

LOS NANOTUBOS DE CARBONO

GIOVANNI ALBERTO GARCÍA RODRIGUEZ 9910536

YESID GABRIEL JARMA ALVIZ 9910555

DIEGO ALEJANDRO PULIDO OLAYA 9910596

DAVID EDUARDO VARGAS SARMIENTO 9910625

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono los cuales son cilindros largos y delgados de carbono, fueron descubiertos en 1991 por S. Iijima. Estos son grandes macromoléculas que son únicas por su tamaño, forma y extraordinarias propiedades físicas. Se pueden considerar como una hoja de grafito (un enmallado hexagonal de carbono) enrollada para formar un cilindro. Estas intrigantes estructuras han generado mucho entusiasmo en los últimos años y una gran cantidad de investigación ha sido dedicada a su entendimiento. Actualmente, su propiedades físicas aún son descubiertas y debatidas. Lo que lo hace tan difícil es que los nanotubos tienen un rango muy amplio de propiedades electrónicas, térmicas y estructurales que pueden cambiar dependiendo de las diferentes clases de nanotubo (definidas por su diámetro, longitud, y chiralidad, o giro). Para hacer las cosas más interesantes, además de tener una pared cilíndrica sencilla (SWNTs), los nanotubos pueden tener múltiples paredes (MWNTs) cilindros dentro de otros cilindros.

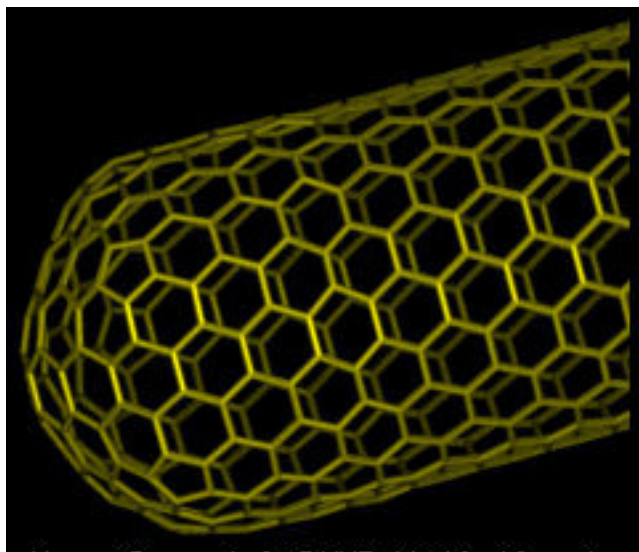
ESTRUCTURA DE EQUILIBRIO

Gran parte de la investigación se ha dedicado al estudio de la estructura de equilibrio de los nanotubos de carbono. Actualmente, alguna información todavía está siendo debatida, pero aquí se han compilado datos recientes de los aspectos más básicos y necesarios de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT).

Estructura básica

Puesto de forma sencilla, los nanotubos de carbono existen como una macro-molécula de carbono, análoga a una hoja de grafito (la forma de carbono, pura y quebradiza de la punta de un lápiz) enrollada en forma cilíndrica. El grafito se parece mucho a una hoja de alambrado de corral, un mosaico de anillos hexagonales de carbono. Las hojas de grafito en un lápiz están apiladas una encima de otra, pero se pueden deslizar y ser separadas fácilmente, que es lo que sucede al escribir. Sin embargo, cuando se enrollan, el arreglo de carbono se torna muy fuerte. De hecho, se ha sabido que los nanotubos pueden ser hasta cien veces más fuertes que el acero y tienen casi dos milímetros de largo. Estos nanotubos tienen un casquete hemisférico en ambas esquinas del cilindro. Estos son ligeros, flexibles, térmicamente estables, y son químicamente inertes. Tienen la habilidad de ser metálicos o semiconductores dependiendo del giro del tubo.

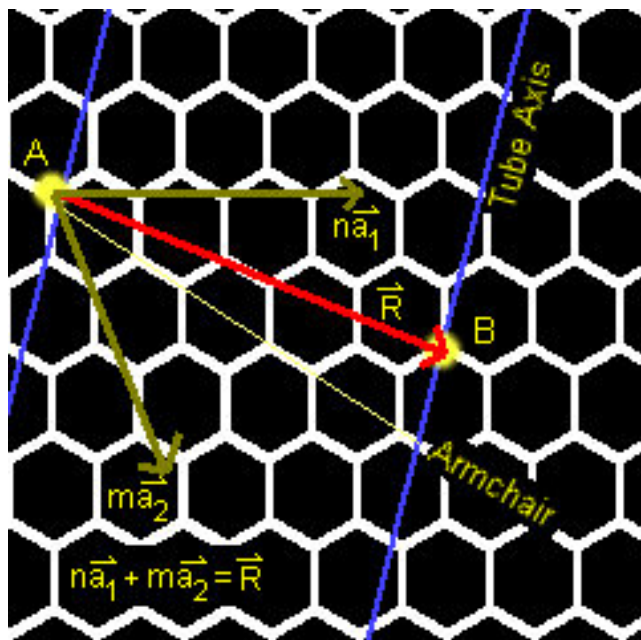
Figura 1. Extremo de un SWNT



Tipos de SWNTs

Los nanotubos forman diferentes tipos, los cuales pueden ser descritos por el vector chiral (n,m) , donde n y m son enteros de la ecuación del vector $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. El vector chiral se determina por el diagrama abajo.

Figura 2. Diagrama Vectorial



Se puede imaginar que un nanotubo se desenrolla para volverlo una hoja plana. Se dibujan dos líneas (las líneas azules) a través del eje del tubo donde toma lugar la separación. En otras palabras, si se corta a lo largo de las dos líneas azules y luego se unen sus extremos en forma cilíndrica, se obtiene el nanotubo con el que se empezó. Ahora, se encuentra cualquier punto en una de las líneas azules que intersectan uno de los átomos de carbono (punto A). Después, se dibuja la línea de Sillón (la línea amarilla delgada), la cual viaja a través de cada hexágono, separándolos en dos mitades iguales. Ahora que se ha dibujado la línea de sillón, se encuentra un punto a lo largo del otro eje del tubo que intersecta el átomo de carbono más cercano a la línea de Sillón (punto B). Ahora se conectan A y B con el vector charal, $\vec{R}$ (flecha roja). El ángulo de envoltura θ (no mostrado) se forma entre $\vec{R}$ y la línea de Sillón. Si $\theta = 0^\circ$, entonces se llama un nanotubo de Sillón. Si $\theta = 30^\circ$, entonces el tubo es de tipo zigzag. De otra forma, si $0^\circ < \theta < 30^\circ$ es un tubo

chiral. El vector a_1 yace a lo largo de la línea de zigzag. El otro vector a_2 tiene una magnitud diferente que a_1 , pero su dirección es una reflexión de a_1 sobre la línea de Sillón. Cuando se suman, son iguales al vector chiral R .

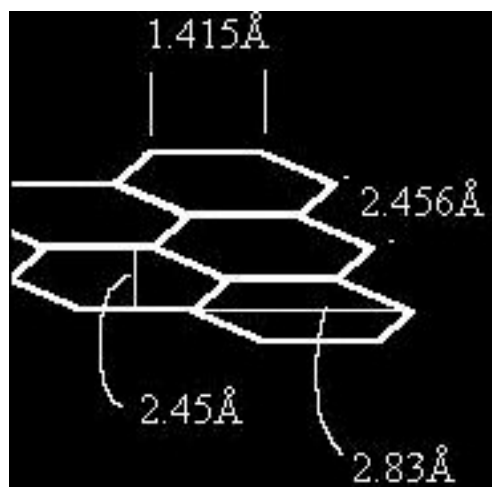
Los valores de n y m determinan la chiralidad, o giro del nanotubo. La chiralidad afecta la conductancia del nanotubo, su densidad, su estructura de reja y otras propiedades. Un SWNT se considera metálico cuando el valor $n - m$ es divisible por tres. De otra forma, el nanotubo es semiconductor. Consecuentemente, cuando los nanotubos son formados por valores aleatorios de n y m , se puede esperar que dos tercios del nanotubo fuera semiconductor, mientras que el otro tercio sería metálico.

Dado el vector chiral (n,m) , el diámetro de un nanotubo de carbono puede ser determinado utilizando la relación:

Estructura detallada

El diámetro promedio de un SWNT es 1.2 nm. Sin embargo, los nanotubos pueden variar de tamaño, y no siempre son perfectamente cilíndricos. Los nanotubos, tales el tubo como (20,20), tienden a doblarse con su propio peso. El diagrama de abajo muestra la longitud media de enlace y los valores de separación del carbono para una reja hexagonal. La longitud del enlace del carbono de 1.42 Å fue medido por Spires y Brown en 1996 y confirmado más por Wilder en 1998. La energía de traslape de unión fuerte C-C es del orden de 2.5 eV.

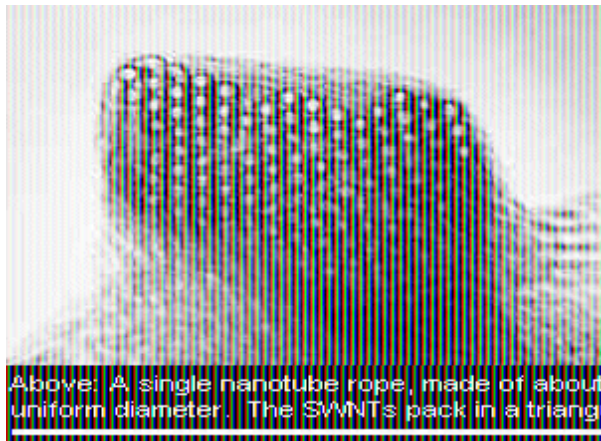
Figura 3. Longitudes de los enlaces de carbono y espaciamentos atómicos de la reja hexagonal.



Cuerdas de nanotubos de carbono

En 1996, Thess midió las propiedades de las cuerdas de nanotubos de carbono. Como se muestra en el diagrama de abajo, las cuerdas son manojos de tubos condensados de forma ordenada. Se encontró que un SWNT está empaquetado en una reja triangular con una constante de reja de alrededor de 17 Å. Esto fue confirmado después por Gao, Cagin, y Goddard en 1997. Además, se concluyó que la densidad, el parámetro de reja, y el espaciamento entre capas de las cuerdas dependía de la chiralidad de los tubos en la estructura. Los tubos de Sillón (10,10) tienen un parámetro de reja de 16.78 Å y tienen una densidad de 1.44 g/cm³. Los nanotubos de zigzag de chiralidad (17,0) tienen un parámetro de reja de 16.52 Å y una densidad de 1.34 g/cm³. Las estructuras hechas de (12,6) o SWNT chirales tienen un parámetro de reja de 16.52 Å y una densidad de 1.40 g/cm³. El espacio entre los tubos también depende de la chiralidad. Los tubos de Sillón tienen un espaciamento de 3.38 Å, los tubos de zigzag tienen un espaciamento de 3.41 Å, y los tubos chirales $(2n, m)$ tienen un valor de espaciamento entre capas de 3.39 Å.

Figura 4. Una cuerda de nanotubos, hecho con alrededor de 100 SWNT de diámetro uniforme.



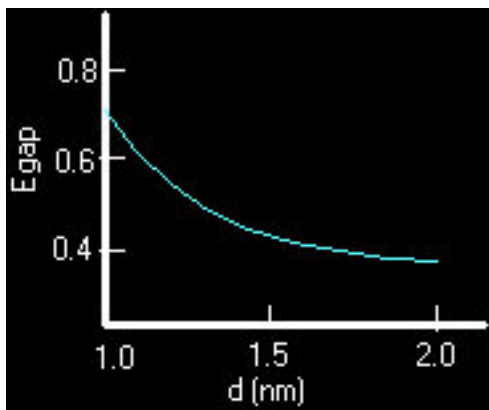
PROPIEDADES ÓPTICAS

En 1998, Wilder llevó a cabo una investigación acerca del gap fundamental de los nanotubos de carbono.

El gap fundamental

El estudio de Wilder mostró que los nanotubos de tipo $n - m = 3l$, donde l es cero o cualquier entero positivo, donde es metálico y por lo tanto conductor. El gap fundamental por lo tanto será de 0.0eV. Todos los otros nanotubos, mostraron comportarse como un semiconductor. El gap fundamental, era una función del diámetro, donde el gap era del orden de alrededor de 0.5 eV. Estos datos mostraron que la energía del gap formaba la gráfica mostrada abajo.

Figura 5. Gráfico del Gap fundamental



Esta gráfica puede ser modelada con la función:

$$E_{\text{gap}} = 2y_0 \text{ acc}/d$$

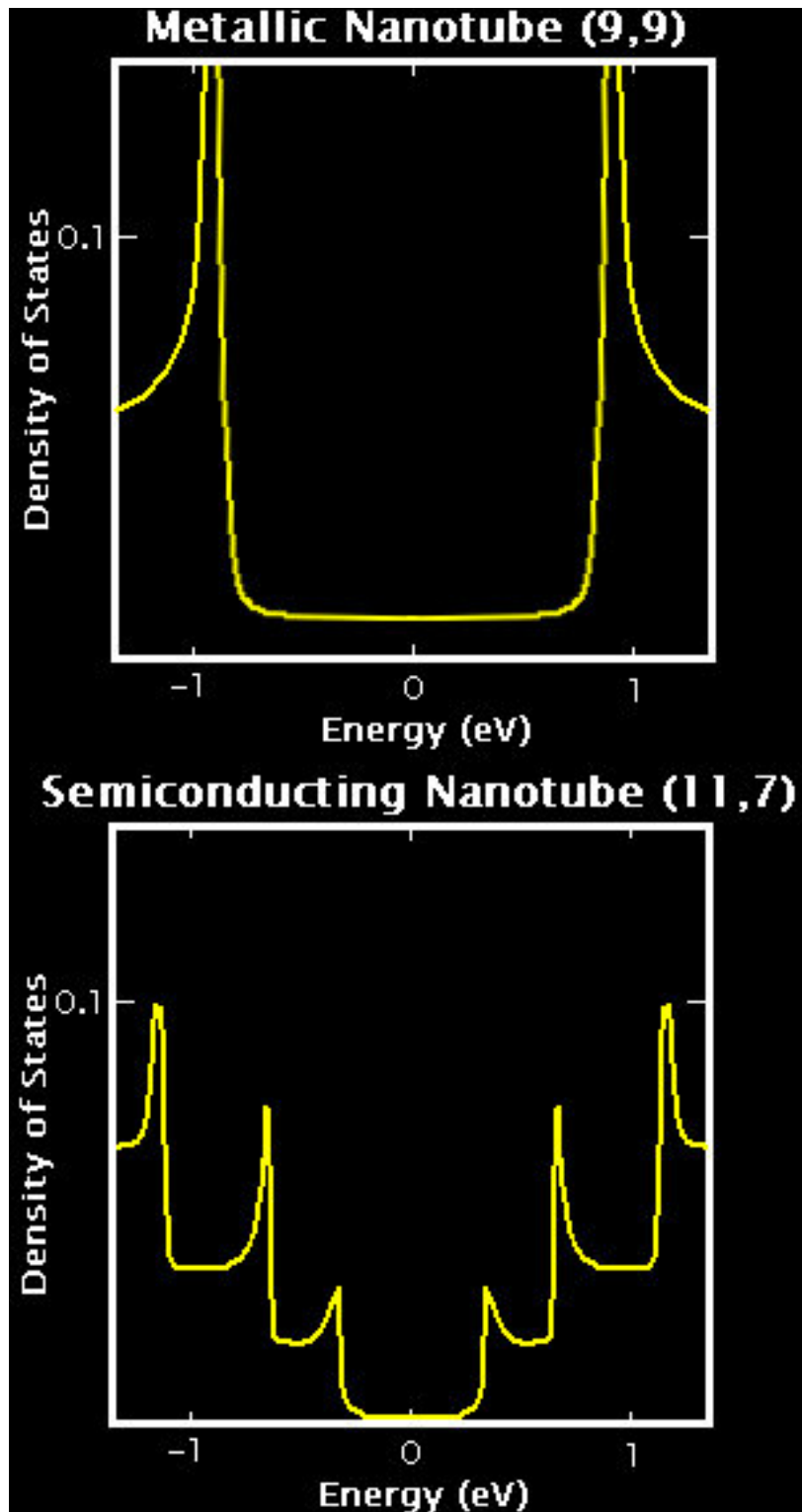
Donde y_0 es la energía de traslape de enlace fuerte (2.7 0.1 eV), acc es la distancia C-C al vecino más cercano (0.142 nm), y d es el diámetro. Esto muestra que el gap fundamental tiene un rango desde 0.4 eV – 0.7 eV, los cuales tenían concordancia con los valores obtenidos de las relaciones de dispersión unidimensionales. Se concluyó que el gap fundamental de los nanotubos semiconductores está determinado por la fórmula enunciada arriba. Además, se sugirió que un pequeño gap debería existir en el nivel de Fermi en los nanotubos metálicos. Esto sería por causa la mezcla de los orbitales de enlace / y orbitales de

anti-enlace */ * por la curvatura en la hoja granítica de un SWNT. Sin embargo, se notó que no se había observado ninguna evidencia que apoyara esto.

La densidad de estados y transiciones espectroscópicas

En el nivel de energía de Fermi (el nivel de energía ocupado más alto), la densidad de estados es finita para un tubo metálico (aunque muy pequeña), y cero para un tubo semiconductor. A medida que se incrementa la energía, aparecen picos agudos en la densidad de estados, llamados singularidades de Van Hove. El espectro óptico está dado por:

Figura 6. Las singularidades de Van Hove en Nanotubos Metálicos y semiconductores.



Donde E es la diferencia de energía entre estados ocupados y desocupados, especialmente cerca de los picos. Es espectro es dominado por las transiciones entre las singularidades de Van Hove.

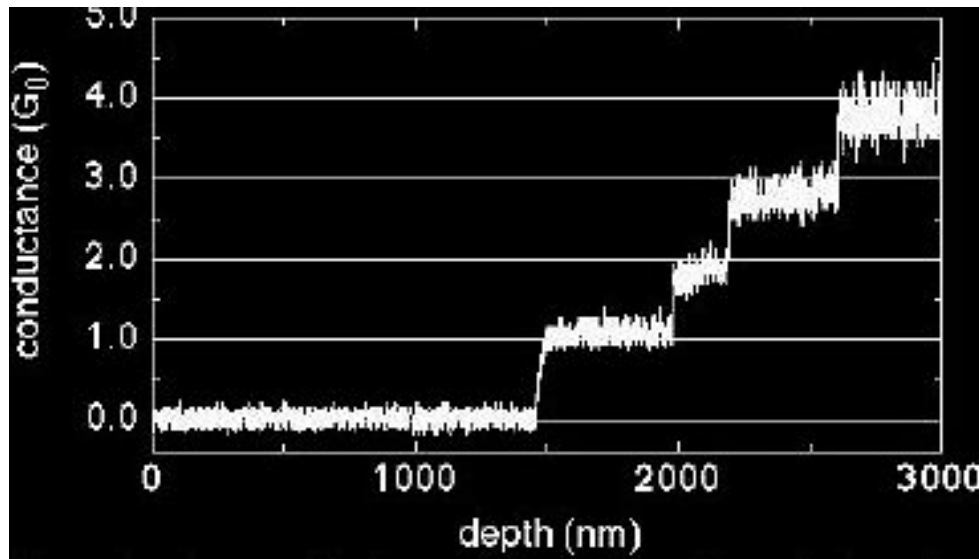
TRANSPORTE ELÉCTRICO

Las propiedades de transporte eléctrico de los SWNTs han sido estudiadas recientemente y han creado alguna controversia. La conductancia de un tubo está cuantizada, y un nanotubo actúa como un conductor balístico. Los nanotubos también tienen una constante de resistividad y tolerancia para densidad de corriente muy alta.

Conductancia Balística

En 1998, Stephan Frank experimentó con la conductancia de los nanotubos. Usando un SPM, comunicó cuidadosamente fibras de nanotubos con una superficie de mercurio. Dichos resultados revelaron que el nanotubo se comporta como un conductor balístico con comportamiento cuántico. La conductancia de un MWNT saltó en incrementos de $1 G_0$ ya que nanotubos adicionales entraron en contacto con la superficie de mercurio. El valor de G_0 se determinó entre $1/12.9 k^{-1}$, donde $G_0 = 2e^2/h$. Se encontró que el coeficiente de conductancia cuántica tiene algunos valores enteros y no enteros sorprendentes, tales como $0.5 G_0$.

Figura 7. Un nanotubo de carbono como conductor cuántico.



Más tarde, en 1999, Sanvito, Kwon, Tománek, y Lambert, usaron una técnica de dispersión para calcular la conductancia balística de los MWNTs. Encontraron que sus resultados explicaban estos valores inesperados encontrados por Frank en 1998. Sanvito declaró que algunos de los canales de conductancia cuántica fueron bloqueados por reacciones entre las paredes. También, se encontró que las reacciones entre las paredes de los MWNTs redistribuían la corriente entre los tubos de la estructura de forma no uniforme.

Resistividad y Densidad de Corriente Máxima

Al poco tiempo de haberse iniciado la investigación de los nanotubos, Thess calculó que la resistividad de las cuerdas de SWNTs era del orden de $10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm}$ a 300K. Esto se hizo midiendo la resistividad directamente con una técnica de cuatro puntos. Uno de los valores que midieron fue 0.34×10^{-4} , la cual indica que las cuerdas son las fibras de carbono más conductivas que se conocen, incluso con el factor de error en la medición. En el mismo estudio de sus medidas de conductividad, Frank pudo alcanzar una densidad de corriente en el tubo mayor de 107 A/cm^2 . Más tarde, Phaedon Avouris sugirió que las densidades de corriente estables de los nanotubos podrían ser llevadas a niveles tan altos como 1013 A/cm^2 .

TRANSPORTE TÉRMICO

La conductividad térmica de los nanotubos de carbono depende de la temperatura y las grandes caminos de fonones libres. En la gráfica de la conductividad térmica vs. Temperatura, la pendiente de la línea a bajas temperaturas puede ser modelada usando la capacidad de calor, velocidad del sonido, tiempo de relajación del tubo.

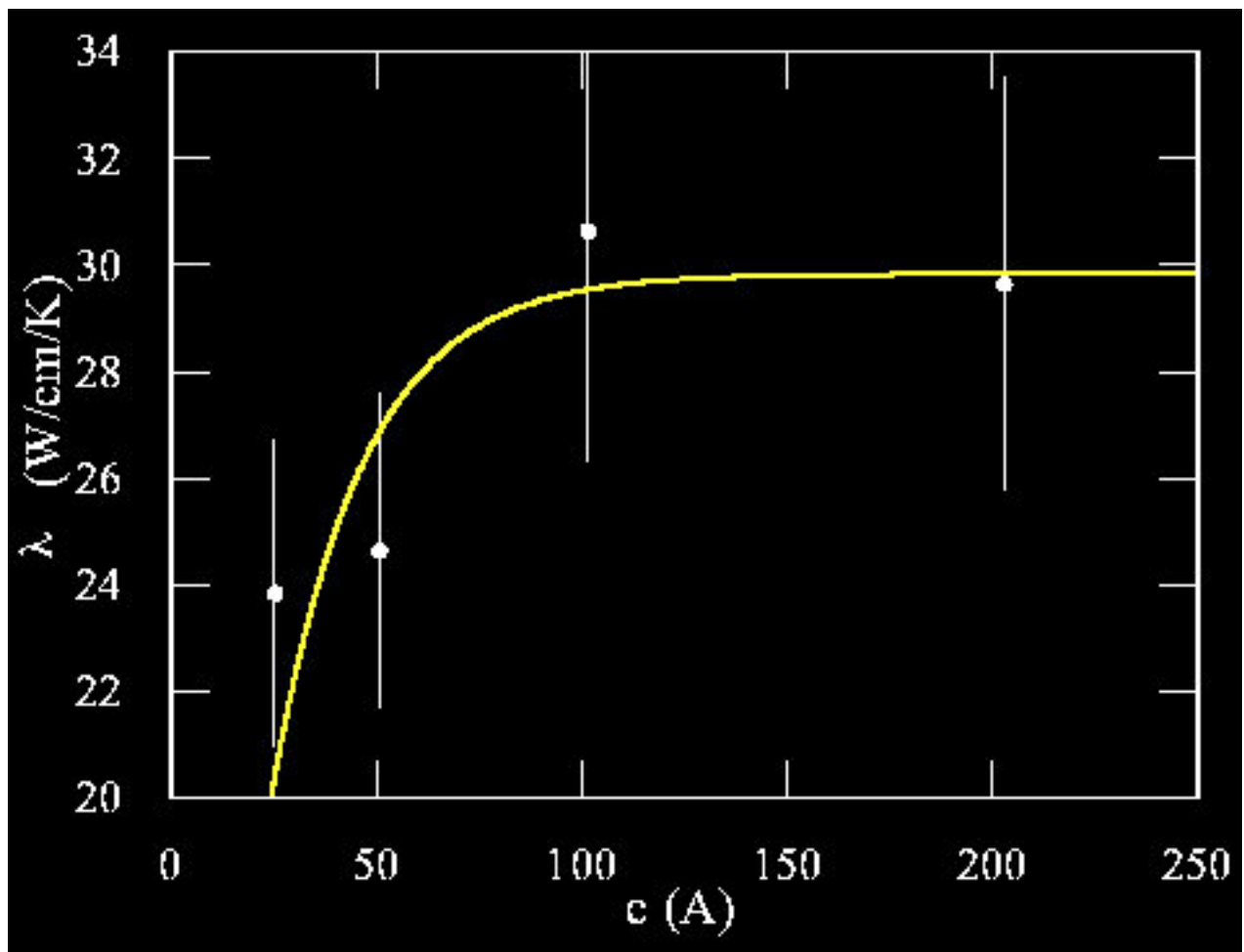
Conductividad Térmica

Parece haber algún desacuerdo respecto a la naturaleza exacta de la conductividad térmica de los nanotubos de carbono, aunque la mayoría concuerdan en que la conductividad térmica parece cambiar dependiendo de la temperatura, y es posible también en concentraciones de corrientes y huecos. En 1999, J. Hone, M. Whitney, y A. Zettle encontraron que la conductividad térmica dependía de la temperatura, y que era casi una relación lineal. Ellos sugirieron que la conductividad era lineal en temperaturas de 7K a 25K. De 25K a 40K, la línea incrementa en pendiente y se eleva con la temperatura por encima de la temperatura ambiente. Ellos propusieron un modelo para explicar el comportamiento a bajas temperaturas que es:

Donde k_{zz} es la pendiente de la línea en la gráfica, C es la capacidad de calor, v es la velocidad del sonido (Hone usó 1, 2, y 0.8×10^6 cm/s), y τ es el tiempo de relajación, que es aproximadamente 10 – 11 s. Ellos también encontraron que la conductividad térmica para una cuerda sencilla a temperatura ambiente puede variar entre 1800 – 6000 W/m-K.

También ese año, Che, Cagin, y Goddard calcularon numéricamente la conductividad térmica de un nanotubo (10,10) la cual se aproxima a 2980 W/m-K mientras se incrementa la corriente aplicada a este (ver figura debajo).

Figura 8. La conductividad Térmica como función de la corriente que pasa a través del nanotubo.



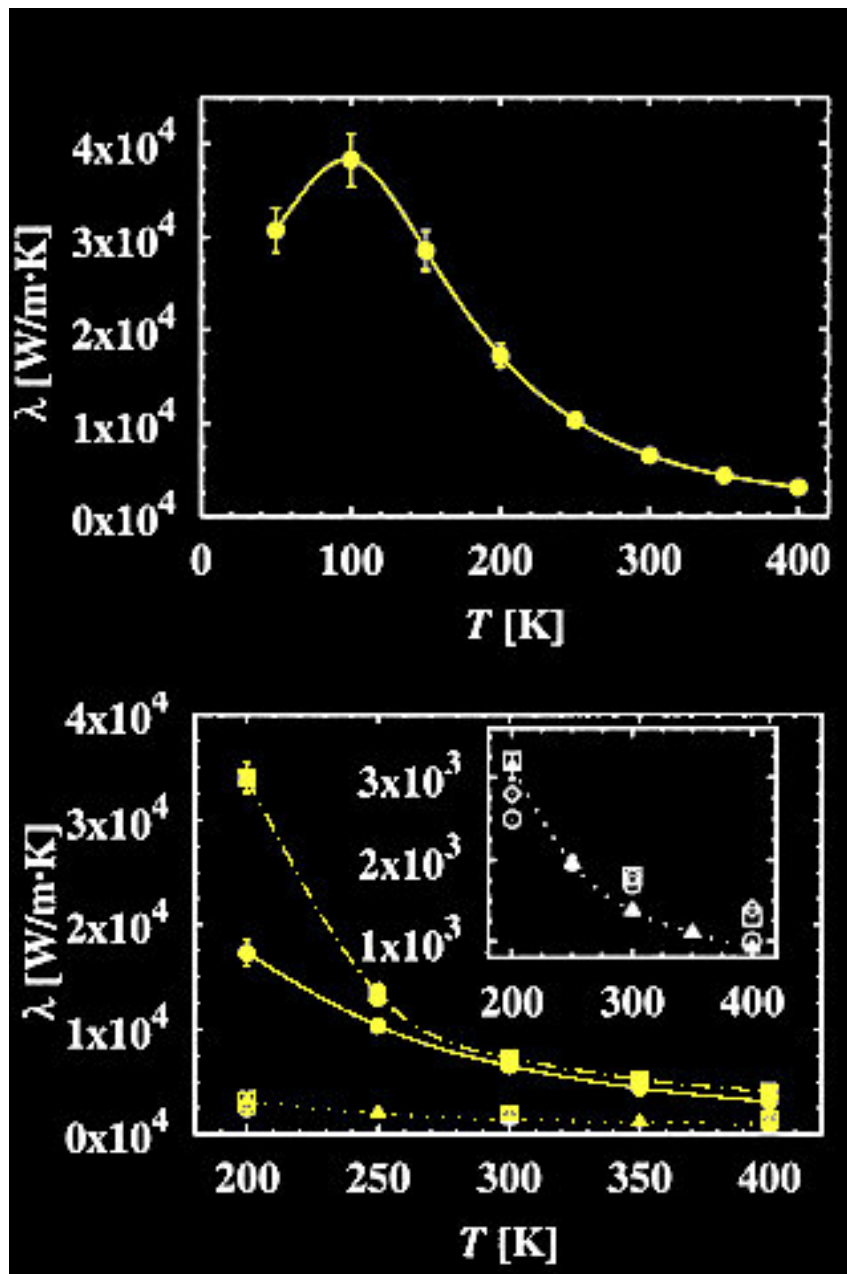
En el año 2000, Berber, Kwon y Tomànek determinaron la conductividad térmica de los nanotubos de carbono y su dependencia de la temperatura. Ellos confirmaron la sugerencia de Hone en 1999 sugiriendo un valor inusualmente alto de 6600 W/m-k para la conductividad térmica a temperatura ambiente. Ellos teorizaron que estos altos valores podrían ser debidos a los grandes caminos de fonones libres, lo que concordaría con el modelo que Hone sugirió arriba. Ambos grupos declararon que estos valores de

conductividad térmica son comparables a los del diamante a una capa de grafito. Sin embargo, Berber sugirió que las gráficas de la dependencia de la temperatura de la conductividad térmica parecían mucho menos lineales que las propuestas previamente por Hone. En vez de una gráfica casi lineal con pendiente positiva, su gráfica mostraba una pendiente positiva desde bajas temperaturas hasta 100K, donde alcanza su valor máximo de alrededor de 37000 W/m-K. Entonces, la conductividad térmica cae dramáticamente hasta alrededor de 3000 W/m-k cuando la temperatura alcanza los 400K.

COMPORTAMIENTO ELÁSTICO

Determinar las propiedades elásticas de los SWNTs ha sido una de las áreas mas disputadas del estudio de los nanotubos en los últimos años. En general, los SWNTs son más rígidos que el acero y son resistentes a daños de fuerzas físicas. Presionar la punta del nanotubo causará que este se doble sin dañar la punta o todo el nanotubo de carbono.

Figura 9. La conductividad térmica como una función de la temperatura de acuerdo a Berber, Kwon, y Tomanek.



Cuando la fuerza es removida, la punta del nanotubo recobrará su estado original. Sin embargo, cuantizar estos efectos es bastante difícil y no se ha podido acordar un valor numérico.

Comportamiento Elástico

El módulo de Young (módulo elástico) de los SWNTs es cercano a 1 TPa. Su resistencia máxima a la tensión está cercana a los 30 GPa.

Los resultados de varios estudios a través de los años han mostrado una gran variación en el valor reportado. En 1996, los investigadores de NEC en Princeton y en la Universidad de Illinois midieron que el módulo promedio es de 1.8 TPa. Esto fue medido primero permitiendo a un tubo permanecer libre y después tomando una imagen microscópica de su punta. El módulo es calculado de la cantidad de área borrosa vista en la fotografía a diferentes temperaturas. En 1997, G. Gao, T. Cagin, y W. Goddard III presentaron una charla en la Quinta Conferencia Actualizante de Nanotecnología Molecular donde reportaron tres variaciones en el módulo de Young a cinco lugares decimales que eran dependientes en el vector chiral. Ellos concluyeron que

un tubo de silla (10,10) tiene un módulo de 640.30 GPa, un tubo de zigzag (17,0) tiene un módulo de 648.43 GPa, y un tubo (12,6) tiene un valor de 673.94 GPa. Estos Valores fueron calculados de las segundas derivadas del potencial. Al utilizar estos dos métodos diferentes, surge una discrepancia.

Más estudios se llevaron a cabo. En 1998, Treacy reportó un módulo elástico de 1.25 TPa utilizando el mismo método básico como se hizo dos años antes. Esto fue comparado con el módulo de los MWNTs (1.28 TPa), encontrado por Wong en 1997. Utilizando un Microscópio de Fuerza Atómica (AFM), ellos movieron el extremo no anclado de un nanotubo fuera de su posición de equilibrio y registraron la fuerza que el nanotubo ejercía en la punta. En 1999, E. Hernández y Ángel Rubio mostraron usando cálculos de enlace fuerte, que el Módulo de Young era dependiente del tamaño y la chiralidad del SWNT, en un rango desde 1.22 TPa para los tubos (10,0) y (6,6) a 1.26 TPa para el SWNT (20,0). Sin embargo, utilizando los primeros cálculos principales, calcularon un valor de 1.09 TPa para un tubo genérico.

La evidencia previa podría llevar a asumir que el diámetro y la forma del nanotubo fue el factor determinante de su módulo elástico. Sin embargo, cuando trabajaba con diferentes MWNTs, Forró notó que sus mediciones del módulo de los MWNTs en 1999 (utilizando AFM) no dependía fuertemente en el diámetro, como había sido sugerido recientemente. En vez, ellos arguyeron que el módulo de los MWNTs correlaciona la cantidad de desorden en las paredes de los nanotubos. Sin embargo su evidencia mostraba que el valor para los SWNTs de hecho depende del diámetro; un tubo individual tiene un módulo de alrededor de 1 TPa mientras los manojos (o cuerdas) de 15 a 20 nm de diámetro tienen un módulo de alrededor de 100 GPa. Se ha sugerido que la controversia acerca

del valor del módulo se debe a la interpretación del autor del grosor de las paredes del nanotubo. Si el tubo se

considera como un cilindro sólido, entonces tendrá un menor módulo de Young. Si se considera que el tubo es hueco, el módulo se eleva, y entre más delgadas sean las paredes del nanotubo, crecerá el valor del módulo.

REFERENCIAS

1. Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)", by Guanhua Gao, Tahir Cagin*, and William A. Goddard III, [1997]

Localización: http://www.wag.caltech.edu/foresight/foresight_2.html

2. Stefan Frank, Science 280 1744 (1998)

Laboratorio de Nanotubos: <http://electra.physics.gatech.edu/group/labs/tubelab.html>

3. Physical Properties of Carbon Nanotubes, by Thomas A. Adams [2000]

Localización:

<http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>