



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Física y Matemáticas

PROPIEDADES ELECTRICAS DE MANOJOS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Física

Presenta:

Asunción Zeferino Martínez Elena

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Jaime Ortiz López
ESFM-IPN

México D.F., 25 de mayo de 2009

Índice general

1. Propiedades Eléctricas de los Materiales	1
1.1. Introducción	1
1.2. Teoría Clásica de la Conductividad en Metales	4
1.3. Teoría Cuántica de la Conductividad en Metales	6
1.4. Nanotubos de Carbono	10
1.4.1. Propiedades Eléctricas y Electrónicas	14
1.4.2. Aplicaciones	17
1.5. Justificación y Objetivos de la Tesis	22
2. Desarrollo Experimental	24
2.1. Preparación de nanotubos de carbono	24
2.2. Arreglo experimental para mediciones $I - V$	25
3. Resultados y Discusión	30
3.1. Mediciones I-V con electrodos ferrosos	30
3.1.1. En aire, a corriente directa	30
3.1.2. En vacío, a corriente alterna (60 Hz)	31
3.1.3. Medición repetitiva de un manajo ("entrenamiento" del manajo)	33
3.1.4. En vacío, a 60 Hz, con electrodos de tungsteno	35
3.1.5. En argón, a 60 Hz, con electrodos de tungsteno	37
3.1.6. Un mismo manajo en vacío y argón a 60 Hz con electrodos de tungsteno	38
3.1.7. En vacío y argón con electrodos de tungsteno, variando frecuencias y amplitud de voltaje	39
3.1.8. Discusión	53
4. Conclusiones	56
Conclusiones	57
Apéndices	58

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
A. Programa de control (BASIC) y adquisición de datos para mediciones V-I a CD	1
B. Programa de control (BASIC) y adquisición de datos para mediciones V-I a diferentes frecuencias	4
C. Impedancia	9
Bibliografía	11

Resumen

En esta tesis se realizaron mediciones eléctricas $I - V$ (corriente voltaje) en manojos de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) sintetizados por descarga de arco eléctrico. Estas mediciones se hicieron usando equipo convencional y dispositivos experimentales diseñados exclusivamente para este trabajo. Las mediciones $I - V$ se efectuaron a temperatura ambiente sobre manojos macroscópicos (longitudes en el rango de 2 a 10 mm y grosores del orden de 10 a 100 μm) montados sobre electrodos de hierro, hierro cromado y tungsteno; en ambientes de aire, vacío y atmósfera de argón. Se realizaron en corriente directa (CD) y a corriente alterna (CA) tanto en forma manual como automática mediante una PC usando programas de control desarrollados en lenguaje Basic. Los manojos estudiados tienen un comportamiento casi ohmico a CD y en CA, un comportamiento claramente no-ohmico. Estas propiedades parecen no depender de los electrodos usados pero sí de la atmósfera. Se usó espectroscopía de impedancias para estudiar las propiedades de los manojos en función de la frecuencia y del voltaje. El rango de frecuencias aplicadas fue de 20 a 10^4 Hz variando la amplitud de voltaje de 0,5 a 2 V . Mediciones de resistencia-reactancia (R-X) se realizaron a temperatura ambiente en vacío y en atmósfera de argón usando electrodos de tungsteno. Las propiedades de los manojos estudiados dependen de la frecuencia, del voltaje aplicado, pero no de la atmosfera de medición. La respuesta en frecuencia de los manojos se ajustaron a modelos teóricos de circuitos eléctricos.

Abstract

In this thesis, $I - V$ (current-voltage) measurements were performed on single wall carbon nanotube bundles synthesized by a electric arc discharge. The measurements were done with conventional equipment and specially designed experimental setups. $I - V$ measurements were performed at room temperature on macroscopic bundles (lengths in the range 2-10 mm and thickness of the order of 10-100 μm) mounted over iron, chromated iron and tungsten electrodes; in air, vacuum and argon atmosphere. They were taken under direct (DC) and alternating (AC) current conditions, manually as well as under automatic control with a PC using programs developed in Basic programming language. The bundles show an almost ohmic behavior under DC but under CA the behavior is clearly non-ohmic. Apparently these properties do not to depend on the type of electrode but do depend on the type of environmental atmosphere. We used impedance spectroscopy to study electrical properties of the bundles as a function of frequency and voltage. The frequency range of applied frequencies was 20 to 10^4 Hz with variation of the voltage amplitude from 0,5 to 2 V . Resistance-reactance (R-X) measurements were performed at room temperature under vacuum and argon atmosphere using tungsten electrodes. Properties of the studied bundles depend on frequency, on the voltage, but not on the type of atmosphere. The frequency response of the bundles was fitted to theoretical models of electric circuits.

Dedicatoria

A mis padres

A mi esposa

A mi hijo

Agradecimientos

Agradezco excesivamente a Karen Díaz Martínez y Angelina Martínez Elena por su apoyo incondicional para la realización de este proyecto.

También, agradezco a todos mis profesores de la ESFM-IPN por la formación académica que me dieron, para poder realizar esta tesis.

Capítulo 1

Propiedades Eléctricas de los Materiales

1.1. Introducción

Las primeras observaciones de fenómenos eléctricos probablemente comenzaron con el estudio de efectos electrostáticos. Tales de Mileto, filosofo griego, descubrió en 600 aC que un trozo de ambar al ser frotado con un trozo de paño, atraía plumas y otras partículas. La palabra electricidad se introdujo después de incorporar la palabra griega elektron, que significa ambar.

Aparentemente, no fue sino hasta 2300 años después que el hombre nuevamente se interesaría en los fenómenos eléctricos. Stephen Gray encontró a principios de 1700 que algunas sustancias conducían electricidad mientras que otras no. En 1773 Du Fay postuló la existencia de dos tipos de electricidad; electricidad del vidrio y electricidad del ambar dependiendo sobre qué material se hubiera frotado el paño. Por otro lado, una serie de científicos famosos contribuyeron al estudio de los fenómenos eléctricos, tales como Coulomb, Galvani, Volta, Oersted, Ampere, Ohm, Seebeck, Faraday, Henry, Maxwell, Thomson y otros.

Un entendimiento satisfactorio de los fenómenos eléctricos está basado en el desarrollo hecho por Drude a mediados del siglo pasado, pocas décadas después, con la mecánica cuántica se entendió de manera mas completa. Los fenómenos eléctricos se pueden estudiar usando física clásica y física cuántica [1].

La conductividad σ de diferentes materiales en la naturaleza abarca alrededor de 25 ordenes de magnitud (figura 1.1). Esta es la variación más grande conocida de una propiedad física.

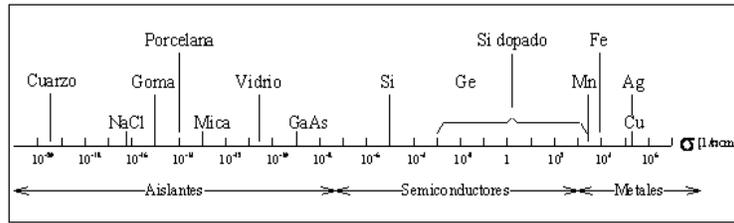


Figura 1.1 Conductividad eléctrica de diferentes materiales a temperatura ambiente.

Está aceptado que en metales y aleaciones, los electrones, particularmente los externos o electrones de valencia, juegan un papel importante en la conducción eléctrica. Para hacer el análisis, recordemos algunas ecuaciones fundamentales de la física relacionadas con la conducción eléctrica.

La ley de Ohm

$$V = RI \tag{1.1}$$

relaciona la diferencia de potencial V (en volts) con la resistencia eléctrica R (en ohms) y la corriente eléctrica I (en amps). Otra forma de la ley de Ohm

$$j = \sigma F \tag{1.2}$$

relaciona la densidad de corriente

$$j = \frac{I}{A} \tag{1.3}$$

es decir, la corriente por unidad de área (A/cm^2), con la conductividad $\sigma(1/\Omega \text{ cm})$ y el campo eléctrico F

$$F = \frac{V}{L} \tag{1.4}$$

en V/cm . En general F y j son vectores, pero aquí solo expresamos su magnitud. La densidad de corriente también se expresa por

$$j = Nve \tag{1.5}$$

donde N es el número de electrones por unidad de volumen, v su velocidad y e su carga. La resistencia de un conductor se puede calcular a partir de sus dimensiones

$$R = \frac{L\rho}{A} \quad (1.6)$$

donde L es la longitud del conductor y A es el área de la sección transversal, y ρ es la resistividad ($\Omega \text{ cm}$), que se define como

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.7)$$

Se tienen dos alternativas para describir al electrón. En la primera, se considera al electrón como una partícula; con éste modelo se explica a la resistividad por medio de colisiones de los electrones de conducción con ciertos átomos de la red: entre más colisiones se realicen, mayor es la resistencia. Este concepto describe cualitativamente el incremento en la resistencia con el incremento de las imperfecciones de la red. Esto también explica, el incremento en la resistencia al incrementar la temperatura, es decir, la energía térmica provoca que los átomos de la red oscilen alrededor de su posición de equilibrio, con lo que se incrementa la la probabilidad de colisión con los electrones de conducción.

En la segunda descripción, se considera a los electrones con naturaleza ondulatoria. En este modelo, las ondas materiales son dispersadas por los átomos de la red, (la dispersión es la disipación en todas las direcciones de una onda por su interacción con pequeñas partículas) los átomos absorben energía de una onda entrante y comienzan a oscilar. Estos osciladores en conjunto re-emiten energía en forma de ondas esféricas. Si dos o más átomos están implicados, la relación de fase entre las ondas individuales re-emitidas debe tomarse en cuenta. Los cálculos demuestran que para una estructura cristalina periódica las ondas individuales que avanzan en la misma dirección y con la misma fase interfieren constructivamente. Como ejemplo, si se tiene una onda propagándose dentro de un cristal ideal (átomos ordenados periódicamente) ésta no sufre ningún cambio en intensidad o dirección solo cambia su velocidad: a este mecanismo se le llama *dispersión coherente*.

En cambio, si los centros dispersores no son arreglos periódicos (impurezas atómicas, vacancias, fronteras rugosas, vibración térmica de átomos, etc) las ondas dispersadas no están en fase y se dice que las ondas se dispersan incoherentemente. La energía de las ondas dispersadas incoherentemente es pequeña en la dirección de propagación.

Para entender la resistencia eléctrica en un cristal ideal de metal o aleación, las ondas asociadas al electrón son dispersadas coherentemente en la dirección de propagación y como consecuencia la onda pasa sin ser perturbada a través del cristal. Sin embargo, si la red tiene defectos o impurezas, las ondas asociadas a los electrones son dispersadas y pierden energía, ésta energía perdida explica cualitativamente la resistencia.

1.2. Teoría Clásica de la Conductividad en Metales

La primera aproximación para entender la conducción eléctrica fue propuesta por Drude, quién postuló un "gas de electrones libres o plasma", formado por electrones de valencia de átomos en un cristal. Supuso que en un metal monovalente, como el sodio, cada átomo contribuye con un electron para formar el plasma. El número de átomos, N_a por centímetro cúbico y por lo tanto, el número de electrones libres en un metal monovalente, se obtiene de:

$$N_a = \frac{N_o \delta}{M} \quad (1.8)$$

Donde N_o es la constante de Avogadro, δ la densidad y M la masa atómica del elemento. Para una muestra macroscópica, los cálculos dan de 10^{22} a 10^{23} átomos por cm^3 aproximadamente, es decir, 10^{22} a 10^{23} electrones libres por cm^3 para un metal monovalente.

Los electrones se mueven aleatoriamente en todas direcciones. Si no hay ningún campo eléctrico aplicado las velocidades de cada electrón se cancelan dando como resultado una velocidad neta nula. En cambio, cuando hay un campo eléctrico presente los electrones se aceleran con una fuerza eF hacia el ánodo dando como resultado una velocidad de arrastre neta, que puede expresarse usando la segunda ley de Newton

$$m \frac{dv}{dt} = eF \quad (1.9)$$

donde e es la carga del electrón y m su masa. Esta ecuación implica que mientras un campo eléctrico exista, los electrones están constantemente acelerados, también sugiere que después de que el campo haya desaparecido, los electrones continúan arrastrándose con velocidad constante a través del cristal. Esto último generalmente no se observa, excepto para algunos materiales a muy bajas temperaturas (superconductores). Por lo tanto, el modelo del electrón libre necesita un ajuste que tome en cuenta la resistencia eléctrica.

Un electrón acelerado por un campo eléctrico incrementa su velocidad de arrastre hasta que haya una colisión. En ocasiones, el electrón adquiere una velocidad máxima $v_{m\acute{a}x}$ la cual se pierde toda o en partes durante la colisión (figura 1.2 (a)). El movimiento de un electrón debe estar contrarrestado por una fuerza de fricción γv , la cual se opone a la fuerza electrostática eF . Se postula que la resistencia eléctrica en metales y aleaciones se debe a la interacción de los electrones de arrastre con algunos átomos de la red, es decir, con imperfecciones de la red cristalina, tales como impurezas atómicas, vacancias, dislocaciones, etc. Modificando la segunda ley de Newton se obtiene.

$$m \frac{dv}{dt} + \gamma v = eF \quad (1.10)$$

Donde γ es una constante. El segundo término es la fuerza de fricción la cual contiene la velocidad de arrastre v de los electrones. Los electrones se piensa que son acelerados hasta que alcancen la velocidad de arrastre final v_f (figura 1.2 (b)). En ocasiones, la fuerza eléctrica y la fuerza de fricción son iguales en magnitud. Si $v = v_f$ se obtiene que $dv/dt = 0$, entonces la ecuación anterior se reduce a

$$\gamma v_f = eF \quad (1.11)$$

donde

$$\gamma = \frac{eF}{v_f} \quad (1.12)$$

Reescribiendo la ecuación 1.10 en terminos de 1.12 se obtiene.

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{eF}{v_f} v = eF \quad (1.13)$$

La solución de ésta ecuación es

$$v = v_f \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{eF}{mv_f}t\right)\right) \right] \quad (1.14)$$

Notar que mv_f/eF tiene unidades de tiempo, por lo que se define el tiempo de relajación τ como

$$\tau = \frac{mv_f}{eF} \quad (1.15)$$

el cual se puede interpretar como el tiempo promedio entre dos colisiones consecutivas. Reordenando se obtiene.

$$v_f = \frac{\tau eF}{m} \quad (1.16)$$

Si se toma 1.5, la densidad de corriente j es proporcional a la velocidad de arrastre v_f de los electrones y al número de electrones libres N_f (por cm^3).

$$j = N_f v_f e = \sigma F \quad (1.17)$$

Combinando 1.16 y 1.17, se obtiene la ecuación para la conductividad σ .

$$\sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m} \tag{1.18}$$

La ecuación para la conductividad implica que se tiene una conductividad grande para un N_f grande y para un tiempo de relajación grande τ es proporcional a la trayectoria libre media l entre dos colisiones, y se define por.

$$l = v\tau \tag{1.19}$$

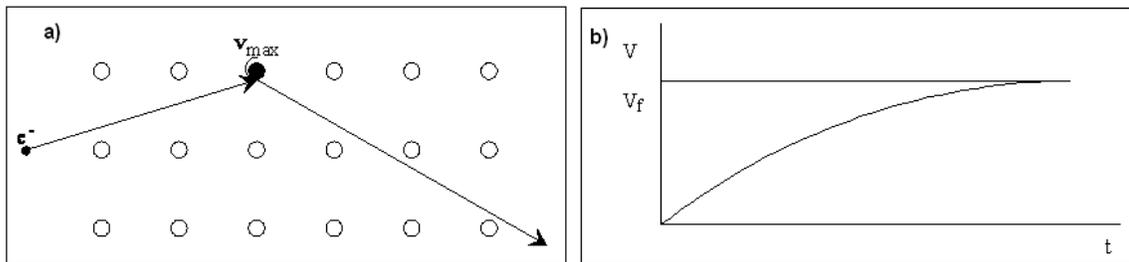


Figura 1.2 a) Representación esquemática de la colisión de un electrón con átomos de la red. b) Distribución de velocidades de los electrones debido a la fuerza electrostática y a una fuerza de fricción contrarrestante. El electrón alcanza una velocidad final v_f .

1.3. Teoría Cuántica de la Conductividad en Metales

En ausencia de un campo eléctrico los electrones de conducción se mueven aleatoriamente sin ninguna velocidad ni dirección preferencial. Esto se puede visualizar graficando la velocidad de los electrones en el espacio de velocidades (figura 1.3 (a)). Las flechas trazadas desde el centro de la esfera (en dos dimensiones se trabaja con un círculo) representan el vector velocidad de cada electrón. La velocidad máxima que los electrones pueden alcanzar es la velocidad de Fermi v_F (es decir, la velocidad de los electrones con la energía de Fermi). El radio de la esfera es v_F y a la superficie de la esfera se le conoce como superficie de Fermi. Todo el interior de la esfera está ocupado por vectores velocidad de los electrones y en consecuencia, todos ellos se cancelan unos con otros dando como resultado una velocidad neta igual a cero para los electrones cuando no hay campo eléctrico.

En cambio, si hay un campo eléctrico presente, la esfera de Fermi se desplaza en dirección opuesta al campo, es decir, hacia el extremo positivo del campo eléctrico, obteniendo una

velocidad neta distinta de cero (figura 1.3 (b) círculo rayado). Para la mayor parte de los electrones, sus velocidades se cancelan por pares, sin embargo, algunos electrones se moverán con velocidad $v + \Delta v$ como se muestra en la zona rayada de la figura 1.3 (b): estos electrones son los que causan la corriente eléctrica. Esta descripción de Drude de la conducción necesita una modificación. En el esquema clásico, se supone que todos los electrones se arrastran con una velocidad moderada si hay un campo eléctrico aplicado. En cambio, en mecánica cuántica, solamente algunos electrones muy específicos participan en la conducción, y estos electrones se arrastran a velocidades muy cercanas a la velocidad de Fermi v_F .

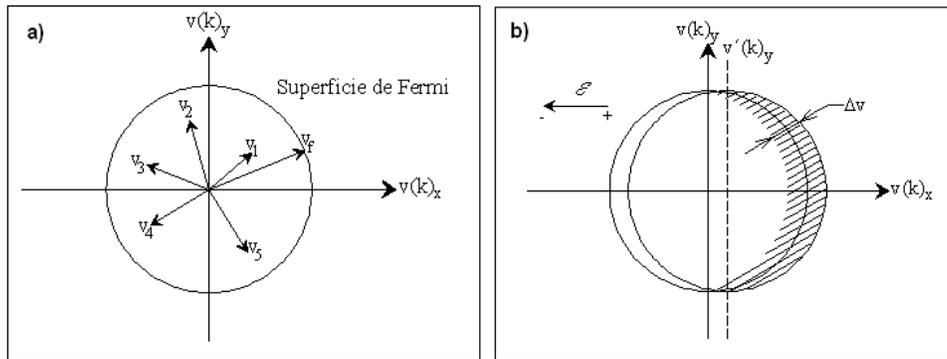


Figura 1.3 Velocidad de un electrón en el espacio de velocidades en dos dimensiones a) Sin campo eléctrico. b) Con campo eléctrico aplicado

La máxima energía que alcanzan los electrones en un metal en $T = 0$ es la energía de Fermi. En realidad un gran número de electrones poseen esta energía ya que la densidad de estados es mayor alrededor de E_F (figura 1.4 (a)). De este modo, solamente una pequeña cantidad extra de energía ΔE se necesita para subir un número importante de electrones desde el nivel de Fermi hasta estados ligeramente mayores. Como consecuencia, la energía (o velocidad) de los electrones acelerados por el campo eléctrico es ligeramente mayor que la energía de Fermi (o velocidad de Fermi), así que para propósitos prácticos la velocidad media es aproximadamente igual a la velocidad de Fermi.

Para la densidad de corriente j de la ec. 1.5 la velocidad de los electrones es ahora v_F y además, el número de electrones que se considerará es el número de electrones desplazados por unidad de volumen que llamaremos N' (figura 1.4 (a)). Entonces la densidad de corriente es ahora:

$$j = v_F e N' \tag{1.20}$$

El número de electrones desplazados por el campo eléctrico es:

$$N' = N(E_F) \Delta E \tag{1.21}$$

Por lo que la densidad de corriente es:

$$j = v_F e N(E_F) \Delta E = v_F e N(E_F) \frac{dE}{dk} \Delta k \quad (1.22)$$

El factor dE/dk se calcula usando la relación conocida E contra $|k|$ para el electrón libre

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (1.23)$$

Tomando la primera derivada y sustituyendo $k = p/\hbar$

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m} k = \frac{\hbar^2 p}{m \hbar} = \hbar v_F \quad (1.24)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en 1.22 se obtiene

$$j = v_F^2 e N(E_F) \hbar \Delta k \quad (1.25)$$

El desplazamiento Δk de la esfera de Fermi en el espacio k bajo la influencia de un campo eléctrico se calcula usando 1.9 y $p = \hbar k$.

$$F = m \frac{dv}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = eF \quad (1.26)$$

y se obtiene

$$dk = \frac{eF}{\hbar} dt \quad (1.27)$$

o

$$\Delta k = \frac{eF}{\hbar} dt = \frac{eF}{\hbar} \tau \quad (1.28)$$

Donde τ es el intervalo de tiempo entre dos colisiones o el tiempo de relajación. Sustituyendo la ecuación anterior en 1.25

$$j = v_F^2 e^2 N(E_F) F \tau \quad (1.29)$$

Ademas, sí el vector del campo eléctrico apunta en la dirección negativa de $v(k)_x$, entonces solo las componentes de aquellas velocidades que sean paralelas a la dirección de $v(k)_x$ positiva contribuyen a la corriente eléctrica (figura 1.4 (b)). Las componentes $v(k)_y$ se cancelan por pares. En otras palabras, solo las proyecciones de la v_F sobre el eje $v(k)_x$ positivo ($v_{Fx} = v_F \cos \theta$) contribuye a la corriente. Sumando todas las contribuciones de las velocidades en el primer y cuarto cuadrante de la figura 1.4(b) se obtiene.

$$j = e^2 N(E_F) F \tau \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (v_F \cos \theta)^2 \frac{d\theta}{\pi} = e^2 N(E_F) F \tau \frac{v_F^2}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2 \theta d\theta$$

$$= e^2 N(E_F) F \tau \frac{v_F^2}{\pi} \left[\frac{1}{4} \sin 2\theta + \frac{\theta}{2} \right]_{-\pi/2}^{\pi/2} = \frac{1}{2} e^2 N(E_F) F \tau v_F^2 \quad (1.30)$$

Un cálculo similar en tres dimensiones para una superficie esférica de Fermi da.

$$j = \frac{1}{3} e^2 N(E_F) F \tau v_F^2 \quad (1.31)$$

Finalmente la conductividad $\sigma = j/F$ es.

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 N(E_F) \tau v_F^2 \quad (1.32)$$

Esta ecuación de la mecánica cuántica, revela que la conductividad eléctrica depende de la velocidad de Fermi, el tiempo de relajación y de la densidad de población (por unidad de volumen). Específicamente la ecuación contiene la información de que no todos los electrones libres N_f son responsables de la conducción, es decir, la conductividad en metales depende en gran medida de la densidad de estados de electrones cercanos a la superficie de Fermi.

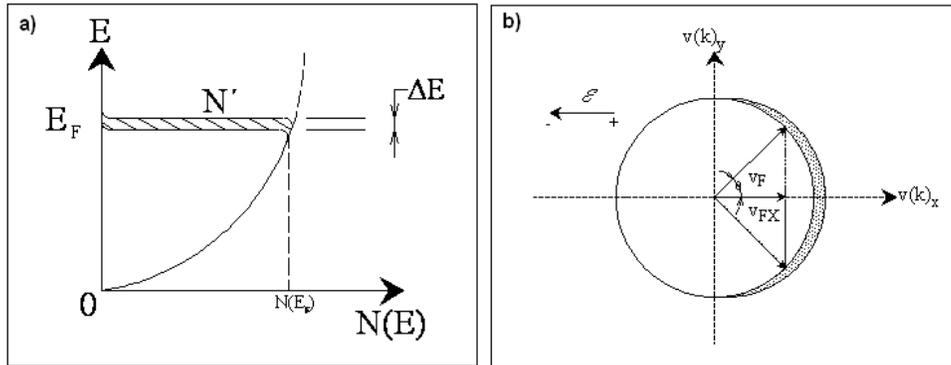


Figura 1.4 a) Grafica de la densidad de población o densidad de estados $N(E)$ contra la energía de los electrones libres, y el desplazamiento $\Delta E N'$ es el número de electrones desplazados por unidad de volumen en el intervalo de energía ΔE . b) Espacio de velocidades bi-dimensional.

1.4. Nanotubos de Carbono

En 1991 se descubrieron estructuras tubulares de carbono grafítico con diámetros externos de 4 a 30 nanómetros y longitudes del orden de $1\mu\text{m}$ [2]. Estos tubos estaban formados de dos o más hojas de grafeno arreglados en forma cilíndrica y concéntrica. A este arreglo se le dio el nombre de Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWNT), debido a que el diámetro del tubo es de orden nanométrico. Los Nanotubos de Carbono de Pared Simple (SWNT) fueron reportados en 1993 [3]; estos son cilindros hechos de una sola hoja de grafeno, sus diámetros están dentro del rango de 0,4 a 3 nm, y su longitud llega a ser del orden de micras. Los SWNTs comúnmente se encuentran en forma de manojos.

Estas estructuras cuentan con propiedades envidiables por cualquier material. Los SWNT tienen una rigidez que sobrepasa la del hierro, densidad menor que la del aluminio, y estabilidad térmica a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en vacío. Los SWNT emiten electrones (emisión de campo) de su punta cuando se les aplica una diferencia de potencial relativamente baja debido que su geometría favorece factores de amplificación de campo (efecto punta) del orden de 200 a 1600, lo cual ha originado aplicaciones en la fabricación de pantallas planas. Su estructura delgada y alargada facilita su uso para puntas de sondeo en microscopios de tunelaje de barrido y microscopios de fuerza atómica. Los espacios a escala nanométrica dentro y entre SWNT en manojos tienen la capacidad de adsorción de gases, como hidrógeno y metano, entre otros. Por otra parte, los SWNT con un diámetro de alrededor de 0,4 nm ofrecen nuevas posibilidades en el área de la superconductividad. Otra intrigante posibilidad es la utilización del espacio hueco dentro de los tubos como recintos unidimensionales, para aplicaciones en Física, Química, Biología y Medicina.

Estas estructuras de carbono se pueden producir utilizando diferentes técnicas. La elección del modo de crecimiento depende del tipo de aplicación [4]. En las aplicaciones de los nanotubos de carbono en el campo de la nanoelectrónica, sensores y emisores de campo, los nanotubos de carbono crecidos por arco y ablación láser tienen muchas limitaciones, por ejemplo tienen muchas impurezas y no se puede controlar el crecimiento en arreglos ordenados sobre patrones definidos. Otras técnicas han surgido para cubrir estas limitaciones. Depósito de Vapor Químico (CVD) y el más nuevo e importante, conocido como "fast-heating CVD" [4,5] son técnicas con un excelente control sobre el crecimiento; dimensiones y el tipo de tubo SWNT o MWNT [6]. El control de la orientación y localización ofrecido por estos métodos proporciona una gran ventaja para la fabricación de dispositivos electrónicos, ofreciendo una ventaja significativa en el control de la síntesis de las estructuras nanométricas.

Los nanotubos de carbono (SWNT y MWNT) producidos del vapor de carbono generado por descarga de arco eléctrico o ablación láser de grafito tienen menos defectos estructurales que los producidos por otras técnicas, debido a las altas temperaturas que se generan en el proceso de crecimiento. Mientras la calidad de los tubos crecidos a baja temperatura (CVD) mejoran si se someten a temperaturas prolongadas de alrededor de 2000 K, sin embargo las propiedades eléctricas y mecánicas de los MWNTs crecidos en arco son superiores. Los

nanotubos de alta calidad son vitales para muchas aplicaciones, por lo tanto, los métodos de producción en alta temperatura no serán reemplazados completamente por otros métodos catalíticos (CVD), por el contrario, la industria necesita métodos de producción a gran escala y altas temperaturas. El de arco, es una forma fácil y económica de obtener cantidades significativas de SWNTs, pero son menos puros que los producidos por ablación láser. Así, estudios experimentales y teóricos intentan mejorar la síntesis de SWNT en el proceso de arco, además de intentar dar una explicación del mecanismo de crecimiento.

Para entender la estructura y propiedades de los nanotubos de carbono, es necesario analizar primero el átomo de carbono y sus tipos de enlace. Los átomos de carbono tienen 6 electrones y poseen una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ en estado base, lo que permite que los orbitales atómicos de los átomos de carbono puedan presentar hibridaciones del tipo: sp , sp^2 y sp^3 . Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp se da lugar a cadenas de átomos, en las que cada átomo de carbono está unido a dos átomos de carbono: con uno de ellos por un enlace triple y al otro por un enlace sencillo. Este tipo de estructuras constituyen una forma alotrópica del carbono poco común: los carbinos (figura 1.5a).

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^2 , cada átomo de carbono se une a otros 3 en una estructura plana que da lugar a la forma alotrópica del grafito (figura 1.5b). Cada átomo de carbono forma tres enlaces σ coplanares con un enlace orbital π fuera del plano, esto hace que formen hojas paralelas de anillos hexagonales (conocido como hoja de grafeno), mientras que los enlaces interplanares son por fuerzas de van der Waals con un espaciamiento de 0.34 nm. En el orbital sp^2 el enlace σ es de 0.14 nm de longitud y energía de enlace de 420 kcal/mol, y es de 0.15 nm y 360 kcal/mol en la configuración sp^3 , por lo tanto el grafito es más fuerte en el plano que el diamante. Además, el grafito al tener un orbital π fuera del plano lo hace ser mejor conductor térmico y eléctrico. La interacción de los electrones libres π con la luz provoca que el grafito parezca negro. La débil interacción de van der Waals entre hojas de grafito hace al grafito suave e ideal como lubricante, pues las hojas son fácilmente deslizables entre una y otra.

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^3 cada átomo de carbono se une a otros 4 formando una estructura tridimensional que da lugar a la forma alotrópica del diamante (figura 1.5c). Debido a que los electrones en el diamante forman enlaces covalentes σ y no enlaces π delocalizados, el diamante es un aislante eléctrico. Los electrones dentro del diamante están fuertemente enlazados entre los enlaces carbono-carbono. Estos electrones absorben luz en la región ultravioleta pero no en la región del visible o infrarrojo, esto hace que el diamante parezca transparente al ojo humano. El diamante tiene un índice de refracción grande lo que lo hace él más cotizado entre las piedras preciosas. El diamante tiene una conductividad térmica muy grande.

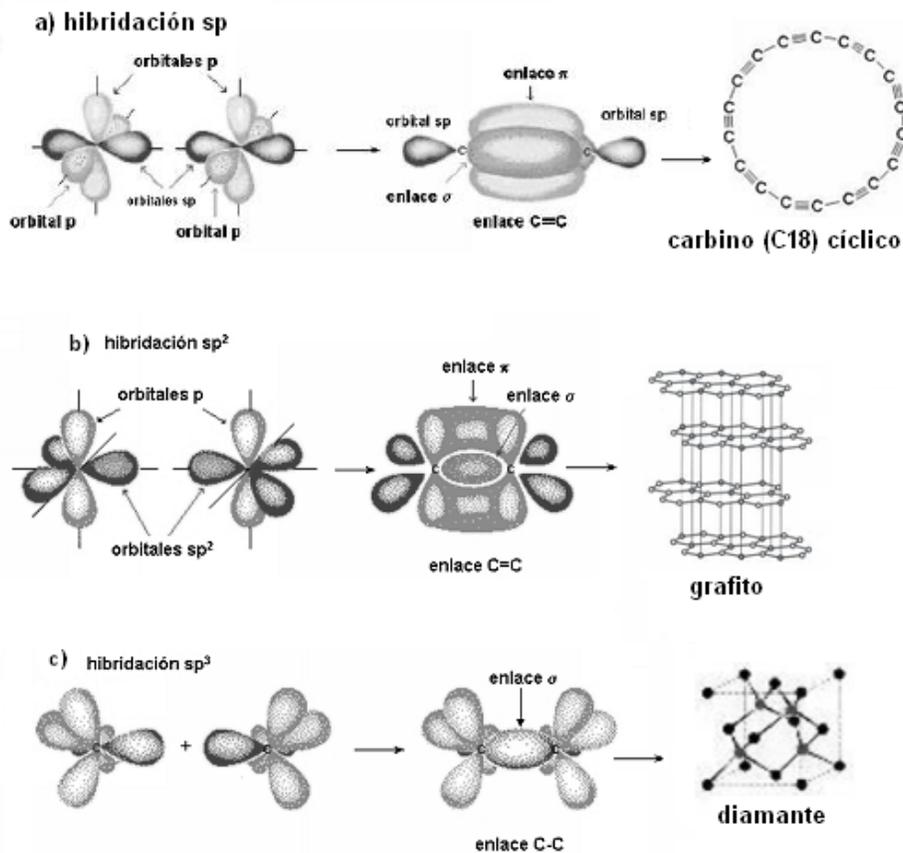


Figura 1.5 Alotropías del carbono: a) los carbinos, en b) el grafito, y c) el diamante.

Una forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 es el fullereno. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales curvadas de forma que quedan perfectamente cerradas. El fullereno más común es el C_{60} (de 60 átomos de carbono, figura 1.6) y es similar a un balón de fútbol, aunque también existen otros fullerenos: C_{70} , ..., C_{100} , etc.

Los nanotubos de carbono pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos (figura 1.6). El enlace en nanotubos es esencialmente sp^2 sin embargo la curvatura circular puede causar confinamiento cuántico y rehibridaciones $\sigma - \pi$ en las cuales los tres enlaces σ están ligeramente fuera del plano mientras que el orbital π está más delocalizado fuera del tubo. Esto hace que los nanotubos sean mecánicamente fuertes, sean buenos conductores térmicos y eléctricos y química y biológicamente más activos que el grafito. Además, permiten defectos topológicos tales como pentágonos y heptágonos incorporados dentro de la red hexagonal para formar nanotubos cerrados, doblados, toroidales y helicoidales. Por convención, llamaremos un nanotubo sin defecto si la red es de hexágonos, y defectuosa si la red también contiene defectos topológicos tales como pentágonos y heptágonos u otros defectos de tipo estructural o químico.

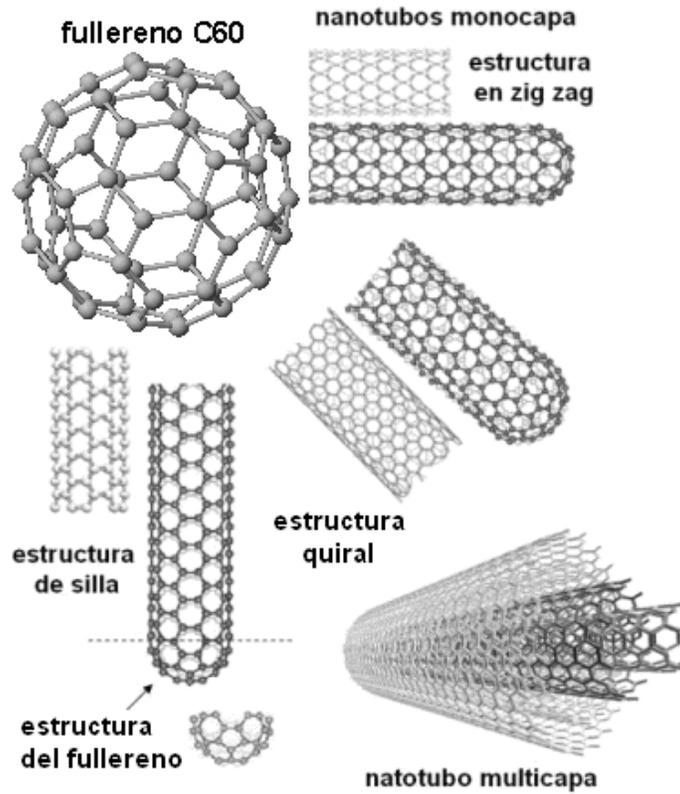


Figura 1.6 Diversas estructuras de nanotubos de carbono y en la parte superior izquierda, el fullereno C60.

La estructura de los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) se pueden caracterizar por un vector \vec{C} el cual se define en términos de un arreglo ordenado de dos enteros positivos (n, m) con $n \geq m$

$$\vec{C} = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad (1.33)$$

Los vectores unitarios a_1 y a_2 son vectores de la red del grafeno [7]. Para construir un SWNT se enrolla la hoja de grafeno de manera tal que los puntos extremos del vector \vec{C} coincidan (ver fig. 1.7). El nanotubo construido de esta forma se le llama nanotubo (n, m) y su diámetro está dado por

$$D = |\vec{C}|/\pi = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.34)$$

Donde $a = |a_1| = |a_2|$ es la constante de red del grafito. Los nanotubos con $m = n$ se conocen como nanotubos sillón y si $m = 0$ se les llama zig-zag. Existe otro tipo de

nanotubos llamados quirales, en general con el ángulo quiral θ definido entre el vector \vec{C} y la dirección a_1 .

$$\theta = \tan^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}m}{m+2n}\right] \quad (1.35)$$

θ corre de 0 para tubos zig-zag ($m = 0$) y 30° para tubos sillón ($m = n$). .

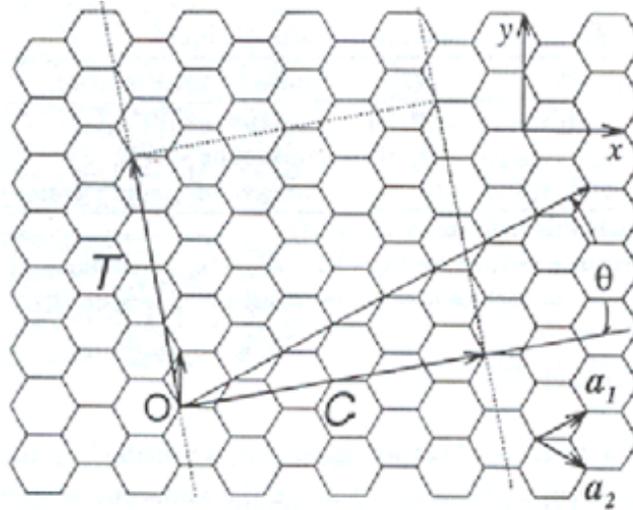


Figura 1.7 Red de grafito, exhibiendo el vector quiral \vec{C} y los vectores unitarios para formar SWNTs.

1.4.1. Propiedades Eléctricas y Electrónicas

Las propiedades electrónicas y de transporte de carga (propiedades eléctricas) de los nanotubos de carbono se pueden entender a partir de la relación de dispersión que define las bandas de energía de electrones π del grafito (orbitales $2p_z$ no hibridizados) en función de los vectores de onda (k_x, k_y) en la primera zona de Brillouin:

$$\vec{E}(k_x, k_y) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (1.36)$$

donde γ es el parámetro de interacción entre los vecinos cercanos y a es la constante de red. El parámetro γ está entre 2.25 y 3.2 eV con $a = 2.46 \text{ nm}$ [3]. Por su movilidad, son los electrones π (uno por cada átomo de C) los responsables de las propiedades eléctricas de los nanotubos ya que los electrones σ que forman las ligaduras trigonales C-C están fuertemente ligados.

Cuando se enrolla la hoja de grafeno para formar el nanotubo se introduce un nivel adicional de cuantización debido al confinamiento de los electrones alrededor de la circunferencia del nanotubo, cuantizando el vector de onda \vec{k} a lo largo de esta dirección. De esta manera, las propiedades de un nanotubo dependen solamente de la componente de \vec{k} a lo largo de su eje, haciendo al nanotubo formalmente un sistema unidimensional. La zona de Brillouin de un SWNT consiste de un conjunto de segmentos de recta (en número igual al número de hexágonos en la celda unitaria del tubo) equidistantes con orientación paralela a la componente de \vec{k} a lo largo del eje del tubo. Las relaciones de dispersión del nanotubo se obtienen al intersectar estos segmentos con las bandas del grafeno de la ecuación 1.36. Si alguno de los segmentos pasa por o intersecta el punto de alta simetría K de la zona de Brillouin del grafeno (donde se tocan sus bandas), se tiene un nanotubo metálico; si esto no ocurre, el nanotubo es semiconductor.

La regla para determinar si un nanotubo es metálico o semiconductor se basa en los índices quirales (n, m) : cuando $n = m$ (tipo sillón) el nanotubo es estrictamente metálico, cuando $n - m = 3q$ (q entero) el nanotubo es semiconductor de gap-estrecho (cuasi-metálico), para las demás combinaciones de (n, m) se obtienen nanotubos semiconductores.

La brecha prohibida de un nanotubo semiconductor es inversamente proporcional al diámetro del tubo. De acuerdo a la descripción "tight-binding" la estructura electrónica, la brecha prohibida, E_g de un SWNT semiconductor está dada por

$$E_g = \gamma(2d_{cc}/D) \quad (1.37)$$

donde d_{cc} es la distancia de enlace carbono-carbono y D es el diámetro del nanotubo.

Un nanotubo metálico se comporta como un alambre cuántico ya que por sus dimensiones nanométricas los efectos cuánticos dominan su comportamiento, es decir, los electrones se comportan como ondas y muestran efectos de interferencia dependiendo de las condiciones de frontera y de las impurezas o defectos presentes en el nanotubo. Los SWNT tipo sillón (n, n) son "verdaderos" conductores metálicos *balísticos* debido a que la dispersión elástica de los electrones queda suprimida por la simetría de las funciones de onda de los electrones de conducción y porque los potenciales inducidos por la presencia de defectos no son muy grandes. Como resultado de esto, la resistencia eléctrica está cuantizada por $R_0 = h/2e^2 = 12,9 \text{ k}\Omega$. En general la conductancia de un SWNT metálico está dada por la formula de Landauer-Buttiker para conductores unidimensionales [6].

$$G = (2e^2/h) \sum_i^N T_i \quad (1.38)$$

donde $2e^2/h$ es la unidad cuantizada de conductancia, y T_i es la probabilidad de transmisión del i -ésimo canal de conducción (sub-bandas de energía que contribuyen al transporte neto de electrones). Cuando $T_i = 1$ tenemos el caso de no dispersión dentro del nanotubo. Un nanotubo metálico infinito tiene una resistencia,

$$R = 1/G = h/(4e^2) \quad (1.39)$$

pues hay dos sub-bandas o canales de conducción cercanos a la energía de Fermi.

En el caso de dispersión dentro del nanotubo, se usa una dispersión de longitud efectiva λ_{ef} para describir la dispersión. Varios procesos pueden contribuir en la dispersión, es decir:

$$\lambda_{ef}^{-1} = \lambda_{el}^{-1} + \lambda_{ac}^{-1} + \lambda_{op}^{-1} \quad (1.40)$$

donde λ_{el} es la trayectoria libre media para la dispersión elástica, λ_{ac} y λ_{op} son las trayectorias libres para fonones acústicos y ópticos respectivamente. Debido al confinamiento unidimensional de los electrones sobre la superficie del nanotubo, solo se permiten movimientos hacia adelante y hacia atrás, satisfaciendo la conservación de energía y momento, y la disponibilidad del espacio fase para la dispersión es drásticamente limitada, dando como resultado una dispersión elástica débil con $\lambda_{el} \geq 1\mu m$ en la mayor parte de los nanotubos estrictamente metálicos. Los fonones acústicos contribuyen debilmente en la dispersión elástica, con $\lambda_{ac} \approx 1\mu m$. Así, el transporte de electrones en nanotubos de carbono metálicos a bajas energías es balístico a distancias mayores a una micra. Los fonones ópticos pueden dispersar eficientemente cuando sus energías de transporte excedan ($\sim 180 meV$), con $\lambda_{op} \approx 20 - 30 nm$ provocando una saturación de la corriente a voltajes elevados lo cual conduce al rompimiento de los nanotubos.

Por otro lado, hay menos información acerca de la dispersión en nanotubos semiconductores, sin embargo, hay reportes, que a bajas energías, λ_{ef} es del orden de cientos de nanómetros.

Para el caso de un dispositivo hecho de un nanotubo semiconductor conectado a uno metálico, aparte de la resistencia de Landauer mencionada anteriormente también aparece una barrera Schottky en la unión metal-semiconductor donde el transporte de electrones es por tunelamiento

En términos de transporte, la naturaleza 1-D de los nanotubos reduce severamente el espacio fase para la dispersión, permitiendo así una mayor movilidad del material. La probabilidad de baja dispersión y alta movilidad son los responsables de corriente alta o "sobrecorriente" (en excesos de $1mA/\mu m$) en nanotubos de carbono semiconductores. Por otro lado, la estabilidad química y la perfección de la estructura de los nanotubos sugiere que la movilidad del transporte a altos campos pueda no ser afectada por tratamientos y por la aspereza de la dispersión como en el canal de un semiconductor convencional.

Similarmente, en los nanotubos de carbono metálicos, con poca dispersión y fuerte enlace químico y la extraordinaria conductividad térmica les permite resistir una muy alta densidad de corriente de hasta $\sim 10^9 A/cm^2$, que es 1000 veces más que el cobre.

Se han realizado mediciones de transporte en manojos y en un solo nanotubo de pared simple metálico bajo campos eléctricos intensos usando contactos eléctricos de baja resistencia [8] y de 4 puntas [9]. En nanotubos individuales se forma una barrera tunel de alta resistencia $\sim 1 M \Omega$ con los contactos metálicos, consecuentemente la caída de voltaje es completamente a través de los contactos, así el transporte es denominado por tunelamiento. A bajas temperaturas prevalecen el llamado "bloqueo de coulomb", y a temperaturas relativamente altas el comportamiento comienza a desviarse del lineal, por lo que las características corriente-voltaje parece que pueden explicarse considerando la emisión de fonones de la frontera, dominando así el mecanismo de dispersión a altos voltajes. Por otro lado, el transporte en manojos de nanotubos de pared simple a altos voltajes se estudió usando una geometría de 4 puntas, midiendo directamente la resistencia de los contactos y se demuestra que la dispersión electrón-fonón es el mecanismo dominante, conduciendo así a la saturación de corriente y no por el efecto de contacto, los manojos llegan a transportar corrientes de hasta $250 \mu A$ antes de saturarse y romperse, indicando así que la conducción se realiza sobre la superficie del manajo. La destrucción ocurre en hilos individuales provocando una caída de corriente de alrededor de $12 \mu A$ semejante a lo que se ha observado en nanotubos de pared múltiple, pues la destrucción ocurre en capas individuales [10]. A bajos voltajes, el acoplamiento entre nanotubos en el manajo es débil, por lo que el flujo de corriente es sobre la superficie del manonojo, el cual está en contacto directo con los electrodos. A altos voltajes, antes de terminar de romperse, hay un incremento de corriente el cual es debido al acoplamiento entre los nanotubos en el interior del manajo. Con respecto al transporte en nanotubos de pared múltiple, se considera que es del tipo balístico [11].

1.4.2. Aplicaciones

Para aprovechar las diferentes propiedades de los nanotubos en una variedad de aplicaciones, principalmente en la construcción de dispositivos electrónicos, es necesario hacer uniones o conexiones por medio de contactos. Los contactos pueden ser de dos tipos "nanotubo-nanotubo", o "metal-nanotubo-metal". En las uniones "nanotubo-nanotubo", puede haber una gran variedad de uniones, por ejemplo, uniones entre nanotubos metálicos, metálicos-semiconductor; uniones entre manojos o tubos individuales; en los manojos, uniones aleatorias entre nanotubos metálicos y semiconductores de diferentes diámetros y longitudes; etc. Por otro lado, para los contactos "metal-nanotubo-metal" las propiedades de transporte pueden depender de la resistencia de los metales de contacto [8,9], de la longitud y diámetro del hilo de nanotubos, de la geometría de contacto entre las nanoestructuras y los contactos metálicos, de la temperatura y, como se ha mencionado anteriormente, del voltaje aplicado, etc.

En el estudio de contactos entre nanotubos y electrodos de aluminio, los resultados

teóricos demuestran que el transporte eléctrico puede depender de la geometría de contacto con respecto a la posición, orientación y distancia de la nanoestructura a los electrodos [12]. En la figura 1.8 se muestran algunas geometrías de contacto para electrodos de aluminio y un nanotubo (5,0); también se muestran las curvas corriente-voltaje ($I-V$) correspondientes a cada geometría. Dichas curvas presentan diferentes características a pesar de ser el mismo tubo.

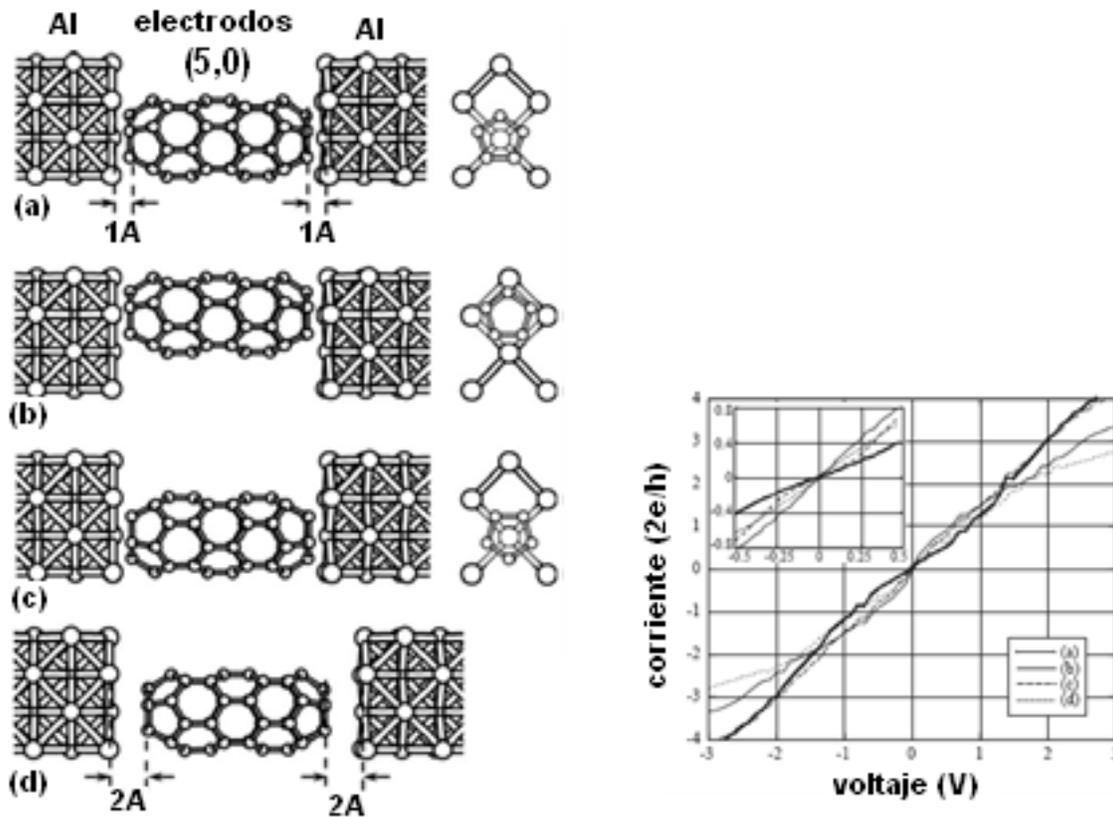


Figura 1.8. Esquema de un nanotubo (5,0) conectado a electrodos de Al, con diferentes geometrías. También se muestran las curvas ($I-V$) para cada geometría [12]

El reporte experimental que se tiene acerca de la dependencia de la resistencia de un SWNT metálico con su longitud [13], se realizó con nanotubos conectados a electrodos de oro. Las curvas ($I-V$) se obtuvieron en función de la longitud de los nanotubos. En la figura 1.9 se muestran los resultados obtenidos para la resistencia contra la longitud a bajos voltajes, observándose que ésta sigue una ley exponencial, y la diferencial de resistencia como función de la longitud se describe perfectamente por un ajuste lineal $\frac{dV}{dI}$ a bajos voltajes, sin embargo, a altos voltajes, la derivada $\frac{dV}{dI}$ primero se satura y después decrece para nanotubos de longitud mayores que un $1\mu m$ (ver figura 1.9).

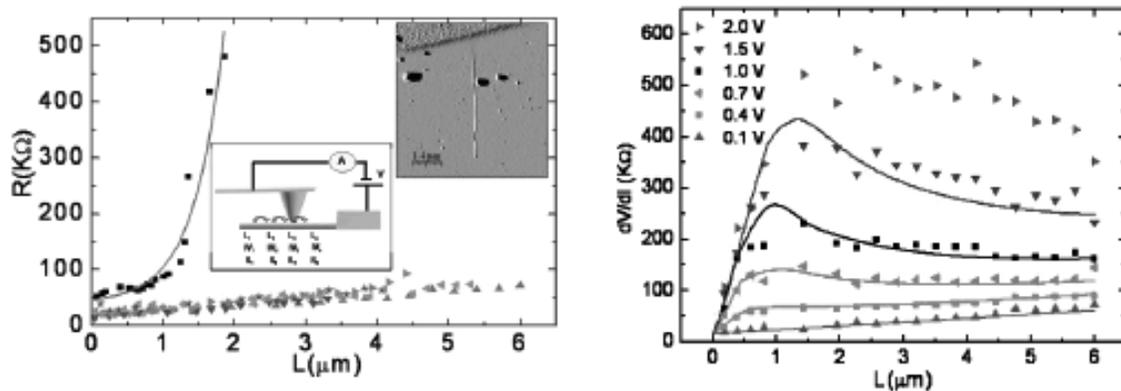


Figura 1.9 (Izquierda) Curvas experimentales a bajos voltajes de la dependencia de la resistencia con la longitud de un SWNT; en la parte superior se muestra una imagen de AFM de un nanotubo largo cubierto de oro y en el centro la punta de un AFM recorriendo la longitud del nanotubo inyectando corriente. (Derecha) Grafica de la derivada del voltaje respecto de la corriente en función de la longitud para diferentes voltajes [14].

La explicación que se da este comportamiento es la siguiente. Como los electrones viajan a lo largo del nanotubo, estos se dispersan elásticamente con los defectos estructurales de la red, pero su fase se conserva. Se ha demostrado que si la longitud de localización L_0 es más pequeña que la trayectoria libre media debido a la dispersión con los fonones acústicos, los defectos de la red son los que dominan en el transporte en SWNTs a bajos voltajes [14], resultando así un incremento exponencial de la resistencia contra la longitud. Por otro lado, para nanotubos cortos y altos voltajes, los fonones ópticos son los que dominan en la dispersión y no los defectos de la red. Para longitudes grandes, la dispersión de electrones con fonones acústicos son los que controlan R .

En 2004 J. Wei et al. fabricaron un foco de luz eléctrico cuyo filamento estaba hecho con nanotubos de pared simple y con nanotubos de pared doble [15]. Su invento consistió en aprovechar la morfología de los nanotubos los cuales crecen en: hilos largos y en forma de película. Los hilos de SWNT y las películas de DWNT primero se sumergieron en alcohol y después ensamblados en filamentos largos por tensión superficial cuando el alcohol se evapora. El filamento de tungsteno de un foco común para iluminación se reemplazó por el nuevo filamento de nanotubos el cual se conectó a los electrodos usando pintura de plata dentro del bulbo de vidrio evacuado (aproximadamente 10^{-7} torr).

La figura 1.10 muestra un foco de filamento incandescente hecho de SWNT y uno de filamento de tungsteno, ambos bajo un voltaje de 20 V. El filamento de nanotubos emite luz incandescente a lo largo de toda su longitud con una resistencia de aproximadamente 18.2 Ω a temperatura ambiente, mientras que el filamento de tungsteno tiene una resistencia de 3 Ω . También se fabricó un foco con filamento hecho de DWNT con resistencia eléctrica alrededor de 9 Ω emitiendo luz incandescente a partir de los 3 V mientras que el filamento de SWNT (18.2 Ω) lo hace a los 5 V y el de tungsteno (3 Ω) a los 6 V.

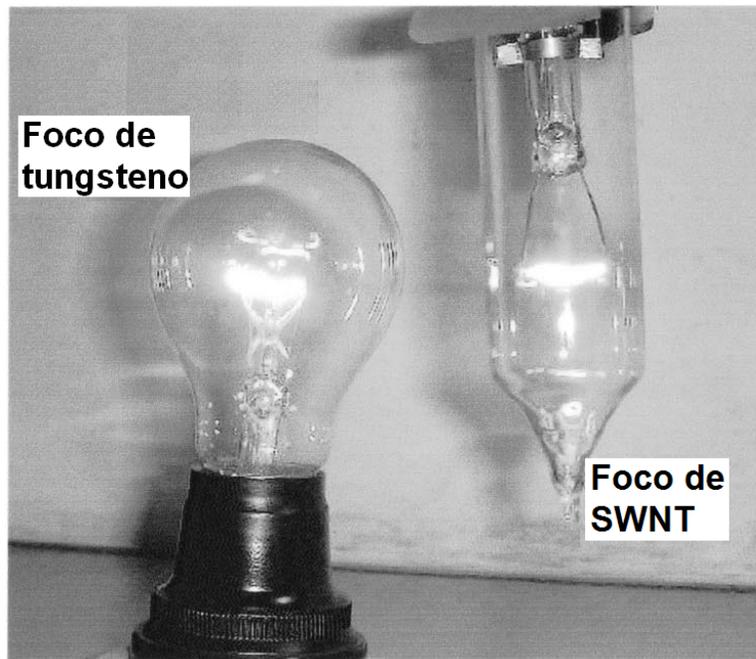


Figura 1.10 Un foco con filamento de tungsteno y otro de filamentos de SWNT operando al mismo voltaje (20V) [14]

La irradiancia del filamento de manojos de nanotubos de pared doble es mayor que la del tungsteno, es decir el filamento de nanotubos puede emitir más luz visible que el tungsteno con el mismo voltaje aplicado. Además, la resistencia del filamento de nanotubos permanece invariante a los cambios de temperatura en un rango de temperaturas muy amplio (1000-1750 K). También se probó la durabilidad de los focos con filamento de nanotubos encendiendo y apagando hasta 5000 veces y mostrando una estabilidad excelente, además que el filamento puede estar en operación en forma continua hasta 360 hrs sin presentar evaporación visible.

A temperaturas menores que 1250 K , el espectro de emisión del filamento de nanotubos presenta un corrimiento al azul conforme se incrementa la temperatura. Este fenómeno se explica usando el modelo de emisión de cuerpo negro provocado por calentamiento Joule. A altas temperaturas, el filamento de nanotubos emite mayor cantidad de luz visible que la del cuerpo negro. Este experimento arrojó tres picos, en 407, 417 y 655 nm en la región del visible (figura 1.11) que crecen conforme se incrementa la corriente eléctrica, indicando aparentemente propiedades de emisión de luz inducidos electricamente (electroluminiscencia) por transiciones inducidas entre diferentes niveles electrónicos.

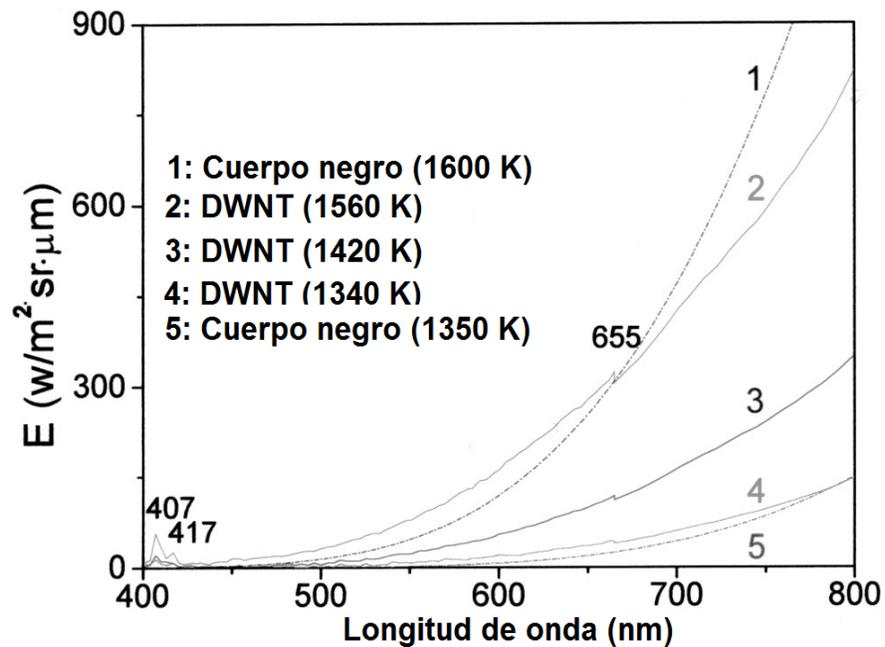


Figura 1.11. Espectro de emisión de luz de un filamento de DWNT a diferentes temperaturas. El espectro de radiación de cuerpo negro se muestra con el fin de comparación [15].

Los mismos autores también reportan mediciones de curvas $I - V$ del foco de nanotubos (figura 1.12a). A bajos voltajes, las curvas $I - V$ de los filamentos hechos de DWNTs y SWNTs son lineales, indicando un comportamiento óhmico y una resistencia constante. A altos voltajes de operación ($>10 \text{ V}$) la potencia emisiva del foco de nanotubos es mayor que la del foco de tungsteno.

Las propiedades de transporte eléctrico de los nanotubos de carbono se analizaron a bajas y altas temperaturas. Para temperaturas menores que $300 \text{ }^\circ\text{C}$, en nanotubos metálicos se encuentra que la resistencia eléctrica incrementa conforme incrementa la temperatura y en los nanotubos semiconductores la resistencia eléctrica decrece conforme incrementa la temperatura. En cambio, en altas temperaturas (mayores que 1000 K) la resistencia eléctrica del filamento de nanotubos presenta características muy sorprendentes, pues la resistencia del filamento permanece invariante a cambios de temperatura para rangos entre $1000\text{-}1750 \text{ K}$. En la figura 1.12b se compara este comportamiento con el de un filamento de tungsteno el cual presenta un comportamiento metálico típico

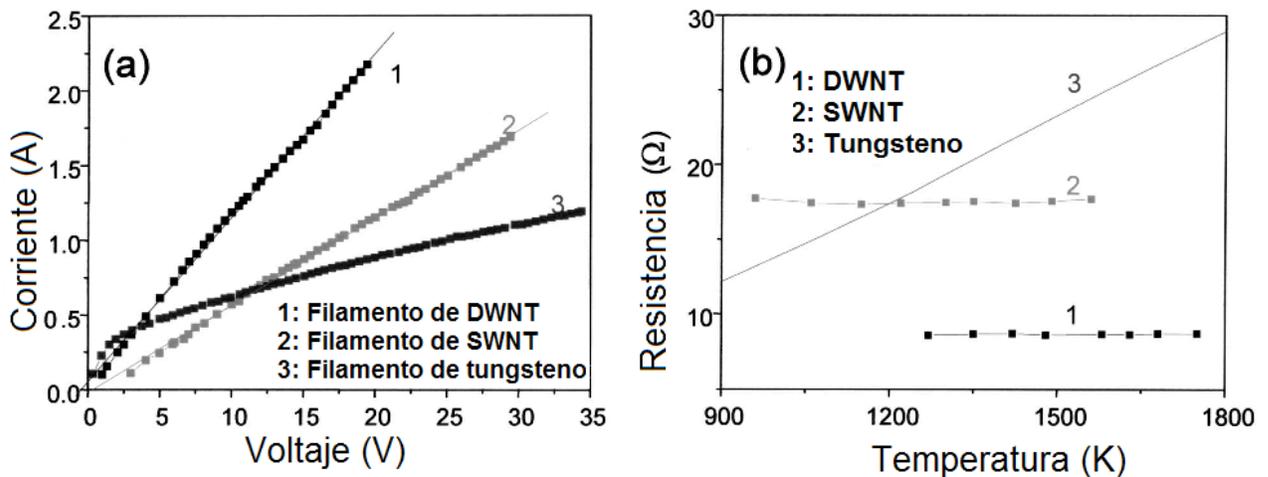


Figura 1.12 (a) Comparación de las curvas I-V de, un SWNT, un DWNT y uno de Tungsteno (trabajando a 36 V y 40 W). (b) Dependencia de la temperatura de la resistencia del filamento a altas temperaturas [15]

Los filamentos hechos de nanotubos utilizados para la fabricación de focos ofrecen resultados superiores a los del tungsteno, sin embargo habría que esperar una producción a gran escala.

Parece claro y convincente que los nanotubos son los mejores candidatos para el futuro de la nanotecnología, sin embargo hay que recordar que hay muchos problemas por resolver antes de poder alcanzar por completo la tecnología basada en estos materiales.

1.5. Justificación y Objetivos de la Tesis

Las propiedades de transporte eléctrico en arreglos macroscópicos de SWNT (tales como manojos) aún no está bien caracterizado ni tampoco bien entendido. Este tipo de propiedades merecen ser estudiadas por sus en potenciales aplicaciones tecnológicas tales como subtitutos eficientes de filamentos incandescentes en focos de iluminación.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- (i) Sintetizar nanotubos de carbono en forma de manojos por descarga de arco eléctrico
- (ii) Implementar los dispositivos experimentales para la caracterización de propiedades de transporte en nanotubos de carbono
- (iii) Realizar mediciones de propiedades I-V (corriente-voltaje) de varias muestras de manojos de nanotubos en condiciones de corriente directa y corriente alterna
- (iv) Determinar de qué manera cambian las propiedades eléctricas bajo la aplicación de voltajes hasta la incandescencia de los manojos

- (v) Aplicar espectroscopía de impedancias para estudiar la dependencia de las propiedades de los manojos en función de la frecuencia del voltaje aplicado
- (vi) Discutir e interpretar los resultados, establecer recomendaciones y concebir las perspectivas futuras del trabajo desarrollado

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

2.1. Preparación de nanotubos de carbono

La figura 2.1a muestra una fotografía del aparato utilizado para sintetizar nanotubos de carbono [16]. Los electrodos de grafito se colocan como se muestra en la figura 2.1b. Antes de comenzar la síntesis, se purga la cámara de crecimiento evacuando el aire e inyectando gas hidrógeno a una presión de 200 torr , después se hace fluir una corriente directa de 150 A a través de los electrodos hasta que se produzca el arco eléctrico y se vaporice la mayor parte de la mezcla catalítica. Se observa dentro de la cámara un flujo de plasma que lentamente se condensa en las paredes y demás componentes de la cámara, en forma de hilos muy finos de color negro formando lo que aparenta ser una "telaraña". Para recolectar esta telaraña colocamos una malla de alambre dentro de la cámara de crecimiento (figura 2.1c)

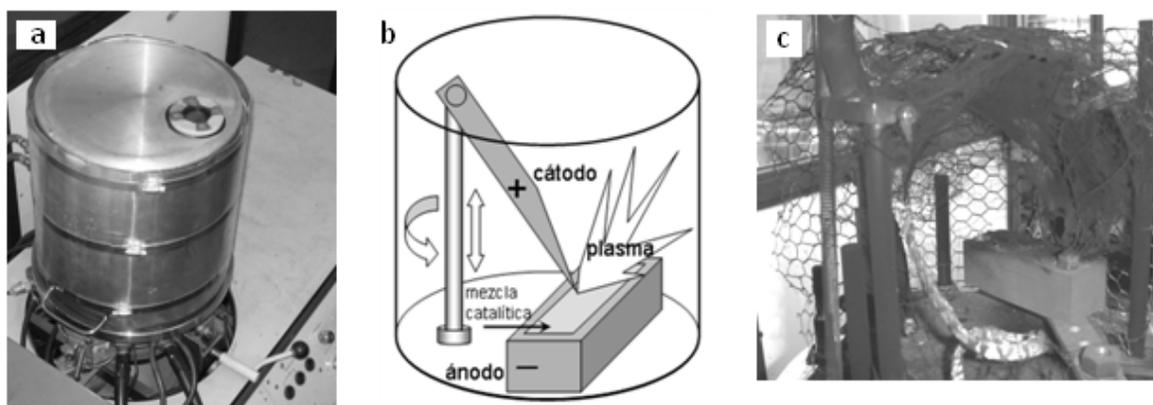


Figura 2.1. a) Cámara de crecimiento, b) Diagrama de la síntesis por arco eléctrico, el ánodo se llena de mezcla catalítica y el cátodo barre sobre el ánodo como lo indican las flechas. c) Malla de alambre para atrapar telaraña de nanotubos.

Haciendo un estudio de microscopía de barrido y de fuerza atómica (ver figura 2.2a y 2.2b respectivamente) se asegura que la telaraña contiene manojos de nanotubos y, con espectroscopía Raman, se comprobó la presencia de nanotubos de pared simple en su mayor parte de carácter semiconductor figura 2.2c. Para más detalles ir a[16].

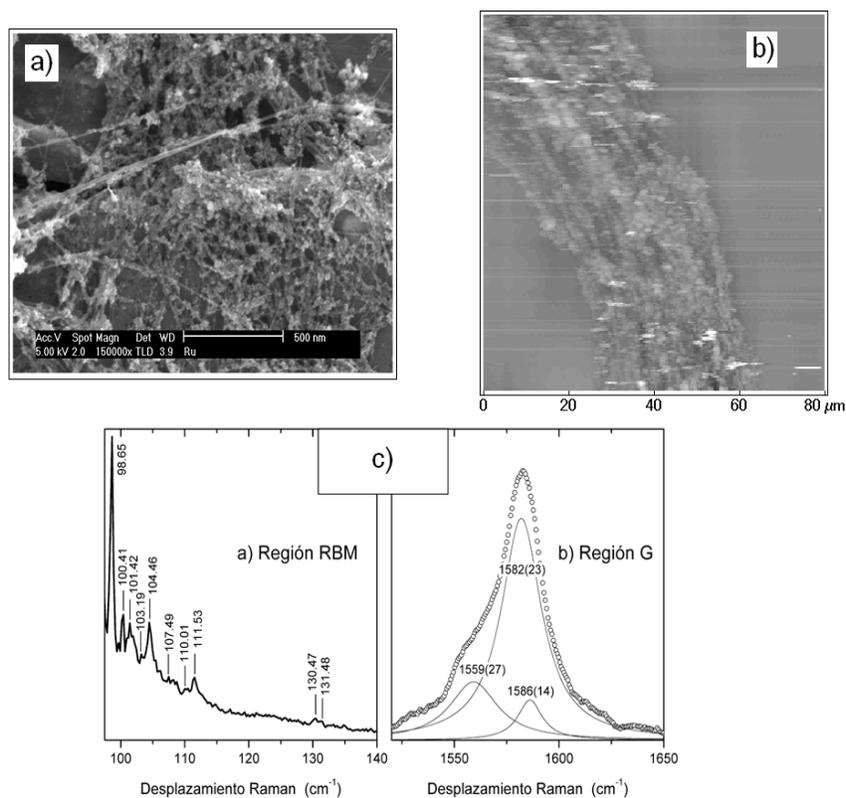


Figura 2.2. Imagen de un manojos de nanotubos tomadas por a) SEM a 150000x y por b) AFM. En c) mediciones Ramman en la region RBM y G.

2.2. Arreglo experimental para mediciones $I - V$

Figura 2.2. Imagen de un manojos de nanotubos tomadas por a) SEM a 150000x y por b) AFM. En c) mediciones Ramman en la region RBM y G. Una de las aportaciones de este trabajo es el diseño de dispositivos experimentales para la medición de las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono sintetizados por nosotros como se describió anteriormente. En la tabla 2.1 se presentan los distintos tipos de arreglos que se utilizaron para llevar a cabo las mediciones $I - V$. En la implementación experimental se utilizaron dispositivos diseñados por nosotros, así como también se usó equipo de laboratorio comercial como: bomba mecánica de vacío, multímetros convencionales, un variac, fuentes de corriente, analizador de impedancias, una PC, y conectores eléctricos.

Con referencia a la Tabla 2.1 describimos los experimentos comenzando con las mediciones hechas en aire ambiente y al final con las mediciones hechas en argón.

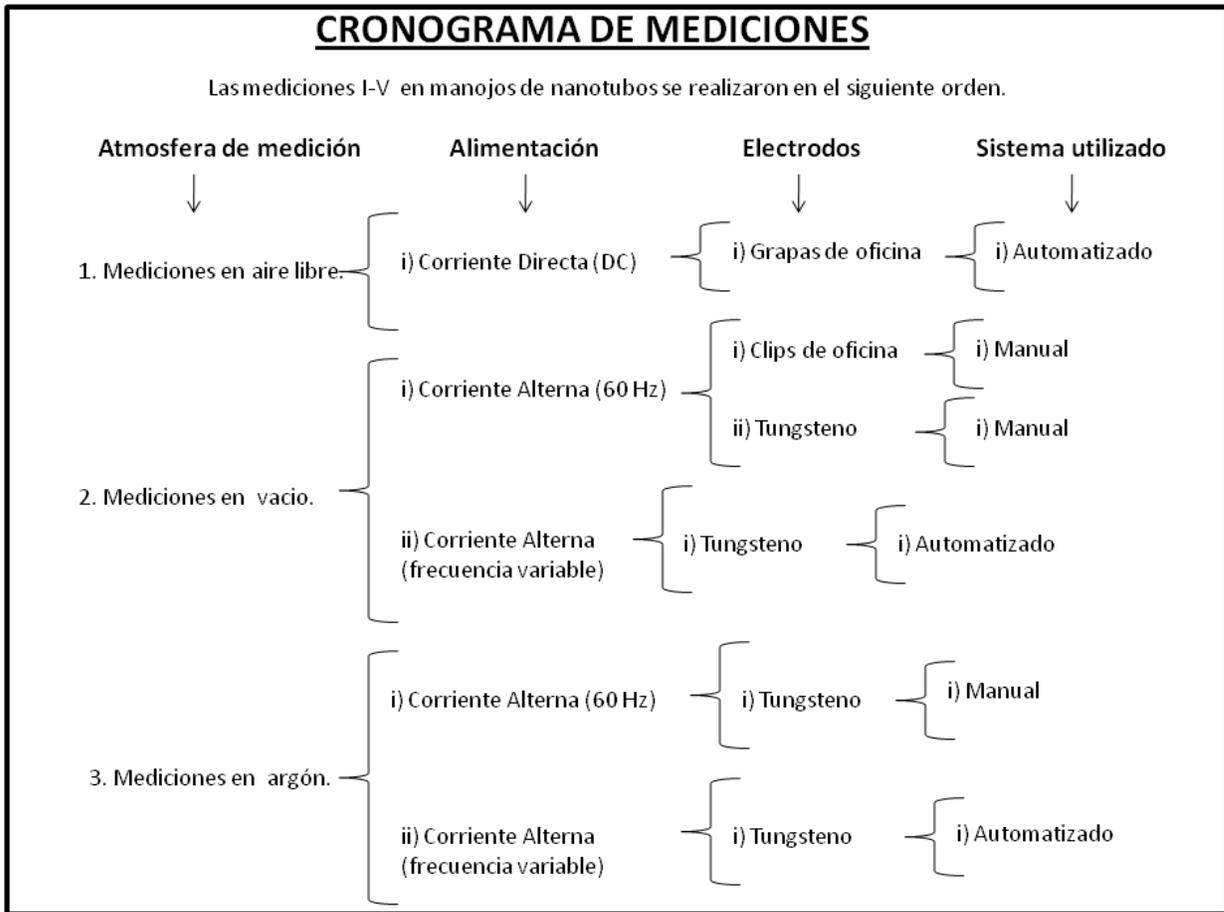


Tabla 2.1. Mediciones realizadas sobre los manojos de nanotubos.

Las mediciones eléctricas en aire a temperatura ambiente y corriente directa (CD), se llevaron a cabo inyectando corriente y midiendo voltaje mediante un sistema automatizado (fuente de corriente Keithley 220, y multímetro Premma 6048 conectados a una PC mediante bus GPIB). En estas mediciones la distancia L entre electrodos fue de 4 y 8 mm . Para este primer arreglo, se montó el hilo de nanotubos o telaraña (sin purificación) sobre electrodos metálicos hechos con grapas de oficina. Las grapas se sometieron a un baño de acetona en ultrasonido durante 20 minutos para desprenderlos de impurezas. La telaraña tiene la característica de "pegarse" a los electrodos al contacto sin necesidad de aplicar algún adhesivo.

El sistema automatizado usado fue controlado por un programa desarrollado en lenguaje Basic por nosotros del cual presentamos el listado en el Apéndice A. Básicamente, la función

del programa es ordenar a la fuente que alimente de corriente (CD) a los electrodos barriendo intervalos previamente definidos y al mismo tiempo recopilar las mediciones de voltaje proporcionados por el multímetro. Una vez teniendo la colección completa de los datos, el programa gráfica corriente contra voltaje, proporcionando una primera visualización de los resultados que sirve como guía para saber si las mediciones son congruentes con el comportamiento general esperado.

Las mediciones eléctricas $I - V$ en vacío, se realizaron en diferentes condiciones y con distintos montajes experimentales. La primer propuesta que se sugirió para montar el manojo de nanotubos y medir $I - V$ en el interior de un tubo de pyrex evacuado fue montar la telaraña o hilo de nanotubos en un par de electrodos metálicos hechos con clips de oficina encajados y atravesando un tapón de goma. El tapón hace el sello de vacío que se requiere para evacuar el tubo de pyrex. La separación de los electrodos fue de 1 cm (figura 2.3a). Las mediciones eléctricas usando clips y en vacío, se realizaron a corriente alterna (60 Hz) aplicando un voltaje variable y midiendo corriente de manera manual (Variac y multímetros convencionales).

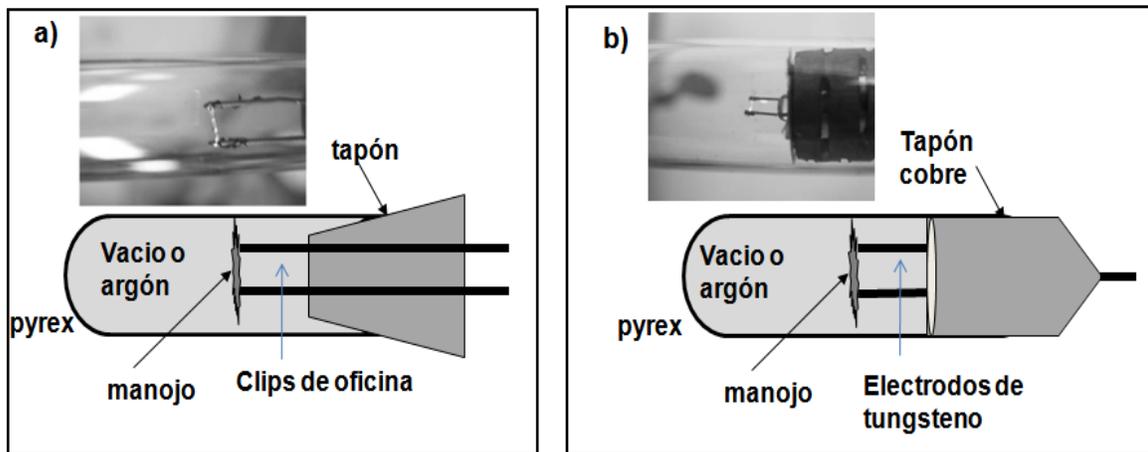


Figura 2.3 a) Esquema de los electrodos hechos de clips de oficina; b) electrodos diseñados de la carcasa de un foco de 3 volts de una linterna de mano. En los recuadros se muestran fotografías del sistema.

Surgieron algunos problemas con el dispositivo hecho con el tapón de goma, por ejemplo, el hilo de nanotubos una vez montado sobre los clips se rompía muy fácilmente al realizar maniobras durante el montaje dificultando y haciendo más laboriosas las mediciones. Por esta razón se propuso un segundo arreglo más elaborado (ver figura 2.3b). Este segundo arreglo permitió realizar mediciones en vacío o en atmósfera controlada, además de permitir acceder rápidamente al interior del tubo de pyrex para cualquier tipo de ajuste, como por ejemplo, el reemplazo del hilo de nanotubos. En este nuevo diseño se usó un porta-electrodos hecho con la carcasa de un foco de 3 volts de linterna de mano (es decir, con el bulbo de vidrio removido). La carcasa fue montada sobre un tubo de cobre diseñado de tal forma

que sellara el tubo de pyrex usando abrazaderas fácilmente desmontables. En este nuevo dispositivo los electrodos son los de la carcasa del foco que son de tungsteno (la separación entre electrodos fue de 2 mm). Para alimentar los electrodos se sacan dos puntas de alambre de cobre (figura 2.4) hacia el exterior del tubo de pyrex.

Las mediciones en vacío y argón a 60 Hz de corriente alterna usando electrodos de tungsteno se realizaron aplicando voltaje variable con un variac y midiendo corriente de manera manual con un multímetro digital conectado en serie.

En la figura 2.4 se muestra el diagrama esquemático completo del sistema utilizado para realizar las mediciones $I - V$ en manojos de nanotubos. Un extremo del tubo pyrex se conecta a una bomba mecánica de vacío mientras que el otro extremo se conecta al porta-electrodos. El porta-electrodos es desmontable facilitando el montaje o desmontaje de hilos o "telaraña" de nanotubos. Los electrodos son alimentados a voltaje de corriente directa (CD) o corriente alterna a diferentes frecuencias. Las mediciones se pueden realizar en vacío o en atmósfera de algún gas, en forma manual o con sistemas automatizados.

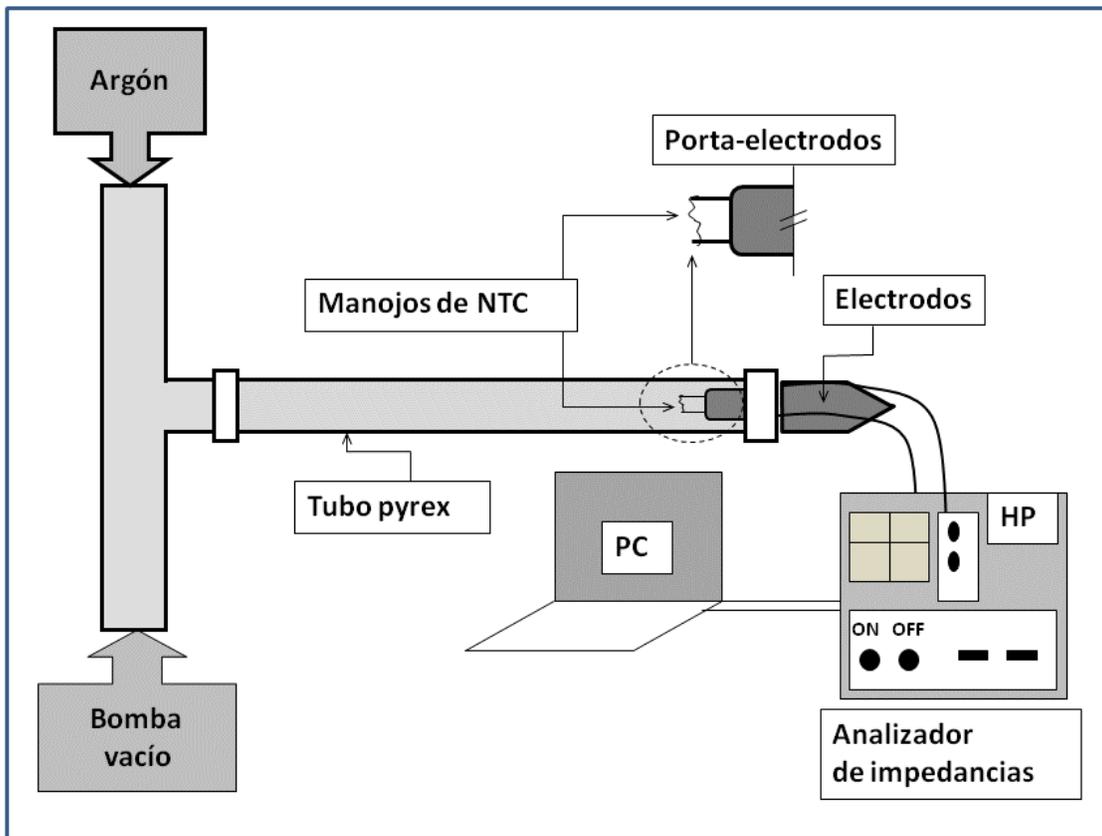


Figura 2.4 Diagrama del dispositivo para medir I-V.

Las mediciones en vacío y en argón a corriente alterna con frecuencia variable se realizaron con un sistema automatizado montando la telaraña en el porta-electrodos de

tungsteno. Las frecuencias aplicadas fueron de 20, 60, 100, 200, 500, 10^3 , 3×10^3 y 10^4 Hz proporcionados por un analizador de impedancias HP4284A (20 Hz-1 MHz). El sistema automatizado fue controlado por un programa hecho por nosotros en lenguaje Basic, cuyo listado se encuentra en el Apéndice B. El programa realiza mediciones de R-X (resistencia-reactancia) en corriente alterna variando la amplitud de voltaje en 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 V (según limitaciones del instrumento). Para cada voltaje se barre todo el rango de frecuencias descrito, lo que da un total de 32 mediciones por cada corrida. El programa tiene la característica de almacenar y graficar los datos experimentales, siendo así muy útil para el monitoreo en tiempo real de las mediciones.

En la figura 2.5 se muestra una fotografía del montaje experimental, en la que se observan las conexiones entre el analizador de impedancias con la PC y con el portaelectrodos. El procedimiento para realizar una corrida de medición consiste en primero montar la telaraña sobre los electrodos cuidando recolectar manojos de un mismo grosor aproximado. El portaelectrodos después se une al tubo pyrex y se comienza a evacuar el aire hasta alcanzar un buen vacío (cerca de 10^5 torr). Si fuese el caso, se inyecta argón hasta alcanzar la presión atmosférica dentro del pyrex. Previo a cualquier medición, en el analizador de impedancias deben correrse las rutinas de OPEN y SHORT a circuito abierto y en corto circuito para eliminar lo mas posible las impedancias parásitas siempre presentes en el dispositivo bajo prueba (DUT) o medición debido a capacitancias e inductancias irremovibles en los cables de conexión. El siguiente paso es realizar la medición abriendo el programa que controla las mediciones, dar nombre al archivo y finalmente éste se encarga de recolectar y graficar los datos.

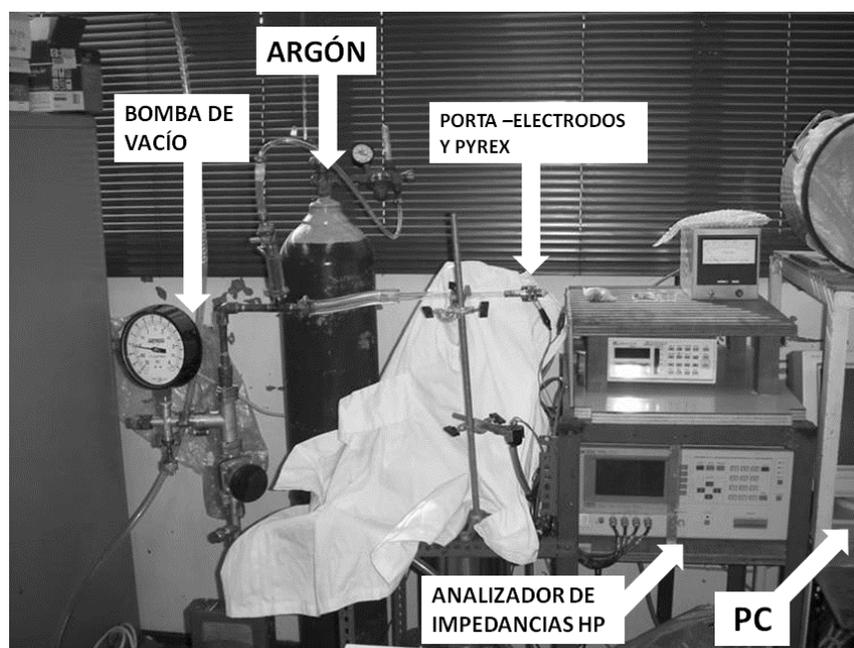


Figura 2.5 Fotografía del montaje experimental de las mediciones en vacío y argón a frecuencia constante y variable.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Mediciones I-V con electrodos ferrosos

Las mediciones eléctricas se realizaron usando electrodos de hierro niquelado, “grapas” y “clips” de oficina, estos se limpiaron sometiéndolos a un baño de acetona en ultrasonido durante 20 minutos. La telaraña de manojos de nanotubos se monta directamente sobre los electrodos sin tener algún proceso previo de purificación. Se realizaron dos tipos de mediciones I-V: (a) en vacío, a corriente alterna aplicando un voltaje variable y midiendo corriente de manera manual y, (b) en aire a corriente directa usando un sistema automatizado el cual es controlado por un programa desarrollado por nosotros, cuyos detalles se describen en los Apéndices A y B.

3.1.1. En aire, a corriente directa

Los manojos de nanotubos se montaron sobre “grapas” de oficina como se ilustra en la inserción de la figura 3.1a (las grapas están soportadas en teflón). Las mediciones se realizaron al aire libre, a corriente directa (CD) inyectando corriente y midiendo voltaje mediante un sistema automatizado (fuente de corriente Keithley 220, y multímetro Premma 6048 conectados a una PC mediante bus GPIB). Para estas mediciones la distancia L entre electrodos fue de 4 y 8 mm . La figura 3.1a muestra los resultados de la caracterización $I - V$ para dos muestras distintas A y B. Las muestras son de diferente longitud ($L=4$ mm para A y 8 mm para B) y grosor en el rango de 10 a 100 μm . El comportamiento es cercano a ohmico y se observa que las mediciones sobre un mismo manajo no son del todo reproducibles sino que varían de medición a medición. Nuestras mediciones están en razonable acuerdo con resultados publicados en la literatura [15]. Para la muestra A la resistencia es del orden de 180 $k\Omega$ y para B de 130 $k\Omega$. Es de notar que estos valores son 25 a 30 veces el valor esperado de la resistencia (cuantizada) de un solo SWNT metálico que es $h/4e^2 = 6,5$ $k\Omega$ [8]. .

3.1.2. En vacío, a corriente alterna (60 Hz)

Las mediciones eléctricas $I - V$ usando “clips” se realizaron en vacío, a corriente alterna (CA) aplicando un voltaje variable y midiendo corriente de manera manual (Variac y multímetros convencionales). En la grafica 3.1b se muestra la curva $I - V$ que se obtuvo de un manajo de nanotubos. Para esta medición la distancia L entre electrodos fue de 1 cm. En esta grafica, los cuadrados representan las mediciones y la línea que los une, el ajuste correspondiente. Obsérvese que a bajos voltajes (menores que 20 Volts) los puntos bien podrían ajustarse linealmente, sin embargo, a altos voltajes las mediciones pierden linealidad ajustándose mejor por una ecuación cuadrática. En general, las mediciones en el rango medido, nos indican que el comportamiento no es ohmico. La resistencia del manajo fue del orden de 400-500 Ω .

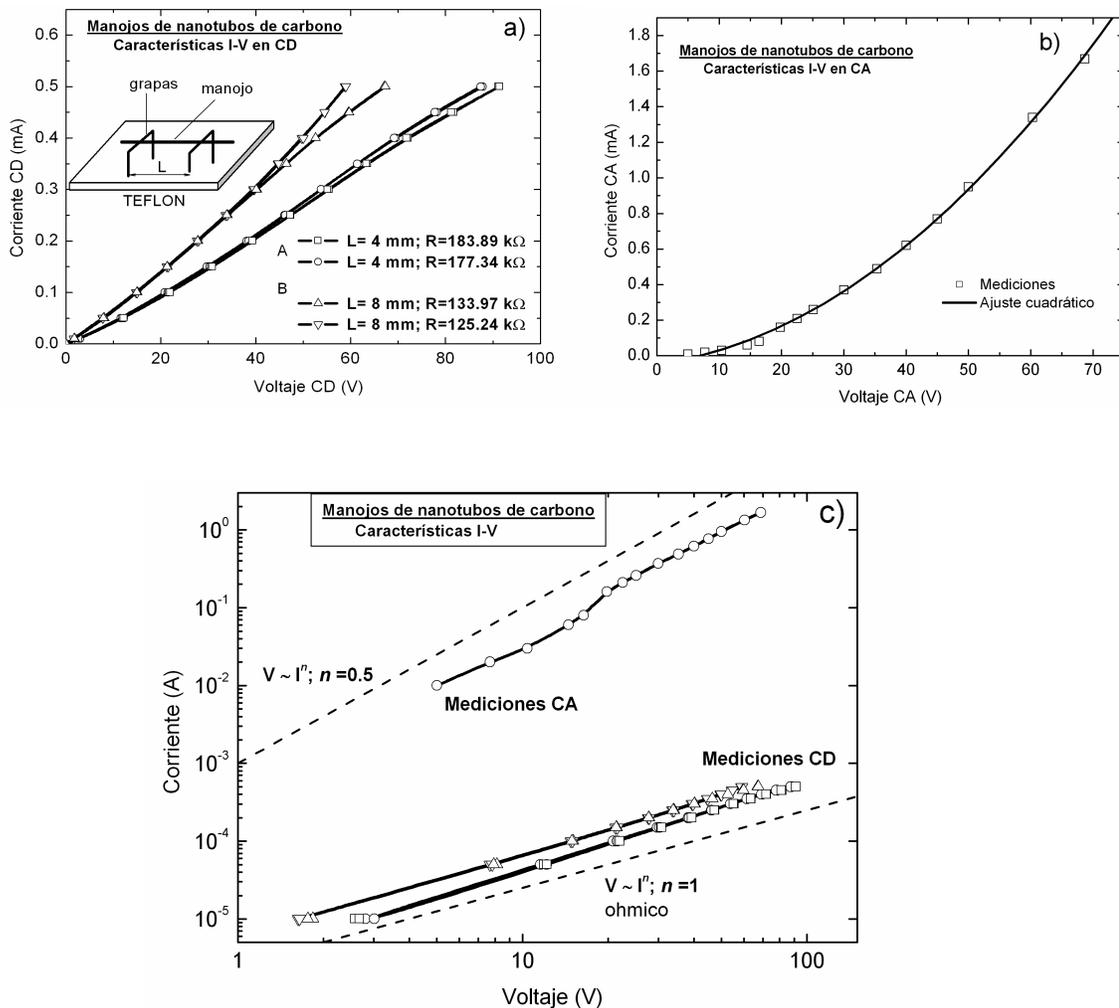


Figura 3.1 Mediciones I-V en manajos de nanotubos sin purificar a) corriente directa en aire, en el recuadro un manajo de nanotubos montado sobre grapas, b) corriente alterna a (60 Hz) en vacío y c) comparación de ambos resultados.

En la grafica 3.1c se comparan los resultados a CD y a CA en una grafica $\log - \log$. Esta gráfica confirma las observaciones anteriores en relación al comportamiento ohmico o no ohmico, es decir, el comportamiento es cercano al ohmico para las mediciones a CD en aire y no ohmico para las CA en vacío. También es notable que el rango de corriente es casi tres órdenes de magnitud mayor para las mediciones CA, sugiriendo un comportamiento probablemente dependiente de la frecuencia.

De las mediciones anteriores se obtienen unas primeras conclusiones: *i*) Dado que los manojos de nanotubos empleados contienen como impurezas remanentes partículas metálicas catalizadoras (Ni, Fe, Co, Ru, Y) así como carbono amorfo [16], los resultados anteriores contienen contribución indeseable de estas componentes que en principio debieran removerse para realizar mediciones solo sobre nanotubos de carbono. Sin embargo, la remoción completa de estas impurezas no es un asunto simple y se vuelve impráctico ya que convencionalmente se requiere de procedimientos largos que involucran varias etapas de purificación, incluyendo reflujo en ácido para remover los metales, lo cual termina destruyendo los manojos y afectando a los mismos nanotubos que se quieren estudiar. Por tal motivo se decidió no purificar los manojos con los procedimientos convencionales y en vez de esto, previo a una medición $I - V$ final, cada manajo se sometió a un tratamiento en vacío consistente en la aplicación repetida (hasta cinco veces) de voltaje AC hasta alcanzar la incandescencia. Con este procedimiento de “entrenamiento” del manajo se logra no solo eliminar el carbono amorfo mediante su volatilización en incandescencia, sino también oxidar las partículas metálicas y hacer que las mediciones sean reproducibles, como lo describimos en la siguiente sección *ii*). De la figura 3.1c es claro que las mediciones eléctricas dependen (entre otros factores) de la frecuencia, por lo que también ampliamos la caracterización eléctrica de los manojos en función de la frecuencia usando espectroscopía de impedancias.

En figura 3.2 se presenta una fotografía del montaje experimental. En a) se ve un manajo montado dentro de un tubo al vacío, mientras que en b), el mismo manajo se pone incandescente al aplicarle un voltaje en un rango de $20 \leq \text{volts} \leq 70$.

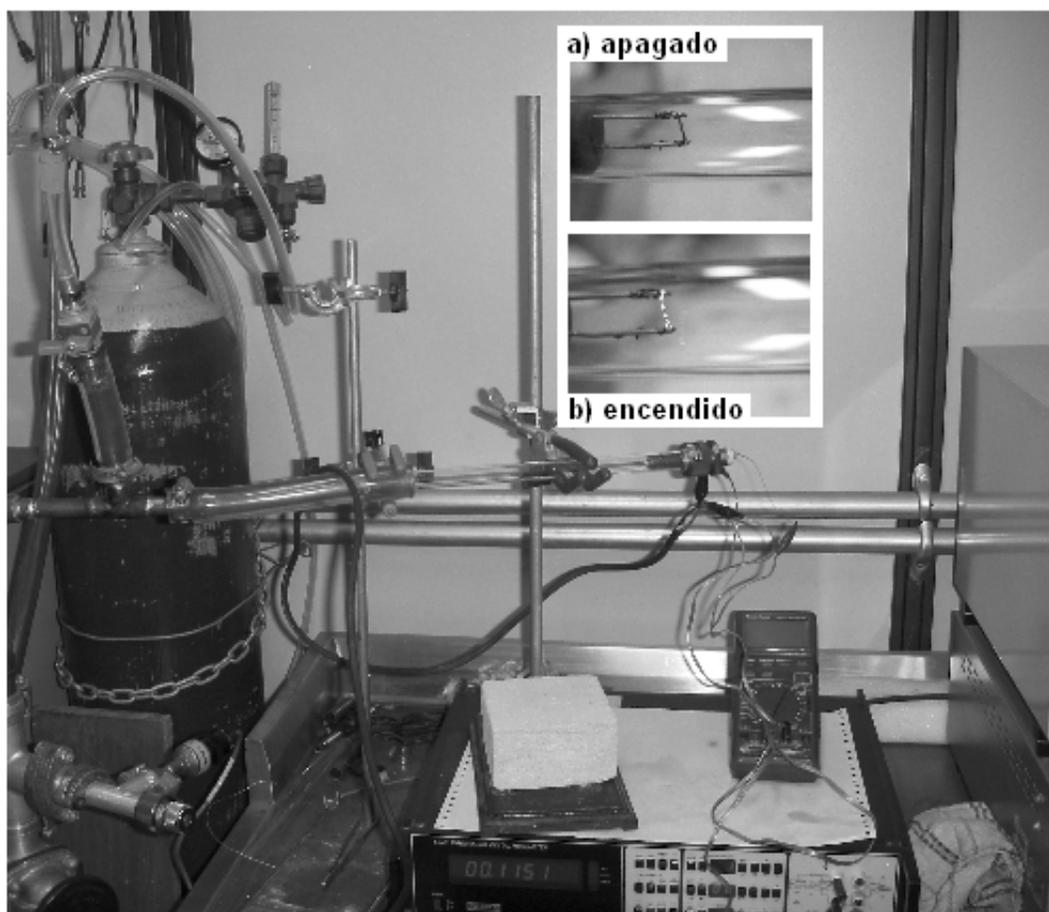


Figura 3.2 Fotografía del foco con filamento de nanotubos en el recuadro a) el filamento está apagado en b) el filamento se pone incandescente al hacer fluir una corriente de 20 volts.

3.1.3. Medición repetitiva de un manajo (“entrenamiento” del manajo)

Como se mencionó anteriormente, los manajos de nanotubos sintetizados por arco eléctrico contienen muchas impurezas. Para evitar usar métodos convencionales de purificación, en este trabajo propusimos un procedimiento para purificar (parcialmente) los manajos dentro del contexto de su aplicación como filamentos incandescentes. El procedimiento consiste en aplicar una diferencia de potencial CA (60 Hz) a través del manajo hasta alcanzar su incandescencia en condiciones de vacío dinámico. Repitiendo esto varias veces sobre un mismo manajo, se logran desprender impurezas volátiles como el carbono amorfo y evaporar o pasivar por oxidación los residuos de catalizador. En la figura 3.3 se muestran 5 mediciones $I-V$ consecutivas realizadas sobre un mismo manajo de nanotubos a diferentes voltajes. Las mediciones se realizaron de 2 en 2 volts en forma ascendente hasta alcanzar

la incandescencia del manajo, y en forma descendente hasta llegar al punto de inicio (cero volts).

En la medición #1 se observa que los puntos experimentales se ajustan muy bien a una línea recta de pendiente $1/R = 6,90896 \Omega^{-1}$. En esta medición, el manajo de nanotubos contiene carbono amorfo y metales catalizadores con relativamente poca oxidación. En las mediciones #2 y #3 el manajo se ha puesto incandescente al menos tres veces y los puntos experimentales comienzan ligeramente a desviarse del comportamiento líneal, tomando la forma de una curva parabólica. En esta etapa del proceso de “entrenamiento” se observa la evaporación y desprendimiento de metales catalizadores y de carbón amorfo, garantizando un manajo de nanotubos más limpio. Las curvas que se obtienen de las mediciones #4 y #5 tienen un comportamiento no líneal, y a partir de la quinta medición sobre el mismo manajo la forma de las curvas que se obtienen son muy semejantes, presentando mínimas variaciones.

De la grafica que se encuentra en el extremo inferior derecho de la figura 3.3, (donde se grafica el inverso de la pendiente con el número de mediciones) es claro que se obtiene un decaimiento de la pendiente (o del inverso de la resistencia) en las primeras tres mediciones, mientras que a partir de la medición #4 y #5 la pendiente se vuelve constante.

Con estas observaciones podemos concluir que a partir de la quinta medición sobre un mismo manajo: a) Los resultados son mas estables, consistentes y reproducibles. b) Que la contribución de las impurezas a la conducción eléctrica se minimiza, de manera que el transporte de carga ocurre mayoritariamente a través del manajo de nanotubos, es decir el contacto eléctrico entre los electrodos y los manajos es del tipo *metal – nanotubos – metal*. y, c) Con base en estos resultados, las mediciones subsecuentes que se reportan en este trabajo se tomaron de manajos “entrenados” de la manera descrita, después de poner cada manajo en incandescencia en al menos 5 ocasiones sin hacer ya registro de datos para este procedimiento.

MEDICIONES I-V DE PRUEBA

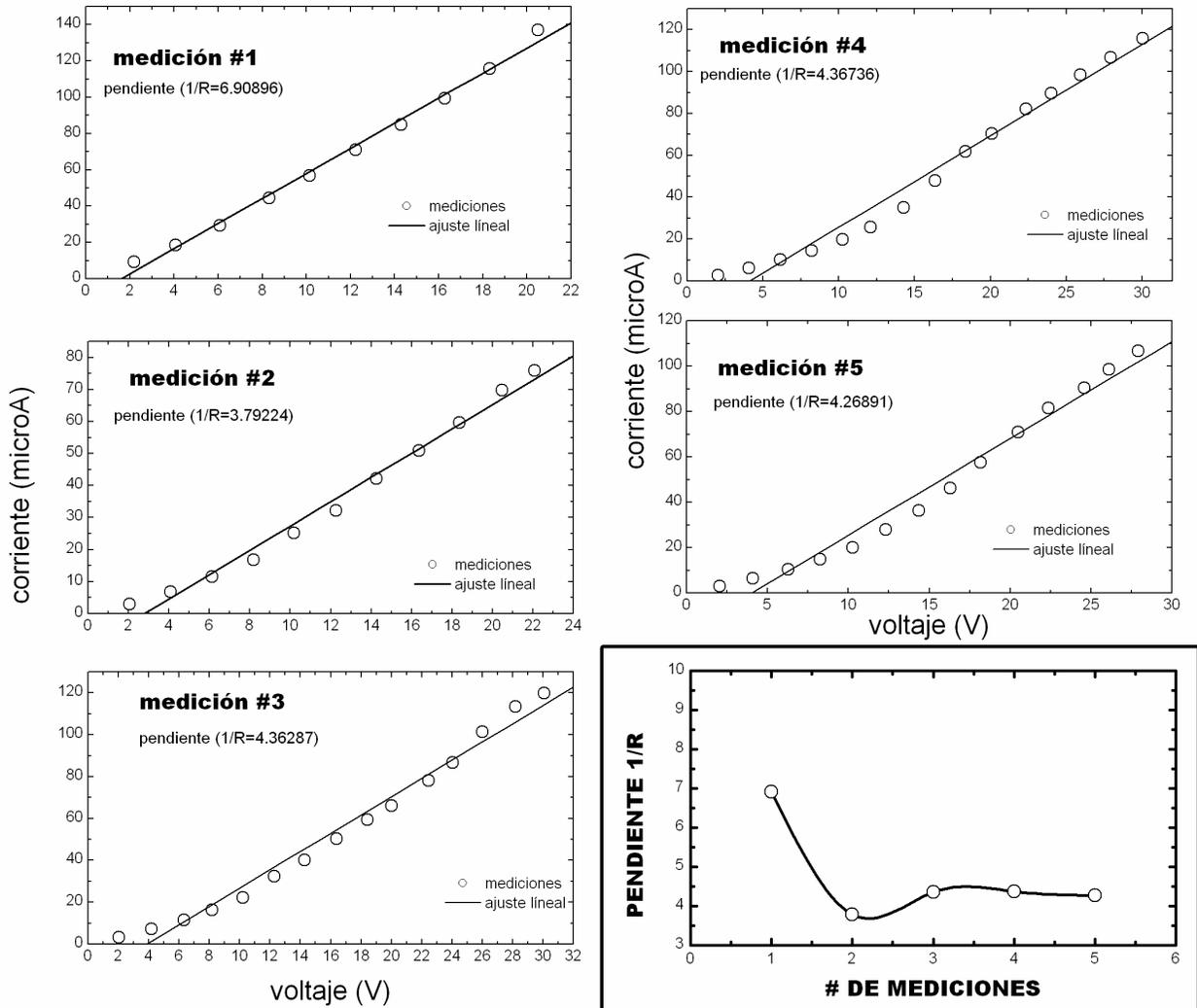


Figura 3.3 En las 5 primeras graficas se muestra el comportamiento de un manajo de nanotubos, éstas mediciones se ajustan a una línea recta. En el extremo inferior derecho se grafica el inverso de la pendiente con el número de mediciones, despues de la tercera medición el inverso de la pendiente permanece casi constante.

3.1.4. En vacío, a 60 Hz, con electrodos de tungsteno

Las mediciones de CA a 60 Hz en vacío usando electrodos de tungsteno se realizaron aplicando voltaje variable mediante un Variac y midiendo corriente en forma manual con un multímetro digital. En la figura 4.4 se observan curvas $I - V$ en vacío obtenidas para tres manajos de nanotubos distintos tomados de la telaraña en diferentes lugares de la malla de alambre del reactor. La longitud de los manajos fue aproximadamente 2 mm, con

grosos diferentes y difíciles de determinar. A cada manajo se le aplicó un voltaje variable (de 2 en 2 volts aproximadamente hasta 20 volts) hasta que se alcanzará la incandescencia. También en la figura 3.4 (líneas punteadas) se observa que a bajos voltajes (≤ 10 V) el comportamiento de las curvas es muy cercano al óhmico. Para mayores voltajes, en las tres curvas se observa desviación del comportamiento lineal. Es relevante mencionar que los manajos se rompen después de alcanzar la incandescencia (voltajes mayores de 20 V) por lo que no se pudo ampliar el rango de las mediciones mostradas.

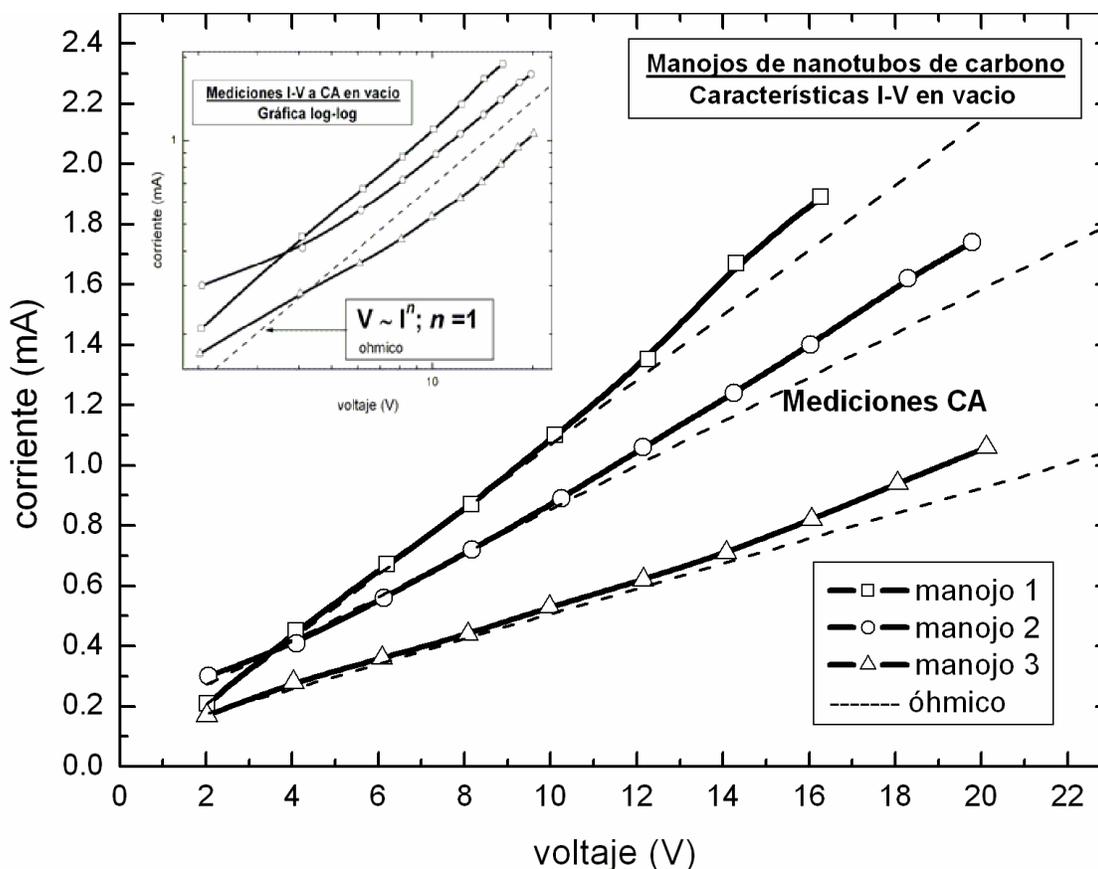


Figura 3.4 Mediciones I-V en tres manajos de nanotubos diferentes en vacío y a corriente alterna. En el recuadro se observa una gráfica log-log de dichas mediciones.

En el recuadro de la figura 3.4 se observa una gráfica $\log - \log$ de las mediciones $I - V$. Pueden notarse las desviaciones del comportamiento óhmico al comparar con la línea punteada con pendiente ~ 1 y se observa que en algunos intervalos coinciden en pendiente pero en otros no, lo que implica que el comportamiento medido no se puede describir apropiadamente solo como una simple ley de potencias del tipo $V = I^n$.

3.1.5. En argón, a 60 Hz, con electrodos de tungsteno

Al igual que las mediciones en vacío, también las mediciones en argón usando electrodos de tungsteno a 60 Hz se realizaron variando voltaje y midiendo corriente de manera manual. Las mediciones en argón también se realizaron en el dispositivo de la Figura 3.3. En el proceso se monta el manajo sobre los electrodos de tungsteno con separación de 2 mm cuidando lo mas posible que los manajos sean del mismo grosor. En el tubo pyrex se montan los electrodos y se comienza a evacuar hasta alcanzar un buen vacío, se realiza el procedimiento de “entrenamiento” del manajo y luego se inyecta argón hasta alcanzar la presión atmosférica dentro del tubo pyrex para iniciar la medición $I - V$.

En la figura 3.5 observamos 3 curvas $I - V$, obtenidas de diferentes manajos con la misma longitud (~ 2 mm) y grosores semejantes. En estas curvas se observa un comportamiento ohmico para voltajes menores de 8 volts, para el resto del rango medido se tiene un comportamiento distinto al lineal. También es de destacar que las curvas tienen una excelente reproducibilidad, a pesar de corresponder a distintos manajos lo cual atribuimos a las semejanzas entre los manajos como su longitud y grosor muy parecido.

El rango de voltaje aplicado a los manajos es de cero a 32 volts, alcanzando la incandescencia a los 20 volts aproximadamente (mismo voltaje de incandescencia en vacío). Se observa que los manajos en argón soportan mayor voltaje (mayor a 32 volts) que los manajos en vacío antes de romperse, lo que sugiere una mayor eficiencia en atmósfera de argón.

En el recuadro de la figura 3.5 se presenta una gráfica $\log - \log$ de las mediciones $I - V$ en argón. De este análisis se obtiene que las curvas no son lineales si no más bien tienen pendiente $\sim 0,8$ (línea punteada) a voltajes no mayores de 20 V.

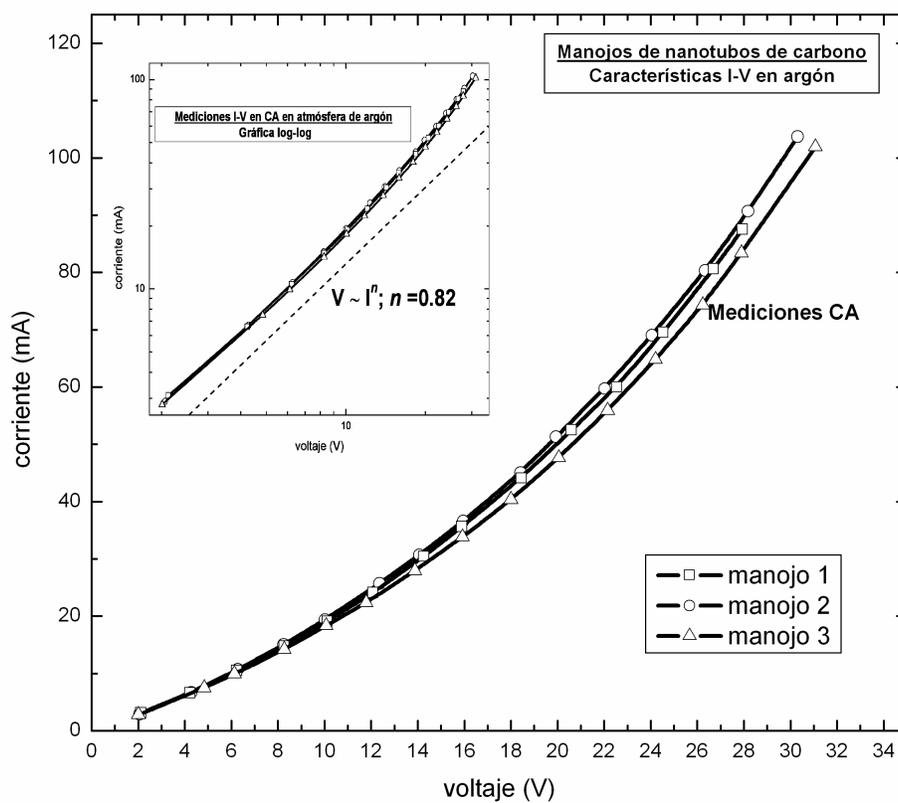


Figura 3.5 Mediciones I-V de tres manojos de nanotubos con características semejantes. Estas mediciones se realizaron en argón a corriente alterna (60 Hz). En el recuadro se observa una gráfica log-log que sirve de análisis para éstas mediciones.

3.1.6. Un mismo manajo en vacío y argón a 60 Hz con electrodos de tungsteno

En este caso la longitud del manajo fue de ~ 2 mm y grosor indeterminado. A este manajo se le realizó su “entrenamiento” para luego registrar cuatro mediciones en vacío y cuatro mediciones en argón. En la figura 3.6a y 3.6 b se muestran las mediciones $I - V$ en vacío y argón, respectivamente. En estas gráficas se observa un comportamiento lineal a bajos voltajes (en vacío ≤ 10 V, en argón ≤ 8 V). En cambio, a altos voltajes de operación (≥ 10 V) las curvas $I - V$ comienzan a tener un comportamiento diferente al óhmico, es decir la resistencia del manajo de nanotubos deja de ser constante. Este comportamiento se ilustra mejor al realizar un gráfica $\log - \log$ en la figura 3.6c. Las mediciones se comparan con una recta (línea punteada) cuya pendiente es de $\sim 0,7$, es decir las curvas $I - V$ se describen en un amplio rango por una ecuación del tipo $V \sim I^n$ con $n = 0,7$, garantizando así un comportamiento no óhmico.

Por otro lado, haciendo una comparación del voltaje para que el manajo alcance la

incandescencia, en vacío el manojo se pone incandescente cerca de los 20 V, y en argón, cerca de los 17 volts. Concluimos que la atmosfera de argón es mas adecuada para el uso de manojos de nanotubos como filamentos incandescentes.

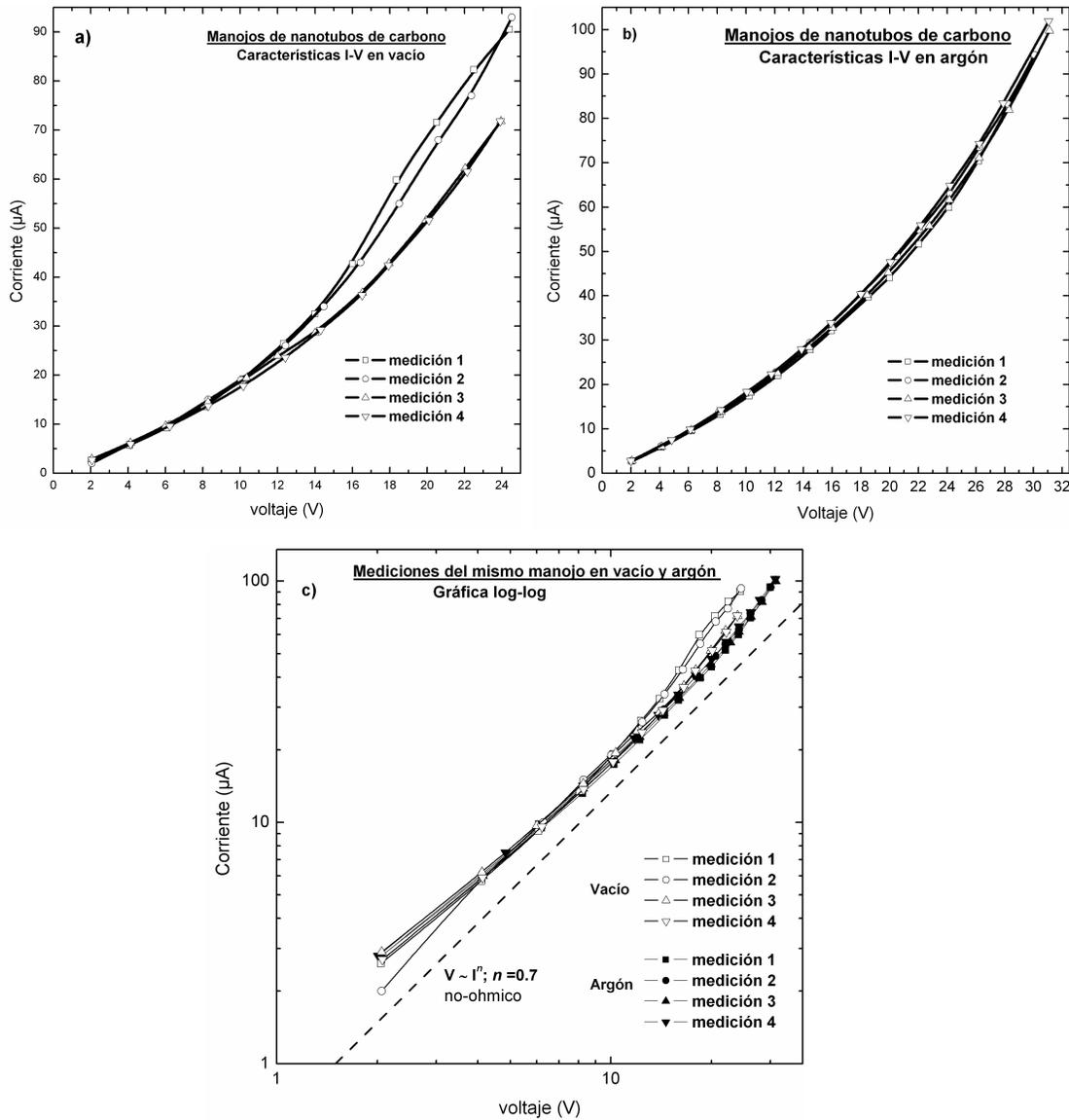


Figura 3.6 Características I-V a) en vacío, b) en argón y c) una grafica log-log para comparar los datos.

3.1.7. En vacío y argón con electrodos de tungsteno, variando frecuencias y amplitud de voltaje

En la tabla 3.1 se resumen las mediciones experimentales resistencia-reactancia (R-X) en vacío y argón a corriente alterna, variando frecuencias, amplitud de voltaje y utilizando

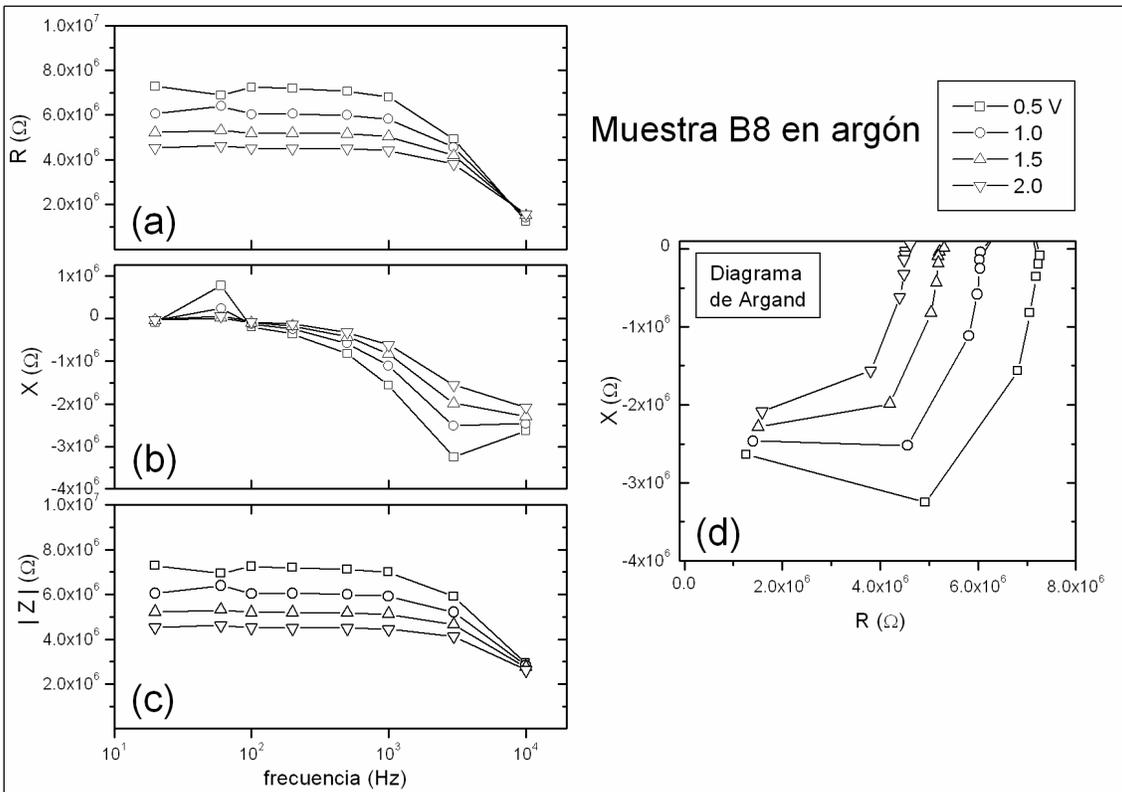
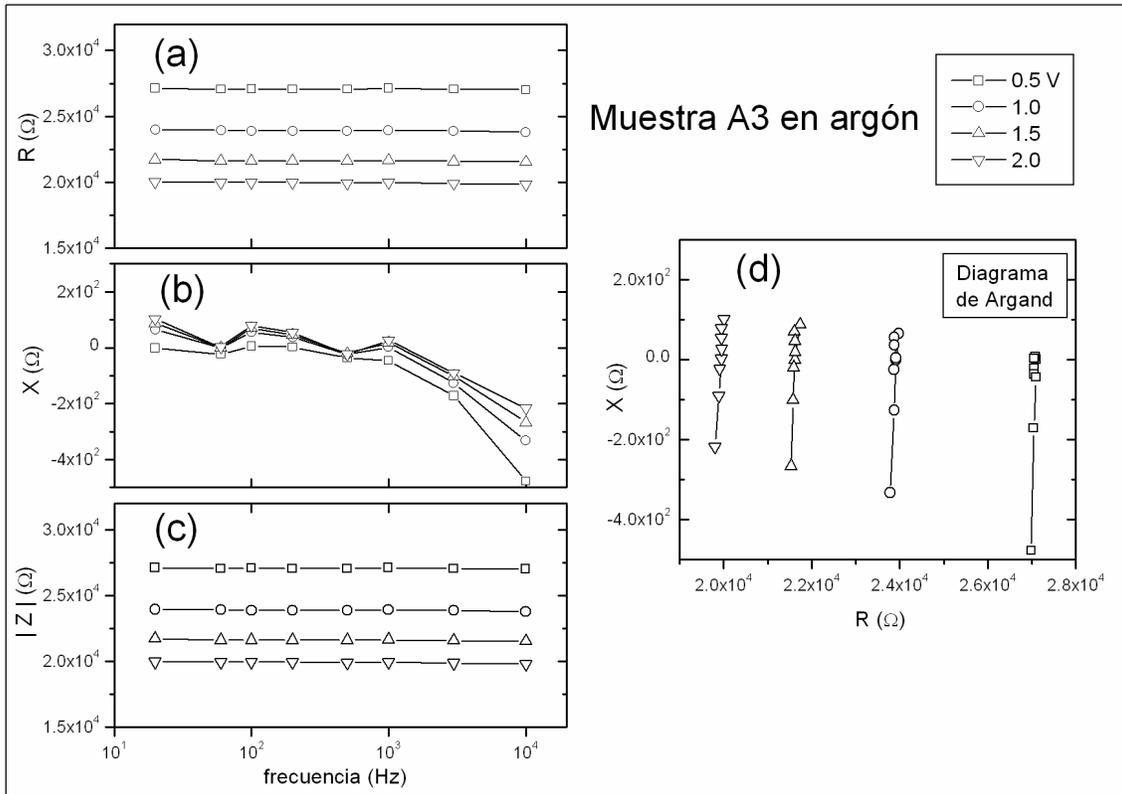
electrodos de tungsteno. En esta tabla se indica el número de muestras medidas y el número de mediciones hechas sobre cada muestra. En atmósfera de argón se realizaron un total de 28 mediciones en 4 muestras distintas (muestras A, B, C1-C5 y C6 a C9), mientras que en vacío, se realizaron un total de 59 mediciones en 10 muestras distintas (de la muestra A hasta la muestra J). Como el total de mediciones es grande (87 mediciones), solo describiremos los resultados más representativos.

Atmósfera	Núm. de muestras	Núm. de mediciones	Nomenclatura de mediciones
Argón	4	3	A1-A3
		16	B1-B16
		5	C1-C5
		4	C6-C9
TOTAL 28			
Vacío	10	1	A1
		13	B1-B13
		12	C1-C12
		4	D1-D4
		2	E1-E2
		5	F1-F5
		7	G1-G7
		3	H1-H3
		9	I1-I9
		3	J1-J3
TOTAL 59			

Tabla 3.1. Mediciones resistencia-reactancia (R-X) realizadas en diferentes muestras

Atmósfera de argón

De la colección de 28 mediciones en argón con 4 muestras distintas, hacemos una selección de una medición por muestra. Esta selección consistió en tomar la medición más representativa de cada lote de mediciones. De la tabla 3.1, seleccionamos para un análisis detallado las muestras A3, B8, C1 y C9. Para el análisis, graficamos los datos experimentales R , X y $|Z|$ contra la frecuencia f y describimos su comportamiento (Figura 3.7, curvas (a), (b) y (c)). Los detalles del cálculo de $|Z|$ se proporcionan en el Apéndice C. También en 3.7 (d) se muestra otra representación gráfica de los resultados en un diagrama de Argand, el cual se obtiene al graficar los valores experimentales de la reactancia (X) contra los de la resistencia (R). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas que los unen son guías visuales.



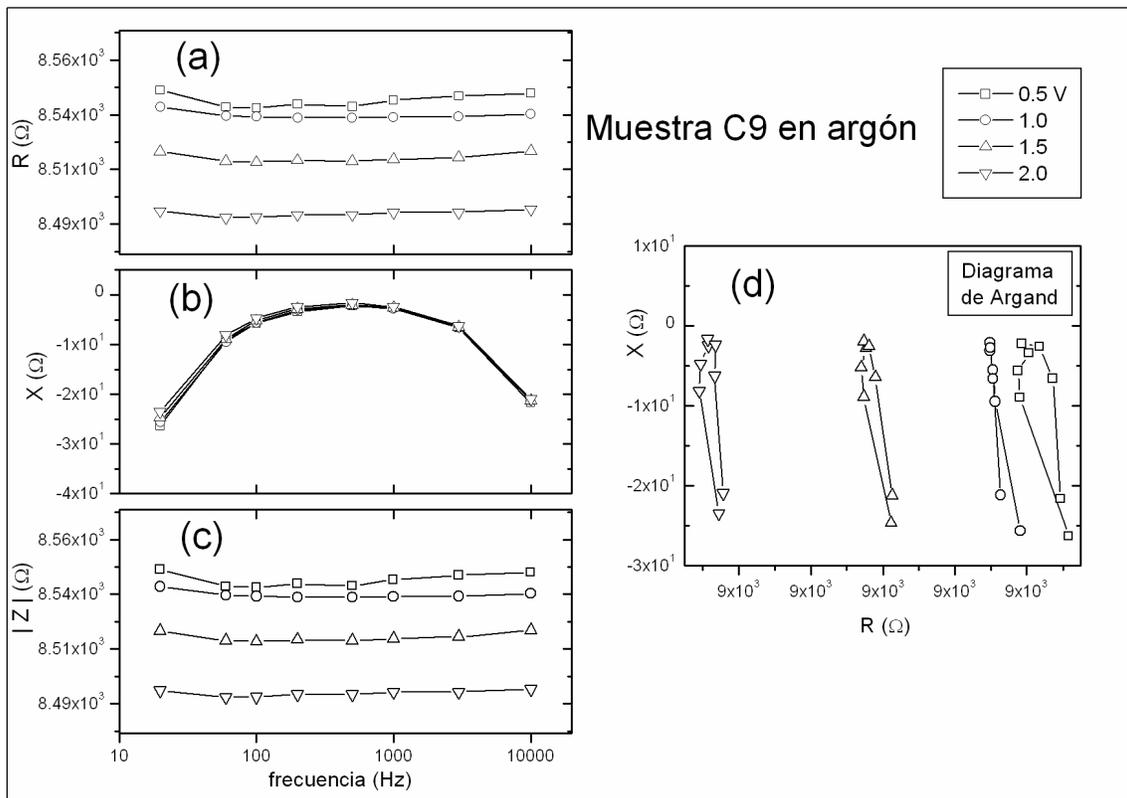
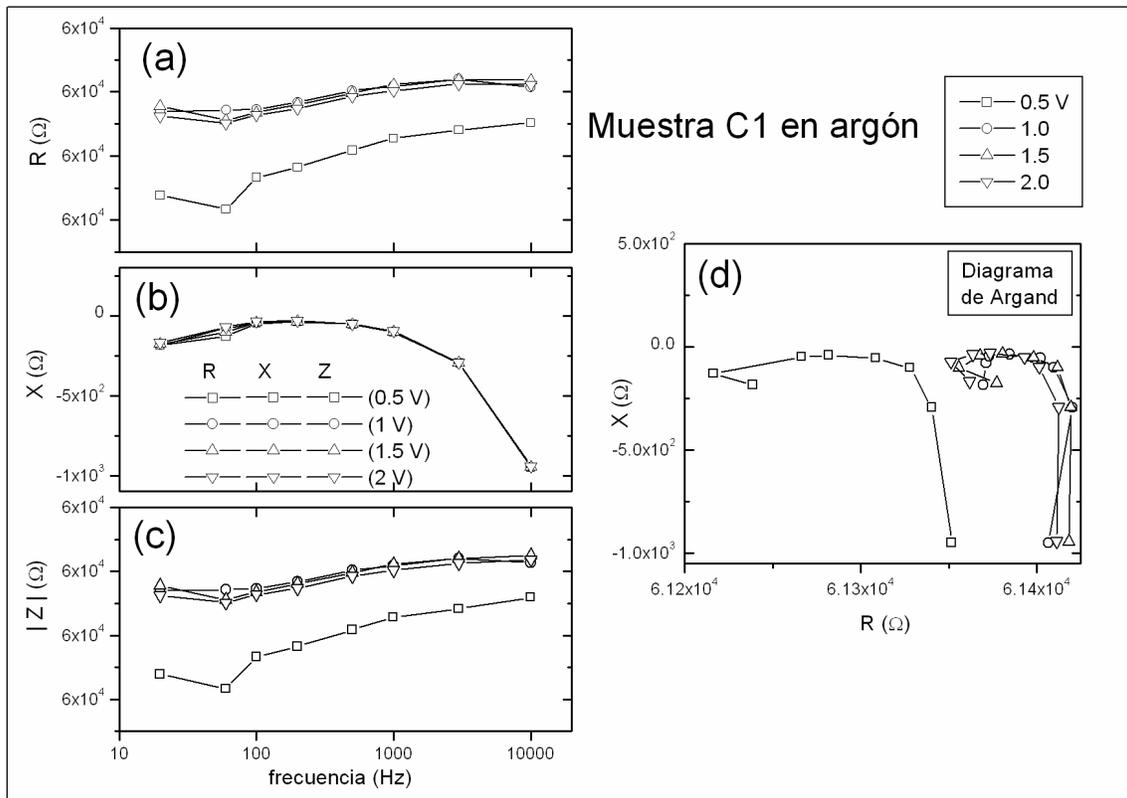


Figura 3.7 Graficas de la mediciones en argon para 4 muestras distintas.

En la figura 3.7, las curvas (a), (b) y (c) nos proporcionan información acerca de la conductividad eléctrica de las muestras de manojos de nanotubos. Mientras que, el diagrama de Argand (curva (d)) nos proporciona información acerca del comportamiento capacitivo o inductivo de las muestras.(ver apéndice C). En las curvas que aparecen en la figura 3.7 se encuentra implícito la dependencia de R , X y $|Z|$ con el voltaje.

Para facilitar la presentación de los resultados del análisis de las curvas de la figura 3.7, hacemos uso de la tabla 3.2.

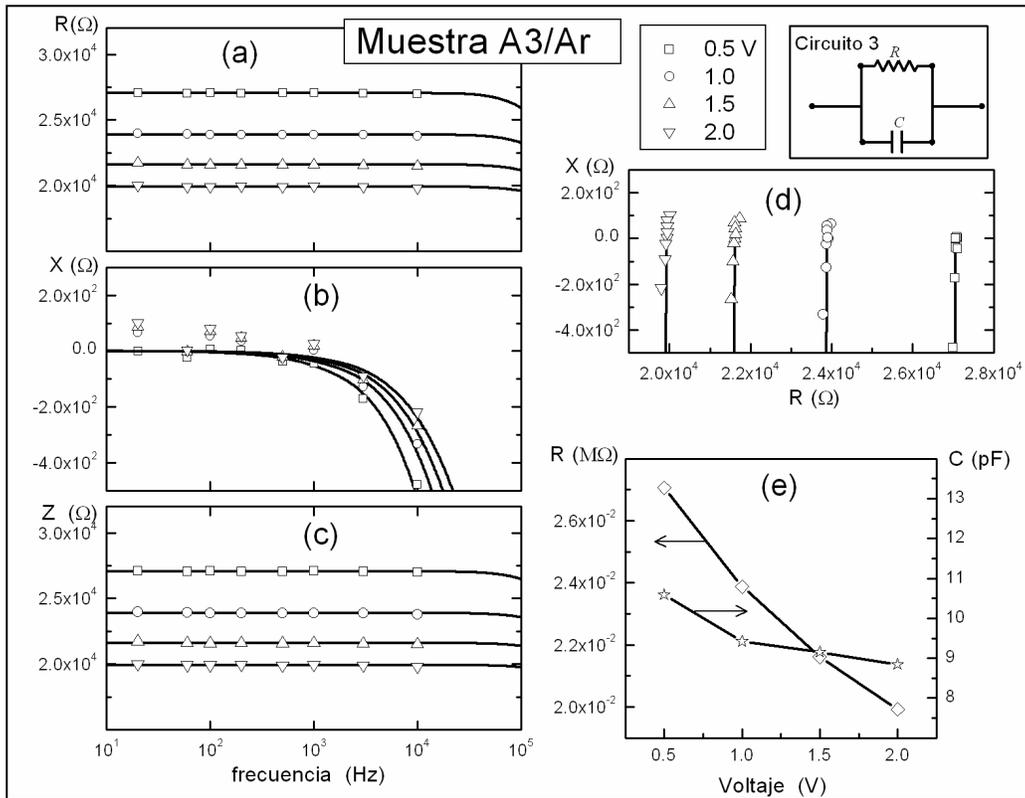
Muestra en argón	Dependencia con V	Dependencia con f	Observaciones
A3	R X $ Z $	Disminuye Incrementa ligeramente y toma valores (+) y (-) Disminuye Es constante Disminuye y toma valores (+) y (-) Es constante	La conductividad del manajo mejora cuando V aumenta pues $ Z $ disminuye y no depende de la frecuencia.
D. de Argand	El manajo presenta reactancia inductiva y capacitiva en el intervalo de 1 a 2 V y es puramente capacitivo en 0.5 V. En general domina la reactancia capacitiva.		
B8	R X $ Z $	Disminuye Incrementa ligeramente y toma valores (-) Disminuye Disminuye Disminuye y es siempre (-) Disminuye	La conductividad del manajo mejora cuando V y f incrementan, pues $ Z $ disminuye. Y en altas frecuencias la conductividad ya no depende de V
D. de Argand	El manajo presenta reactancia puramente capacitiva pues X es siempre (-)		
C1	R X $ Z $	Incrementa de 0.5 a 1V y constante de 1 a 2 V. Es constante y negativo crece crece ligeramente Disminuye y es (-) crece ligeramente	La conductividad del manajo depende de V y f , y es decreciente conforme estos incrementan.
D. de Argand	El manajo presenta reactancia puramente capacitiva pues X es siempre (-)		
C9	R X $ Z $	Disminuye Es constante y negativo Disminuye Es constante Crece a f chicas y decrece a f grandes Es constante	La conductividad de ésta muestra sólo depende de V , y es mejor cuando V aumenta pues $ Z $ disminuye.
D. de Argand	El manajo presenta reactancia puramente capacitiva pues X es siempre (-)		

Tabla 3.2. Análisis de espectroscopía de impedancias para manojos en argón.

Ajustes teóricos En el apéndice C, presentamos una tabla en la que se proponen 6 modelos teóricos de circuitos construidos a base de resistencias R , capacitancias C e inductancias L . Encontramos que solo dos de ellos ajustan razonablemente los resultados

experimentales (circuito 3 y circuito 6). Las muestras A3 y B8 fueron ajustados con el circuito 3, mientras que las muestras C1 y C9 se ajustan con en circuito 6. En la figura 4.8 presentamos las graficas de las muestras A3, B8 y C1 (no presentamos el ajuste de C9 pues es semejante a C1).

En la figura 3.8 exhibimos 5 curvas, en (a), (b) y (c) se grafica R, X y $|Z|$ contra la frecuencia, en (d) se muestra el diagrama de Argand y en (e) se grafica R y C contra V. En las curvas (a), (b), (c) y (d), los símbolos geométricos (cuadrado, círculo y triángulos) representan los datos experimentales y las líneas continuas gruesas representan el ajuste correspondiente. Mientras que en la curva (e), el cuadrado y el triángulo representan los valores teóricos de R y C (respectivamente) obtenidos del ajuste y las líneas que los unen son simplemente guías visuales.



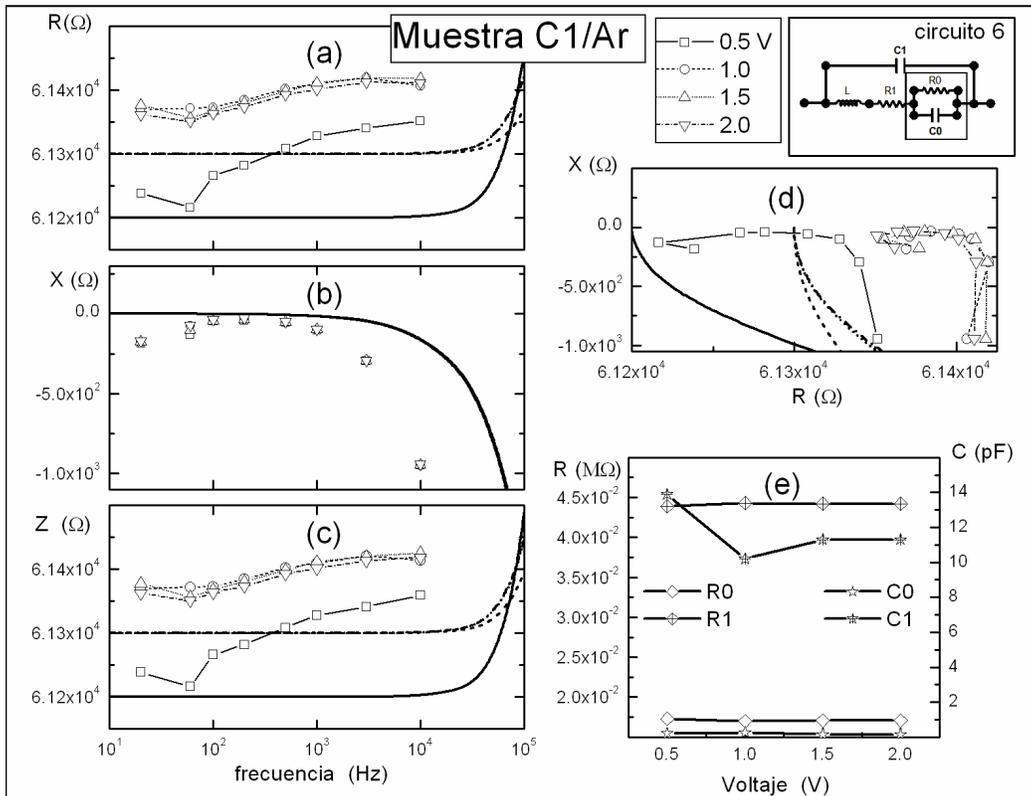
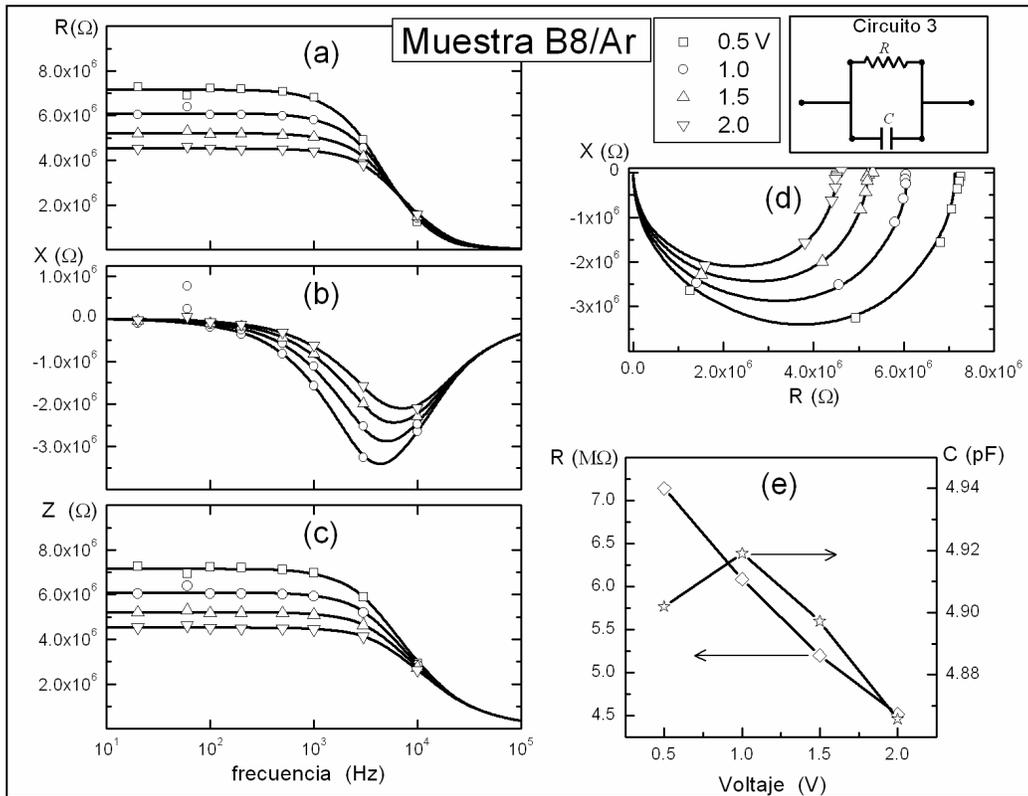


Figura 3.8 Curvas de ajuste para las muestras A3, B8, y C1. Las figuras geométricas representan las mediciones y las líneas que los unen el ajustes correspondiente de la respuesta del circuito equivalente mostrado en la parte superior derecha.

En la tabla 3.3 presentamos el análisis de los ajustes empleados

Muestra	Resultado de análisis
A3/Ar	Esta muestra se ajusta muy bien al circuito equivalente 3. Con el ajuste confirmamos que la resistencia del manajo disminuye con el incremento del voltaje y no depende de la frecuencia f . La reactancia tiene comportamiento puramente capacitivo. El comportamiento del manajo es razonable en cuanto a que se presenta una resistencia constante sin depender de la frecuencia y, habiendo oposición al de paso de corriente, en los extremos del manajo se acumula carga dando lugar a una capacitancia dinámica. En la curva (e) se muestran R y C teóricos del manajo. R disminuye cuando V crece, mientras que C es casi constante.
B8/Ar	Esta muestra también se ajusta muy bien al modelo del circuito equivalente 3. El ajuste confirma que la resistencia de la muestra disminuye con el incremento del voltaje y la frecuencia. Según el ajuste, a frecuencias menores a 10 kHz la reactancia es capacitiva y a frecuencias mayores a 10 kHz, posiblemente se obtenga una reactancia inductiva. En la curva (e), R disminuye cuando V crece, y C es constante, estando en acuerdo con los resultados experimentales.
C1/Ar	Esta muestra se ajustó usando el modelo del circuito equivalente 6. El ajuste no reproduce bien los datos experimentales. El circuito 6, sin embargo, fue el modelo que cualitativamente se acerca más al comportamiento medido en función de f . Del ajuste se observa que la resistencia es casi constante con el incremento del voltaje y que incrementa ligeramente con f . La reactancia del manajo es capacitiva. En (e) R y C teóricos permanecen constantes cuando crece V.

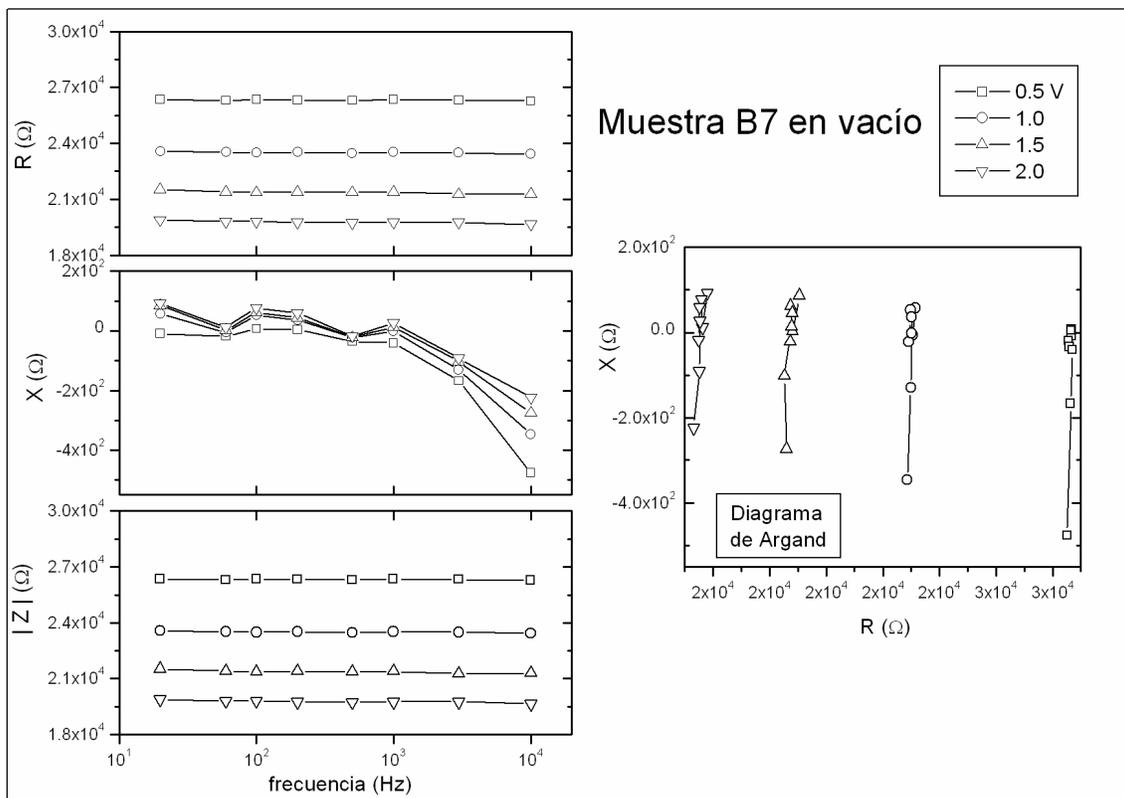
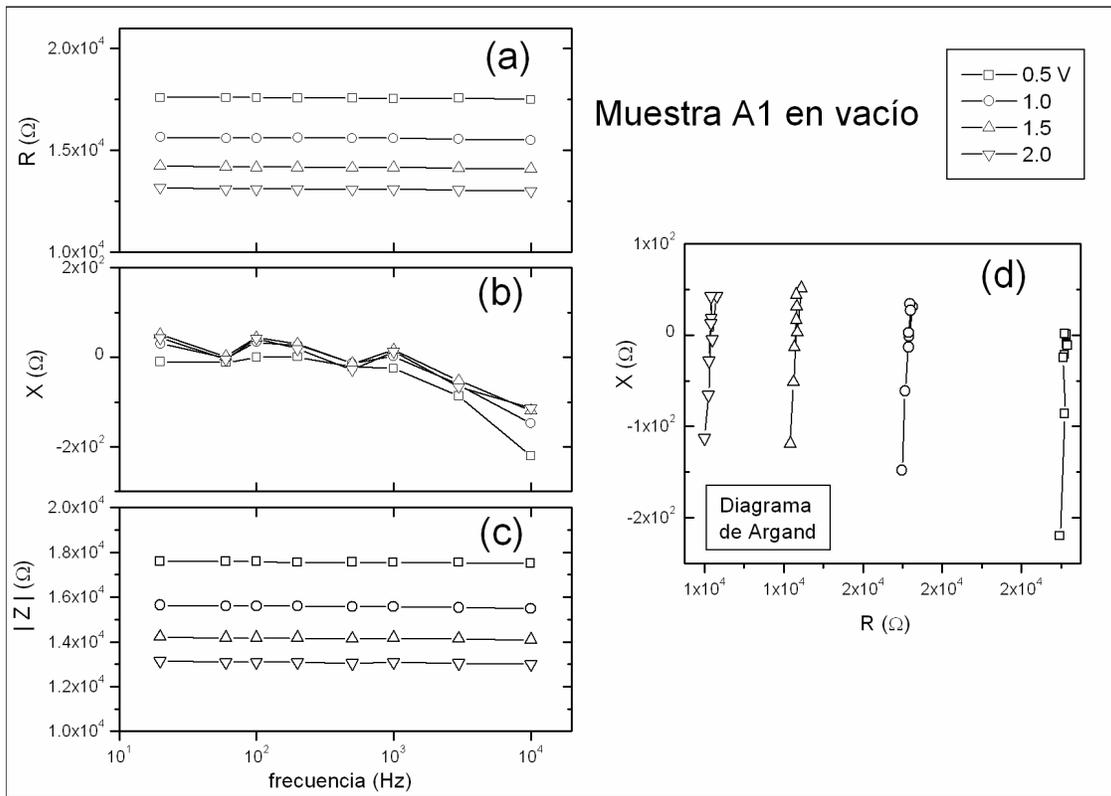
Tabla 3.3. Presentación del análisis de los datos ajustados a muestras en argón.

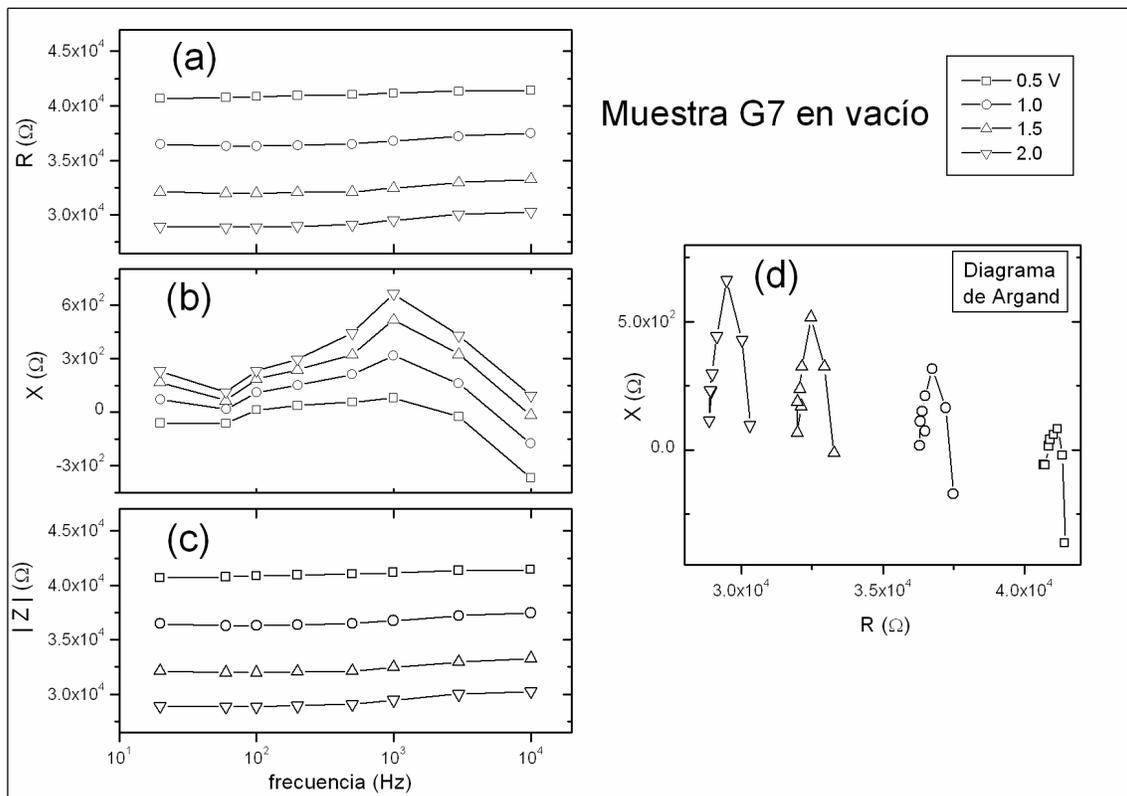
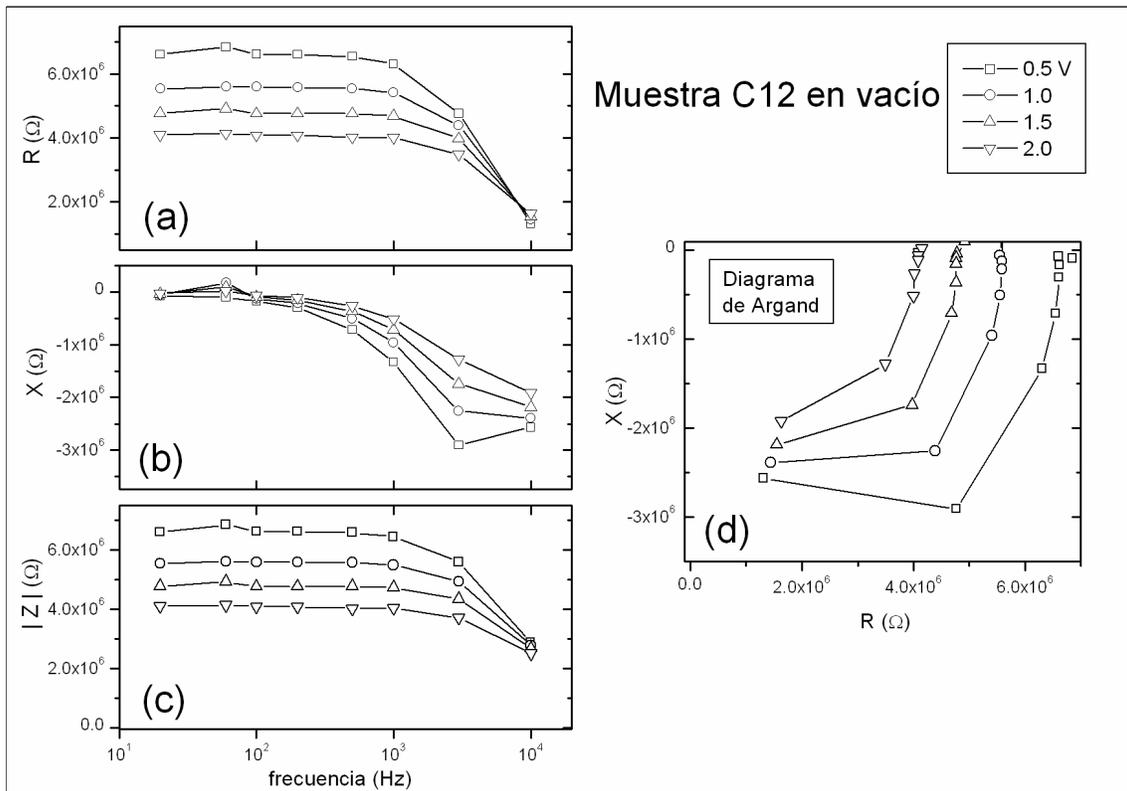
Mediciones en vacío

Del catálogo de mediciones presentado en la tabla 3.1, se encuentran registradas 59 mediciones en vacío realizadas sobre 10 muestras distintas. De estas muestras presentaremos únicamente seis: A1, B7, C12, G7, I9 y J1; cada una con su respectiva medición más representativa.

Al igual que en argón, para cada muestra presentamos cuatro curvas. Estas curvas se exhiben en la figura 3.9, las curvas (a), (b) y (c) se obtienen al graficar R, X y $|Z|$ contra la frecuencia f y en (d) se presenta el diagrama de Argand. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas que los unen son guías visuales.

El resultado de los análisis de las curvas mostradas en la figura 3.9 se presentan en la tabla 3.4





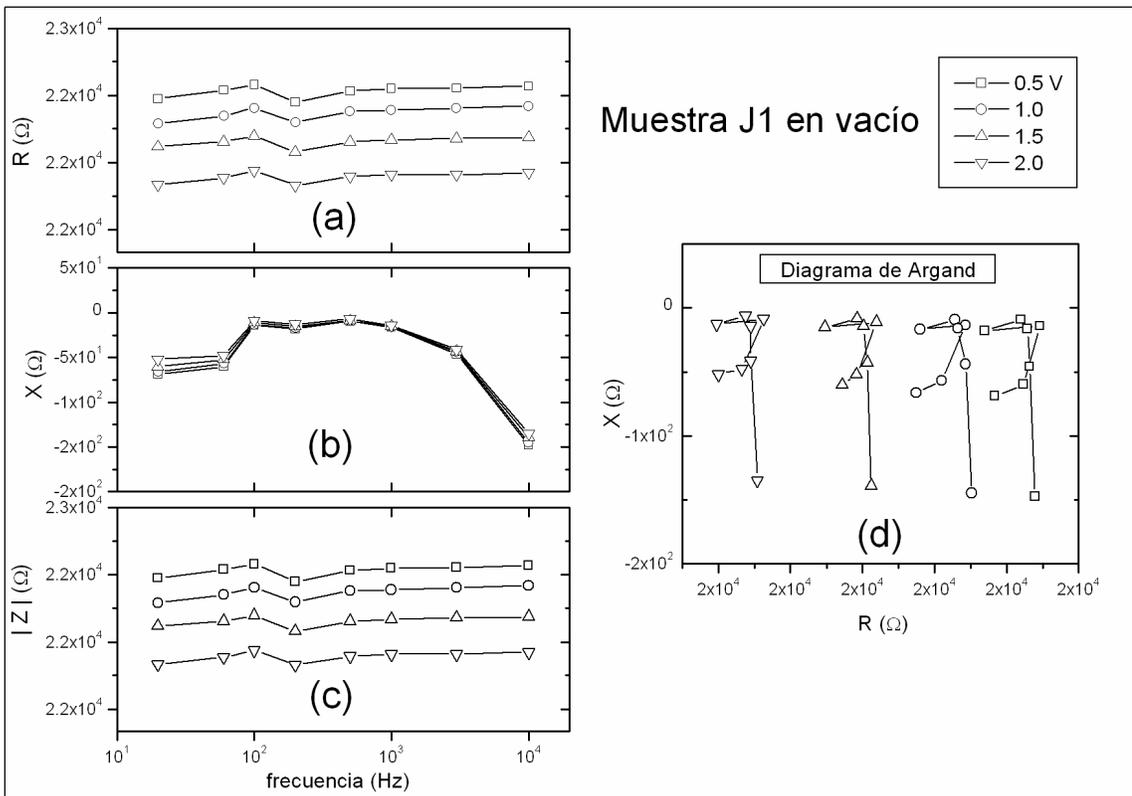
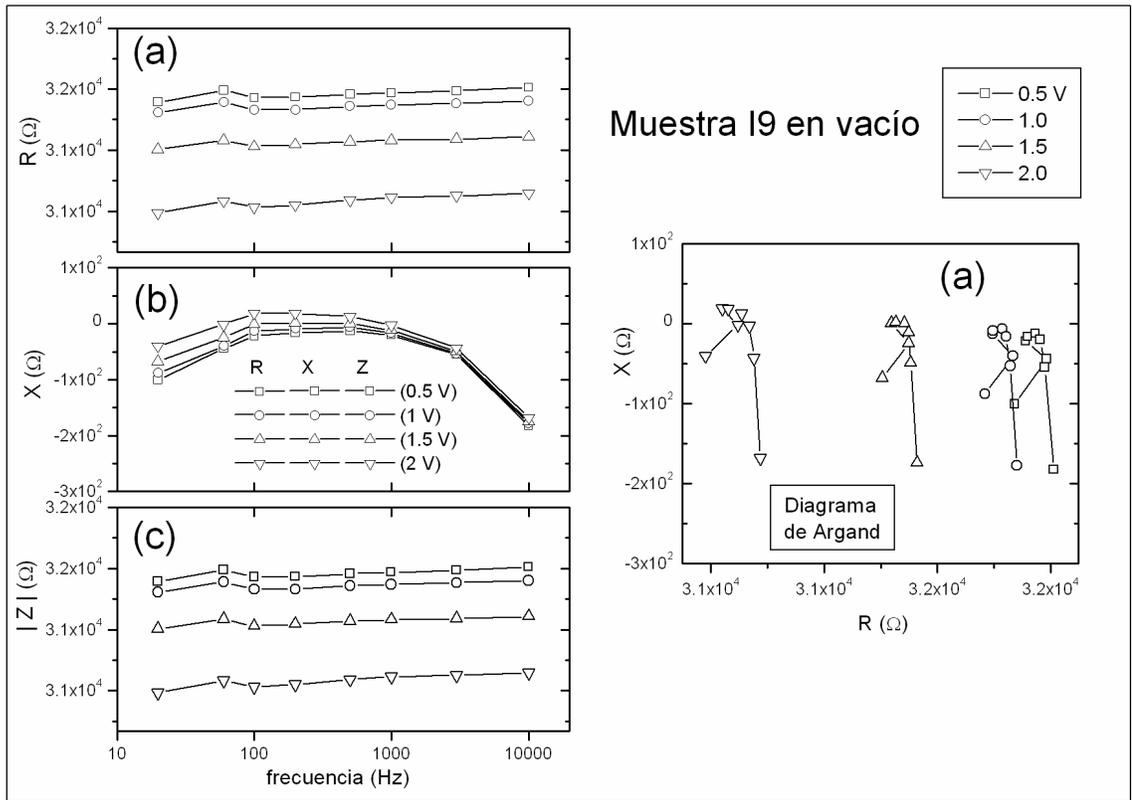
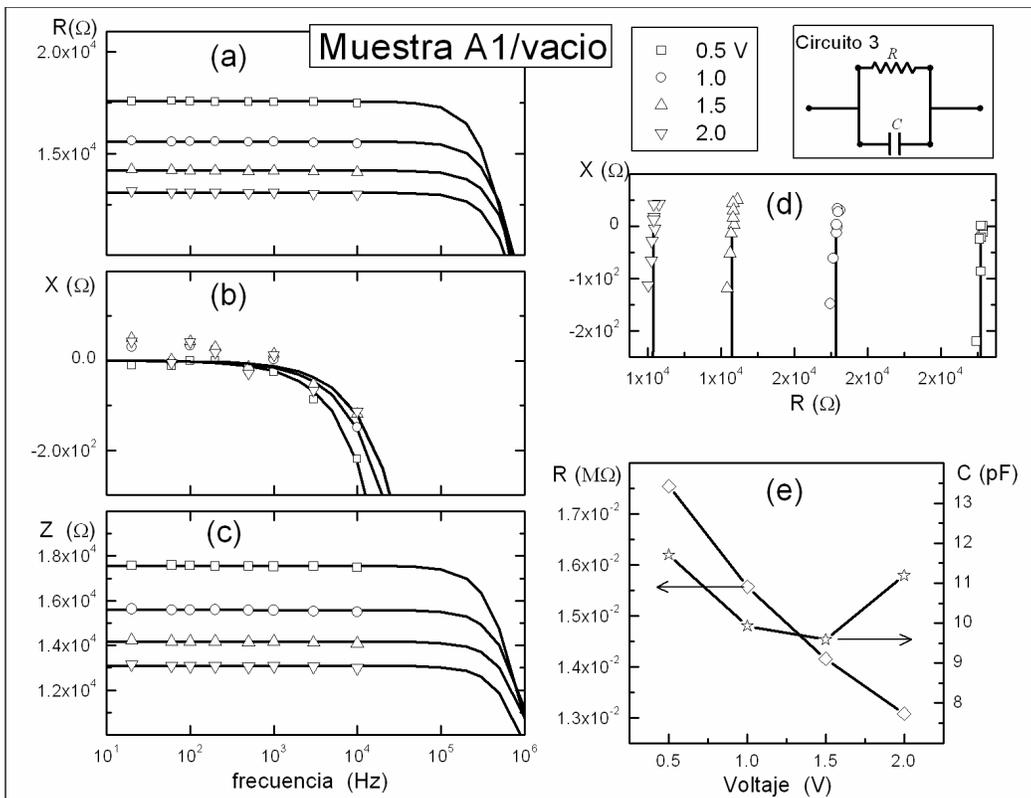


Figura 3.9. Graficas de las muestras analizadas en vacío.

Muestra en vacío	Dependencia con V	Dependencia con f	Observaciones
A1 R X $ Z $	Disminuye Incrementa ligeramente y tiene valores (+) y (-) Disminuye	Es constante Disminuye y es (+) y (-) Es constante	La conductividad del manajo mejora cuando V aumenta pues $ Z $ disminuye y no depende de la frecuencia.
D. de Argand	El manajo presenta reactancia inductiva y capacitiva en el intervalo de 1 a 2 V y es puramente capacitiva en 0.5 V. En general domina la reactancia capacitiva.		
B7 R X $ Z $	Disminuye Incrementa ligeramente y tiene valores (+) y (-) Disminuye	Es constante Disminuye y es (+) y (-) Es constante	La conductividad del manajo mejora cuando V aumenta pues $ Z $ disminuye y no depende de la frecuencia.
D. de Argand	El manajo presenta reactancia inductiva y capacitiva en el intervalo de 1 a 2 V y es puramente capacitiva en 1 V. En general domina la reactancia capacitiva.		
C12 R X $ Z $	Disminuye Incrementa ligeramente y es siempre (-) Disminuye	Disminuye Disminuye y es siempre (-) Disminuye	La conductividad del manajo depende de V y f . y disminuye conforme V y f incrementan
D. de Argand	El manajo presenta reactancia completamente capacitiva pues X es siempre (-)		
G7 R X $ Z $	Disminuye Incrementa y predominan los valores (+) Disminuye	Es constante Incrementa y es siempre (+) Es constante	La conductividad del manajo depende de V y no de f . Disminuye . conforme V incrementa.
D. de Argand	El manajo comienza con reactancia capacitiva en 0.5 V y se vuelve completamente inductiva para voltajes de 1 a 2 V. En general presenta comportamiento inductivo.		
I9 R X $ Z $	Disminuye Incrementa ligeramente y es siempre (-) Disminuye	Es constante Disminuye y es siempre (-) Es constante	La conductividad del manajo depende de V y no de f . Disminuye . conforme V incrementa.
D. de Argand	El manajo presenta reactancia puramente capacitiva pues la reactancia siempre es (-)		
J1 R X $ Z $	Disminuye Es constante y siempre (-) Disminuye	Es constante Disminuye y es siempre (-) Es constante	La conductividad del manajo depende de V y no de f . Disminuye . conforme V incrementa.
D. de Argand	El manajo presenta reactancia puramente capacitiva pues X es siempre (-)		

Tabla 3.4 Análisis de espectroscopía de impedancias para manajos en vacío.

Ajustes teóricos Las mediciones en vacío al igual que en argón, se ajustaron usando el circuito 3 y 6 de la tabla C.2 del apéndice C. Las muestras ajustadas fueron: A1, C12 y G7 (ver figura 3.10). En la figura 3.10 exhibimos 5 curvas, en (a), (b) y (c) se grafica R, X y |Z| contra la frecuencia, en (d) se muestra el diagrama de Argand y en (e) se grafica R y C contra V. En las curvas (a), (b), (c) y (d), los símbolos geométricos (cuadrado, círculo y triángulos) representan los datos experimentales y las líneas continuas gruesas representan el ajuste correspondiente. Mientras que en la curva (e), el cuadrado y el triángulo representan los valores teóricos de R y C (respectivamente) obtenidos del ajuste y las líneas que los unen son simplemente guías visuales. En la tabla 3.5 presentamos el análisis de los datos ajustados



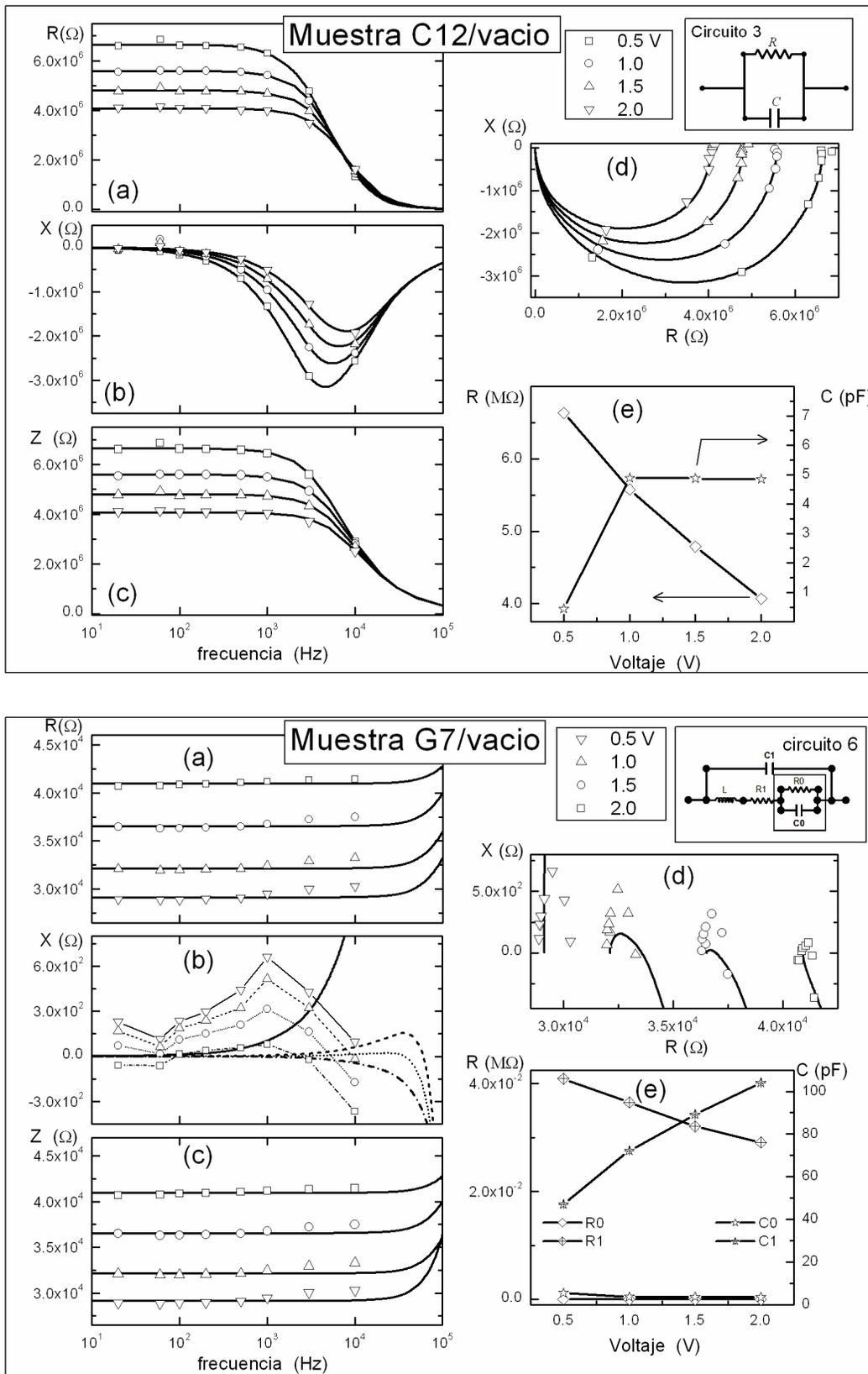


Figura 3.10 Ajustes para las muestras A1, C12 y G7. En (a), (b), (c) y (d) los símbolos geométricos representan los datos medidos y las líneas continuas gruesas son ajustes a la respuesta del circuito equivalente. En (e) los símbolos representan valores teóricos de R y C obtenidos del ajuste.

Muestra	Resultado de análisis
A1/vacío	El ajuste al circuito equivalente 3 del apéndice C es muy bueno. Del ajuste deducimos que la resistencia disminuye con el voltaje y con respecto a la frecuencia permanece constante hasta 10 KHz, y posiblemente tendería a cero para frecuencias mayores a 100 kHz. La reactancia en el rango de 20 Hz a 10 kHz tiene un comportamiento capacitivo. En la curva (e) se comparan los valores teóricos de R y C obtenidos del ajuste, y se observa que la resistencia del manajo disminuye con V mientras que su capacitancia permanece casi constante.
C12/vacío	También esta muestra se ajustó usando la respuesta del circuito 3 del apéndice C. Los datos experimentales quedan muy bien ajustados con este circuito. Del ajuste se obtiene que la resistencia disminuye con el voltaje y que es constante de 20 Hz a 1 kHz y luego comienza a disminuir a cero para frecuencias mayores a 3 kHz. Esto implicaría que el manajo se vuelve mejor conductor a altas frecuencias. La reactancia tiene un comportamiento capacitivo. En la curva (e) se comparan los valores teóricos de R y C del manajo obtenidos del ajuste, y se observa que R disminuye con V mientras que C permanece casi constante.
G7/vacío	Esta muestra se ajustó usando la respuesta del circuito 6 del apéndice C. El ajuste no es muy bueno pero fue el mejor de los propuestos en el apéndice C. Según el ajuste, la resistencia disminuye con el voltaje y permanece constante hasta 10 kHz de frecuencia y comienza incrementar para frecuencias superiores a 10 kHz. Esta información nos dice que el manajo se opone al flujo de corriente conforme se incrementa la frecuencia. Por último, según el ajuste, la reactancia del manajo es tanto capacitiva como inductiva dependiendo de la frecuencia y el voltaje. En (e) se muestra la R y C teórica del manajo. R disminuye con V, mientras que C incrementa mu ligeramente.

Tabla 3.5. Presentación del análisis de los datos ajustados a las muestras en argón.

3.1.8. Discusión

Hemos hecho un estudio experimental de las propiedades de transporte eléctrico en arreglos macroscópicos de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT). A pesar que en la literatura no se han reportado implícitamente estudios sobre las propiedades eléctricas en manajos de nanotubos sintetizados por arco eléctrico, nuestros resultados pueden ser comparables con estudios realizados sobre nanotubos crecidos por otros métodos y caracterizados por otras técnicas [4-7].

Los resultados derivados de las mediciones $I - V$ en aire a CD, indican que el manajo de nanotubos se comporta como un conductor óhmico a bajos voltajes, estando en acuerdo con los resultados presentados en [15]. Los manajos estudiados en vacío y argón a CA presentan una resistencia variable indicando un comportamiento claramente dependiente del voltaje y de la frecuencia. Debido a las impurezas de los manajos estudiados, el comportamiento $I - V$ no es reproducible. Una buena parte de las impurezas (principalmente carbono amorfo) se logra eliminar al llevar varias veces el manajo a la incandescencia en vacío dinámico. Una vez hecho este procedimiento, el comportamiento del manajo se vuelve reproducible.

Para demostrar las propiedades del manajo, construimos un foco incandescente montando el manajo de nanotubos como filamento entre dos electrodos. El filamento comienza a emitir luz visible al aplicar una diferencia de potencial de 10 V de CA (en vacío o en argón). Después de 1 hora de emisión las propiedades mecánicas y eléctricas del filamento cambian. La conductividad eléctrica del filamento aumenta hasta un 10 % en vacío, mientras que en argón se alcanza hasta el 15 %. También la resistencia mecánica del filamento mejora cualitativamente. Estos resultados nos hacen suponer, que al aplicar una corriente a través del filamento, en el interior del manajo, durante la emisión, ocurren procesos de unión de puntas sueltas de nanotubos individuales o unión de racimos que componen al manajo. Gracias a que los componentes del manajo se pueden soldar, este filamento puede tener una durabilidad y eficiencia mayor que algunos filamentos comerciales. Como también se reporta en la literatura [15, 17]. Sin embargo, para alcanzar una verdadera aplicación en la industria, es necesario mejorar en muchos aspectos, por ejemplo, es necesario purificar el manajo con el fin de remover el carbón amorfo y material catalizador sin que este pierda su característica de presentarse en forma de telaraña. También es necesario controlar las dimensiones del manajo como son grosor y longitud como lo hacen en [18], esto para obtener filamentos semejantes y poder reproducir sus propiedades y aplicarlas de manera global.

También realizamos mediciones $I - V$ en CA a diferentes frecuencias. Las curvas (R-X) obtenidas nos arrojaron información de la dependencia del transporte eléctrico de los manajos con la variación de la frecuencia. En general, estas curvas indican que la parte real de la impedancia Z (es decir la resistencia R) es casi constante con la variación de la frecuencia, lo cual coincide con lo reportado por Tsutsui et al. [19] a pesar que ellos midieron para frecuencias en el rango de 0 hasta 200 kHz . A diferencia con la parte real de Z , la parte imaginaria de la impedancia (la reactancia X), casi todas las curvas exhiben características que dependen de la frecuencia. Por ejemplo, cuando la frecuencia incrementa, en la mayoría de las muestras, la reactancia decrece y es negativa (comportamiento capacitivo) y solo en la muestra G7 la reactancia es siempre positiva (comportamiento inductivo), pero creciente de 20 a 10^3 Hz, y luego decreciente hasta 10^4 Hz. A pesar que los resultados de cada muestra no son del todo reproducibles, la dependencia de la frecuencia está en excelente acuerdo con lo observado por Zhao et al. [20]. En el rango de frecuencias medido, casi todas las muestras presentan respuesta capacitiva, sin olvidar que en otros trabajos [19, 20, 21] se ha reportado que la reactancia presenta una transición (alrededor de 40 kHz) de un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias a un comportamiento inductivo en altas frecuencias.

Las respuestas de impedancia se ajustaron con diferentes modelos de circuitos eléctricos. Los circuitos se presentan en la tabla C2 del apéndice C. y los modelos escogidos son el circuito 3 y circuito 6. En el modelo 3, se simula al manajo con dos elementos RC conectados en paralelo, despreciando la contribución de los contactos, sin embargo en estudios sobre transporte en nanotubos [22] se considera una contribución de los contactos y el cuerpo del manajo para determinar la conductancia. En el modelo 6, el circuito equivalente considera la contribución de los contactos y la presencia de efectos capacitivos e inductivos ajenos a

los manojos, originados por el sistema de medición.

En ambos modelos elegimos representar al manajo con dos elementos R y C en paralelo. La contribución de R es obvia en el estudio del transporte eléctrico. La resistencia de un manajo macroscópico de nanotubos es el resultado de una mezcla compleja de contribuciones de conducción por nanotubos individuales [22, 23] (transporte balístico cuántico), y otra correspondiente al transporte de nanotubo a nanotubo seguramente por el mecanismo de 'hopping'. La capacitancia C aparece debido a la contribución de la capacitancia electrostática entre los extremos del manajo además de una contribución originada en la capacitancia cuantizada de nanotubos individuales, como se reportada en [24]. La parte inductiva no se presenta de manera relevante en nuestros resultados, porque posiblemente la inductancia cuántica de nanotubos individuales (mejor conocida como inductancia cinética, llamada así debido a sus orígenes [23]) se cancelan entre sí.

Es importante indicar que diferentes autores usan diferentes circuitos equivalentes [21, 22, 23] para la interpretación de sus resultados, pero es necesario indicar que la elección del modelo depende del sistema físico. Para nuestra suerte los modelos elegidos representan bien los datos experimentales, sin embargo creemos que en trabajos futuros sería interesante pensar en modelos en los que se incluya el término inductivo y esto posiblemente nos proporcione mayor información acerca de la dependencia de la impedancia del manajo con la frecuencia.

Capítulo 4

Conclusiones

Se sintetizaron manojos de nanotubos de carbono por el método de descarga de arco eléctrico. Con equipo básico y dispositivos experimentales desarrollados exclusivamente para cumplir con los objetivos de este trabajo, se estudiaron las propiedades eléctricas de manojos macroscópicos de nanotubos de carbono de pared simple. Se obtuvieron curvas $I - V$ a temperatura ambiente, en corriente directa (CD) y alterna (CA) de manojos de nanotubos montados sobre electrodos de tungsteno, grapas y clips de oficina. Las mediciones se realizaron en aire, en vacío y en atmósfera de argón. La distancia entre los electrodos o la longitud de los manojos fue de 2, 4, 8 y 10 mm . Las curvas $I - V$ de los manojos estudiados en CD son cercanas a lineales, indicando una resistencia constante del manajo y un comportamiento casi ohmico, mientras que los manojos medidos en CA el comportamiento es claramente no-ohmico. Estos resultados parecen no depender del tipo de electrodo ni de la longitud del manajo pero sí de la frecuencia y atmósfera de medición. Los manojos medidos en atmósfera de argón soportan mayor voltaje antes de romperse, que los medidos en vacío. Como los manojos alcanzan la incandescencia al aplicar voltaje CA, estos pueden usarse como substitutos de los filamentos de tungsteno de focos incandescentes comerciales. Las propiedades eléctricas de los manojos para este tipo de aplicaciones parecen mejores en argón que en vacío.

Se obtuvieron también resultados de las propiedades eléctricas de los manojos usando espectroscopía de impedancias midiendo su resistencia-reactancia (R-X) en el rango de frecuencias de 20 a 10^4 Hz con la amplitud de voltaje variando de 0,5 a 2 V . Las mediciones de impedancias se realizaron a temperatura ambiente, en vacío y en argón, montando los manojos sobre los electrodos de tungsteno. Aunque los resultados obtenidos en esta parte no son del todo uniformes ni reproducibles, en general podemos afirmar que las propiedades de los manojos estudiados no dependieron de la atmósfera de medición, pero si de la frecuencia y del voltaje aplicado. La reactancia observada en los manojos siempre fue de tipo capacitivo, es decir, de signo negativo. Los manojos medidos tanto en vacío como en argón presentan una disminución de su resistencia e impedancia al incrementarse el voltaje lo que indica que los manojos se vuelven mejores conductores bajo estas condiciones. Por otro lado,

la resistencia e impedancia de los manojos en el rango medido parece no depender de la frecuencia, en cambio la reactancia disminuye siempre que la frecuencia crece. Al realizar los ajustes con modelos teóricos de circuitos se confirma que casi todos los manojos presentan una respuesta de impedancia puramente capacitiva. En algunos casos fue imposible lograr un buen ajuste a los datos experimentales lo cual creemos podría deberse a señales ajenas a las muestras, debidas a la presencia de impedancias parasíticas en el sistema de medición. Antes de proponer modelos mas complejos, se debe asegurar la eliminación completa de estas contribuciones parasíticas para tener la seguridad de discutir el comportamiento real de los manojos.

Hemos completado un primer estudio experimental de las propiedades de transporte eléctrico en arreglos macroscópicos de nanotubos de carbono de pared simple. Los resultados presentados en este trabajo indican la gran potencialidad e los manojos para ser utilizados en tecnología, y como prueba fabricamos un primer modelo de un foco incandescente usando los arreglos macroscópicos de nanotubos de carbono de pared simple y al parecer este filamento presenta mejoras y mayor eficiencia sobre algunos filamentos convencionales.

Varias cuestiones en relación al mejoramiento de las mediciones quedaron pendientes en este trabajo. Algunas de ellas las enlistamos a continuación:

(i) Escoger y manipular con mucho mas cuidado los manojos que se se extraen del material sintetizado para uniformizar sus características

(ii) Probar si los contactos manajo-electrodo como fueron usados en este trabajo (solo a través de su adherencia natural) influyen en las mediciones y de ser así, encontrar formas de mejorarlos

(iii) Hacer mejoras al sistema de medición de espectroscopía de impedancias para eliminar la presencia de impedancias espurias; esto puede llevar hasta el extremo de aislar el sistema de cualquier vibración mecánica que pueda afectar la medición

(iv) Ampliar el rango de frecuencias a GHz en espectroscopía de impedancias .

(v) Buscar otros modelos teóricos de circuitos que ajusten a los datos experimentales difíciles de ajustar con los modelos presentados en este trabajo, despues de asegurar la eliminación de impedancias parasíticas ajenas a los manojos.

(vi) Tratar de encontrar alguna posible aplicación tecnológica a los resultados presentados hasta el momento.

Finalmente, esperamos con este trabajo estimular y motivar nuevos estudios experimentales y teóricos acerca el transporte eléctrico en versión macroscópica de nanotubos de carbono de pared simple, pues esta área practicamente se encuentra inexplorada.

Apéndices

Apéndice A

Programa de control (BASIC) y adquisición de datos para mediciones V-I a CD

```
DECLARE SUB maxd (a, b, mx)
DECLARE SUB pant (corr(), ND, a$, b$)
'+-----
'V_ISIN: BAS mediciones V-I para diodos de fullerenos
'PROGRAMA DE CONTROL Y ADQUISICION DE DATOS PARA MEDICIONES V-I
'USANDO FUENTE DE CORRIENTE KEITHLEY 220 (MODO SINGLE) Y MULTIMETRO PREMMMA 6048
CLS
DIM c$(100), cod$(100), v$(100), corr(100), volt(100), x(100), y(100)
PRINT ; "Programa V_I3.BAS mediciones V-I para diodos de fullerenos"
COLOR 2: PRINT ; "Para abortar durante la adquisicion de datos use ESC"
PRINT
'+-----
COLOR 12: PRINT ; CHR$(91) + "NOTA: El archivo de salida con los resultados de medicion"
PRINT ; "tiene el mismo nombre que el de entrada pero con terminacion *.res"+ CHR$(93)
COLOR 15: PRINT ; " Archivo de entrada solo con valores de corriente"
COLOR 14: PRINT ; " OJO: Asegurese en el programa que los valores limites"
PRINT ; "sean adecuados (ver linea 44 del programa)"
PRINT ; "_____*****"
PRINT
PRINT
COLOR 7: INPUT ; "Nombre archivo de entrada (sin terminaciones)"; nomA$
PRINT
COLOR 9: INPUT ; "Nombre de muestra (sin terminaciones)"; nomB$
PRINT
COLOR 10: INPUT ; "Posición electrodo central"; nomC$
PRINT "... espere un momento..."
OPEN nomA$ FOR INPUT AS #1
j = 1
```

APÉNDICE A. PROGRAMA DE CONTROL (BASIC) Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA MEDICIÓN

```
DO WHILE NOT EOF(1)
INPUT #1, c$(j) 'leyendo valores de corriente
j = j + 1
LOOP
ND = j - 1
CLOSE #1
FOR j1 = 1 TO ND: corr(j1) = VAL(c$(j1)): NEXT j1
nomB$ = nomB$ + ".res"'nombre archivo de salida
'-----Configurando el Premma 6048
OPEN "IEEE"FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, " REMOTE 11"
PRINT #1, " CLEAR 11"
PRINT #1, " OUTPUT 11;VD"
PRINT #1, " OUTPUT 11;A1": SLEEP 2
PRINT #1, " OUTPUT 11;T5"
'-----Configurando el Keithley 220
PRINT #1, " REMOTE 12"
PRINT #1, " CLEAR 12"
PRINT #1, " OUTPUT 12;D0P0F1T4X"
FOR j = 1 TO ND 'OJO voltaje limite-100V y dwell-t=10 para todos
cod$(j) = " OUTPUT 12;B"+ STR$(j) + "L"+ STR$(j) + "I"+ c$(j) + "V100W10X"
PRINT #1, cod$(j)
NEXT j
SLEEP 13 'OJO: Cuidado este tiempo (13) esta sincronizado con dwell-time (10)!!!
'-----Mediciones de voltaje y graficado
OPEN nomB$ FOR APPEND AS #2
PRINT #2, nomB$, DATE$, TIME$
PRINT #2, "Posicion electrodo central ", nomC$
PRINT #2, " Corriente", "Voltaje"
CALL pant(corr(), ND, nomB$, nomC$)
FOR jj = 1 TO ND
IF INKEY$ = CHR$(27) THEN 100
OPEN "IEEE"FOR INPUT AS #4
PRINT #1, " ENTER 11"
INPUT #4, v$(jj)
volt(jj) = VAL(v$(jj))
PRINT #2, corr(jj), volt(jj)
IF jj = 1 THEN
esc1 = ABS(corr(1)): esc2 = ABS(volt(1)): GOTO 50
ELSE
CALL maxd(esc1, ABS(corr(jj)), esc1)
CALL maxd(esc2, ABS(volt(jj)), esc2)
END IF
CALL pant(corr(), ND, nomB$, nomC$)
```

APÉNDICE A. PROGRAMA DE CONTROL (BASIC) Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA MEDICIÓN

```
FOR jk = 1 TO jj: x(jk) = 230 + 230 * volt(jk) / esc2: y(jk) = 230 - 230 * corr(jk) / esc1: NEXT jk
FOR j5 = 1 TO jj: PSET (x(j5), y(j5)), 11: NEXT j5
50 COLOR 3: LOCATE 7 + (jj - 1), 70: PRINT USING "+#.#####"; volt(jj)
CLOSE #4
SLEEP (9 + 2 * jj / ND) 'OJO:Cuidado este tiempo (9) esta sincronizado con dwell-time (10)!!
NEXT jj
100 CLOSE #2
PRINT #1, " OUTPUT 12;F0X"
PRINT #1, " OUTPUT 12;T5X"
PRINT #1, " OUTPUT 12;X"
PRINT #1, " CLEAR 12"
PRINT #1, " CLEAR 11"
PRINT #1, "LOCAL 12"
PRINT #1, "LOCAL 11"
CLOSE #1
END
SUB maxd (a, b, mx)
mx = a
IF mx > b THEN 32
mx = b
32 END SUB
SUB pant (corr(), ND, a$, b$)
CLS
SCREEN 12
WIDTH 80, 60
VIEW (10, 10)-(470, 470)
LOCATE 1, 1: COLOR 12: PRINT ; " Oprima ESC para abortar"
COLOR 8: LINE (0, 0)-(460, 460): LINE (0, 230)-(460, 230): LINE (230, 0)-(230, 460): LINE (0, 460)-(460, 0)
COLOR 8: LINE (0, 0)-(0, 460): LINE (0, 460)-(460, 460): LINE (460, 0)-(460, 460): LINE (0, 0)-(460, 0)
LOCATE 1, 27: PRINT " CORRIENTE": LOCATE 32, 53: PRINT "VOLTAJE":
COLOR 15: LOCATE 1, 60: PRINT "* Mediciones V-I *"
COLOR 2: LOCATE 2, 60: PRINT " Arch.: "; a$
COLOR 14: LOCATE 3, 60: PRINT ; "Num. Datos ="; ND
COLOR 13: LOCATE 4, 60: PRINT ; " Elec.central/ "; b$
COLOR 11: LOCATE 6, 60: PRINT ; "I(Amp)"; "V(Volt)"
FOR jj = 1 TO ND: COLOR 3: LOCATE 7 + (jj - 1), 60: PRINT USING "+#.#####"; corr(jj): NEXT jj
END SUB
```

Apéndice B

Programa de control (BASIC) y adquisición de datos para mediciones V-I a diferentes frecuencias

```
DECLARE SUB pant (a$, b$, c$)
DECLARE SUB max (a(), s, mx)
DECLARE SUB min (a(), s, mn)
' manojos1.BAS mediciones para f=20,60,100,200,500,1k,3k,10khz a temperatura constante
' para voltajes 0.5, 1, 1.5 y 2
' PROGRAMA DE CONTROL Y ADQUISICION DE DATOS PARA MEDICIONES de Resistencia-Reactancia
(R-X) DE MANOJOS
' DE NANOTUBOS USANDO HEWLETT-PACKARD 4284A
' arreglo con frecuencias de medicion, fp arreglo con log de frecuencias escaladas para graficar
' D1-D4 arreglos que almacenan lecturas del HP4284A, D1 y D2 pareja de mediciones, D3 buena o mala medicion,
D4=?
CLS
DIM D1(8), D2(8), D3(8), D4(8), f(8), fp(8), y1(8), y2(8)
PRINT ; "Programa MANOJOS1.bas para mediciones de resistencia (R-X) barriendo frecuencia"
PRINT ; " y voltajes a temperatura constante usando HP 4284A"
COLOR 12: PRINT ; ".Antes de comenzar configure manualmente el HP4284A:": COLOR 10
PRINT ; "*** Correction/"
PRINT ; " Efectuar operaciones OPEN y SHORT en modo R-X a 2 volt antes de medir muestra (ver manual de
HP4284A)"
COLOR 12: PRINT ; "Para abortar durante la sesion de preguntas use CTRL-C"
PRINT ; "Para abortar durante la adquisicion de datos use ESC"
PRINT
'-----Configurando el HP 4684A para medir R-X
f$ = " RX"
g$ = " OUTPUT 17;CORR:LOAD:TYPE "+ f$
f$ = " OUTPUT 17;FUNC:IMP "+ f$
volt = .5: volt$ = STR$(volt) 'empezar midiendo a 0.5 volts
```

APÉNDICE B. PROGRAMA DE CONTROL (BASIC) Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA MEDICIONES V

```
volt$ = " OUTPUT 17;VOLT "+ volt$
so1$ = " OUTPUT 17;CORR:OPEN:STAT ON" poner correccion open y short
so2$ = " OUTPUT 17;CORR:SHOR:STAT ON"

OPEN "IEEE"FOR OUTPUT AS #5
PRINT #5, " OUTPUT 17;*CLS"
PRINT #5, " REMOTE 17"
PRINT #5, " OUTPUT 17;FORM ASCII"
PRINT #5, " OUTPUT 17;DISP:PAGE MSET"

PRINT #5, volt$
PRINT #5, f$
PRINT #5, g$
PRINT #5, so1$
PRINT #5, so2$
PRINT #5, " OUTPUT 17;APER LONG,4" SHOR/MED/LONG tiempo de integracion y 1-128 razon de prome-
diado
PRINT #5, " OUTPUT 17;AMPL:ALC OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;OUTP:HPOW OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;OUTP:DC:ISOL OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;FUNC:IMP:RANG:AUTO ON"
PRINT #5, " OUTPUT 17;BIAS:STAT OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;FUNC:SMON:VAC OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;FUNC:SMON:IAC OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;TRIG:DEL MIN"
PRINT #5, " OUTPUT 17;FUNC:DEV1:MODE OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;FUNC:DEV2:MODE OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;COMP OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;CORR:LENG 1M"
PRINT #5, " OUTPUT 17;CORR:METH SING"
PRINT #5, " OUTPUT 17;CORR:LOAD:STAT OFF"
PRINT #5, " OUTPUT 17;TRIG:SOUR BUS"

CLOSE #5

'-----pedir nombre de archivo
COLOR 15: INPUT ; "Nombre de archivo (sin terminaciones, < 6 caracteres)"; nom$

PRINT
PRINT , " Espere un momento..."
nm$ = nom$: nom$ = c:\manojos\dat\" + nom$ + ".dat"

'-----Preparando el HP4284A para barrer frecuencias

OPEN "IEEE"FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, " REMOTE 17"
PRINT #1, " OUTPUT 17;*CLS"
PRINT #1, " OUTPUT 17;FORM ASCII"
PRINT #1, " OUTPUT 17;LIST:MODE SEQ"

'-----Proceso de medicion y toma de datos

6 OPEN nom$ FOR APPEND AS #4

PRINT #4,

PRINT #4, nm$; + DATE$; + TIME$
PRINT #4, "Medicion de resistencia R-X"
PRINT #4, "Voltage", R20", "X20", " R60", "X60", " R100", "X100", " R200", "X200", R500", "X500", " R1k",
"X1k", " R3k", "X3k", " R10k", "X10k"

f(1) = 20: f(2) = 60: f(3) = 100: f(4) = 200: f(5) = 500: f(6) = 1000: f(7) = 3000: f(8) = 10000
FOR j1 = 1 TO 8: fp(j1) = ((LOG(f(j1) / 20)) / (5 * LOG(10) - LOG(2))) * 400: NEXT j1
```

APÉNDICE B. PROGRAMA DE CONTROL (BASIC) Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA MEDICIONES V

```
volt = 0
FOR k = 1 TO 4 '————repetir mediciones para cuatro voltages
IF INKEY$ = CHR$(27) THEN 25
BEEP
volt = volt + .5: volt$ = STR$(volt) 'cambiar voltaje de excitacion
volt$ = " OUTPUT 17;VOLT "+ volt$
OPEN "IEEE"FOR OUTPUT AS #6
PRINT #6, " OUTPUT 17;DISP:PAGE MSET"
PRINT #6, volt$
SLEEP 5
CLOSE #6
OPEN "IEEE"FOR INPUT AS #2
PRINT #1, " OUTPUT 17;LIST:FREQ 20,60,100,200,500,1khz,3khz,10khz"
PRINT #1, " OUTPUT 17;DISP:PAGE LIST"
PRINT #1, " OUTPUT 17;INIT:CONT ON"
PRINT #1, "TRIGGER 17"
SLEEP 32 'con INTEG=MED/ =10 si AVG=1, =15 si AVG=2, =16 si AVG=3, =22 si AVG=4
'>>>>>>>>>OJO: SI el tiempo sleep es muy corto, la PC no recibe datos del HP y las toma como lecturas cero
PRINT #1, " ENTER 17"
IF INKEY$ = CHR$(27) THEN 25
CALL pant(R", "X", nm$)
LOCATE 13, 54: COLOR 13: PRINT ; "Medicion Numero="; k; "de 4"
col = ((1 + (-1) ^k) / 2) * 8
LOCATE 19, 52: COLOR (3 + col): PRINT ; "Datos medidos"
LOCATE 20, 52: PRINT ; ?:"; "V"; R"; "X"
j = 0
WHILE NOT EOF(2)
j = j + 1
INPUT #2, D1(j), D2(j), D3(j), D4(j)
IF D3(j) = 0 THEN
LOCATE 20 + j, 52: PRINT ; "b"; volt; D1(j); D2(j) 'buena medicion
ELSE
LOCATE 20 + j, 52: PRINT ; "m"; volt; D1(j); D2(j) 'mala medicion
END IF
WEND
CLOSE #2
IF INKEY$ = CHR$(27) THEN 25
'————Graficando y escribiendo archivo de datos
PRINT #4, volt, D1(1), D2(1), D1(2), D2(2), D1(3), D2(3), D1(4), D2(4), D1(5), D2(5), D1(6), D2(6), D1(7),
D2(7), D1(8), D2(8)
'**** Calculando escala para graficado
33 CALL max(D1(), 8, max1): CALL min(D1(), 8, min1): IF max1 = min1 THEN min1 = 0
CALL max(D2(), 8, max2): CALL min(D2(), 8, min2): IF max2 = min2 THEN min2 = 0
esc1 = 223 / (max1 - min1): esc2 = 223 / (max2 - min2)
```

APÉNDICE B. PROGRAMA DE CONTROL (BASIC) Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA MEDICIONES V

```
FOR kk = 1 TO 8
y1(kk) = 1 + (max1 - D1(kk)) * esc1
y2(kk) = 226 + (max2 - D2(kk)) * esc2
IF INKEY$ = CHR$(27) THEN 25
NEXT kk
FOR j3 = 1 TO 7: LINE (fp(j3), y1(j3))-(fp(j3 + 1), y1(j3 + 1)), 1: LINE (fp(j3), y2(j3))-(fp(j3 + 1), y2(j3 + 1)),
4: NEXT j3
22 NEXT k
25 CLOSE #4
PRINT
PRINT #1, "LOCAL 17"
CLOSE #1
END
```

SUBRUTINAS

```
SUB max (a(), s, mx)
mx = a(1)
FOR j4 = 2 TO s
IF mx > a(j4) THEN 31
mx = a(j4)
31 NEXT j4
END SUB
SUB min (a(), s, mn)
mn = a(1)
FOR j4 = 2 TO s
IF mn < a(j4) THEN 32
mn = a(j4)
32 NEXT j4
END SUB
```

```
SUB pant (a$, b$, c$) 'a$,b$ nombres de cantidades medidas, c$ nombre de archivo
CLS
SCREEN 12
WIDTH 80, 60
VIEW (5, 5)-(405, 455), 7, 0
LINE (0, 225)-(470, 225), 0
LINE (59, 0)-(59, 450), 0, , &HFF00
LINE (144, 0)-(144, 450), 0, , &HFF00
LINE (229, 0)-(229, 450), 0, , &HFF00
LINE (314, 0)-(314, 450), 0, , &HFF00
```

APÉNDICE B. PROGRAMA DE CONTROL (BASIC) Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA MEDICIONES V

LOCATE 4, 55: COLOR 7: PRINT ; "Mediciones R-X": COLOR 10: LOCATE 5, 55: PRINT ; "TEMPERATURA
CONSTANTE"

LOCATE 57, 56: COLOR 15: PRINT ; "20 100 1k 10k 100k 1M"

COLOR 7: LOCATE 7, 56: PRINT ; "Progreso de medicion":

COLOR 7: LOCATE 9, 58: PRINT ; "Nombre archivo": LOCATE 10, 61: COLOR 14: PRINT ; c\$ + ".dat"

LOCATE 2, 1: COLOR 11: PRINT ; a\$: LOCATE 31, 1: COLOR 12: PRINT ; b\$

COLOR 7: LOCATE 55, 55: PRINT ; " Oprima ESC para terminar"

END SUB

Apéndice C

Impedancia

La resistencia R es el valor de la oposición al paso de la corriente (sea corriente directa o corriente alterna) que tiene el resistor o resistencia. La reactancia X es el valor de la oposición al paso de la corriente alterna que tienen los condensadores (capacitores) y las bobinas (inductores). En este caso existe la reactancia capacitiva debido a los condensadores y la reactancia inductiva debido a las bobinas. Tanto R como X se miden en Ohms (Ω). Dependiendo del valor de la reactancia se puede decir que el circuito presenta reactancia capacitiva, cuando $X < 0$; reactancia inductiva, cuando $X > 0$; o es puramente resistivo, cuando $X = 0$.

Cuando en un mismo circuito se tienen estos elementos combinados (resistencias, condensadores y bobinas) y por ellas circula corriente alterna, la oposición de este conjunto de elementos al paso de la corriente alterna se llama impedancia. La impedancia tiene unidades de Ohms (Ω). Y es la suma de una componente resistiva (debido a las resistencias) y una componente reactiva (debido a las bobinas y los condensadores).

$$Z = R + iX \tag{C.1}$$

La $i = \sqrt{-1}$ que aparece, en la ecuación (C.1) indica que X es la parte imaginaria con R la parte real del número complejo Z y que la operación no es una suma directa, si no una suma fasorial (suma de fasores).

La ecuación (C.1) se representa en el plano complejo, o también llamado diagrama de Argand, en honor al matemático suizo Jean Robert Argand. Las reactancias se representan en eje Y (el eje imaginario) pudiendo dirigirse para arriba o para abajo del eje real, dependiendo de si es mayor la influencia de la bobina o la del condensador. Las resistencias se muestran en el eje X. (sólo en la parte positiva del eje X).

La magnitud de la impedancia es

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \tag{C.2}$$

y el ángulo de fase es

$$\theta = \tan^{-1} \frac{X}{R} \quad (\text{C.3})$$

Las impedancias de R, L y C se resumen en la tabla C.1 en donde w es la frecuencia de la corriente en el circuito

Elemento	Impedancia
Resistor	$Z = R$
Inductor	$Z = iwL$
Capacitor	$Z = \frac{1}{iwC}$

Tabla C.1. Impedancias de R, L y C

Si suponemos que en el manojito de nanotubos se encuentran presentes los elementos R, L y C, existirían muchas maneras de interconectarlos, lo que nos produciría muchos circuitos eléctricos. En este trabajo presentamos sólo algunos de los modelos teóricos físicamente aceptables (ver tabla C.2).

En la tabla C.2 presentamos 6 de 19 modelos teóricos propuestos para describir los resultados experimentales. Estos 6 modelos son considerados los más adecuados y aceptables para describir el fenómeno físico que tratamos en este trabajo. Suponemos que el manojito de nanotubos presenta una alta resistencia (R) lo que provocaría que los electrones se acumulen en los extremos del manojito produciendo una capacitancia (C); también suponemos, que los hilos que forman los manojitos pueden estar enredados en diferentes formas lo que nos produciría una inductancia L. Estas suposiciones nos proporcionan información acerca de las conexiones entre R y C, pero no con L. La resistencia debe estar en paralelo con el capacitor, pero no sabemos concretamente como es la conexión con el inductor.

También realizamos simulaciones de los 19 modelos teóricos propuestos (que no se presentan en este trabajo) con la finalidad de identificar el modelo que más se asemeje a los resultados experimentales. De la información proporcionada por la simulación seleccionamos solo 2 de los 19 modelos propuestos. De la tabla C.2, los modelos fueron el 3 y el 6. Con estos modelos teóricos, realizamos los ajustes correspondientes para cada resultado experimental. Los ajustes se realizaron con MATLAB desarrollando un programa de mínimos cuadrados no lineal que tampoco se presentan aquí.

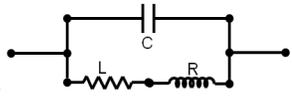
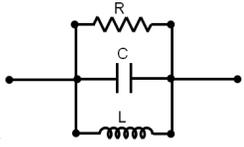
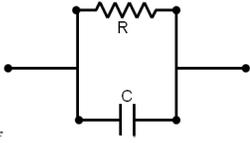
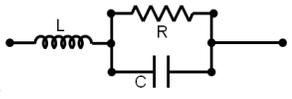
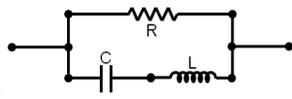
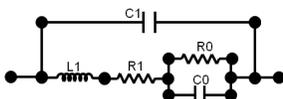
Modelos Teóricos		
Circuito		Impedancia equivalente en la forma $Z = R + iX$
6 <small>45.pdf</small>	 <p>Circuito 1</p>	$Z = R \left[\frac{1}{(1-w^2LC)^2 + W^2L^2L^2} + i \left(\frac{w\frac{L}{R}(1-w^2LC) - wRC}{(1-w^2LC)^2 + W^2L^2L^2} \right) \right]$
2 <small>46.pdf</small>	 <p>Circuito 2</p>	$Z = \frac{RwL}{-wL + i(w^2LRC - R)}$; si $\tau_L = \frac{L}{R}$ y $\tau_C = RC$ $\text{Re}(Z) = R \frac{w^2\tau_L^2}{w^2\tau_L^2 + (w^2\tau_L^2\tau_C - 1)^2}$ $\text{Im}(Z) = -R \frac{w\tau_L(w^2\tau_L\tau_C - 1)}{w^2\tau_L^2 + (w^2\tau_L^2\tau_C - 1)^2}$
2a <small>47.pdf</small>	 <p>Circuito 3</p>	$\text{Re}(Z) = R \frac{1}{1 + w^2\tau_C^2}$ $\text{Im}(Z) = -R \frac{w\tau_C}{1 + w^2\tau_C^2}$
4 <small>48.pdf</small>	 <p>Circuito 4</p>	$Z = \frac{R}{1 + w^2C^2R^2} + i \left(wL - \frac{R^2Wc}{1 + w^2C^2R^2} \right)$ $Z = R \left[\frac{1}{1 + w^2C^2R^2} + i \left(w\tau_L - \frac{w\tau_C}{1 + w^2C^2R^2} \right) \right]$
7 <small>49.pdf</small>	 <p>Circuito 5</p>	$Z = R \left[\frac{(w^2LC - 1)^2}{(1 - w^2LC)^2 + w^2C^2R^2} + i \left(\frac{(w^2LC - 1)wRC}{(1 - w^2LC)^2 + w^2C^2R^2} \right) \right]$
4b <small>50.pdf</small>	 <p>Circuito 6</p>	$\frac{1}{Z} = \frac{1}{i(-\frac{1}{wC1})} + \frac{1}{R1 + \frac{R0}{1 + w^2R^2_0C^2_0} + i \left(wL - \frac{wR^2_0C_0}{1 + w^2R^2_0C_0} \right)}$

Tabla C.2 Algunos de los Modelos Teóricos usados para describir el comportamiento de una manojo de nanotubos.

Bibliografía

- [1] R. E. Hummel; *Electronic Properties of Materials*, Springer-Verlag, 1992.
- [2] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [4] M. Meyyappan, *Carbon Nanotubes Science and Applications*, First Ed. (CRC Press), 2005.
- [5] M. Dean, R.D. De Fouw, B. Hamers, K. Schotenden. M.A.J. Veld; *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*, 2003.
- [6] S.V. Rotkin, S. Subramoney, *Applied Physics of Carbon Nanotubes*, First Ed. (Springer), 2005.
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus; *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, 2003.
- [8] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2941 (2000).
- [9] M. Radosavljevic, J. Lefebvre y A.T. Johnson, *Phys. Rev. B* 64, 241307 (2001).
- [10] P.G. Collins et al., *Phys. Rev. Lett.* 86, 3128 (2001).
- [11] T. Shimizu, H. Abe, A. Ando y H. Tokumoto, *Physica E*, 24 (2004) 37-41
- [12] T. Matsumoto y S. Saito, *Physica E* 29 (2005) 560-563.
- [13] P.Sundqvist, F.J. G-Vidal, F. Flores, M. M-Moreno, C. G-Navarro, J. S. Bunch y J. G-Herrero, por publicarse en *Nano Lett.* (2007).
- [14] P. Avouris y J. Chen, *Materials Today*, 9, 10 (2006)
- [15] J. Wei, H. Zhu, D. Wu y B. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4869 (2004).
- [16] Tesis de licenciatura de Z. Martínez, con el título "Nuevas Rutas para la Síntesis de Nanotubos de Carbono por Descarga Eléctrica en Hidrógeno".

- [17] K. Jiang, Q. Li y S. Fan, *Nature*, 419 (2002))
- [18] K. Jiang, Q. Li y S. Fan, Patente No: Us 7321188B2, (2008).
- [19] M. Tsutsui, K. Kuno, S. Kurokawa y A. Sakai, e-j. *Sci. Nanotech.* 5 (2007) 12-16.
- [20] Y. P. Zhao, B. Q. Wei, P. M. Ajayan, G. Ramanath, T. M. Lu, G. C. Wang, A. Rubio, y S. Roche, *Phys. Rev. B* 64, 201402 (2001).
- [21] A. Tselev, M. Woodson, C. Qian y J. Liu, *Nano Lett.* 8 (2008), 152-156.
- [22] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes, Topics Appl Physics* 111, 455-493, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [23] S. Rosenblatt, *Pushing the Limits of Carbon Nanotube Transistors*, Tesis doctoral, Cornell University (2006).
- [24] S. Ilani, L. A . K. Donev, M. Kindermann, P.L. Mc Euen, *Nature Phys.* 2, 687-681 (2006).