

Nuestra Facultad

RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL:

NANOELECTRÓNICA DEL CARBONO: NANOTUBOS Y NANOCINTAS

INTRODUCCIÓN

Las extraordinarias propiedades del grafeno y sus parientes cuasi-unidimensionales, los nanotubos y las nanocintas, son objeto de enorme interés, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Tienen extraordinarias propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, lo cual les ha valido popularmente la consideración de *supermateriales*. Estas formas alotrópicas del carbono se han propuesto para numerosas aplicaciones, especialmente en nanoelectrónica.

Las propiedades físicas de los nanotubos de carbono y de las nanocintas están estrechamente relacionadas con las del grafeno: en efecto, las nanocintas pueden considerarse como tiras de grafeno de anchura nanométrica y los nanotubos de carbono como estas tiras enrolladas formando cilindros, tal como se muestra en la figura 1.

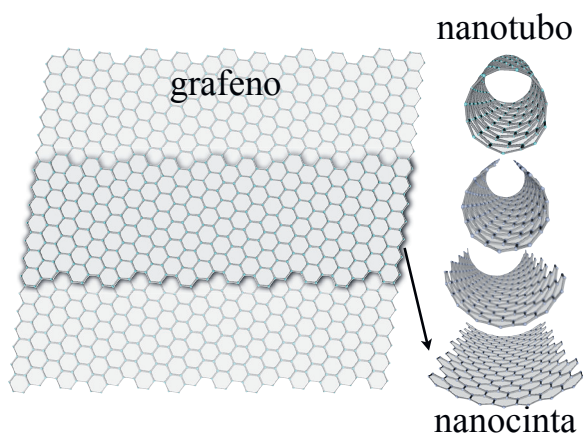


Figura 1. Hoja de grafeno en la que se resalta una nanocinta de grafeno (izquierda). En las figuras de la derecha se muestra cómo se obtiene un nanotubo de carbono enrollando la cinta de grafeno sobre su eje longitudinal.

El grafeno es un material bidimensional formado por una única capa de átomos de carbono. Los átomos están

dispuestos en una red hexagonal análoga a la de un panal de abejas. Esta estructura se debe a que la hibridación de los átomos de C en el grafeno es sp^2 ; estos orbitales híbridos se encuentran en un plano formando ángulos de 120° entre ellos.

El orbital p que queda sin hibridar se halla perpendicular a este plano y es el responsable de las propiedades electrónicas y de transporte a bajas energías. El comportamiento electrónico del grafeno se asemeja a un semiconductor de *gap* cero, donde las bandas de conducción y valencia se tocan en dos puntos inequivalentes, llamados valles electrónicos, en la primera zona de Brillouin. La relación de dispersión a baja energía es lineal: los portadores de carga se comportan como fermiones de Dirac sin masa, con una velocidad efectiva trescientas veces inferior a la velocidad de la luz. Esto permite hacer estudios de dinámica relativista en un sistema típico de estado sólido, lo que ha motivado numerosos trabajos de investigación. Sin embargo, la ausencia de *gap* es una desventaja para aplicaciones electrónicas, para las que son necesarias materiales semiconductores.

Los nanotubos y nanocintas tienen muchas propiedades en común con el grafeno, pero cuentan con una ventaja adicional: estos sistemas unidimensionales pueden comportarse como semiconductores según su geometría. En los nanotubos depende de la quiralidad y del diámetro de los mismos, mientras que en las nanocintas las claves son la anchura de la cinta y la forma de su borde. La posibilidad de tener diferentes comportamientos electrónicos en función de factores geométricos hace que estos sistemas sean interesantes para aplicaciones nanoelectrónicas. Por ejemplo, pueden formarse nanoestructuras compuestas sólo de carbono, como una unión entre un nanotubo metálico y otro semiconductor. Este tipo de unión puede tener comportamiento rectificador, por lo que sería algo así como un *diodo molecular*.

La principal característica de las nanocintas de grafeno es la presencia de estados localizados en sus bordes, lo que abre la posibilidad de utilizarlas para aplicaciones en nanoelectrónica. Además, las propiedades magnéticas de las nanocintas están directamente relacionadas con la

existencia de estos estados de borde y ha motivado que se propongan para dispositivos espintrónicos, que utilizan el espín en lugar de la carga en dispositivos de estado sólido.

El objetivo de esta Tesis Doctoral ha sido el estudio de las propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte de estas nanoestructuras basadas en carbono, nanotubos y nanocintas. Este estudio es de gran interés para la nanoelectrónica basada en el carbono, debido a que en sistemas de tamaño nanométrico aparecen fenómenos cuánticos que pueden emplearse en dispositivos electrónicos novedosos [1].

En la tesis se han empleado diferentes métodos y modelos dependiendo de las propiedades de interés y del propio sistema estudiado: el modelo de electrones fuertemente ligados (o *tight-binding*), el modelo de Hubbard (que incluye la interacción electrón-electrón), el modelo de masa efectiva (o *k-p*), y el programa SIESTA (basado en la teoría del funcional de la densidad). Para los sistemas sin periodicidad espacial se ha usado el método de empalme de las funciones de Green, y la conductancia se ha calculado con el formalismo de Landauer-Büttiker.

A continuación se citarán algunos de los resultados más relevantes de la tesis.

ESTADOS DE INTERCARA EN UNIONES ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO

Un tema que ha tenido una creciente actividad en estos últimos años ha sido el estudio de la física de las uniones entre diferentes nanotubos, para las que los estados de intercara (que generan densidades de electrones localizadas alrededor de la unión entre nanotubos) pueden dominar las propiedades ópticas, de transporte, y electrónicas. Esta parte de la tesis tiene el objetivo de aclarar el origen de los estados de intercara que se producen en las uniones entre nanotubos aquirales, que son aquellos con geometría “zigzag” o “arm-chair” [2].

A partir de un estudio sistemático de estos estados, se ha relacionado su origen con los estados de borde que aparecen en el grafeno. Esto permite predecir el número de estados en cualquier unión de tubos aquirales e incluso su energía dentro de una aproximación *tight-binding*. También se ha conseguido predecir la localización espacial del estado de intercara.

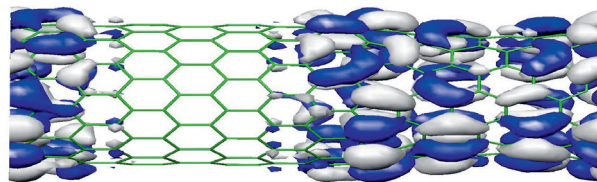


Figura 2. Localización de un estado de intercara en una unión entre un nanotubo (14,0) y otro (7,7), (14,0)/(7,7), obtenida mediante el código SIESTA.

OSCILACIONES DE FRIEDEL EN PUNTOS CUÁNTICOS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Al igual que en las uniones entre nanotubos aparecen estados de intercara; estos estados vuelven a aparecer en puntos cuánticos formados por nanotubos, formados por una unión doble (véase la figura 3). En esta heteroestructura hay dos intercara en las cuales aparecen estados electrónicos confinados. Cuando el tamaño del punto cuántico es grande, estos estados no interaccionan entre sí y se localizan a la energía de los estados de la unión simple. Pero cuando el tamaño del punto cuántico es relativamente pequeño los estados de intercara interaccionan y sus energías se desdoblan.

Hemos estudiado cómo el comportamiento de estos estados depende del tipo de nanotubo que da lugar al punto cuántico: en función del tamaño del punto cuántico, su energía muestra un comportamiento oscilatorio o bien un decaimiento monótono. Hemos relacionado este comportamiento con oscilaciones de tipo Friedel [3].

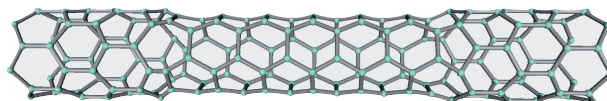


Figura 3. Punto cuántico formado por un nanotubo (3,3) entre dos nanotubos semiinfinitos zigzag (6,0).

NANOELECTRÓNICA EN NANOTUBOS ABIERTOS

En esta parte de la tesis se presenta una nueva nanoestructura formada por un nanotubo parcialmente desenrollado, el cual puede verse como la unión entre un nanotubo y una nanocinta (ver figura 4). Este sistema aprovecha las ventajas de los electrones confinados en una estructura tubular cuasiunidimensional (nanotubo)

junto con los estados de borde que aparecen en las nanocintas.

Hemos calculado las propiedades de transporte de este tipo de estructuras, demostrando que el nanotubo actúa como un contacto totalmente transparente para los electrones que provienen de la nanocinta. Además, la nanocinta selecciona un valle de conducción de los dos presentes en el nanotubo, comportándose como un filtro de valle [1]. El valle es un grado de libertad más que tienen los portadores de carga de algunos sistemas y su estudio se llama, en analogía con el uso de *espintrónica* para el espín del electrón, “valletrónica”.

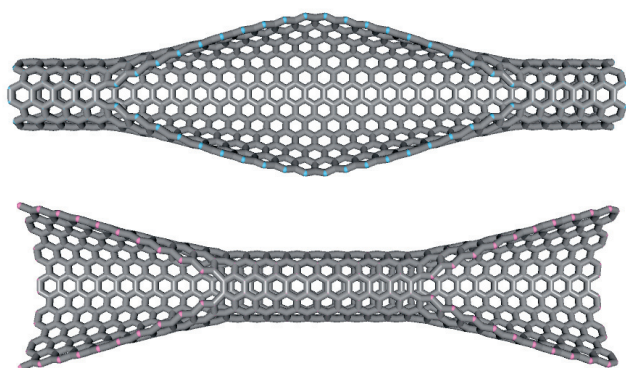


Figura 4. Nanotubo de carbono parcialmente desenrollado por el centro (arriba) y desenrollado por los extremos (abajo).

Cuando se introduce un campo magnético perpendicular a la estructura los estados de borde de la nanocinta se alinean de tal forma que el sistema pasa de ser antiferromagnético a ferromagnético, y se obtiene una magnetorresistencia gigante del orden del 100%.

COPOS DE GRAFENO BICAPA

Este sistema puede considerarse como un punto cuántico de una nanocinta bicapa entre dos contactos formados por nanocintas (véase la figura 5). La principal característica del transporte en este sistema es que la conductancia muestra oscilaciones periódicas dependientes de tres factores: la energía de los electrones incidentes, el acoplamiento entre las dos láminas y la longitud del copo bicapa. Se demuestra que el sistema compuesto por dos nanocintas parcialmente solapadas (figura 5 abajo) puede actuar como un dispositivo electromecánico: cuando una de las nanocintas se desliza sobre la otra, la conductancia oscila entre su máximo y cero [4].

Se pueden modificar estas características mediante la aplicación de un voltaje entre las nanocintas. El voltaje inducido sintoniza la conductancia de tal modo que se puede controlar el *gap* [5].

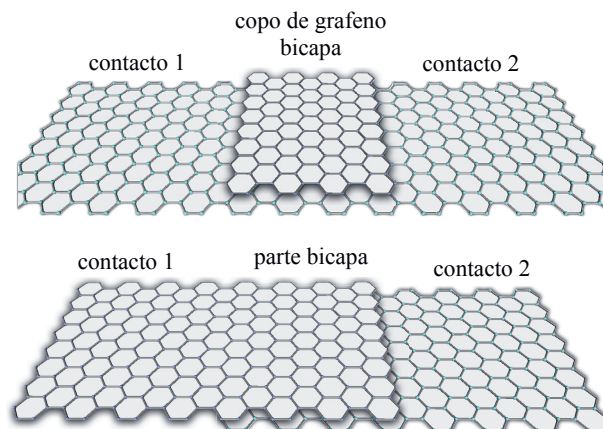


Figura 5. Estructura de un copo de grafeno bicapa con bordes armchair. Figura de arriba: los dos contactos pertenecen a la misma nanocinta. Figura de abajo: dos cintas parcialmente solapadas, en las que se puede ver como una parte central bicapa con contactos en diferentes capas.

INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS EN NANOCINTAS DE GRAFENO BICAPA

En este apartado de la tesis se estudia la interacción entre dos nanocintas de grafeno mediante cálculos de primeros principios. Se han realizado cálculos de energía total con la inclusión de fuerzas de van der Waals y polarización de espín. En nanocintas bicapa, tanto la disposición entre las capas como la estructura del borde determinan las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema completo.

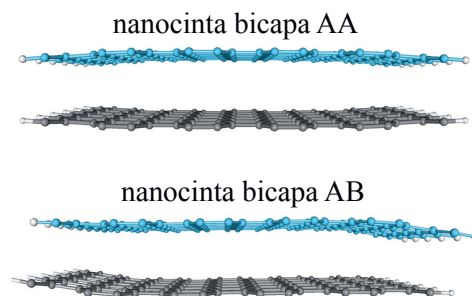


Figura 6. Nanocintas bicapa con apilamiento AA, donde la interacción entre los estados de borde hace que se combe por los extremos (arriba). Figura de abajo: mismas nanocintas pero con apilamiento AB, en este caso la estructura plana se deforma de tal manera que el borde exterior se combe sobre el otro.

Cuando las nanocintas tienen bordes acabados en zigzag, se ha encontrado que la polarización de espín influye significativamente sobre el apilamiento más estable. La interacción magnética entre los estados de borde de las dos cintas causa una deformación de la estructura plana, conduciendo a la reducción de la magnetización de cada capa [6].

Adicionalmente, se muestra cómo una nanocinta sobre una lámina de grafeno (véase la figura 1, izquierda) mantiene la magnetización para anchos mayores. Esto puede tener sus implicaciones en la creación de dispositivos magnéticos.

NANOCINTAS CON BORDES ARBITRARIOS

Como hemos indicado a lo largo de este resumen, los estados de borde en nanocintas dominan el comportamiento electrónico, magnético y de transporte de este tipo de estructuras de carbono. Por esta razón es importante identificar tales estados en cualquier nanocinta o estructura de grafeno con bordes. Existe una amplia bibliografía al respecto de este comportamiento en nanocintas con bordes zigzag o armchair, pero el comportamiento electrónico en bordes con quiralidades diferentes no se había establecido hasta la fecha.

En este capítulo de la tesis se muestran los resultados referentes al estudio de la estructura de bandas de nanocintas con bordes arbitrarios. Pueden predecirse los estados de borde de este tipo de cintas, así como la dispersión y su degeneración, sin hacer ningún tipo de cálculo. Se presenta una regla general para tal propósito [7].

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En conclusión, la tesis recoge las investigaciones llevadas a cabo acerca de las propiedades electrónicas, magnéticas y de transporte de sistemas derivados de nuevas formas alotrópicas del carbono. Esperamos que las estructuras analizadas en este trabajo inspiren la propuesta de otros sistemas de interés, a la espera de que los

avances experimentales determinen qué materiales y geometrías merecen ser investigados más a fondo.

Esta tesis se elaboró en el Departamento de Teoría y Simulación de Materiales del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), y en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias del Medio Ambiente de la Universidad de Castilla la Mancha.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Santos, L. Chico and L. Brey, *Physical Review Letters* **103**, 086801 (2009).
L. Chico, H. Santos, A. Ayuela, W. Jaskólski, M. Pelc and L. Brey, *Acta Physica Polonica A* **118**, 433 (2010).
- [2] H. Santos, A. Ayuela, W. Jaskólski, M. Pelc and L. Chico, *Physical Review B* **80**, 035436 (2009).
W. Jaskólski, M. Pelc, H. Santos, L. Chico and A. Ayuela, *Phys. Status Solidi C* **2**, 382 (2010).
- [3] A. Ayuela, W. Jaskólski, M. Pelc, H. Santos and L. Chico, *Applied Physics Letters* **93**, 133106 (2008).
L. Chico, A. Ayuela, M. Pelc, H. Santos and W. Jaskólski, *Acta Physica Polonica A* **114**, 1085 (2008).
- [4] J. W. González, H. Santos, M. Pacheco, L. Chico and L. Brey, *Physical Review B* **81**, 195406 (2010).
- [5] J. W. González, H. Santos, E. Prada, L. Brey and L. Chico, *Physical Review B* **83**, 205402 (2011).
L. Chico, J. W. González, H. Santos, M. Pacheco and L. Brey, *Acta Physica Polonica A* **122**, 299 (2012).
- [6] H. Santos, A. Ayuela, L. Chico and E. Artacho, *Physical Review B* **85**, 245430 (2012).
- [7] W. Jaskólski, A. Ayuela, M. Pelc, H. Santos and L. Chico, *Physical Review B* **83**, 235424 (2011).

Hernán Santos Expósito
Doctorando