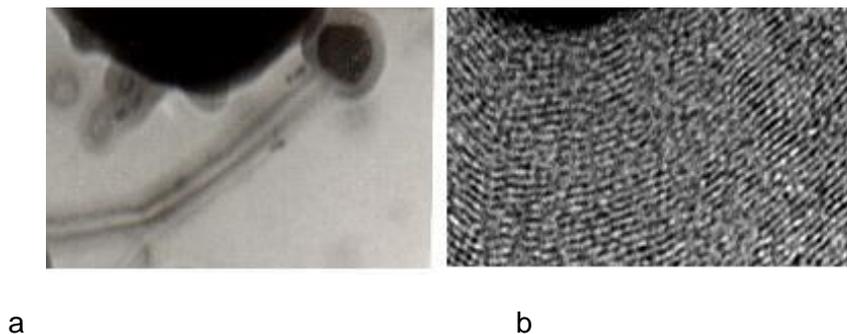


Figura 12. Imagen de nanotubos (muestra numero 3, calentada por 30 minutos, potencia 1300W) hecho por Microscopía Electrónica de Transmisión; (a)255,000X aumentos y (b) 400,000X).

Para los compuestos metálicos, los filamentos pueden formar otros por "expulsión" (también conocido como el crecimiento de punta) (Figura 13) en que el nanotubo crece más desde las partículas del metal que permanecen adjuntas al sustrato, o sea, las partículas destacan y se mueven a la cabeza del crecimiento de los nanotubos, llamadas "punta de crecimiento". Por lo que en el experimento se observó que para el ferroceno, el crecimiento encontrado de los nanotubos es del tipo crecimiento punta, ya que las partículas del catalizador (hierro) se encuentran en la parte superior del nanotubo como se muestra en la Figura 13.

Como fue mostrado antes el ferroceno tiene el hierro en su estructura, el cual como en nuestro caso empieza a ser el catalizador y facilita el proceso del crecimiento de los nanotubos alineados.

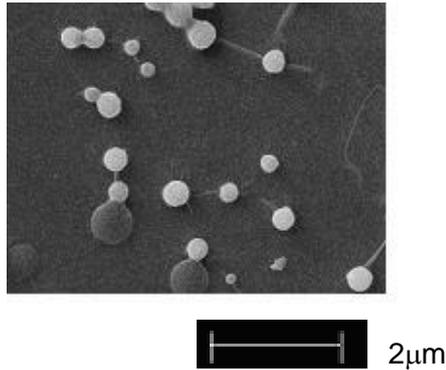


Figura 13. Superficie de la portamuestra después del calentamiento del ferroceno por 3 minutos y facilita el proceso del crecimiento de los nanotubos alineados (SEM).

Los nanotubos observados en la Figura 12(b) por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) son del tipo de multicapa y con un diámetro hasta 100nm. Estos nanotubos no tienen defectos estructurales y hetero-uniones, lo que mejora sus propiedades eléctricas. La presencia del hierro dentro del tubo permite el uso de estas partículas en bases de datos de las computadoras.

Para entender mejor la estructura de los nanotubos obtenidos mediante irradiación de microondas de ferroceno se usó la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para un tiempo de calentado de 20 min. y potencia de 1300W se obtuvieron CNT's con características similares que en el caso de 30 min. de calentamiento a los que se muestran por SEM;

Para poder hacer el análisis de las muestras mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) las muestras fueron desbastadas mediante desbastador iónico. La muestra fue expuesta a un desbastador iónico durante 6 horas, con la finalidad de quitar la partícula de hierro que se encuentra en la punta y así obtener solamente características de los CNT, gracias a esto pudimos observar que se obtuvieron nanotubos sumamente alineados (Figura 14).

Desbastando la punta de los nanotubos obtenidos lograron abrir el nanotubo que en su caso con ayuda de AFM permite obtener tales datos como diámetro del tubo, diámetro del canal interior de los nanotubos alineados procesados mediante irradiación de microondas.

En la Figura 14b podemos observar los nanotubos abiertos y la Figura 14c, se muestra un modelo para su mejor comprensión.

Analizando las muestras obtenidas medi

ante Microscopía de Fuerza Atómica se observó el diámetro del canal de los nanotubos (Figura 15). El diámetro de canal está en los rangos 5-8nm. El diámetro más común es 7nm. aproximadamente. Se obtuvieron CNT's con un diámetro exterior promedio de 32 nm.

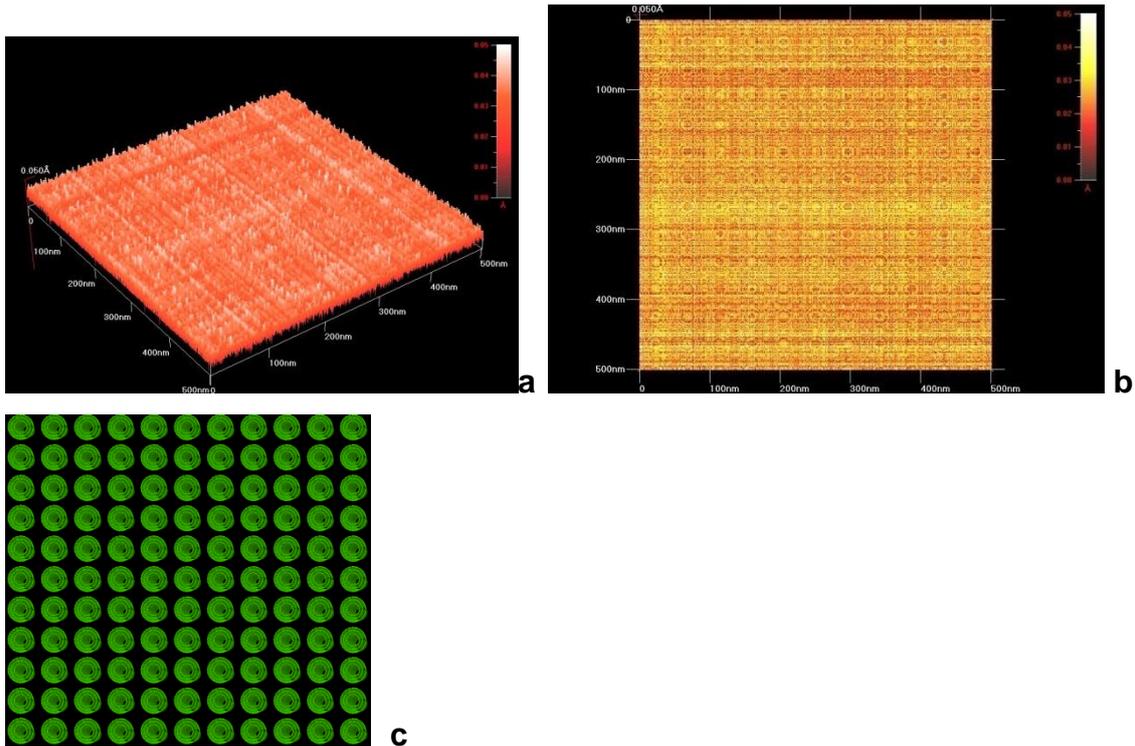


Figura 14. (a) Imagen de 3D hecho por AFM de nanotubos alineados procesados mediante irradiación de microondas (20 minutos recalentamiento) (b) Imagen AFM con un barrido de 500 nm., muestra una serie de nanotubos a base de ferroceno completamente alineados. (c) Modelo de la misma imagen que muestra de manera más clara los resultados obtenidos.

En el **Grafico 1** se muestran las medidas del diámetro exterior de los CNT's.

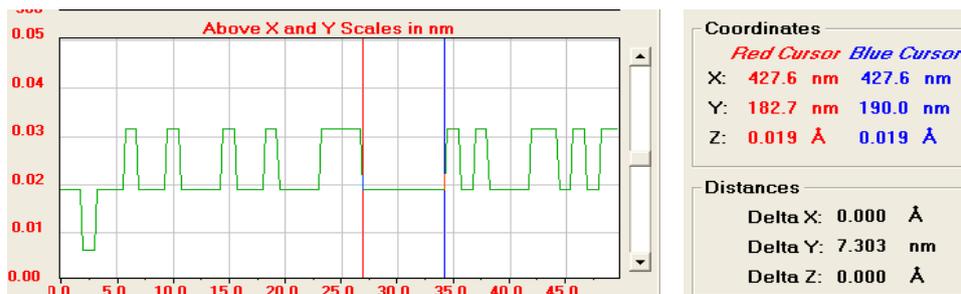


Figura 15. Imagen de Microscopía de Fuerza Atómica con la medición del diámetro del canal de los nanotubos.

Analizando las capas de los nanotubos y los espacios entre ellos por Microscopía de Fuerza Atómica se observó que el crecimiento de las partículas está bien estructurado, es decir, con este método, hemos encontrado que las partículas crecen alineadas y con espacio entre las capas de 1nm hasta 3.4nm (Grafico 2). El tamaño de la capa varía entre 0.92 nm hasta 1.0nm.

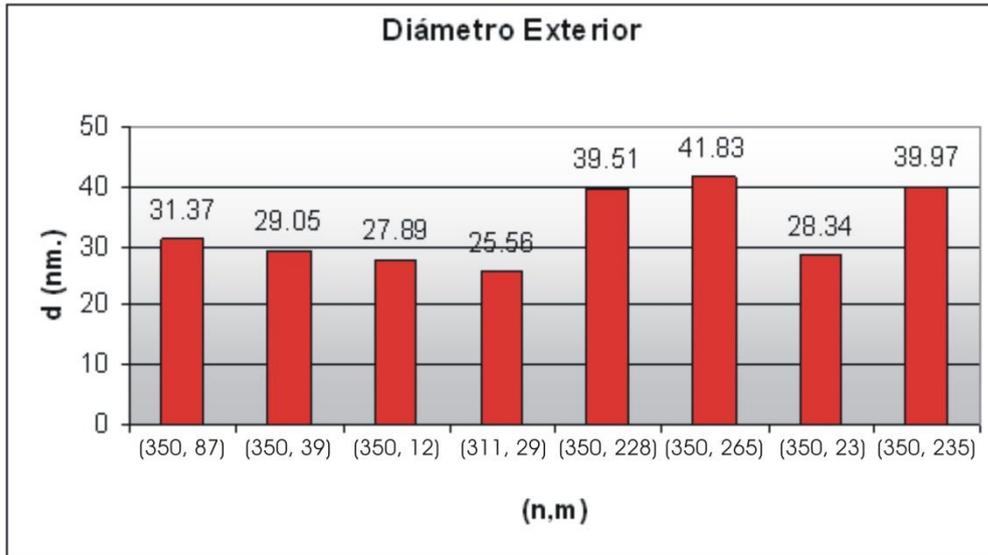


Grafico 1. Medidas del diámetro exterior de los CNT's, donde (n, m) son los índices de Hamada para cada nanotubo medido (Sección 5.2).

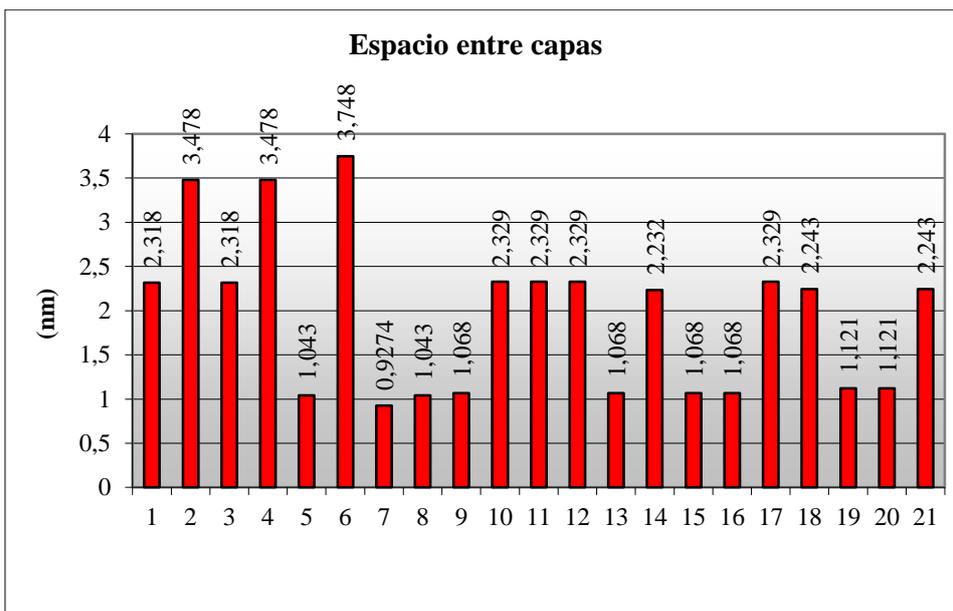


Grafico 2. Medidas del espacio entre capas en los CNT's

Conductividad en medios sólidos

Según la teoría de bandas de energía en sólidos cristalinos, son materiales conductores aquellos en los que las bandas de valencia y conducción se superponen, formándose una nube de electrones libres causante de la corriente al someter al material a un campo eléctrico. Estos medios conductores se denominan conductores eléctricos.

La Comisión Electrotécnica Internacional definió como patrón de la conductividad eléctrica:

Un hilo de cobre de 1 metro de longitud y un gramo de masa, que da una resistencia de $0,15388 \Omega$ a 20°C al que asignó una conductividad eléctrica de 100% IACS (International Annealed Cooper Standard, Estándar Internacional de Cobre Recocido). A toda aleación de cobre con una conductividad mayor que 100% IACS se le denomina de alta conductividad (H.C. por sus siglas inglesas).

En el caso de la Conductividad en medios líquidos (Disolución), está relacionada con la presencia de sales en solución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. Estos conductores iónicos se denominan electrolitos o conductores electrolíticos.

A continuación mostraremos una tabla de valores Algunas conductividades eléctricas.

Citas de paginas

<http://conocimientosthinfilms.blogspot.com.ar/2010/11/nanotubos-de-carbono-mejoran-los.html> fecha: 6/5 13:00 hs

<http://www.islabit.com/148/los-cientificos-trabajan-en-una-armadura-compuesta-por-nanotubos-de-carbon.html> fecha: 6/5 13:00 hs

<http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotubo> fecha: 6/5/12 13:00 hs

http://es.wikipedia.org/wiki/Conductividad_el%C3%A9ctrica Fecha: 24/09/12 11:00 hs

http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:hFI14zaa_QQJ:congresos.cio.mx/3_enc_mujer/files/extensos/Sesion%25203/S3-FMCT11.doc+&cd=2&hl=es-419&ct=clnk&gl=ar&client=firefox-a

fecha: 15/10/12 9:00 hs

<http://digital.csic.es/bitstream/10261/4146/1/255.pdf>

fecha: 16/10/12 9:00 hs

<http://nanotube.msu.edu/HSS/2006/1/2006-1.pdf>

fecha: 15/10/12 9:00 hs

<http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>

fecha: 16/10/12 9:00 hs