



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS,
ELÁSTICAS Y VIBRACIONALES DE NANOTUBOS
DOPADOS CON NITRÓGENO Y BORO”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. RAÚL ARTURO ESPEJEL MORALES

TUTOR

**DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTÍNEZ
FACULTAD DE CIENCIAS**

COMITÉ TUTOR

**DR. VÍCTOR MANUEL ROMERO ROCHÍN
INSTITUTO DE FÍSICA**

**DR. JOSÉ JESÚS CARLOS QUINTANAR SIERRA
FACULTAD DE CIENCIAS**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Estudio de las Propiedades Electrónicas,
Elásticas y Vibracionales de Nanotubos
Dopados con Nitrógeno y Boro*

Tesis Doctoral

Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Raúl Arturo Espejel Morales

2014

Vo. Bo.

Comité Tutorial

Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez

Dr. Víctor Manuel Romero Rochín

Dr. José Jesús Carlos Quintanar Sierra

Índice general

Introducción	1
1. Antecedentes	7
2. Generalidades	11
2.1. Herramientas para el cálculo de propiedades electrónicas	12
2.2. Nanotubos puros	18
2.2.1. Estructura	18
2.2.2. Estructura de bandas del grafeno mediante la aproximación del enlace fuerte (<i>tight binding</i>)	19
2.2.3. Plegado de zona (<i>zone-folding</i>) para el cálculo de bandas de nanotubos tipo <i>zig-zag</i> y <i>armchair</i>	24
3. Desarrollo y Resultados	29
3.1. Optimización de Estructura	31
3.2. Propiedades Mecánicas	36
3.2.1. Propiedades Vibracionales	36
3.2.2. Propiedades Elásticas	40

Energía de Deformación	40
Módulo de Young	41
Razón de Poisson	43
3.3. Propiedades Electrónicas	46
4. Conclusiones	51
4.1. Conclusiones	52
Apéndice A. La Teoría de la Funcional de la Densidad	55
Referencias	61
Artículo publicado	63

Introducción

Desde su descubrimiento en 1991 por Iijima [1], los nanotubos de carbono han generado un gran interés debido a sus propiedades mecánicas, su baja densidad, alta dureza, alta solidez, y sus extraordinarias propiedades electrónicas. Los nanotubos de carbono (CNT) se dividen en dos categorías generales: una de ellas es el nanotubo de pared única (SWCNT, siglas de *single wall carbon nanotube*), se puede imaginar como una hoja de grafeno enrollada en forma de cilindro, esto es, su superficie está formada por una red hexagonal de átomos de carbón y su diámetro típicamente varía entre 1 y 5 nm. La otra forma es el nanotubo de paredes múltiples (MWCNT, siglas de *multiple wall carbon nanotube*), donde se tienen varios nanotubos concéntricos. Éstos pueden llegar a tener del orden de 50 capas, con un diámetro interno típico entre 1.5 y 15 nm (correspondiente al tubo más interno) y un diámetro externo (correspondiente al tubo más externo) entre 2.5 y 30 nm. De las dos categorías, los nanotubos de pared única son más estables, sin embargo el proceso experimental para su obtención es más complejo que los multicapa.

Los nanotubos monocapa pueden tener un comportamiento electrónico metálico o semiconductor, dependiendo de su quiralidad (la forma en que se enrolla la hoja de grafeno). Esta diversidad de propiedades electrónicas abre una posibilidad para la obtención de nuevos dispositivos *nanoelectrónicos*, como nanocables, uniones metal/semiconductor formadas de combinaciones de nanotubos metálicos y semiconductores, e inclusive dispositivos activos como *nanotransistores*.

El diseño de materiales y dispositivos nanoscópicos basados en nanotubos de carbono requiere el control de sus propiedades físicas, en particular es deseable controlar la estructura de bandas electrónicas, así como sus propiedades mecánicas. Para dicho fin ha sido necesario estudiar la relación de estas propiedades con su diámetro y quiralidad, así como el efecto sobre éstas debido a la inclusión de dopantes como nitrógeno o boro. Al respecto, existen reportes en la literatura sobre la implementación de compuertas lógicas en circuitos integrados (IC) basados en nanotubos de carbono con un voltaje de alimentación nominal de 0.4 V (típicamente, los microcircuitos tipo CMOS (*complementary metal oxide semiconductor*) requieren un voltaje de 5.0 V), que es menor a la caída de voltaje a través de un diodo de silicio como los utilizados en la electrónica de hoy en día [2]. Este desarrollo puede extender la

validez de la ley de Moore modificada en 1975, que dice que aproximadamente cada 24 meses se duplica el número de transistores por unidad de superficie en un circuito integrado. De acuerdo con el desarrollo de la microelectrónica en 2007, Moore predijo que esta ley sería válida hasta 2017.

Dado que el enlace C=C en el grafito es el vínculo más fuerte en la naturaleza, un nanotubo de carbono es considerado como la fibra más resistente (en la dirección de su eje). Por otra parte, los nanotubos de pared única (*single wall*) son bastante flexibles en la dirección normal a su superficie.

En los nanotubos de carbono monocapa, hay dos tipos de fuerzas en los enlaces de los átomos de carbono que producen sus propiedades elásticas características; las fuerzas de enlace σ y las fuerzas de enlace π .

Para formar un nanotubo monocapa a partir de una hoja de grafeno, la energía total del nanotubo se incrementa por la energía de deformación asociada con la curvatura del nanotubo, la cual aumenta al disminuir su diámetro, de manera que un nanotubo con un diámetro pequeño es menos estable que un nanotubo con un diámetro mayor.

En los materiales basados en carbono, los enlaces covalentes sp^2 forman una estructura tipo panal de abeja. Por lo tanto para el estudio de la fuerza en la dirección del eje del nanotubo, éste puede considerarse como una película delgada elástica, para la cual es válida la teoría elástica clásica. Por otra parte, también debido a la estructura formada por enlaces σ , se espera que el nanotubo se deforme fácilmente al aplicar una fuerza perpendicular a su superficie. Así mismo, al no existir interacciones entre capas, la sección transversal de los nanotubos de carbono se deforma fácilmente al aplicar de una fuerza normal a su eje, soportando flexiones importantes sin que se fracturen.

Los nanotubos de carbono poseen muchas de las propiedades mecánicas de fibra de carbono, además de algunas otras con respecto a su flexibilidad, su capacidad para soportar deformaciones en su sección transversal y de torsión, su extensibilidad, y su capacidad para resistir compresión sin fracturarse. Al igual que las fibras de carbono

que se producen comercialmente para aplicaciones aeroespaciales, los nanotubos de carbono muestran excelentes características de resistencia ante la extensión, además de una notable flexibilidad que les permite doblarse sobre sí mismos formando toroides. Mientras que las fibras de carbono se fracturan fácilmente al comprimirse, los nanotubos de carbono forman pliegues que pueden relajarse elásticamente cuando se libera la tensión, recuperando su forma original.

Aunque la contribución de electrones π a la energía elástica es relativamente pequeña en comparación con la de los electrones σ , la contribución de los primeros es importante para la obtención de la distorsión reticular conocida como la distorsión Peierls. Aunque un tercio de los nanotubos de carbono que se pueden formar tienen propiedades metálicas, y la inestabilidad Peierls se ve favorecida en sistemas de baja dimensionalidad, la distorsión de la red asociada a este efecto, puede ser insignificante en el caso de los nanotubos de carbono ya que la inestabilidad Peierls causa una transición metal-aislante mediante la apertura de una brecha de energía en el nivel de Fermi causada por el aumento de energía electrónica debida a la distorsión de la red en una celda unitaria doble. Los valores de la distorsión se determinan minimizando la energía total como una función de la distorsión, en el que el aumento de energía asociada con la interacción de los electrones π con la red está equilibrada por la pérdida de energía potencial de la red.

Las propiedades electrónicas de nanotubos de carbono, el efecto del dopaje con átomos de boro y nitrógeno sobre el nivel de Fermi en la brecha de energía se han estudiado durante varios años. Se ha encontrado que el dopaje con bajas concentraciones de nitrógeno induce niveles por debajo de la banda de conducción, y por encima de la banda de valencia al dopar con boro, lo que hace posible controlar la brecha de energía de estos semiconductores mediante el dopaje mixto con dichos elementos [3].

Las propiedades mecánicas (elásticas y vibracionales) de los nanotubos de carbono también tienen aplicaciones importantes en el desarrollo de nuevos materiales, tanto que éstas han sido el estándar para su desarrollo debido a su alta rigidez, flexibilidad y resistencia a la fractura. Por lo tanto, el análisis de los mecanismos

para controlar y mejorar estas propiedades es esencial para el progreso en esta área. En un esfuerzo para optimizar el rendimiento de estas propiedades, se han realizado estudios sobre el efecto de la inclusión de dopantes [4–9]. En este sentido, se ha obtenido una reducción del 50 % en la elongación a la fractura (*elongation upon fracture*) de nanotubos de carbono (6,6) y (10,0) dopados con nitrógeno y fósforo a bajas concentraciones (1 átomo de impureza en 200 de carbono) respecto a nanotubos puros, mientras que el módulo de Young permanece sin cambios [10]. Para concentraciones de dopantes mayores (del orden del 25 % de boro) en los mismos sistemas y usando dinámica molecular, se observó que el módulo de Young decrece hasta en un 30 % [5]. En un estudio más reciente donde se emplean modelos de elemento finito a nanotubos (10,10) y (14,0), se obtuvo una reducción del módulo de Young del 10 % al dopar con 5 % de silicio, observándose un comportamiento aproximadamente lineal entre esta reducción y la concentración del dopante [11, 12]. Aunque estos estudios muestran que la inclusión de impurezas no aumenta la resistencia de los nanotubos, algunos trabajos experimentales han logrado obtener una región plástica previa a la fractura en pruebas de tensión-deformación al dopar con nitrógeno, lo cual no se observa en los nanotubos puros [4, 13].

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades estructurales, vibracionales, elásticas, y electrónicas de los nanotubos de carbono tipo *armchair* y *zig-zag* puros y con impurezas de nitrógeno o boro mediante la teoría de funcional de la densidad (DFT). Se realizó un estudio sistemático de estas propiedades en nanotubos tipo *zig-zag* [(n, 0), n = 4, 6, 7, 8] y *armchair* [(n, n), n = 4, 5] dopados con boro o nitrógeno. En la parte elástica se presenta la energía de deformación, el coeficiente de Poisson, la rigidez elástica, y el módulo de Young de los nanotubos estudiados, se analizan las diferencias entre los nanotubos de carbono puros y dopados. También se observa el efecto de las impurezas en las frecuencias vibracionales, estudiando el modo de respiración radial. Para la parte electrónica, se utiliza la función de localización de electrones, densidad de carga, densidad de estados parcial y estructuras de banda para observar el efecto de las impurezas en los casos más representativos. Los cálculos de energía totales se realizaron usando el código VASP. Usamos un punto de corte de energía de onda plana de 470 eV para asegurar una

precisión adecuada en los cálculos. Se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para la energía de intercambio y correlación con la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof.

Capítulo 1

Antecedentes

Antecedentes

Los nanotubos de carbono monocapa (SWCNT, por *single wall carbon nanotubes*) están constituidos por átomos de carbono en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafeno. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por *multiwall carbon nanotubes*) están formados por varios nanotubos concéntricos con diferentes diámetros. En ambos casos su principal característica es que muestran una relación longitud - diámetro muy elevada, ya que su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta varios milímetros.

Los MWCNT fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima (posteriormente se descubrieron los SWCNT), de la empresa NEC. Desde el principio mostraron propiedades novedosas dada estructura casi unidimensional y desde entonces los métodos de síntesis, así como para su caracterización, han sido objeto de gran interés y dedicación por el medio científico.

Sin embargo, la primera síntesis industrial de lo que ahora conocemos como nanotubos de carbono de pared múltiple, se produjo en la década de 1980, y aún anteriormente, en los 50's se habían observado nanofibras huecas de carbono, sin embargo, la actividad comercial ha crecido sustancialmente durante la última década. Desde 2006, la capacidad de producción de nanotubos de carbono en todo el mundo ha aumentado por lo menos 10 veces, y el número anual de publicaciones en revistas y patentes relacionadas ha ido en aumento [14] como puede verse en la figura 1.1.

La propiedad electrónica más importante de los nanotubos de carbono es que pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de la forma en que se enrollaría la lámina de grafeno que lo formaría, de hecho, no todos los nanotubos semiconductores tienen la misma brecha electrónica. Cuanto más pequeño es el diámetro del nanotubo habrá menos estados permitidos cerca del nivel de Fermi, que estarán muy separados energéticamente, al aumentar el diámetro, aumentan también el número de estados y disminuye su separación.

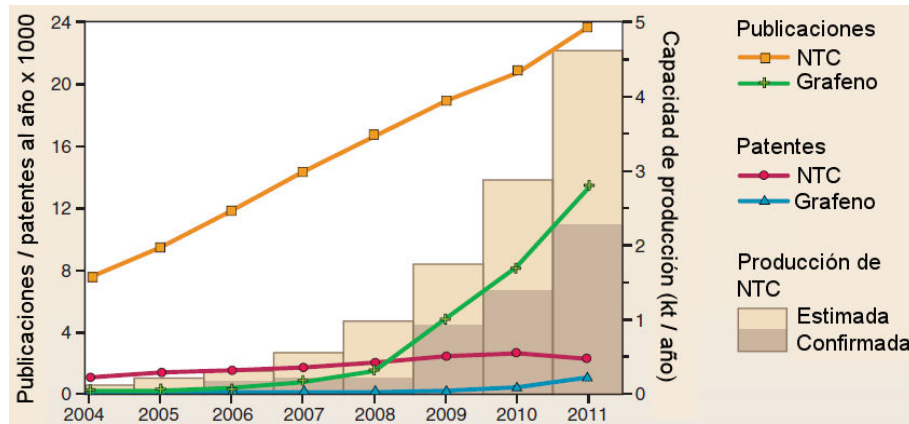


Figura 1.1: Publicaciones de revistas y patentes mundiales emitidas por año y la capacidad de producción anual. [14]

Por lo anterior, es fundamental el controlar las dimensiones de los nanotubos para desarrollar aplicaciones, por lo que los métodos de crecimiento también han sido objeto de estudio intenso. Asimismo, es posible controlar las propiedades electrónicas y mecánicas de estas estructuras mediante la introducción de defectos (vacancias o impurezas sustitucionales) [7, 8]

El hecho de que los nanotubos semiconductores puedan tener distintos gaps y distintas conductividades abre un enorme número de posibilidades para la fabricación de nanodispositivos. En la referencia [15] se describe un nanotransistor de efecto

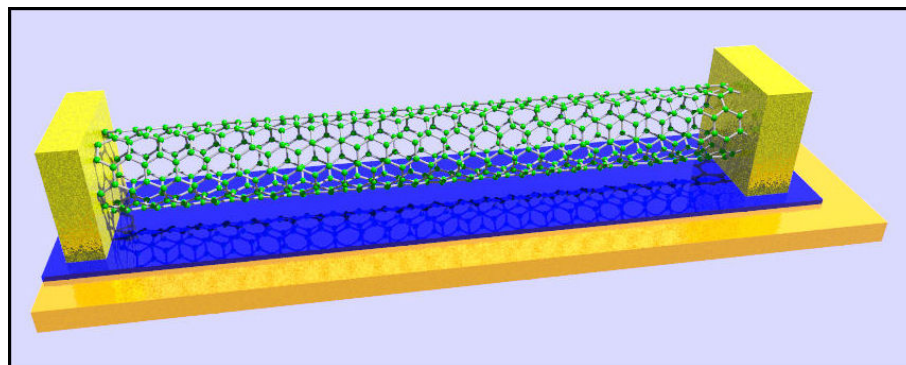


Figura 1.2: Representación de un NT-FET.

de campo (FET, por *field effect transistor*) nanométrico colocando un nanotubo semiconductor entre dos electrodos metálicos (colector y emisor). El flujo de electrones que pasaría a través del nanotubo, se controlaría aplicando los voltajes adecuados a un tercer electrodo (base) que produciría el campo eléctrico responsable de modificar la conductividad del nanotubo. Un FET basado en nanotubos (NT-FET) podría funcionar a temperatura ambiente como los transistores de silicio, pero con mucho menor consumo.

Asimismo, los nanotubos de carbono poseen excelentes propiedades mecánicas; alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad. Los nuevos materiales basados en nanotubos de carbono pueden ser aptos para aplicaciones muy específicas como las aeroespaciales. En este sentido, el estudio de la inclusión de dopantes para modificar las propiedades mecánicas ha cobrado gran interés. Por mencionar algunos resultados relacionados en este trabajo, podemos citar a Cruz-Silva [10] quien reporta que no observa cambios significativos en el módulo de Young al dopar nanotubos de carbono (6,6) y (10,0) con nitrógeno y fósforo a bajas concentraciones (1 átomo de impureza en 200 de carbono). En otro estudio de nanotubos (10,10) y (14,0), Ghavamian y Zhang reportan una reducción del módulo de Young del 10% al dopar con 5% de silicio, y encuentra una relación lineal entre esta reducción y la concentración del dopante [11,12]. Por otro lado, para concentraciones de dopantes de 25% de boro en nanotubos (6,6) y (10,0), Hai-Yang observó que el módulo de Young decrece hasta en un 30% [5].

Como ha quedado de manifiesto, el estudio de las propiedades de los nanotubos de carbono, así como el efecto de dopantes en estructuras basadas en carbono ha sido un tema de gran interés en los últimos años debido a su enorme potencial en cuanto a aplicaciones tecnológicas. Por lo anterior es crucial tener a la mano herramientas y métodos para la caracterización de NTC's y los efectos de impurezas, lo que motiva a esta tesis, que muestra un método integral para calcular las características más relevantes de los nanotubos de carbono y el efecto de dopantes a bajas concentraciones, basado en el cálculo de la energía total dentro del marco de las teorías de primeros principios.

Capítulo 2

Generalidades

2.1. Herramientas para el cálculo de propiedades electrónicas

Para describir las propiedades de un sistema electrónico, en particular, un cristal, a partir de métodos de primeros principios, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, en la cual está contenida toda la información del sistema:

$$H\Psi = E\Psi$$

donde el operador hamiltoniano del sistema, formado por M núcleos y N electrones. Con el fin de describir con precisión la influencia de todas las interacciones del sistema, este operador incluye la energía cinética de los núcleos, la de los electrones, la energía de interacción electrón-núcleo, electrón electrón, y núcleo núcleo, de modo que toma la forma:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I^M \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}.$$

Donde r y R denotan las posiciones de los electrones y de los núcleos respectivamente, Z y M son la carga y masa de los núcleos. Ya que la mayoría de los sistemas de interés están formados por un gran número de átomos, es imposible resolver directamente la ecuación de Schrödinger estacionaria para el hamiltoniano anterior, por lo cual se consideran algunas simplificaciones, lo que conduce, necesariamente, a resultados aproximados.

La ecuación de Schrödinger se simplifica mediante el desarrollo de aproximaciones a las correlaciones electrónicas con la precisión suficiente como para obtener una predicción adecuada de las propiedades del material a estudiar. La primera aproximación implica distinguir a los electrones de valencia de los electrones internos.

Los electrones internos son los que se encuentran en los orbitales completamente ocupados, en el caso del átomo de carbono, los orbitales son los $1s^2$, y los de valencia ocupan el orbital incompleto, $2s^2, 2p^2$. Estos electrones están alrededor de los núcleos, formando un “núcleo iónico”.

La segunda aproximación es la llamada *aproximación adiabática* o de Born-Oppenheimer, que implica el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear. Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es comparativamente pequeña, y el término de energía cinética relacionado con los núcleos sería despreciable en la ecuación de Schrodinger. Esta aproximación reduce un problema de muchos cuerpos a la dinámica de los electrones en presencia de una configuración de iones fijos. Se considera también el término de interacción ion-ion, ya que su posición se puede variar con el fin de determinar la energía mínima del sistema. En esta aproximación los núcleos se tratan clásicamente y su estado base se obtiene como el mínimo de su energía potencial.

De esta forma, el hamiltoniano del sistema se reduce a

$$H = T_e + V_{\text{ion}-e} + V_{e-e} + V_{\text{ion-ion}},$$

donde T_e es la energía cinética del electrón y está dada por

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2,$$

$V_{\text{ion}-e}$ es la energía potencial debida a la interacción electrón-ion;

$$V_{\text{ion}-e} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|},$$

La energía potencial debido a la interacción electrón-electrón está representada como V_{e-e} y dada por

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}.$$

Y finalmente, la energía potencial debido a la interacción de ion-ion es

$$V_{\text{ion-ion}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}.$$

El hamiltoniano puede modificarse posteriormente empleando pseudopotenciales que reemplazan la interacción ion-ion de los electrones internos.

En 1920, Douglas Hartree desarrolló un método que lleva su nombre, la aproximación de Hartree. Ésta da una solución a la ecuación de Schrödinger de múltiples electrones y consiste en definir el potencial separándolo en un potencial electrónico V_e , y un potencial iónico V_{ion} . Durante la interacción, un electrón es afectado por el campo eléctrico debido al resto de ellos. Esto lleva a que estos últimos se tratan como una distribución uniforme de carga negativa con una densidad de carga que se define como

$$\rho_i(r) = -e \sum_i |\psi(r)|^2.$$

El potencial electrónico puede involucrar a la densidad de carga, de la siguiente manera

$$V_e = e^2 \sum_i \int \frac{|\psi_i(r')|^2}{|r - r'|} dr'$$

Entonces, al sustituir la ecuación anterior y el potencial de interacción ion-ion V_{ion} en la ecuación de Schrödinger

$$[T_e + V(r)] \psi_k(r) = \varepsilon(k) \psi_k(r),$$

donde k es el vector de onda y r denota la posición del electrón, y se supone que las contribuciones de la interacción electrón-electrón pueden ser modeladas mediante la elección de un potencial periódico adecuado $V(r)$, se obtiene la ecuación de Hartree:

$$\epsilon_i \psi_i(r) = [T_e + V_{\text{ion}}(r) + V_e(r)] \psi_i(r).$$

Esta aproximación se complementa al introducir el llamado término término de intercambio, llegando a la aproximación de Hartree Fock, que se construye a partir de la aproximación de electrón independiente, donde se considera un hamiltoniano como la suma de hamiltonianos de un solo electrón, esto es:

$$H_{\text{ap}} = \sum_{i=1}^N [T_e + V(r_i)],$$

donde $V(r_i)$ es la energía potencial de un electrón en el campo de todos los núcleos y N es el número de electrones en el sistema. La función de onda del sistema será el producto de estados de un solo electrón:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_n(x_n),$$

donde los orbitales ψ_i son estados propios de la ecuación de Schrödinger de un electrón. Estos estados propios son ortogonales y no correlacionados debido al hecho de que se considera que cada partícula es independiente de otras. Los términos x_i son la combinación de del espín s_i y de la coordenada orbital r_i , $x_i = (r_i, s_i)$.

La densidad de probabilidad de encontrar a los electrones en las coordenadas orbitales está dada por

$$\rho(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_2)|^2 \dots |\psi_N(x_N)|^2$$

Esta ecuación es el producto de densidades de probabilidad de un electrón. Un estado $\psi(x_i)$ con la permutación de x_i es también una solución de la ecuación de Schrödinger, pero requerimos que el estado sea antisimétrico con el intercambio de cualesquiera dos electrones con el fin de satisfacer el principio de exclusión de Pauli. La solución de la ecuación Schrödinger se puede determinar mediante la sustitución de la función de onda $\psi(r)$ por un determinante de Slater de las funciones de onda de un electrón.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} [\psi_1(x_1), \psi_2(x_2), \dots, \psi_N(x_N)]$$

El determinante de Slater es útil para la obtención del término de intercambio que actúa entre los electrones del mismo espín. La aplicación de este tercer término a la ecuación de Hartree conduce a la ecuación de Hartree-Fock:

$$\epsilon_i \psi(r) = [T_e + V_{\text{ion}}(r) + V_e] \psi_i(r) - \frac{1}{2} \sum_j \int \psi_j^*(r) \psi_i(r) \psi_j(r) \frac{d^3 r'}{|r - r'|}$$

El término de intercambio introduce algunas complicaciones a la ecuación de Hartree y ocasiona que la ecuación de Hartree - Fock sea difícil de resolver debido a su naturaleza no local. De modo que la aproximación de Hartree -Fock sea una mejora cuestionable. De hecho, en algunos cálculos da resultados menos satisfactorios que la aproximación de Hartree. Esta aproximación falla debido a que se ignora la correlación electrónica, sin embargo es útil para cálculos moleculares. Esta aproximación no describe completamente las propiedades de los metales especialmente en el cálculo de densidad de estados. Los electrones que más contribuyen a las propiedades metálicas son los cercanos a la energía de Fermi, la teoría Hartree Fock predice que estos electrones tienen velocidades infinitas. La función de densidad de estados, que debe ser similar a la de un gas de electrones libres, se aproxima a cero cerca de la energía de Fermi. Por lo anterior es necesario conocer las limitaciones de esta aproximación para aplicarla a los sistemas adecuados.

En un tratamiento mecánico cuántico estándar para el estudio de las propiedades electrónicas a nivel atómico el objeto básico es la función de onda y los observables son calculados a partir de ésta. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es muy difícil de manipular, ya que para N partículas se tiene una función de $3N$ variables. La teoría de la funcional de la densidad (DFT) es una formulación alternativa donde la cantidad central es la densidad y no la función de onda para muchos cuerpos, como en el caso de los métodos Hartree - Fock. La ventaja radica en que la densidad es mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. Puede verse una descripción más detallada en el Apéndice A.

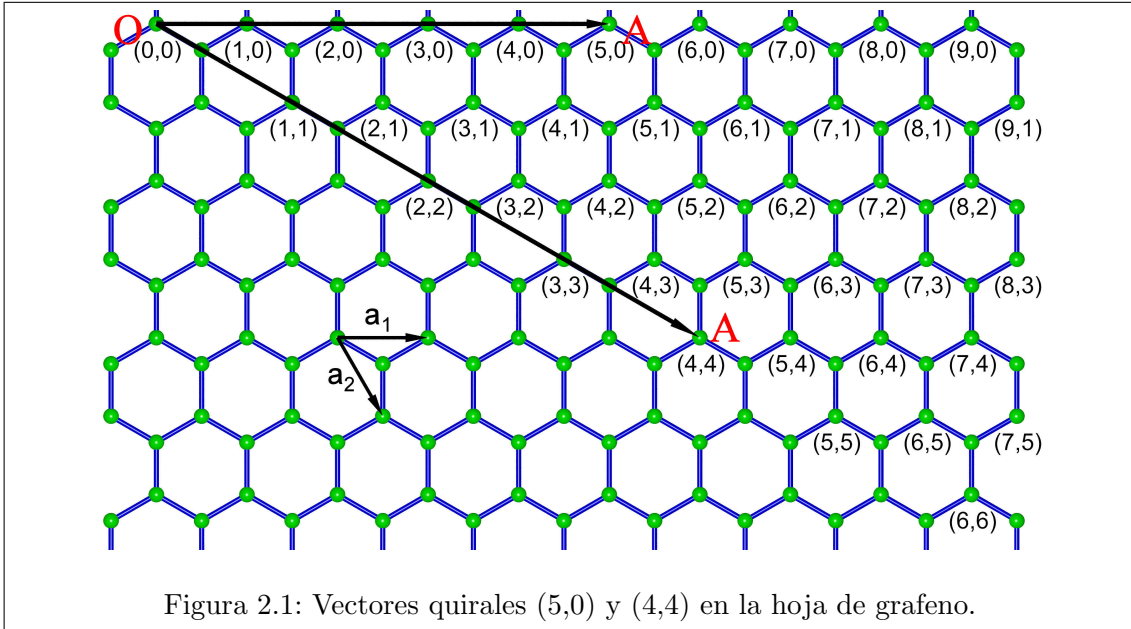
2.2. Nanotubos puros

En esta sección se incluye una visión general de la estructura de los nanotubos de carbono, que se puede ver como la hoja monoatómica del grafeno “enrollada” sobre sí misma, de este modo pueden formarse distintas configuraciones tubulares de acuerdo a la manera en que se enrolla. Dos tipos de éstas son las de los nanotubos *zig-zag* y *armchair*, los cuales son nuestro objeto de estudio y cuya estructura se detallará más adelante. Asimismo, mostraremos el cálculo de bandas electrónicas para estos nanotubos precisamente a partir del cálculo propio para el grafeno, empleando la aproximación de enlace fuerte (*Tight Binding*), y aplicando las condiciones de frontera periódicas correspondientes (*zone folding* ó plegado de zona). Este cálculo aproximado arroja información acerca del carácter metálico o semiconductor de los nanotubos de acuerdo a su estructura.

2.2.1. Estructura

Los nanotubos de carbono son una forma elemental de carbono. Se pueden ver como láminas de grafeno (es decir, una estructura bidimensional en la cual hay un átomo de carbono en cada vértice de la estructura hexagonal, tipo panal de abeja) enrolladas sobre sí mismas. Cuando se trata de un solo tubo son llamados nanotubos monocapa y multicapa cuando se tienen varios tubos concéntricos.

En la figura 2.1, se muestra el vector $C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, conocido como vector quiral, el cual conecta dos sitios cristalográficos equivalentes **O** y **A** en la hoja de grafeno. Cuando el ángulo θ (ángulo quiral) que forma este vector respecto a la horizontal es igual a cero ($m = 0$), el nanotubo que formará se le llama *zig-zag*, y cuando sea 30° (esto es, cuando $n = m$), formará un nanotubo tipo *armchair*. Estas dos estructuras son fundamentales debido a su simetría y tienen propiedades bien definidas, las cuales estudiaremos más adelante. Sin embargo, cualquier par de enteros n y m , definirán una forma de enrollar el grafeno para formar un nanotubo [16].



2.2.2. Estructura de bandas del grafeno mediante la aproximación del enlace fuerte (*tight binding*)

El grafeno es una estructura bidimensional formada por átomos de carbono unidos por enlaces tipo sp^2 formando hexágonos (estructura tipo anillo de benceno), con dos átomos en la base y dos vectores de red (figura 2.2).

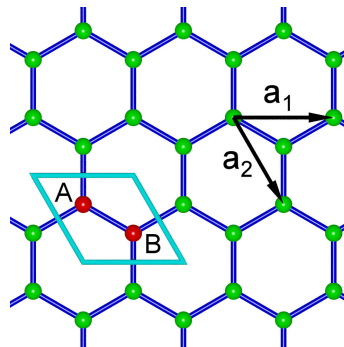


Figura 2.2: Vectores de red y celda unitaria del grafeno.

El cálculo de las bandas electrónicas de los nanotubos de carbono puede hacerse a partir del cálculo del grafeno; esto es, obtener la expresión de la energía para esta estructura bidimensional para después aplicar las condiciones de periodicidad apropiadas para modelar al nanotubo “enrollando” la hoja. De este modo, emplearemos la aproximación de “enlace fuerte” (*tight-binding*), despreciando la curvatura de esta estructura y considerando que la energía de interacción entre primeros vecinos es igual a la del grafito cristalino, a esta aproximación se le llama “método de plegado de zona” (*zone-folding*).

La aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos, consiste en expresar la función de onda de un sistema como

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = \sum_j c_j |\phi(\vec{r} - \vec{r}_j)\rangle, \quad (2.1)$$

donde $|\phi_j\rangle$ representa el vector de estado del átomo aislado j , y este índice corre sobre todos los átomos del sistema, aunque en nuestro caso despreciaremos las interacciones más allá de primeros vecinos. Ahora bien, dado que tenemos un sistema periódico, el teorema de Bloch nos permite expresar la función de onda de un electrón en el sistema como:

$$|\Psi(r)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j\right) |\phi(\vec{r} - \vec{r}_j)\rangle, \quad (2.2)$$

donde \vec{r}_j denota al vector de posición de cada uno de los átomos del sistema y \vec{k} es el llamado *vector de onda*. Así, considerando dos átomos A y B, en el caso particular del grafeno a una distancia $a_{c-c} = a/\sqrt{3}$ (como se muestra en la figura 2.3), y considerando sólo los primeros vecinos, podemos expresar el vector de estado del sistema formado por estos átomos como:

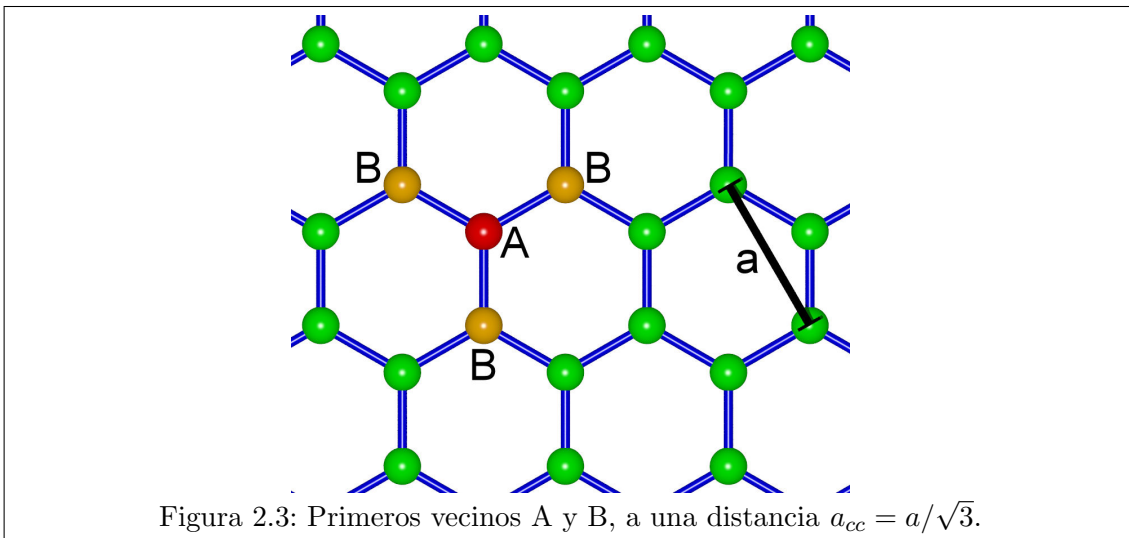
$$|\Psi\rangle = c_1 |A\rangle + c_2 |B\rangle, \quad (2.3)$$

el cual, al sustituir en la ecuación de Schrödinger, y proyectar sobre los estados $\langle A|$ y $\langle B|$, nos lleva a la conocida ecuación secular [17]:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{AB}^* & H_{AA} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

donde hemos considerando que las funciones base están normalizadas y usando las propiedades de ortogonalidad, se tiene que:

$$\begin{aligned} (H_{AA} - E)^2 &= |H_{AB}|^2 \\ E &= -E_0 \pm |H_{AB}|^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$



Donde H_{AB} , se puede expresar utilizando la ecuación (2.2) como:

$$\begin{aligned}\langle A|H|B\rangle &= H_{AB} = \sum_j \sum_m \exp\left(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_m)\right) \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{r}_m) | H | \phi_B(\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle \\ &= \gamma_0 \sum_n \exp\left[-2\pi i \left(\vec{k} \cdot \vec{r}_n\right)\right],\end{aligned}\quad (2.6)$$

donde \vec{r} es el vector posición de cada uno de los átomos de tipo B, y n corre ahora sobre los primeros vecinos (1 a 3), y

$$\gamma_0 = \langle \phi_A(r - r_A) | H | \phi_B(r - r_A - r_{Bn}) \rangle, \quad (2.7)$$

Fijando el origen en el átomo A, se llega a

$$\begin{aligned}H_{AB} &= \gamma_0 \exp\left[-2\pi i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right] + \exp\left[-\pi i \left(-\frac{k_x a}{\sqrt{3}} + k_y a\right)\right] + \exp\left[-\pi i \left(-\frac{k_x a}{\sqrt{3}} - k_y a\right)\right] \\ &= \gamma_0 \exp\left[-2\pi i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right] + 2 \exp\left[\pi i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right] \cos(\pi k_y a).\end{aligned}\quad (2.8)$$

Entonces:

$$\begin{aligned}|H_{AB}|^2 &= \gamma_0^2 \left(\exp\left[-2\pi i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right] + 2 \exp\left[\pi i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right] \cos(\pi k_y a) \right) \\ &\quad \times \left(\exp\left[2\pi i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right] + 2 \exp\left[-\pi i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right] \cos(\pi k_y a) \right)\end{aligned}\quad (2.9)$$

y finalmente, de acuerdo al resultado obtenido en [16]:

$$E(\vec{k}) = -E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2(\pi k_y a) + 4 \cos(\pi k_y a) \cos(\pi k_x a \sqrt{3})}, \quad (2.10)$$

o bien:

$$E(\vec{k}) = -E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right)}. \quad (2.11)$$

Estos parámetros (E_0 y γ_0), se encuentran mediante un ajuste a datos experimentales, o a un resultado de cálculos de primeros principios para describir correctamente las bandas π en el punto K de la primera zona de Brillouin. En la figura 2.4 se muestra la gráfica de este resultado en la primera zona de Brillouin, cuyas raíces forman un hexágono en el espacio k .

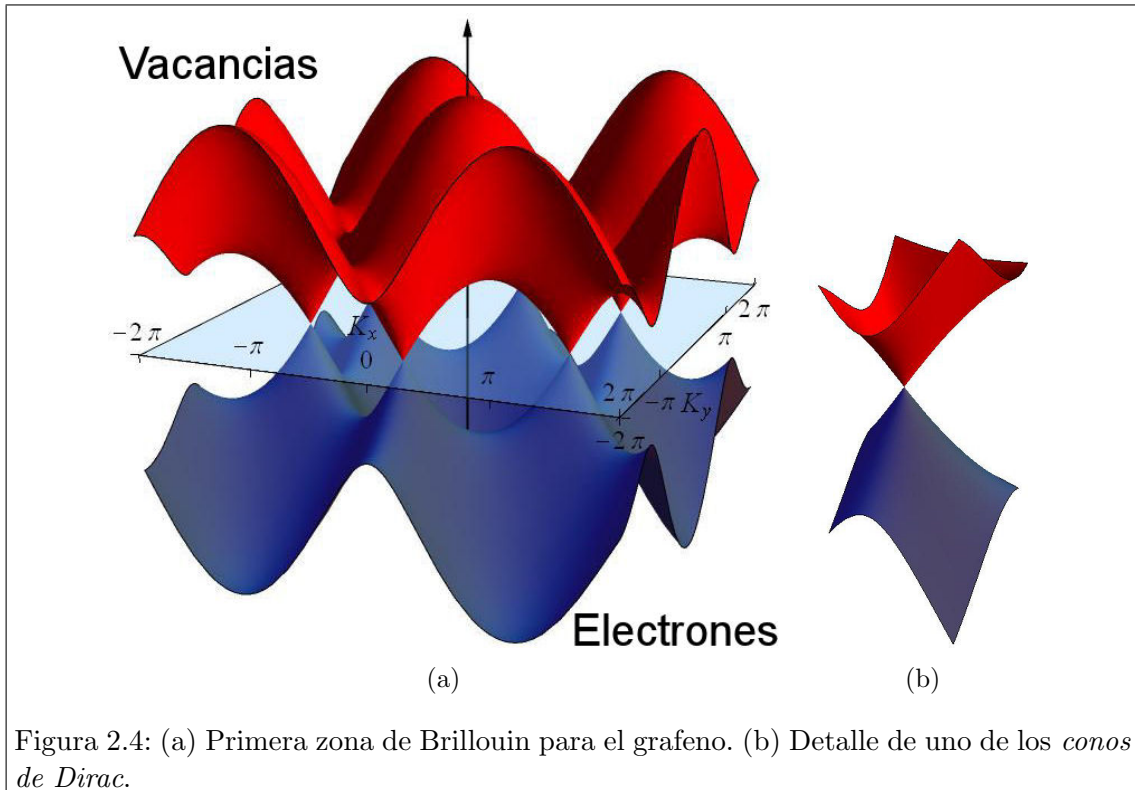


Figura 2.4: (a) Primera zona de Brillouin para el grafeno. (b) Detalle de uno de los *conos de Dirac*.

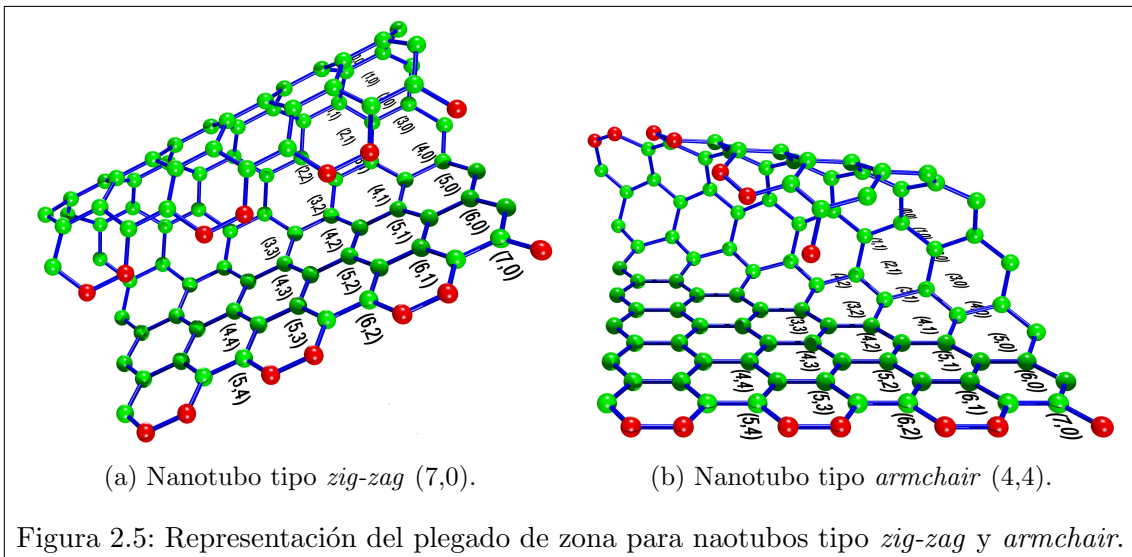
2.2.3. Plegado de zona (*zone-folding*) para el cálculo de bandas de nanotubos tipo *zig-zag* y *armchair*

A partir del último resultado podemos proponer las condiciones de frontera periódicas para modelar un nanotubo de tipo *zig-zag*, y calcular sus eigenfunciones de energía, identificando al átomo $(0, 0)$ con otro en la posición $(N_y, 0)$ mediante la siguiente relación y de acuerdo con la figura 2.1:

$$\begin{aligned} N_y a k_y &= 2\pi q, \\ k_y &= \frac{2\pi q}{N_y a} \end{aligned} \quad (2.12)$$

con $q = 0, \dots, N_y$. Sustituyendo k_y en la ecuación 2.11 y haciendo $k_x = k$ se llega a:

$$E_q(k) = -E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{N}\right) + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{N}\right) \cos\left(\frac{ka\sqrt{3}}{2}\right)} \quad (2.13)$$



Para modelar los nanotubos de tipo *armchair* (N_x, N_x) , las condiciones de frontera son:

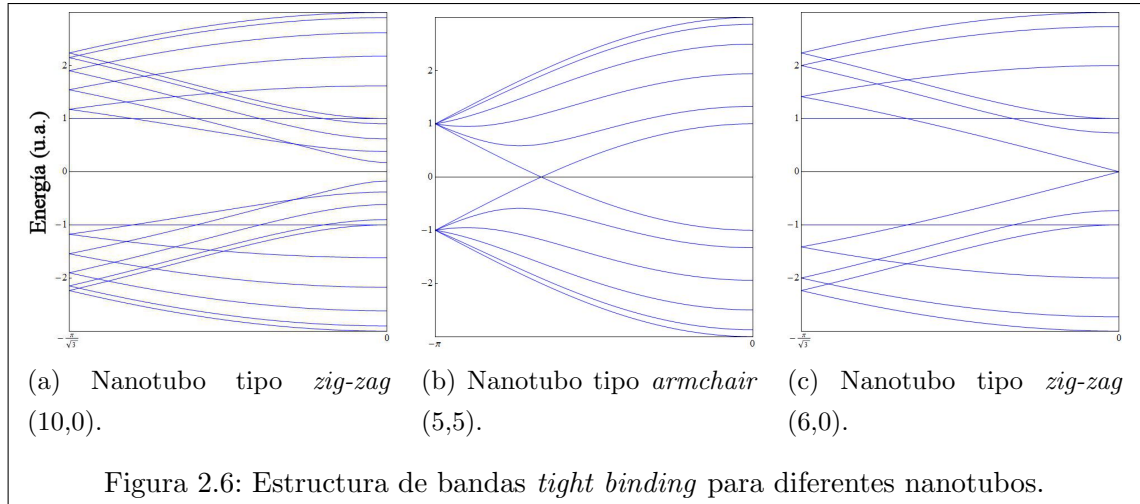
$$\begin{aligned} N_x \sqrt{3} a k_x &= 2\pi q, \\ k_x &= \frac{2\pi q}{N_x \sqrt{3} a} \end{aligned} \quad (2.14)$$

con $q = 0, \dots, N_x$. Sustituyendo k_x en (2.11) y haciendo $k_y = k$ se tiene:

$$E_q(k) = -E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{q\pi}{N} \right) \cos \left(\frac{ka}{2} \right)}. \quad (2.15)$$

El tamaño de la celda unitaria es a y $a\sqrt{3}$, para nanotubos *zig-zag* y *armchair* respectivamente. Estas cantidades se invierten en el espacio recíproco, de modo que la zona de Brillouin es $\frac{\pi}{a}$ para *armchair*, y $\frac{\pi}{a\sqrt{3}}$ para *zig-zag*.

A continuación se muestran las gráficas de las bandas electrónicas para los nanotubos tipo *armchair* $(5,5)$ y *zig-zag* $(10,0)$ y $(6,0)$.



Como puede verse de la figura 2.6, el nanotubo (5,5) presenta propiedades conductoras, al tener un punto de degeneración en la energía de Fermi, a $2/3$ de la zona de Brillouin, de hecho, la aproximación de enlace fuerte predice que todos los nanotubos (n, n) serán metálicos. Esto puede mostrarse de la siguiente manera: Considerando que, de tener el nanotubo propiedades metálicas, éstas deben ser heredadas del grafeno, y de acuerdo con la función (2.11) que describe sus relaciones de dispersión, ésta tiene sus raíces en:

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \\ k_y &= \frac{2\pi}{3a} \end{aligned} \quad (2.16)$$

y con la condición de periodicidad del plegado de zona para el nanotubo *armchair* dada por la ecuación (2.14),

$$k_x = \frac{2\pi q}{N_x \sqrt{3}a} \quad (2.17)$$

Entonces, igualando las ecuaciones (2.16) y (2.17) tenemos:

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} = \frac{2\pi q}{N_x \sqrt{3}a}, \\ \frac{q}{N} &= 1, \end{aligned} \quad (2.18)$$

lo cual siempre se cumplirá, ya que q toma los valores $0, 1, \dots, N$.

Ahora bien, si hacemos el mismo desarrollo para los nanotubos *zig-zag* $(N, 0)$, llegamos a:

$$\frac{q}{N} = \frac{1}{3}, \quad (2.19)$$

lo cual sólo tendrá sentido para valores de N que sean múltiplos de 3. Asimismo, podemos decir que para el nanotubo $(3n, 0)$, la banda que cruza el nivel de Fermi será la *n-esima*.

En ambos casos, se tienen $N + 1$ relaciones de dispersión para las bandas de valencia y el mismo número para las de conducción, de las cuales 2 son no degeneradas y $N - 1$ doblemente degeneradas.

Capítulo 3

Desarrollo y Resultados

Debido a que, actualmente, los resultados reportados en la literatura acerca de las propiedades de este tipo de estructuras, en su mayoría son obtenidos mediante el paquete VASP (*Vienna ab initio simulation package* [18–21]), se decidió emplear este código para los cálculos finales, así como el método de proyector de onda aumentada (PAW) [22,23] implementados en él. De este modo se tendrá transparencia en la comparación con resultados previos.

Usamos un punto de corte en la energía de onda plana de 470 eV para asegurar una alta precisión en los cálculos. Para la energía de intercambio y correlación se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) implementado en el método Perdew - Burke- Ernzerhof [24,25]. Para las integraciones de la zona de Brillouin, se empleó el esquema Monkhorst-Pack [26] con una malla de $1 \times 1 \times 11$. En la configuración de equilibrio de los nanotubos, las fuerzas son menores a 3 MeV / Å por átomo por en cada una de las direcciones cartesianas. El alto grado de convergencia es necesario para los cálculos de la matriz dinámica utilizando la aproximación de fuerza directa constante [27] (o método de super celda) en términos de las fuerzas de Hellman-Feynman inducidas por el desplazamiento (0.015 Å en este caso) de un solo átomo en la super celda. Una vez que se obtuvieron los fonones en el punto Γ , se seleccionó el modo de respiración Raman (GBR) de acuerdo con los vectores propios de este modo.

Primero se estudió el grafeno con una celda unitaria y luego la hoja de grafeno con una celda dopada con un átomo de B ó N sustitucional. Los nanotubos que se consideraron fueron los *zig-zag* (4,0), (6,0), (7,0) y (8,0), y los *armchair* (4,4) y (5,5), con una y dos celdas unitarias, respectivamente. Los nanotubos de carbono fueron dopados con un átomo de B o N, lo cual corresponde a una concentración de un átomo por cada 31 carbonos, 39 C, 15 C, 23 C, 27 C, 31 C, para (4,4), (5,5), (4,0), (6,0), (7,0), y (8,0), respectivamente (ver tabla 3.1). El átomo de boro o nitrógeno sustituye a uno de carbono, el cual, eventualmente se relaja en el nanotubo, ocupando entonces una posición diferente al átomo de carbono original. Se consideró una distancia de 7.2 Å entre las paredes de cada nanotubo para evitar la interacción entre celdas vecinas.

<i>armchair</i>		<i>zig-zag</i>	
2 celdas unitarias		1 celda unitaria	
Átomos de C por dopante		Átomos de C por dopante	
(4,4)	31	(4,0)	15
(5,5)	39	(6,0)	23
		(7,0)	27
		(8,0)	31

Tabla 3.1: Sistemas de estudio

3.1. Optimización de Estructura

Al estudiar la hoja de grafeno dopado con B o N con la misma concentración de dopantes sustitucionales para los nanotubos considerados, se encontró que en la configuración de mínima energía, los átomos de B y N se encuentran en el plano de grafeno. Lo cual concuerda con los resultados de Faccio et al. en [28] donde menciona que al colocar la impureza fuera del plano del grafeno para diferentes distancias, y posteriormente realizar un calculo de relajación, los átomos de boro toman una posición sobre el plano recuperando la estructura hexagonal con ligeros cambios en los parámetros de red. De igual manera, en [29] se obtiene el mismo resultado para dopantes de boro y nitrógeno.

En nuestro caso, el dopante de boro, se obtuvo que el tamaño del enlace carbono - boro, d_{C-B} , varía desde 1.498 a 1.488 Å para los sistemas con 16 (nanotubo (4,0)) y 40 (nanotubo (5,5)) átomos, respectivamente. Estas distancias de enlace representan un cambio aproximado del 4.7% con respecto al tamaño del enlace carbono - carbono $d_{C-C} = 1.425$ Å en grafeno puro lo cual corresponde con los resultados experimentales [30]. En el caso del dopaje con N, d_{C-N} varía desde 1.409 a 1.414 Å, lo cual representa un cambio de aproximadamente 1%. Con el fin de conocer la estabilidad del grafeno dopado, se calculó la energía de formación E_f como sigue [31]:

	<i>zig-zag</i>		<i>armchair</i>		
	B	N	B	N	
(4,0)	0.920	0.123	(4,4)	0.642	1.073
Grafeno	1.227	1.029	Grafeno	1.099	0.913
(6,0)	0.822	0.599	(5,5)	0.761	1.016
Grafeno	1.154	0.966	Grafeno	1.130	0.917
(7,0)	0.967	0.6713			
Grafeno	1.213	1.014			
(8,0)	0.970	0.835			
Grafeno	1.137	0.951			

Tabla 3.2: Energía de formación en eV de nanotubos dopados con B y N. Se incluyen los resultados correspondientes a hojas de grafeno dopadas con el mismo número de átomos de cada elemento por celda unitaria que el nanotubo correspondiente.

$$E_f = E_d - E_p - N_d(\mu_d - \mu_C), \quad (3.1)$$

donde E_d es la energía total del sistema dopado, E_p es la energía total del sistema puro, N_d es el número de átomos dopantes, μ_C y μ_d son los potenciales químicos del carbono y del dopante (B o N), respectivamente. El potencial químico del C se calculó, a partir de los resultados del sistema puro, como E_f/N_C , donde N_C es el número de átomos de carbono en la supercelda.

De igual manera, el potencial químico μ_N se calcula como la energía total por átomo en la molécula de N_2 , y μ_B como la energía total por átomo en la fase hexagonal α - B_{12} . Para el cristal α - B_{12} encontramos que nuestros resultados de volumen en equilibrio y los parámetros de red coinciden los valores experimentales y teóricos reportados en la literatura [32].

Los resultados de la energía de formación de la hoja de grafeno dopado se muestran en la Tabla 3.2. Puede verse que la hoja de grafeno es energéticamente

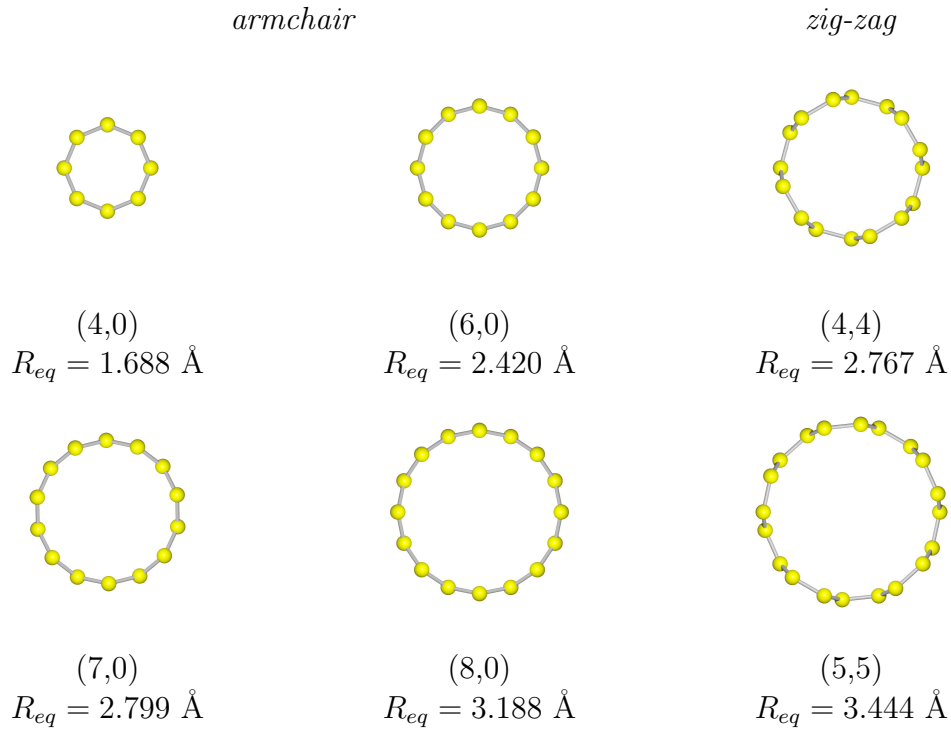


Tabla 3.3: Sección transversal de los nanotubos puros. R_{eq} es el radio de equilibrio.

más estable cuando se dopa con N que cuando se dopa con B. Tomando en cuenta lo anterior, se realizaron los cálculos de los nanotubos de carbono (4,0), (6,0), (7,0), (8,0), (4,4), y (5,5) puros y dopados con B ó N. Puesto que se estudiarían las propiedades elásticas, donde la precisión al obtener la longitud de equilibrio L del tubo es importante, se considera que se alcanza el equilibrio cuando el valor de la tensión es menor a 0.005 GPa en la dirección de periodicidad. De acuerdo con la Tabla 3.2, los nanotubos de carbono *zig-zag* son más estables que los *armchair* cuando se dopan con N.

En la tabla 3.3 se muestran las estructuras optimizadas y los resultados del radio de equilibrio de los nanotubos puros y en la 3.4, se presentan estos mismos datos para los nanotubos dopados con boro y nitrógeno. Como se puede ver en la tabla 3.4, al incluir el dopante, el perfil del nanotubo se modifica de circular a elipsoidal. Debido a esto, estimamos los radios de equilibrio, R_{eq} , mediante el cálculo del promedio de los valores de los radios R . Más adelante, en la tabla 3.5,

se mostrarán otros parámetros estructurales como la deformación b , y la longitud L del tubo. Al igual que en la hoja de grafeno dopado, la deformación debida a la impureza en los nanotubos es muy pequeña, en general inferior a 0.09 \AA , y es mayor al dopar con N que al hacerlo con B. En la misma tabla se muestra que los nanotubos de carbono dopados sufren un alargamiento en la dirección periodicidad (con respecto al nanotubo puro) al dopar con B, y una contracción al dopar con N. En general, este cambio en la longitud es del orden del 1%, con la excepción del nanotubo (4,0) dopado con B, donde la elongación es del orden del 2%, lo cual podría deberse al pequeño diámetro del tubo.

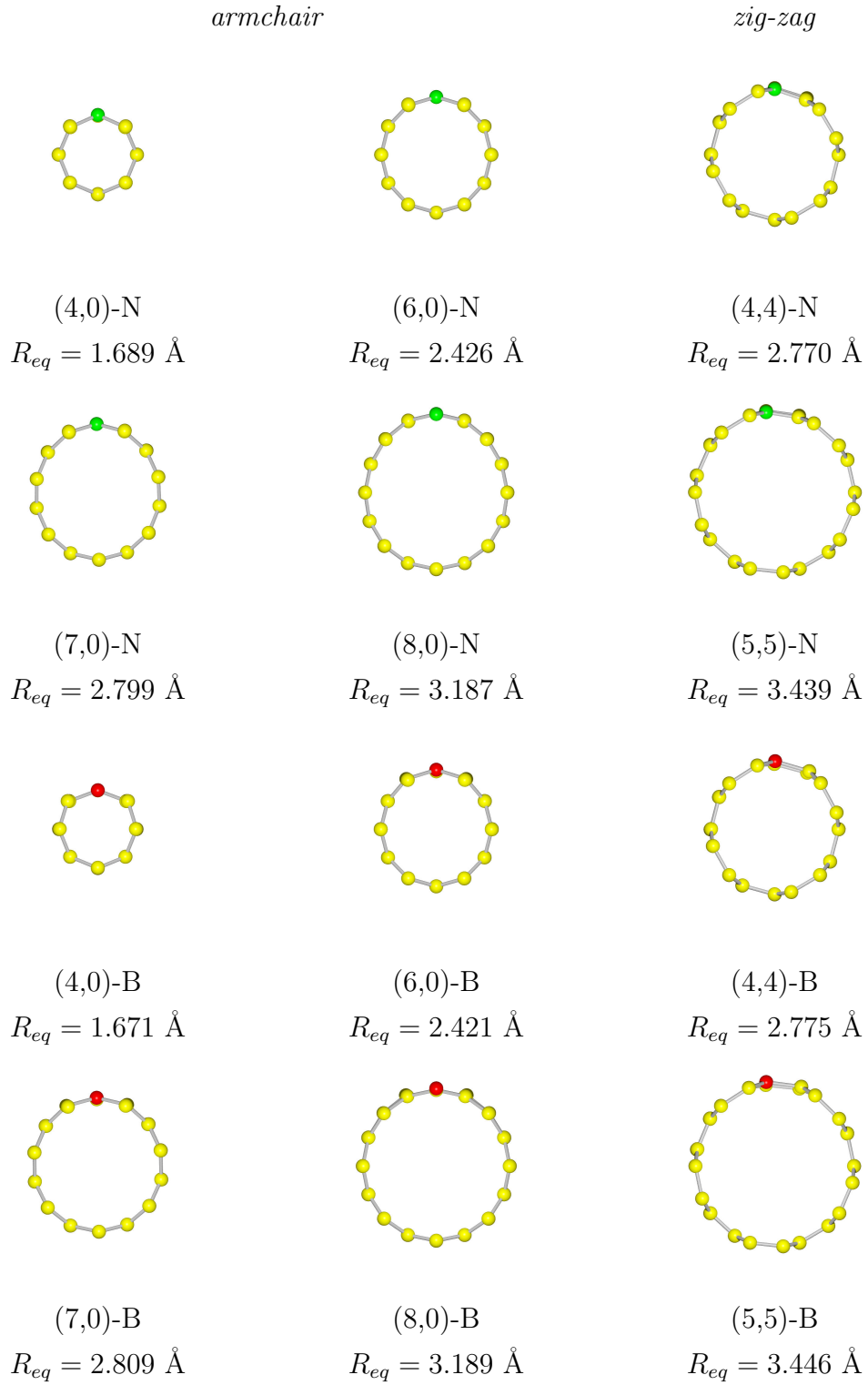


Tabla 3.4: Sección transversal de los nanotubos dopados. R_{eq} es el radio de equilibrio. Los dopantes de N y B se muestran en verde y rojo respectivamente.

3.2. Propiedades Mecánicas

3.2.1. Propiedades Vibracionales

La espectroscopia Raman es una potente herramienta para la caracterización de los nanotubos. El espectro Raman de estas estructuras tiene cuatro bandas en las cuales la resonancia aumenta significativamente [33–35]; tres de ellas se encuentran alrededor de 1600 cm^{-1} y corresponde a los modos característicos A , E_1 y E_2 de la hoja de grafeno. La cuarta banda con simetría $A_{1(g)}$, alrededor de 200 cm^{-1} corresponde al modo de respiración radial (MRR), (como puede verse en la figura 3.1 tomada de la referencia [33]), donde todos los átomos se mueven en fase en la dirección radial. La importancia de este modo, es que existe una relación inversa entre la frecuencia ω_{MRR} y el diámetro del nanotubo, lo cual nos permite hacer mediciones indirectas de este último.

En este trabajo se realizaron cálculos de las frecuencias del MRR, identificándolos mediante la proyección de los desplazamientos sobre las coordenadas de los átomos restringidas a un plano perpendicular al eje del nanotubo, en la figura 3.2 se muestra, como ejemplo, el resultado para el nanotubo (7,0) dopado con N.

En la figura 3.3 se muestra la dependencia de ω_{MRR} , para nanotubos puros y dopados, con su radio. En la figura, los símbolos sólidos corresponden a los nanotubos de carbono estudiados en este trabajo y los símbolos abiertos a los datos tomados de la literatura, la línea discontinua es un ajuste a los datos de nanotubos puros tipo *zig-zag* (tanto de este trabajo como de la literatura). Puede apreciarse que ω_{MRR} tiene el mismo comportamiento para nanotubos de mayor diámetro reportado en la literatura [36].

En el caso de nanotubos de carbono dopados, los datos obtenidos para ω_{MRR} tiene pequeñas desviaciones respecto a los puros. Sin embargo, se observa que los vectores propios de este modo de vibración tienen pequeñas desviaciones respecto al MRR puro. Además, se observó que, en algunos casos, el MRR desaparece al dopar

con B o N (es decir, cuando los vectores propios difieren fuertemente del carácter radial, de modo que no puede ser considerado como un MRR). Esto ocurre para los nanotubos tipo *zig-zag* $(n, 0)$, cuando $n \leq 4$, mientras que para los tipo *armchair* (n, n) sucede para $n = 4$ ó 5 cuando está dopado con B y para $n = 4$ cuando está dopado con N. El inserto de la figura 3.3 muestra la dependencia de ω_{MRR} con $1/R_{eq}$, la cual cumple con un sencilla aproximación, basada en las constantes de fuerza provenientes del grafeno, y que predice que la ω_{MRR} varía como A/R_{eq} , independientemente de la quiralidad del nanotubo, con $A = 1092 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}$ [37], lo cual coincide con otros cálculos teóricos de nanotubos puros. De la figura 2 es claro que esta aproximación también es válida para los nanotubos de carbono dopados con B ó N.

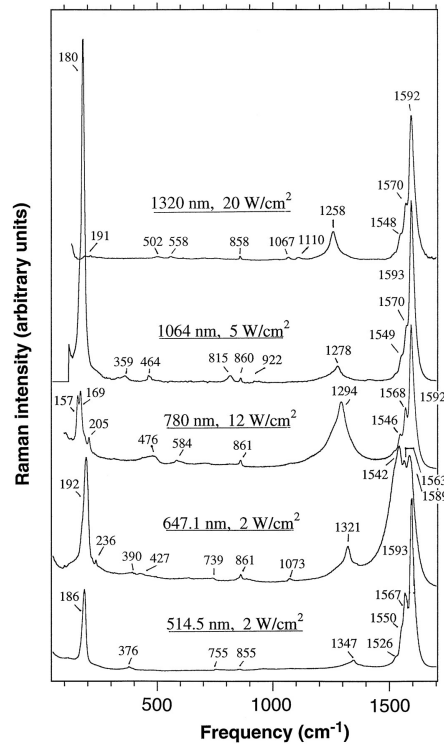


Figura 3.1: Espectros Raman para nanopuros puros excitados con cinco frecuencias diferentes [33].

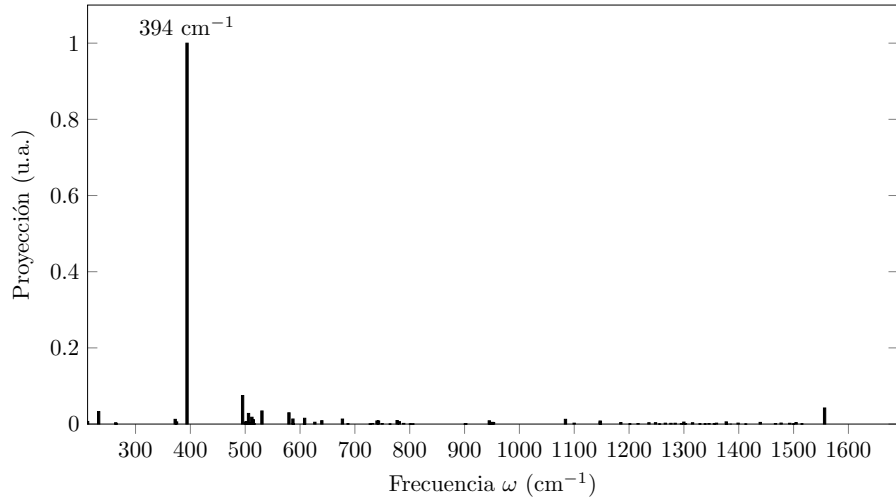


Figura 3.2: Modo de respiración radial del nanotubo (7,0) dopado con N

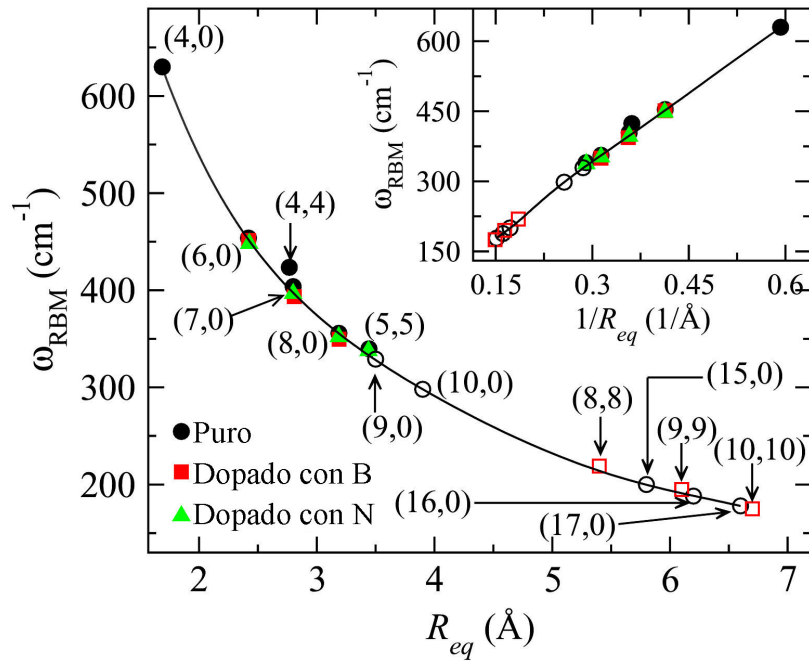


Figura 3.3: Frecuencia del modo de respiración (ω_{RBM}) de nanotubos puros y dopados como función del radio de equilibrio R_{eq} . Los símbolos sólidos corresponden al resultado de este trabajo y los abiertos a los reportados en la literatura [36]. la línea punteada es un ajuste a los valores correspondientes a nanotubos $(n, 0)$ puros. En el recuadro se muestra la dependencia de ω_{RBM} con $1/R_{eq}$.

3.2.2. Propiedades Elásticas

Energía de Deformación

Al aplicar fuerzas externas a un cuerpo cuya superficie puede desplazarse, éste se deforma. Estas fuerzas causan el movimiento de la superficie recorriendo una distancia equivalente a la deformación, por lo que éstas efectúan trabajo sobre el cuerpo, la cual se almacena en forma de energía potencial y es llamada *energía de deformación* E_s .

En la figura 3.4 se muestra la energía de deformación (para nanotubos puros y dopados) por átomo (la energía se mide en relación a la hoja de grafeno puro y dopado). Nuestros resultados para los nanotubos puros coinciden en buena medida con los reportados en la referencia [38]. Cabe mencionar que, para nanotubos de carbono puros, los resultados para E_s siguen el comportamiento predicho por la teoría de la elasticidad clásica [39, 40] que, para pequeñas deformaciones, plantea una relación lineal esfuerzo – deformación. Tibbets obtuvo la siguiente expresión para la energía elástica almacenada en filamentos de grafito [39]

$$E_s = \frac{\pi Y L h^3}{12R},$$

donde Y es el módulo de Young, h el espesor de la pared, L la longitud del tubo y R su radio. Posteriormente Mintmire y White [40] reescribieron la expresión como:

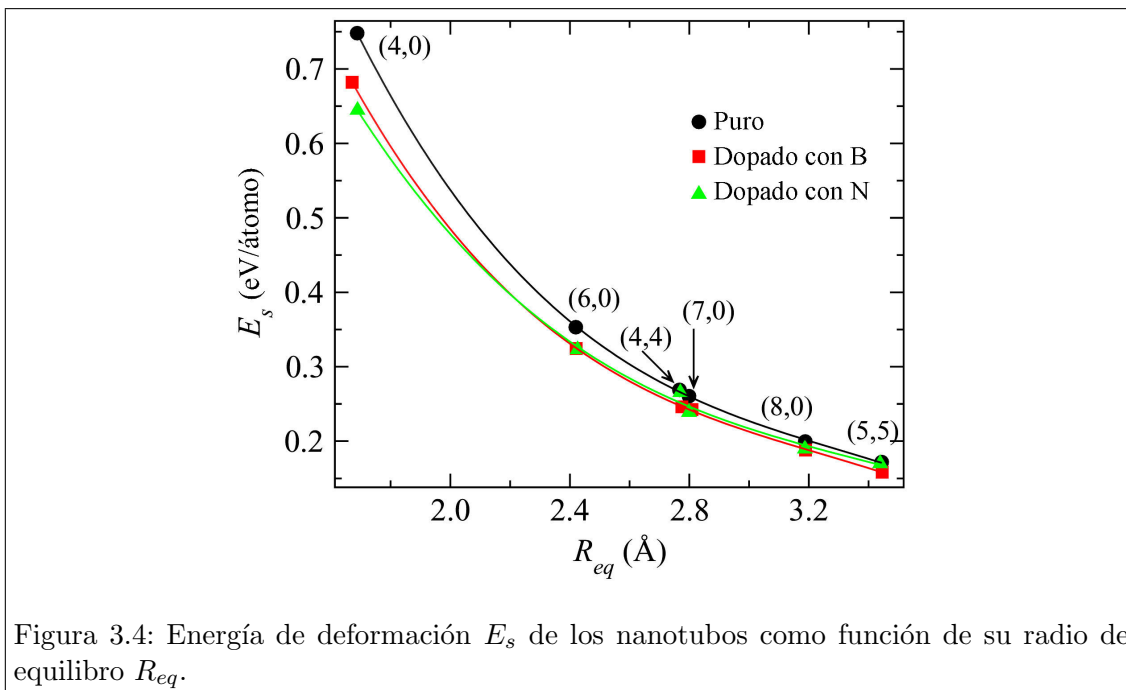
$$E_s = \frac{C}{R^2}$$

donde C está dada por:

$$C = \frac{Y h^3 \Omega}{24}.$$

aquí Ω es el volumen por átomo de carbono.

A pesar que los nanotubos dopados sufren una deformación inducida por las impurezas, la energía de deformación sigue la misma dependencia con R , con una C más pequeña. Las impurezas también reducen la diferencia en la energía de deformación entre las láminas dopadas y los nanotubos.



Módulo de Young

Una gran cantidad de materiales estructurales se comportan de forma elástica, y la relación esfuerzo - deformación es lineal para fuerzas pequeñas. El módulo de Young o módulo de elasticidad longitudinal es un parámetro que caracteriza el comportamiento del material. Para un material elástico lineal e isótropo, el módulo de Young tiene el mismo valor para una tracción que para una compresión y, si no se excede el límite elástico, es una constante independiente del esfuerzo.

Tanto el módulo de Young como el límite elástico son distintos para cada material, y son constantes que pueden calcularse empíricamente aplicando una fuerza

conocida, tal que produzca una deformación al material. En particular, el módulo de Young de los CNT se puede calcular como sigue:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0} \quad (3.2)$$

donde V_0 es el volumen de equilibrio, E es la energía de deformación, y ϵ es la deformación axial, definida como

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{L' - L_{\text{eq}}}{L_{\text{eq}}},$$

donde L_{eq} es la longitud en equilibrio y L' es la longitud al deformar. En el caso de los nanotubos de carbono, el volumen está dado por

$$V_0 = 2\pi R L \delta R,$$

donde R es el radio, L es la longitud, y δR es el grosor de la pared. Tomando en cuenta la separación entre capas de grafito, δR tiene un valor de 0.34 nm, el cual ha sido utilizado para estudiar el módulo de Young de los nanotubos de carbono en diferentes trabajos [41]. Por otro lado, Hernández *et al* [42] propone una forma independiente del espesor para este cálculo:

$$Y_S = \frac{1}{S_0} \left. \frac{d^2 E}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}, \quad (3.3)$$

con $S_0 = 2\pi R L$, esto es, la superficie del tubo. Así, el módulo de Young está dado por $Y = Y_S/\delta R$. Debido a la dificultad para definir el módulo de Young a través de δR , en la referencia [38] se propone analizar la rigidez elástica de los nanotubos de carbono usando sólo $\left. \frac{d^2 E}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}$. Para obtener esta cantidad, se sometió a los nanotubos

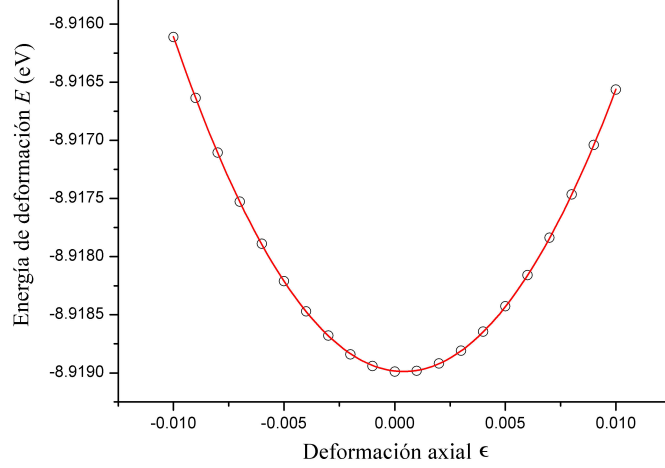


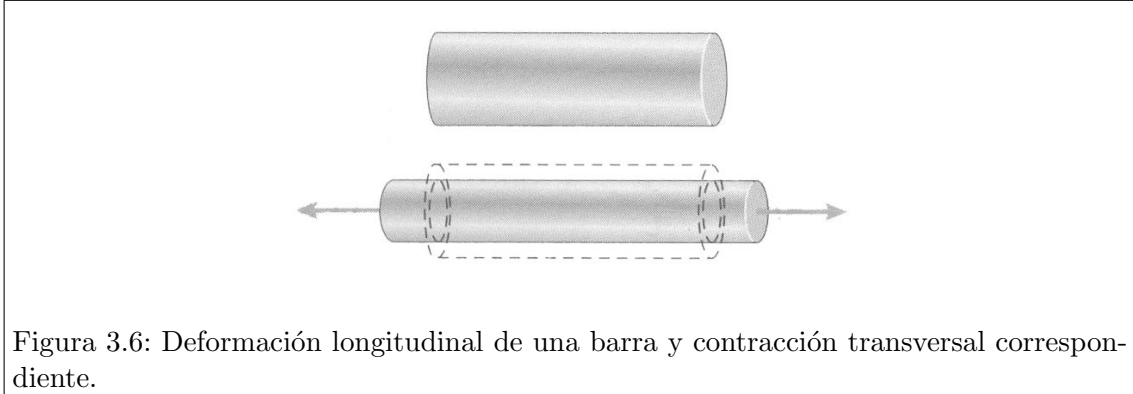
Figura 3.5: Energía de deformación E del nanotubo (8,0) dopado con boro como función de la deformación axial ϵ . Se muestra el polinomio ajustado $E = A\epsilon^3 + B\epsilon^2 + C\epsilon + D$, de modo que $\left. \frac{d^2 E}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0} = 2B$

de carbono a deformaciones entre -2 y 2% de su longitud de equilibrio, a intervalos de 0.2% y se realizó un cálculo de relajación de estructura para cada deformación, de este modo es posible realizar un ajuste polinomial de tercer grado (figura 3.5).

Nuestros resultados para $\left. \frac{d^2 E}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}$ de nanotubos (4,4) y (5,5) puros, coinciden con los cálculos reportados [38], asimismo, los resultados para nanotubos dopados están muy cerca del valor promedio reportado para los puros. Debido a que el boro y el nitrógeno deforman ligeramente la estructura y alteran la densidad electrónica, se pueden utilizar las Ecs. 3.2 y 3.3 para estimar los valores del módulo Young. En la tabla 3.5 se muestran los valores de Y (con $\delta R = 0.34$ nm), Y_S , y $\frac{d^2 E}{d\epsilon^2}$ para nanotubos puros y dopados.

Razón de Poisson

Cuando una barra se somete a tensión, la deformación axial, relacionada con el módulo de Young, provoca una contracción en la sección transversal de la barra, esto es, una contracción perpendicular a la dirección de la carga aplicada. La razón



de Poisson σ está dada por la variación transversal que resulta de una deformación longitudinal:

$$\frac{\Delta r}{r} = -\sigma \frac{\Delta l}{l}$$

En el caso de los nanotubos, la razón de Poisson está dada por la variación de su radio al deformarlos longitudinalmente a lo largo del eje:

$$-\sigma\epsilon = \frac{R - R_{eq}}{R_{eq}}, \quad (3.4)$$

donde R_{eq} es el radio de equilibrio y R es el radio del tubo al ser sometido a una deformación axial ϵ . De este modo, considerando las posiciones atómicas de los nanotubos sometidos a diferentes deformaciones longitudinales, es posible calcular los radios correspondientes y así obtener valores para la razón de Poisson.

La tabla 3.5 muestra los resultados de la razón de Poisson para nanotubos puros y dopados. De acuerdo con la tabla 3.5 se encontró que la razón de Poisson es positiva para todos los casos estudiados, como es típico para los nanotubos de carbono, es decir, un alargamiento del tubo reduce su diámetro. Los resultados para los nanotubos puros coinciden con los resultados reportados en la referencia [38].

(n,m)	R_{eq}	b	L_{eq}	σ	$\frac{d^2 E}{de^2}$	Y_S	Y
(4,0)	1.688		4.219	0.222	51.21	0.293	0.863
(4,0)-B	1.671	0.056	4.305	0.289	45.46	0.258	0.758
(4,0)-N	1.689	0.051	4.183	0.308	47.58	0.275	0.808
(6,0)	2.420		4.266	0.209	53.47	0.317	0.932
(6,0)-B	2.421	0.070	4.298	0.176	53.00	0.312	0.917
(6,0)-N	2.426	0.051	4.240	0.237	53.03	0.315	0.928
(7,0)	2.799		4.273	0.189	55.06	0.329	0.967
(7,0)-B	2.809	0.084	4.293	0.191	52.74	0.312	0.918
(7,0)-N	2.799	0.050	4.255	0.186	54.84	0.329	0.967
(8,0)	3.188		4.270	0.180	55.28	0.331	0.975
(8,0)-B	3.189	0.088	4.299	0.189	52.10	0.315	0.928
(8,0)-N	3.187	0.053	4.256	0.195	55.13	0.332	0.975
(4,4)	2.767		4.940	0.147	56.14	0.335	0.986
(4,4)-B	2.775	0.069	4.958	0.289	52.08	0.309	0.908
(4,4)-N	2.770	0.040	4.924	0.156	55.94	0.335	0.984
(5,5)	3.444		4.930	0.337	56.22	0.338	0.994
(5,5)-B	3.446	0.077	4.955	0.145	54.66	0.326	0.960
(5,5)-N	3.439	0.018	4.927	0.156	55.78	0.336	0.988

Tabla 3.5: Propiedades estructurales y elásticas de nanotubos dopados. R_{eq} corresponde al radio de equilibrio en Å, b la deformación en las posiciones de los átomos de B o N en Å, L_{eq} la longitud de equilibrio de la celda unitaria en Å, σ la razón de Poisson, $\frac{d^2 E}{de^2}$ es la rigidez elástica en eV, Y_S el módulo de Young en términos de la superficie del nanotubo en TPa·nm), y Y es el módulo de Young en TPa con la convención $\delta R = 0.34$ nm.

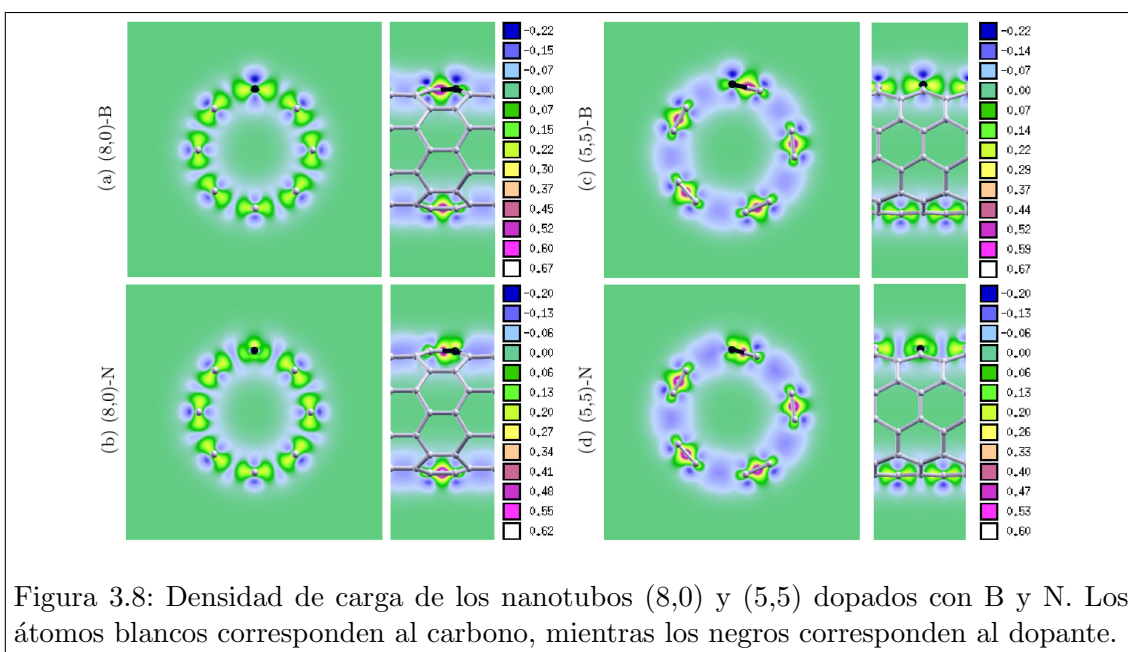
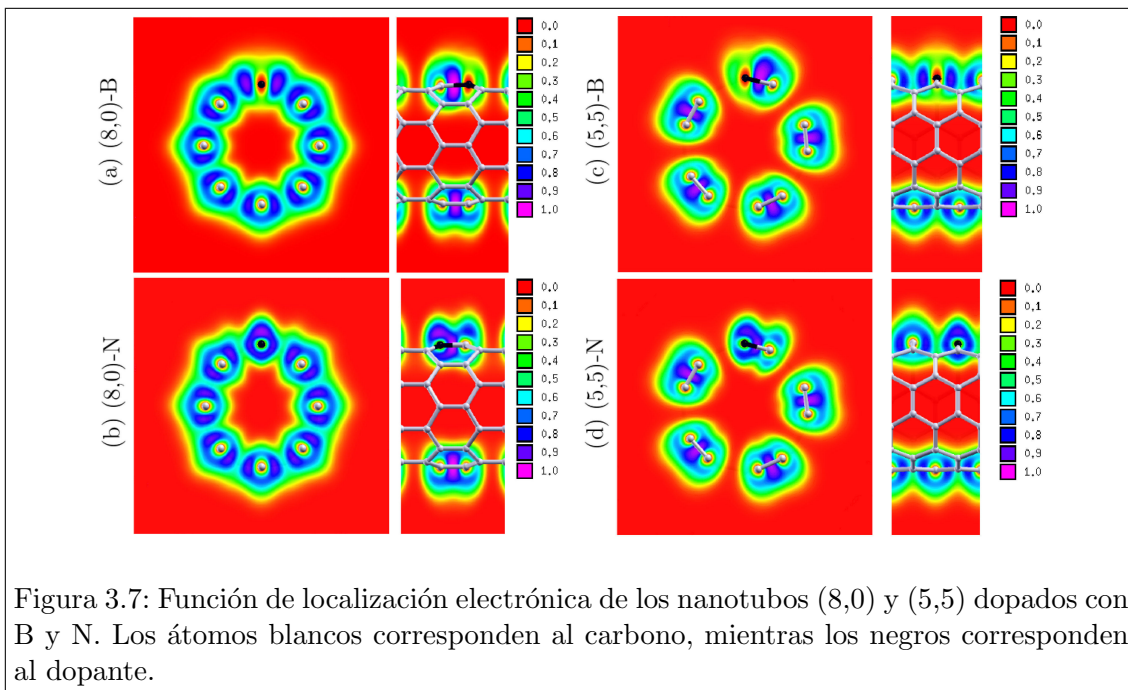
3.3. Propiedades Electrónicas

Como se mencionó anteriormente, la geometría estructural de cualquier sistema físico está determinada por el mínimo de la energía total, cuya principal contribución está dada por la estructura electrónica. Aunque las principales características de la estructura electrónica de nanotubos y los efectos producidos por el dopaje son conocidos, los espectros exactos dependerán de los sistemas específicos bajo estudio. En los últimos años se han desarrollado métodos más exactos y nuevas técnicas para obtener espectros más precisos. Además, es posible visualizar la distribución electrónica real mediante gráficos de la densidad de carga (CHG) y la función de localización electrónica en cortes bidimensionales. La función de localización electrónica (ELF, por *electron localization function*) se interpreta como una medida de la probabilidad de encontrar en un punto del espacio dos electrones con espín antiparalelo manteniendo idénticos los restantes números cuánticos, es decir, electrones apareados formando un enlace.

En la figura 3.7 se presentan imágenes de cortes de la función de localización electrónica (ELF) y en la figura 3.8 la densidad de carga (CHG), para dos casos representativos de los nanotubos dopados, (8,0) y (5,5). A la derecha de cada panel, se muestra el código de color, el rojo y el verde corresponden al espacio vacío en las regiones ELF y CHG respectivamente. La parte izquierda corresponde a una sección transversal perpendicular al eje del tubo y que contiene la impureza. La parte central corresponde a un plano atómico que contiene la impureza y es paralelo al eje del tubo. Para mayor claridad se muestran los enlaces que se encuentran fuera del plano.

Aquí, el CHG es la diferencia entre la densidad de carga resultante del cálculo autoconsistente del sistema ρ_{sistema} , y la superposición de la densidad de carga atómica libre que no interactúa $\rho_{\text{atómica}}$.

$$\delta\rho = \rho_{\text{atómica}} - \rho_{\text{sistema}}$$



En general, se puede ver claramente cómo se deforma la distribución electrónica de los nanotubos de carbono al incluir los dopantes. En particular, se observa en las figuras 3.7 y 3.8, que en el tubo (8,0), el ELF y CHG están más deformadas en el caso del dopante de N. Esto es debido al par solitario del N que se extiende hacia fuera del tubo para optimizar la energía del sistema. Los efectos en los nanotubos (5,5) (figuras (c) y (d)) son menos perceptibles.

A continuación, se muestra en las figuras 3.9 y 3.10 la proyección de la densidad electrónica de estados (DOS) y la estructura de bandas de los nanotubos puros y dopados. En estas figuras, es claro el comportamiento metálico y semiconductor de nanotubos puros *armchair* y *zig-zag*. También se observa, que el principal efecto producido por el dopado con B o N es generar estados electrónicos a unos 0.5 eV por encima y debajo del nivel de Fermi. En el caso del dopado con boro, se generan muchos nuevos estados en las bandas de conducción, mientras que existe una brecha por abajo los estados de valencia de los sistemas dopados con N.

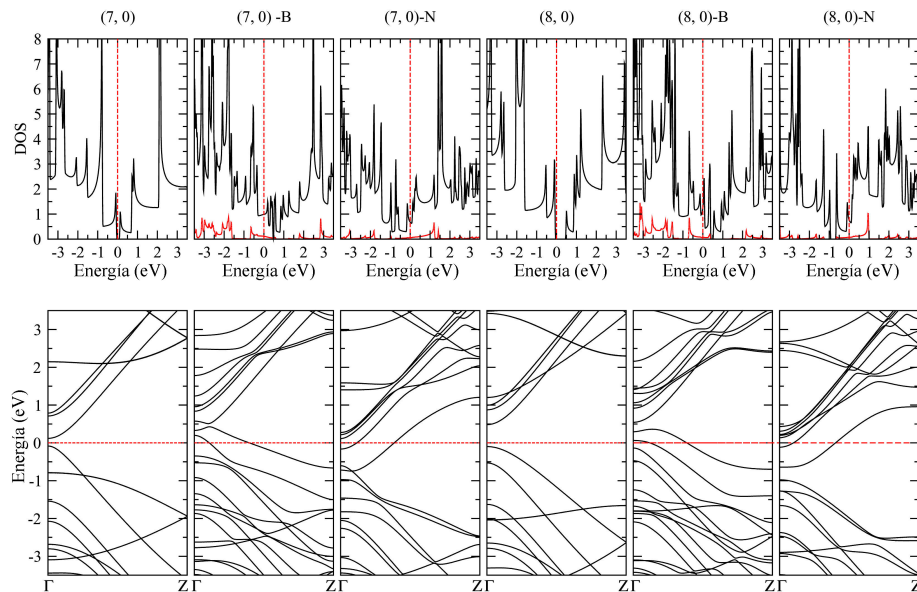


Figura 3.9: Densidad de estados electrónicos (DOS) y estructura de bandas de los nanotubos (7,0) y (8,0) dopados con B y N. La línea negra corresponde al carbono y la roja a los estados de los dopantes. La línea roja punteada indica el nivel de Fermi (0 eV)

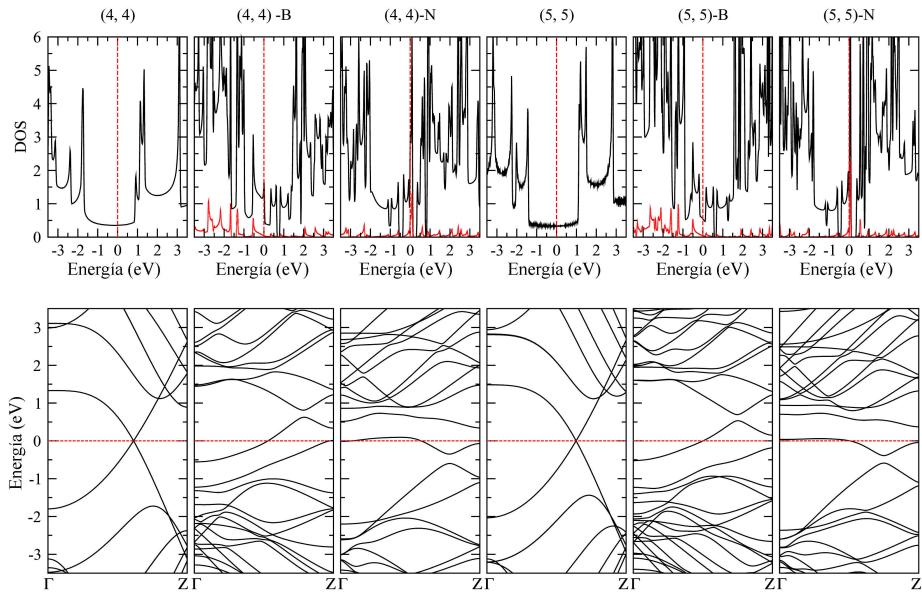


Figura 3.10: Densidad de estados electrónicos (DOS) y estructura de bandas de los nanotubos (4,4) y (5,5) dopados con B y N. La línea negra corresponde al carbono y la roja a los estados de los dopantes. La línea roja punteada indica el nivel de Fermi (0 eV)

Capítulo 4

Conclusiones

4.1. Conclusiones

Se presentó un estudio de las propiedades estructurales, vibracionales, elásticas y electrónicos de los nanotubos de carbono (CNT) mediante un estudio sistemático en diferentes nanotubos de carbono dopados con B o N. En la parte elástica se estudió la energía de deformación, la razón de Poisson, la rigidez elástica, y el módulo de Young contrastando las diferencias entre los nanotubos puros y dopados. También se mostró el efecto de las impurezas en las frecuencias vibracionales mediante el análisis del modo de respiración radial. En la parte electrónica, se estudió el efecto de las impurezas mediante el análisis la función de localización electrónica, densidad de carga, la densidad parcial de estados y la estructura de bandas.

En el presente trabajo se han estudiado las propiedades estructurales, elásticas, electrónicas y vibracionales de nanotubos monocapa puros y dopados con nitrógeno y boro. Encontramos una mayor estabilidad energética en los nanotubos tipo *zig-zag* al doparlos con nitrógeno que en los mismos nanotubos dopados con boro, mientras que lo contrario ocurre para los tipo *armchair*, asimismo, la longitud de equilibrio aumenta al dopar con boro (coincidiendo con lo reportado por T. Koretsune en la Ref. [43]) y disminuye al hacerlo con nitrógeno. Se produce una deformación en la sección transversal de los nanotubos, al producirse un alargamiento en la dirección del dopante. Los nanotubos dopados tipo *zig-zag* presentan mayores deformaciones que los *armchair*, y estas son más pronunciadas cuando se dopa con N, debido al par electrónico solitario que tiende a extenderse hacia fuera del tubo.

En nuestro caso, con el dopante de boro, se obtuvo que el tamaño del enlace carbono - boro, son de 1.498 y 1.488 Å para los sistemas con 16 y 40 átomos, respectivamente. Estas distancias de enlace representan un cambio aproximado del 4.7% con respecto al tamaño del enlace carbono - carbono medido experimentalmente [30] de 1.425 Å en sistemas puros. Para el nitrógeno, la distancia C-N varía desde 1.409 a 1.414 Å, lo cual representa un cambio del 1% aproximadamente, estos cambios se reflejan en un desplazamiento de la impureza hacia afuera del nanotubo, lo cual coincide nuevamente con lo observado por T. Koretsune. Sin embargo, en la

Ref. [10], Cruz-Silva reporta los efectos estructurales de dopar nanotubos metálicos tipo *armchair* (6,6) con nitrógeno y menciona que éstos son muy similares para los nanotubos tipo *zig-zag*; los enlaces carbono - nitrógeno tienen una longitud de 1.4 Å, lo cual representa una reducción del 2%, respecto al valor de 1.43 Å para el sistema puro.

Asimismo Koretsune observa que el dopante, después de la optimización de estructura, queda dentro del nanotubo, lo cual difiere de nuestro resultado. Además, en este estudio se menciona un efecto contrario al tener dopantes tipo piridina, los cuales tienden a sobresalir de la superficie del nanotubo, lo cual coincide con lo reportado en un trabajo previo [44].

Se comprobó que es posible controlar la brecha de energía de semiconductores basados en NTC mediante el dopaje mixto con N o B; las estructuras de bandas obtenida de los nanotubos puros y dopados, de las cuales se observó el comportamiento metálico o semiconductor de nanotubos puros *armchair* y *zigzag*, muestran que el efecto producido por el dopado con boro es el de generar nuevos estados en las bandas de conducción, y el producido por el dopado con N genera una brecha por abajo los estados de valencia. Lo anterior confirma el resultado obtenido por Moradian [3], quién observa que el dopaje con bajas concentraciones de nitrógeno induce niveles por debajo de la banda de conducción, y por encima de la banda de valencia al dopar con boro.

Con respecto a las propiedades de vibración, se encontró que las frecuencias de los modos de respiración radial en los nanotubos puros, siguen el comportamiento observado en nanotubos microscópicos, mientras que los dopados presentan pequeñas desviaciones. Además, la energía de deformación tiene un comportamiento similar al observado en los sistemas mesoscópicos, con una dependencia de R^{-2} . Como tendencia general, se encontró que los valores de las propiedades elásticas de los nanotubos dopados difieren ligeramente de las de los puros, sin embargo, son mayores al dopar con B.

En nuestro caso, tanto las concentraciones del dopante como la disminución en el módulo de Yung inducida por éste, son similares a las de los trabajos de

Ghavamian y Zhang; van del 2.5 al 6.25 %, y se observaron disminuciones del módulo de Young que van del 2 al 12% en el caso del dopante de boro, mientras que para el nitrógeno, sólo se observó una disminución significativa para el nanotubo (4,4), con una concentración del 6.25 %.

Como extensión a futuro de este trabajo, se propone estudiar el efecto de la concentración y la geometría de dopantes en las propiedades electrónicas y mecánicas de estas estructuras, así como incluir en el estudio nanotubos con radios mayores y nanotubos multicapa.

Apéndice A

La Teoría de la Funcional de la
Densidad

La teoría DFT está basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [45]. El primer teorema establece que para el estado fundamental no degenerado de un sistema electrónico bajo la influencia de un potencial local $v(r)$, existe una correspondencia unívoca entre dicho potencial, la densidad electrónica $\rho(r)$, y la función de onda $|\psi\rangle$, esto es

$$\rho(r) \Leftrightarrow v(r) \Leftrightarrow |\psi\rangle. \quad (\text{A.1})$$

Entonces, si $|\psi\rangle$ es un funcional de la densidad, lo son también sus propiedades, determinadas por el valor esperado del operador correspondiente. Hohenberg y Kohn definieron el funcional de la siguiente manera:

$$F[\rho(r)] = \langle \psi[\rho(r)] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[\rho(r)] \rangle \quad (\text{A.2})$$

donde \hat{T} es el operador para la energía cinética y \hat{V}_{ee} el de repulsión electrónica. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que, para la energía en función de la densidad electrónica, existe el principio variacional de que la energía es un funcional de la densidad y que, además la densidad real del sistema minimiza este funcional:

$$E_v[\tilde{\rho}(r)] = \int v(r)\tilde{\rho}(r)dr + F[\tilde{\rho}(r)]. \quad (\text{A.3})$$

Siendo $\tilde{\rho}(r)$ una densidad de prueba, tal que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ y para la cual,

$$\int \tilde{\rho}(r)dr = N, \quad (\text{A.4})$$

donde N es el número total de electrones, por lo que $E_0 \leq E[\tilde{\rho}(r)]$. En otras palabras, si alguna densidad representa el número correcto de electrones, la energía total calculada a partir de esta densidad, no puede ser menor que la energía exacta del estado fundamental. Para un desarrollo formal puede verse la referencia [46].

Ahora bien, aunque para algunos casos límite Hohenberg y Kohn fueron capaces de construir formas explícitas del funcional $F[\rho(r)]$, no existe una forma general, por lo cual se han dado aproximaciones que trataremos de describir brevemente.

Podemos escribir el funcional $F[\rho(r)]$ como la suma de un funcional de energía cinética y dos términos que describen las interacciones entre las partículas del sistema,

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)], \quad (\text{A.5})$$

donde E_{xc} es llamado funcional de intercambio-correlación. La evaluación del funcional $T_s[\rho(r)]$, se consigue introduciendo el modelo orbitálico de Khon-Sham, (expresando $|\psi\rangle = A(\varphi_1\varphi_2 \dots \varphi_N)$), así es posible evaluar la energía cinética del sistema de N partículas no interactuantes dada únicamente su distribución o densidad. Esto se logra teniendo el potencial correspondiente a la densidad $v_{eff}(r)$, y resolviendo

$$E_v[\tilde{\rho}(r)] = \int v(r)\tilde{\rho}(r)dr + F[\tilde{\rho}(r)], \quad (\text{A.6})$$

imponiendo que $\frac{\partial E}{\partial \varphi_i(r)} = 0$ y $\langle \varphi_i(r) | \varphi_j(r) \rangle = \delta_{ij}$, lo que nos lleva a las ecuaciones de autovalores llamadas de Khon-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{A.7})$$

Con $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$.

Y entonces, $T_s[\rho(r)]$ queda como:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int v_{eff}(r)\rho(r)dr. \quad (\text{A.8})$$

El potencial efectivo v_{eff} , se puede calcular tomando la derivada funcional de cada uno de los términos de $F[\rho(r)]$, de modo que:

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}. \quad (\text{A.9})$$

Entonces, dada una forma del funcional $E_{xc}[\rho(r)]$ explícitamente dependiente de la densidad, puede obtenerse el potencial efectivo para un potencial dado, resolviendo iterativamente la ecuación (A.7), quedando ahora por aproximar el funcional de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho(r)]$.

La primera aproximación para este funcional se propuso considerando un gas uniforme de electrones con densidad finita. Vosko, Wilk y Nusair obtuvieron, en 1980, una representación analítica del funcional de correlación (funcional VWN), surgiendo así la aproximación de la densidad local (LDA), combinando ésta con la funcional para la energía de intercambio de Dirac. Dentro de esta aproximación, $E_{xc}[\rho(r)]$ puede escribirse como:

$$E_{xc}[\rho(r)] \simeq \int e_{xc}[\rho(r)] dr = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr, \quad (\text{A.10})$$

donde el integrando depende únicamente de la densidad.

Hay varias aproximaciones al término de intercambio y correlación, llamadas aproximaciones de densidad local (LDA), la aproximación de gradiente generalizado (GGA), Meta GGA y los funcionales híbridos.

En la aproximación de densidad local (LDA), se considera que los sólidos cristalinos pueden ser tratados en el límite del gas electrónico homogéneo. En este límite los efectos de intercambio y correlación son locales, de modo que la energía de intercambio y correlación se reduce a una integral, donde se asume que un electrón en el punto r experimenta el mismo efecto debido a la combinación de los electrones que lo rodean, como si la densidad electrónica en ese entorno, fuera la misma que

en todo el espacio, es decir, la densidad de energía de intercambio y correlación en cada punto, es la de un gas electrónico homogéneo, de este modo:

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc} [\rho(r)] dr$$

Dónde ϵ_{xc} es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones homogéneo, que es posible medir experimentalmente.

La aproximación de gradiente generalizado (GGA) es otra forma de intercambio correlación que no es local. GGA considera, tanto la densidad electrónica como su gradiente en cada punto en el espacio. Es útil para moléculas pequeñas pero no para los electrones deslocalizados en metales simples. Se puede expresar como

$$E_{xc} = \int \epsilon f [\rho, \nabla \rho] \rho(r) dr$$

Esta ecuación sólo depende de la característica general de la construcción en el espacio real donde f es una función analítica parametrizada. La ecuación anterior sólo se basa en los sistemas de electrones sin espín. Si consideramos el sistema que contiene electrones con diferentes espines, el sistema será magnético y será un material de espín polarizado, y la ecuación considerará la densidad de espín y su gradiente:

$$E_{xc} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \epsilon f [\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow] \rho(r) dr$$

La aproximación de gradiente generalizado, en la mayoría de los casos mejora a LDA en la descripción de los átomos y sólidos y también tiende a mejorar las energías totales y las energías de atomización. La aproximación densidad local (LDA) subestima las constantes de red en un 1%, mientras que el GGA sobrestima los parámetros de red en un 1%. Tiende a mejorar la banda prohibida de energía entre las bandas de valencia y de conducción en los casos de semiconductores y aislantes.

La aproximación del gradiente generalizado es muy eficiente desde el punto de vista computacional y es numéricamente preciso y confiable.

Referencias

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [2] Li Ding, Shibo Liang, Tian Pei, Zhiyong Zhang, Sheng Wang, Weiwei Zhou, Jie Liu, and Lian-Mao Peng. Carbon nanotube based ultra-low voltage integrated circuits: Scaling down to 0.4v. *Applied Physics Letters*, 100(26), 2012.
- [3] Rostam Moradian. Disordered carbon nanotube alloys in the effective-medium supercell approximation. *Phys. Rev. B*, 70:205425, Nov 2004.
- [4] Yogeewaran Ganesan, Cheng Peng, Yang Lu, Lijie Ci, Anchal Srivastava, Pulickel M. Ajayan, and Jun Lou. Effect of nitrogen doping on the mechanical properties of carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(12):7637–7643, 2010.
- [5] Song Hai-Yang and Zha Xin-Wei. The effects of boron doping and boron grafts on the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(22):225402, 2009.
- [6] Azadi S. Moradian R. Boron and nitrogen-doped single-walled carbon nanotube. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 35(1):157–160, 2006.
- [7] F. Buonocore. Doping effects on metallic and semiconductor single-wall carbon nanotubes. *Philosophical Magazine*, 87(7):1097–1105, 2007.
- [8] S S Yu, Q B Wen, W T Zheng, and Q Jiang. Effects of doping nitrogen atoms on the structure and electronic properties of zigzag single-walled carbon nanotubes through first-principles calculations. *Nanotechnology*, 18(16):165702, 2007.

- [9] K. McGuire, N. Gothard, P.L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, and A.M. Rao. Synthesis and raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43(2):219 – 227, 2005.
- [10] Eduardo Cruz-Silva, Florentino Lopez-Urias, Emilio Munoz-Sandoval, Bobby G. Sumpter, Humberto Terrones, Jean-Christophe Charlier, Vincent Meunier, and Mauricio Terrones. Electronic transport and mechanical properties of phosphorus and phosphorus nitrogen doped carbon nanotubes. *ACS Nano*, 3(7):1913–1921, 2009.
- [11] Ali Ghavamian, Moones Rahmandoust, and Andreas Öchsner. A numerical evaluation of the influence of defects on the elastic modulus of single and multi-walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 62:110 – 116, 2012.
- [12] Shengli Zhang, Yonghong Zhang, Shiping Huang, Hui Liu, and Huiping Tian. First-principles study of structural, electronic and vibrational properties of aluminum-doped silica nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 498:172 – 177, 2010.
- [13] M. Rahmandoust and A. Ochsner. Influence of structural imperfections and doping on the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. *J. Nano Research*, 6:185–196, 2009.
- [14] Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, and A. John Hart. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *SCIENCE*, 339(6119):535–539, FEB 1 2013.
- [15] Ali Keshavarzi, Arijit Raychowdhury, Juanita Kurtin, Kaushik Roy, and Vivek De. Carbon nanotube field-effect transistors for high-performance digital circuits - Transient analysis, parasitics, and scalability. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 53(11):2718–2726, NOV 2006.
- [16] G. Dresselhaus M.S. Dresselhaus and P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, 1996.
- [17] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947.

- [18] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, Jan 1993.
- [19] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251–14269, May 1994.
- [20] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 6:15, 1996.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [22] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, Dec 1994.
- [23] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999.
- [24] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [25] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1396–1396, Feb 1997.
- [26] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, and J. Hafner. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. *EPL (Europhysics Letters)*, 32(9):729, 1995.

- [28] Ricardo Faccio, Luciana Fernandez-Werner, Helena Pardo, Cecilia Goyenola, Oscar N. Ventura, and Alvaro W. Mombru. Electronic and structural distortions in graphene induced by carbon vacancies and boron doping. *J. Phys. Chem. C*, 114(44):18961–18971, NOV 11 2010.
- [29] Humberto Terrones, Ruitao Lv, Mauricio Terrones, and Mildred S. Dresselhaus. The role of defects and doping in 2d graphene sheets and 1d nanoribbons. *Reports on progress in Physics*, 75(6), JUN 2012.
- [30] Y. Baskin and L. Meyer. Lattice constants of graphite at low temperatures. *Phys. Rev.*, 100:544–544, 1955.
- [31] A.L.E. Garcia, S. E. Baltazar, A. H. Romero, J. F. Perez robles, and A. Rubio. Influence of s and p doping in graphene sheet. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 5:2221, 2008.
- [32] Artem R. Oganov, Jiuhua Chen, Carlo Gatti, Yanzhang Ma, Yanming Ma, Colin W. Glass, Zhenxian Liu, Tony Yu, Oleksandr O. Kurakevych, and Vladimir L. Solozhenko. Influence of structural imperfections and doping on the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 457:863–867, 2009.
- [33] A. M. Rao, E. Richter, Shunji Bandow, Bruce Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275(5297):187–191, 1997.
- [34] A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji, and Y. Nishina. Evidence for size-dependent discrete dispersions in single-wall nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4434–4437, 1997.
- [35] H. Kuzmany, B. Burger, M. Fally, A.G. Rinzler, and R.E. Smalley. Effect of dimensionality in polymeric fullerenes and single-wall nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 244:186 – 191, 1998.

- [36] J. Kürti, G. Kresse, and H. Kuzmany. First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58:R8869–R8872, 1998.
- [37] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Phonon modes in carbon nanotubules. *Chem. Phys. Lett.*, 209:77 – 82, 1993.
- [38] Daniel Sánchez-Portal, Emilio Artacho, José M. Soler, Angel Rubio, and Pablo Ordejón. *Ab initio* structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 59:12678–12688, May 1999.
- [39] Gary G. Tibbetts. Why are carbon filaments tubular? *Journal of Crystal Growth*, 66:632 – 638, 1984.
- [40] J.W. Mintmire and C.T. White. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7):893–902, 1995.
- [41] Jian Ping Lu. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Phys. Rev. Lett.*, 79:1297–1300, 1997.
- [42] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. Elastic properties of c and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4502–4505, May 1998.
- [43] Takashi Koretsune and Susumu Saito. Electronic structure of boron-doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 77:165417, 2008.
- [44] J.R. Soto, J. Austrich, A. Valladares, M.L. Marquina, R. Espejel-Morales, and Calles A. Normal modes of vibration of carbon nanotubes doped with nitrogen: towards conducting properties. *Rev. Mex. Fis S*, 53(1), jan 2007.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [46] R.O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, Jul 1989.

Artículo publicado

Structural, electronic, vibrational, and elastic properties of SWCNTs doped with B and N: an *ab initio* study

Raúl Arturo Espejel-Morales¹, Sinhué López-Moreno^{2,a}, Alipio Gustavo Calles¹, and Jose Luis Morán-López¹

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510, Mexico

² Escuela Superior Cd. Sahagún, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, UAEH, Carretera Cd. Sahagún-Otumba s/n. 43990 Hidalgo, Mexico

Received 6 April 2013

Published online 1 August 2013 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2013

Abstract. A systematic density functional study of structural, electronic, vibrational, and elastic properties of single walled carbon nanotubes (SWCNTs) pristine and doped with B or N, is presented. The properties of zig-zag $((n, 0), n = 4, 6, 7, 8)$, and armchair $((n, n), n = 4, 5)$ SWCNTs are reported. To study the impurity effects on the electronic structure, we used the electron localization function, charge density, electronic partial density of states, and band structures. The total energy was calculated and the geometrical structure determined. We analyzed the effect of impurities in the vibrational frequencies, by calculating the radial breathing mode (RBM). We also determined the strain energy, the Poisson ratio, and the Young modulus, and compared to the properties of pristine systems.

1 Introduction

The properties of carbon nanotubes (CNTs) have been the subject of intense theoretical and experimental research since their discovery [1] in 1991. The electronic properties of these structures play an important role in the manufacture of nanoelectronic devices. In fact, the implementation of logic gates in integrated circuits (IC) based on CNTs, was recently reported [2]. In these novel systems the operating voltage is about 0.4 V (typically, traditional CMOS chips require a voltage of 5 V), amount that is lower than the voltage drop across a silicon diode used in today's electronics. This development can extend the validity of Moore's Law, introduced in 1965, for a longer period. The statement, that the number of transistors per unit area in an integrated circuit will be doubled about every 24 months, according to the development of microelectronics at the time, is expected to be valid until 2017.

The important feature of CNTs is that the conductivity of single walled carbon nanotubes (SWCNT) depends on the chirality of the nanotubes, which is given by the wrapping vector with indices (n, m) . It is well-established that metallic nanotubes can be obtained if $(2n + m)/3$ is an integer; all other are semiconducting [3]. Armchair and zig-zag SWCNTs are characterized by $m = n$ and $n = 0$, respectively. Thus, armchair and zig-zag with n multiple of 3, are metallic. Furthermore, the gap in semiconductor SWCNTs is determined by the chirality. This characteristic is very attractive to produce particular electronic

devices. In addition, by substitutional doping of boron or nitrogen, it is possible to modify the electronic density of states close to the Fermi energy [4]. Thus, B or N doping provides additional parameters to tailor the carbon nanotube electronic properties. In fact, it is possible to control the energy gap of semiconductor CNTs by mixed BN doping [5].

While the electronic properties of the carbon nanotubes promise to boost microelectronics substantially, their mechanical properties have also important applications in new materials. Their elastic and vibrational properties are playing an important role, due to its high rigidity, flexibility and endurance to fracture. In an effort to optimize the performance of these materials, studies on the effect of dopants, such as nitrogen and boron in CNTs, have been made [6–11]. Thus, the analysis of parameters, such as the choice of dopants and their concentrations, to control and improve these properties is essential for the progress in this area.

In this sense, the effect of boron doping on the mechanical behavior of (6,6) and (10,0) SWCNTs under axial loading were investigated by molecular dynamics simulations [7]. They found that the Young's modulus and the tension strength decreases with doping. A more recent study [12,13], applying finite element models to (10,10) and (14,0) SWCNTs, obtained a 10% decrease in Young's modulus doping with 5% Si, and follows, approximately, a linear behavior with respect to the concentration. Although the inclusion of impurities decrease the resistance of the nanotubes, experimental works [6,14] have reported

^a e-mail: Lsinhue@yahoo.com.mx

a plastic region prior to the fracture in stress-strain tests by doping with N. We complement these results for smaller systems and with other concentrations.

An additional motivation in studying doped carbon nanotubes is the weak interfacial bonding of pure nanotubes in composite materials. A possible solution to improve interfacial adhesion is the functionalization of CNTs. Recently, it has been found [15] that by B doping SWCNTs, significantly improves the interfacial bonding in Mg matrixes.

In this paper we report a systematic total-energy density functional study of the structural, electronic, vibrational, and elastic properties of pristine and boron or nitrogen doped single walled carbon nanotubes. Here, we focus our study in various zig-zag $((n, 0), n = 4, 6, 7, 8)$ and armchair $((n, n), n = 4, 5)$ SWCNTs doped with B or N. We used modern computational techniques and useful tools. The electronic properties were studied by analyzing the electron localization function (ELF), the electronic bands and the local density of states. By allowing full relaxation we obtained the geometrical structure with the lowest energy. Once the lowest energy structure was determined, the vibrational properties were calculated by means of the supercell approach. Based on the energy changes due to axial stress, the elastic properties were determined; this includes the strain energy, the Young modulus and the Poisson ratio.

The paper is organized as follows: in the next section, we give a detailed description of the computational procedure. The results and discussion of the equilibrium structure of doped and pristine SWCNTs are reported in Section 3.1. In Section 3.2, we present the electronic properties of selected cases, while in Section 3.3, we report the results for the vibrational properties. The elastic properties are presented in Section 3.4. Finally, we discuss and summarize the main results of this work in Section 4.

2 Computational details

The total energy calculations were performed within the framework of the density functional theory (DFT) and the projector-augmented wave (PAW) [16,17] method, as implemented in the Vienna ab initio simulation package (VASP) [18–21]. We used a plane-wave energy cutoff of 470 eV to ensure a high precision in the calculations. The exchange and correlation energy was described within the generalized gradient approximation (GGA), in the Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE [22,23] prescription. Monkhorst-Pack scheme was employed for the Brillouin-zone (BZ) integrations [24] with a mesh $1 \times 1 \times 11$. We used a Gaussian smearing [25] with a σ value of 0.01. In the relaxed equilibrium configuration, the forces were less than 3 meV/Å per atom in each of the cartesian directions. A high degree of convergence was required for the calculation of the dynamical matrix. We used the direct force constant approach (or supercell method) [26], in terms of the Hellman-Feynman forces produced by the displacement (0.015 Å in this case) of a single atom in the supercell.

Once the phonon spectra at the Γ point were obtained, we focused in the radial breathing mode (RBM).

For completeness, we calculated first the pure and doped graphene sheet, described by a particular unit cell. In the doped systems the C atoms are substituted by B (N). Then, we calculated SWCNTs with the following characteristics; the armchair (4,4) and (5,5), and the zig-zag (4,0), (6,0), (7,0), and (8,0), with two and one unit cells, respectively. The SWCNTs were doped with one B or one N, which corresponds to a composition of one impurity atom every 31C, 39C, 15C, 23C, 27 C, and 31C for (4,4), (5,5), (4,0), (6,0), (7,0), and (8,0), respectively. The B or N atoms, located in C sites, are allowed to relax in the nanotube. To avoid spurious interaction between neighboring cells, a distance of ≈ 7.2 Å between the walls of carbon nanotubes was assumed.

3 Results and discussion

3.1 Equilibrium structure

To determine the equilibrium structures, we minimized the energy obtained from the electronic structure. For completeness and to use it as a limit for very thick nanotubes, first we studied the doped graphene sheet with B or N, in which the relation of C:B (N) atoms is the same as for the considered doped SWCNTs. We found, as expected from symmetry considerations, that in the lowest energy configuration the B and N substitutional atoms are located in the graphene plane. For B doped graphene, it was found that the C-B bond distance, d_{C-B} , range from 1.498 to 1.488 Å for the systems with 16 and 40 atoms, respectively. These bond distances represent a change of $\approx 4.7\%$ with respect to the C-C bond length in the pristine graphene $d_{C-C} = 1.425$ Å, in good agreement with experimental results [27]. In the case of N doped d_{C-N} range from 1.409 to 1.414 Å, corresponding to a change of $\approx 1\%$.

The stability of the substitutional doped graphene sheet (or SWCNTs) with B (N) is given by the formation energy [28], E_F :

$$E_F = E_D - E_P - N_X(\mu_X - \mu_C), \quad (1)$$

where E_D refers to the energy of the doped system per unit cell (SWCNTs or graphene sheet) with X atoms (B or N), and E_P is the total energy for the undoped pristine system (SWCNTs or graphene sheet). N_X is the number of doping atoms per unit cell, and μ_X and μ_C , are the X and C chemical potentials, respectively. The chemical potential for C was taken from the pristine system (SWCNTs or graphene sheet) calculated as E/N_C , where N_C is the number of C atoms in the supercell. The chemical potential μ_N was calculated as the total energy per atom in the N₂ molecule, and the μ_B was calculated as the total energy per atom in the hexagonal α -B₁₂ phase. For the α -B₁₂ crystal, we found that our results of equilibrium volume and lattice parameters are in very good agreement with the experimental and theoretical values reported in reference [29].

Table 1. Formation energy, in eV, of B and N doped SWCNTs. The results in brackets correspond to doped graphene sheets, with the same number of C and B (or N) atoms per unit cell, as the respective doped SWCNTs.

	Zig-zag		Armchair	
	B doped	N doped	B doped	N doped
(4,0)	0.9198 (1.2273)	0.1231 (1.0290)	(4,4) 0.6416 (1.0987)	1.0729 (0.9128)
(6,0)	0.8216 (1.1538)	0.5989 (0.9663)	(5,5) 0.7614 (1.1296)	1.0157 (0.9169)
(7,0)	0.9674 (1.2127)	0.67131 (1.0138)		
(8,0)	0.9697 (1.1372)	0.8348 (0.9511)		

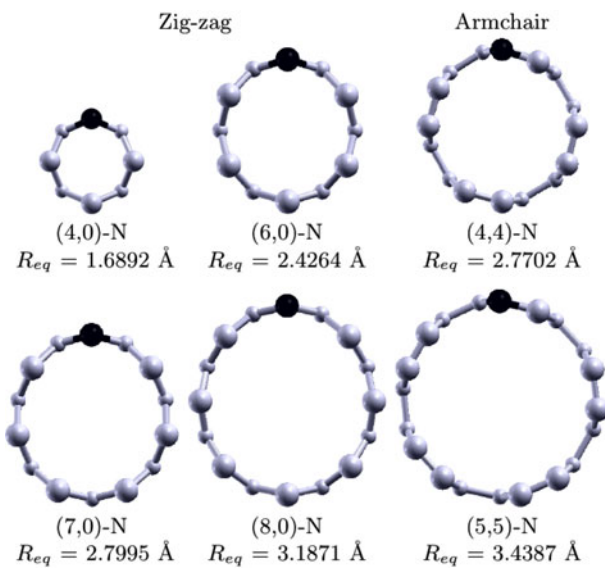


Fig. 1. Cross section view of (n,m) SWCNTs doped with N. Here R_{eq} is the equilibrium radius. White (black) atoms are C (N).

In Table 1, we present the results of our calculations corresponding to the pristine and B (N) doped SWCNTs (4,0), (6,0), (7,0), (8,0), (4,4), and (5,5). Since the elastic properties require a high accuracy of the equilibrium unit cell length, L , we refined the calculation up to the point in which the ΔL value is less than 0.001 Å (equivalent to a value of stress, in the periodicity direction, less than 0.005 GPa). We observe that the zig-zag SWCNTs are more stable when they are doped with N, while the opposite occurs for armchair nanotubes. The results for the formation energy of the doped graphene sheet are listed in brackets in Table 1. They show that the graphene sheet is energetically more stable when it is doped with N.

The optimized structures of N doped SWCNTs are shown in Figure 1. One can notice that the impurity changes the cross section from circular to ellipsoidal (this topic will be discussed in more detail in the next section). We estimated the equilibrium radii, R_{eq} , by the average of the various radii, R of the unit cell. The results of R_{eq}

Table 2. Structural and elastic properties of doped SWCNTs. Here, (n,m) defines the nanotube geometry, R_{eq} is the equilibrium radius (in Å), b the buckling of B or N atoms (in Å), L_{eq} the equilibrium length of the unit cell (in Å), σ the Poisson ratio, Y_S the Young modulus in terms of the SWCNTs surface (in TPa·nm), and Y the Young modulus (in TPa) for which we take the convention of $\delta R = 0.34 \text{ nm}$ (see the text).

(n,m)	R_{eq}	b	L_{eq}	σ	Y_S	Y
(4,0)	1.688		4.219	0.222	0.293	0.863
(4,0)-B	1.671	0.056	4.305	0.289	0.258	0.758
(4,0)-N	1.689	0.051	4.183	0.308	0.275	0.808
(6,0)	2.420		4.266	0.209	0.317	0.932
(6,0)-B	2.421	0.070	4.298	0.176	0.312	0.917
(6,0)-N	2.426	0.051	4.240	0.237	0.315	0.928
(7,0)	2.799		4.273	0.189	0.329	0.967
(7,0)-B	2.809	0.084	4.293	0.191	0.312	0.918
(7,0)-N	2.799	0.050	4.255	0.186	0.329	0.967
(8,0)	3.188		4.270	0.180	0.331	0.975
(8,0)-B	3.189	0.088	4.299	0.189	0.315	0.928
(8,0)-N	3.187	0.053	4.256	0.195	0.332	0.975
(4,4)	2.767		4.940	0.147	0.335	0.986
(4,4)-B	2.775	0.069	4.958	0.289	0.309	0.908
(4,4)-N	2.770	0.040	4.924	0.156	0.335	0.984
(5,5)	3.444		4.930	0.337	0.338	0.994
(5,5)-B	3.446	0.077	4.955	0.145	0.326	0.960
(5,5)-N	3.439	0.018	4.927	0.156	0.336	0.988

are given in Figure 1 and in Table 2. Here, we include also other structural parameters like the buckling, b , and the length of the unit cell, L . In the doped graphene sheet the buckling due to the impurity is very small; in general less than 0.09 Å. In the nanotubes, the buckling is smaller for N-doped than for B-doped. In relation to the unit cell length, one notices that the doped SWCNTs undergo an elongation (contraction) with respect to the pristine SWCNTs when they are doped with B (N). In general, this elongation (contraction) is of the order of $\approx 1\%$, except (4,0)-B, in which the elongation is of the order of $\approx 2\%$. This effect can be attributed to the small diameter of the tube.

3.2 Electronic properties

As mentioned above, the structural geometry of any physical system is determined by the minimum of the total energy, whose main contribution is given by the electronic structure. Although the main features of the electronic structure of SWCNTs and the effects produced by doping are known, the exact spectra depend on the specific systems under study. In recent years, more exact methods and techniques have been developed and one can obtain more accurate spectra. Furthermore, to visualize the real space electronic distribution, plots of the electron

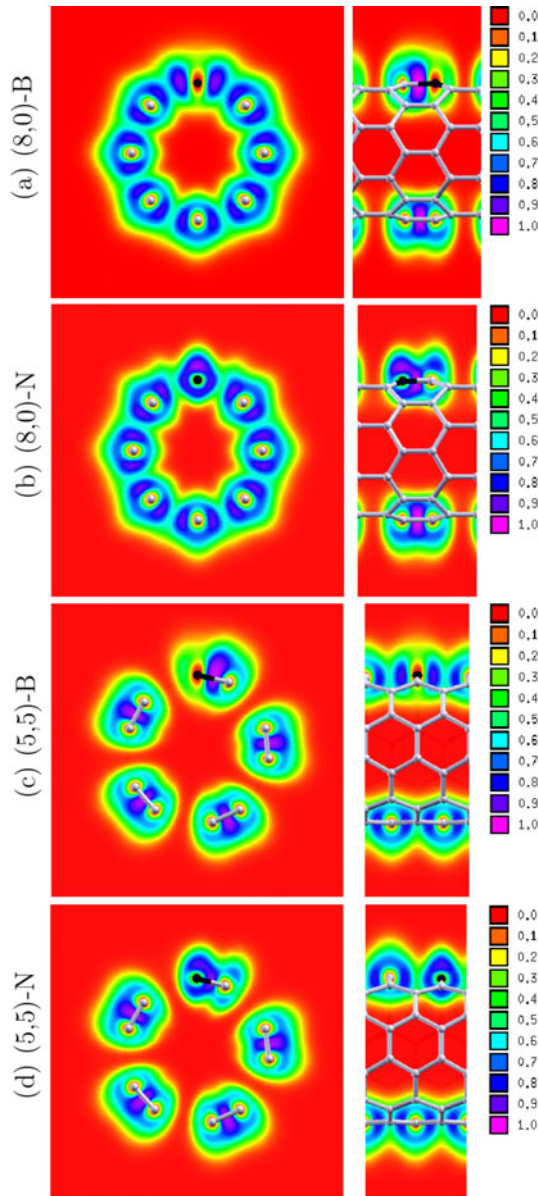


Fig. 2. Electron Localization Function (ELF) of (8,0) and (5,5) SWCNTs doped with B and N. Here, we include the respective color code, of a cross section perpendicular to the tube, and a side view. White (black) atoms are C (B or N). We draw the atomic bonds for clearness.

localization function (ELF) and the charge density (CHG) can be drawn in two dimensional sections.

We present in Figure 2, 2D pictures of the electron localization function (ELF) and in Figure 3 the charge density (CHG), for two representative cases of doped SWCNTs, (8,0) and (5,5). On the right hand of each panel, we show the color code. In the left hand side, we show the features corresponding to an atomic plane containing the impurity and perpendicular to the tube axis. In the central part, we show the features corresponding to an atomic plane containing the impurity and parallel to the tube axis. For clearness, we draw the carbon bonds lying outside the plane.

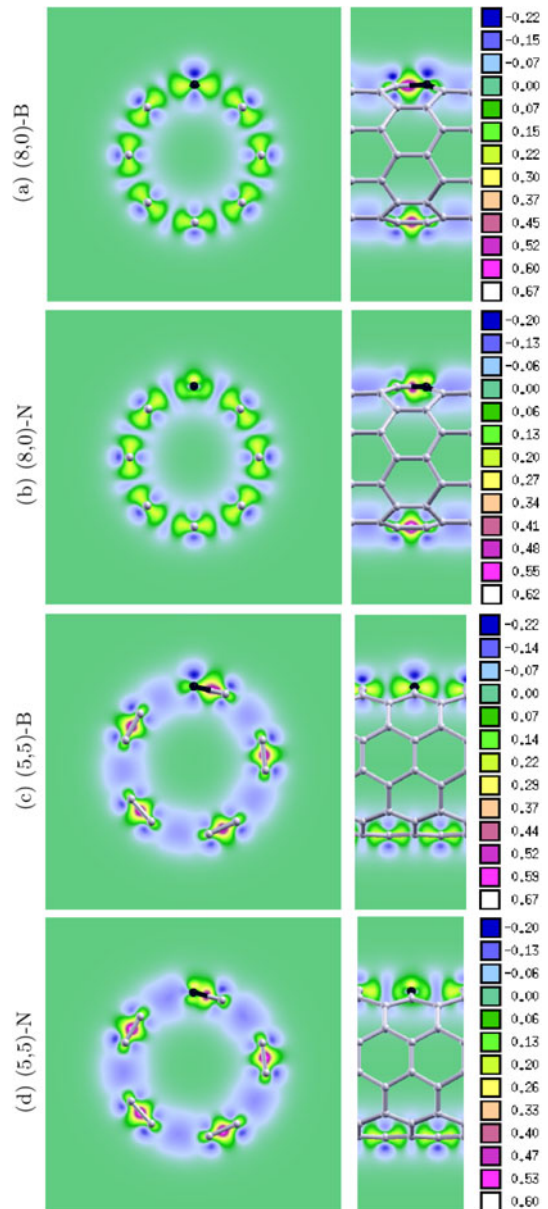


Fig. 3. Charge Density (CHG) of (8,0) and (5,5) SWCNTs doped with B and N. Here, we include the respective color code, of a cross section perpendicular to the tube, and a side view. White (black) atoms are C (B or N). We draw the atomic bonds for clearness.

Here, the CHG is the difference between the converged charge density of the system ρ_{system} , and the superposition of the noninteracting free atomic charge densities ρ_{atomic}

$$\delta\rho = \rho_{\text{atomic}} - \rho_{\text{system}}. \quad (2)$$

In general, one can clearly see how the impurity deforms the electronic distribution of the pure carbon nanotube. In particular, one observes that in the (8,0) tube (panels (a) and (b)), the ELF and CHG are more deformed when the SWCNTs are doped with N. This is due to the long N-C bond, which spreads out of the tube to minimize the

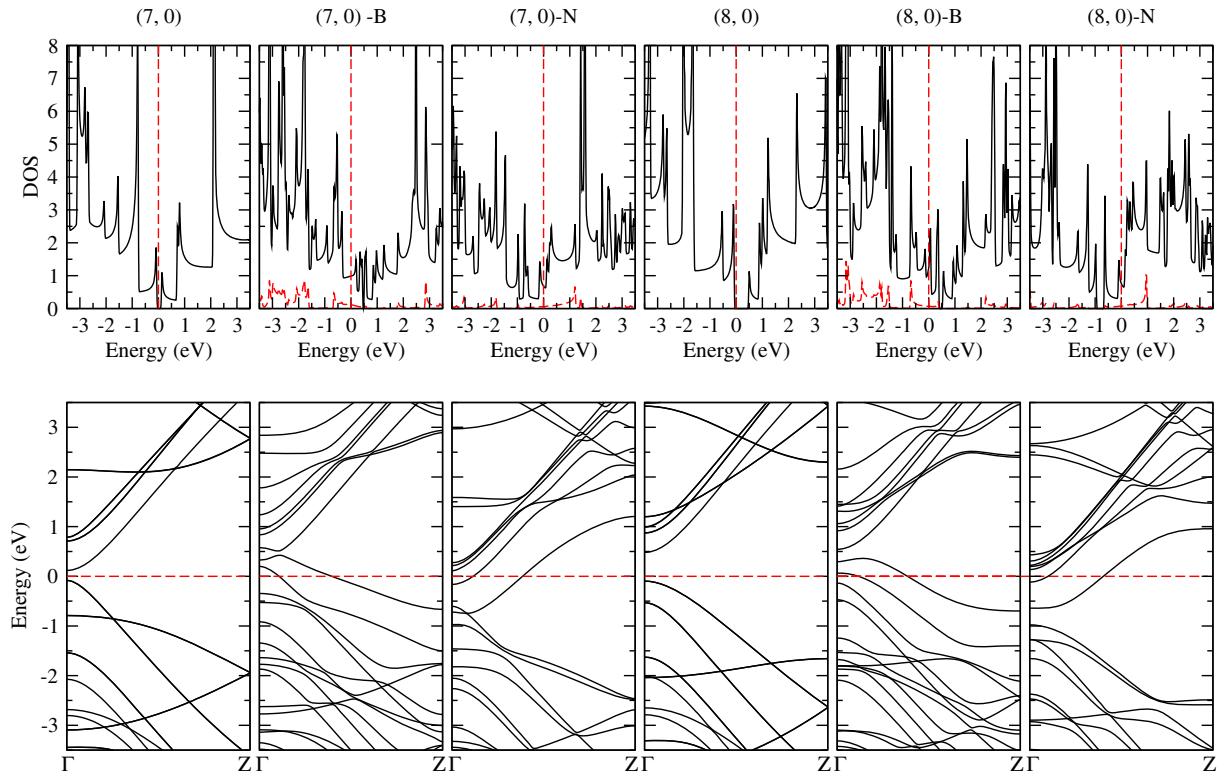


Fig. 4. Density of electronic states (DOS) and band structure corresponding to (7,0) and (8,0) SWCNTs doped with B and N. The continuous line is for C and the dashed line for B or N states. The red dashed line at 0 eV marks the Fermi level.

energy of the system. The effects in the (5,5) SWCNTs are less noticeable (panels (c) and (d)).

The electronic structure of B(N)-doped CNTs nanotubes has been reported for various concentrations [30–37]. Here, we show in Figures 4 and 5 the projected electronic density of states (DOS) and the band structure for pristine and doped nanotubes. In the DOS, the continuous (dashed) line corresponds to C (B or N) states. In these figures, the metallic and semiconductor behavior of armchair and zigzag pure C nanotubes, is clearly seen. One also observes, that the main effect produced by doping with B or N is to generate electronic states below and above the Fermi level, and that the bands shift ≈ 0.5 eV up and down the Fermi level. In the case of B-doped, there are many new states in the conduction bands, whereas there is a band gap below the valence states for the N-doped systems.

3.3 Vibrational properties

The Raman spectroscopy is a powerful characterization technique for probing the vibrational properties of SWCNTs. The Raman spectrum of these systems has four bands that are strongly resonance-enhanced [38–40]. Three of them are located around 1600 cm^{-1} and correspond to the characteristic A , E_1 , and E_2 modes of the graphene sheet. The fourth band with $A_{1(g)}$ symmetry, of the D_{nh} group, around 200 cm^{-1} , is the radial breathing mode (RBM), in which all the atoms move in phase in

the radial direction. The importance of this mode is that due to an inverse relation between its frequency, ω_{RBM} , and the diameter of SWCNTs, makes an ideal candidate to identify their diameter with Raman spectroscopy.

The dependence of the ω_{RBM} of pristine and doped SWCNTs on the tube radius is shown in Figure 6. Here, the solid and open symbols correspond to our results, and the data reported in reference [41], respectively. The dashed line is a fit of our results and the data published in the literature corresponding to zig-zag pristine SWCNTs. As observed, ω_{RBM} of the pristine SWCNTs follows the behavior reported in the literature for thicker tubes. Also, it is clear that there are small differences in the values of ω_{RBM} between zig-zag ($n,0$) and armchair (n,n) for the very thin SWCNTs.

In the case of doped SWCNTs, ω_{RBM} has small deviations from the data obtained for the pure ones. We found that in some cases, the eigenvectors have larger deviations from the radial character and can not be considered as a RBM. This occurs in the very thin (4,0) and (4,4) doped with B or N, and in (5,5) doped with B.

The inset in Figure 6 shows the dependence of ω_{RBM} with $1/R_{eq}$. This results follows the dependence A/R_{eq} , derived from the graphene force constants, independent of chirality, with $A = 1092\text{ cm}^{-1}\text{Å}$ [42]. This is also in agreement with other theoretical calculations on pristine SWCNTs [43]. From Figure 6 is clear that the values obtained for ω_{RBM} , in B or N doped CNTs, follows a similar relationship.

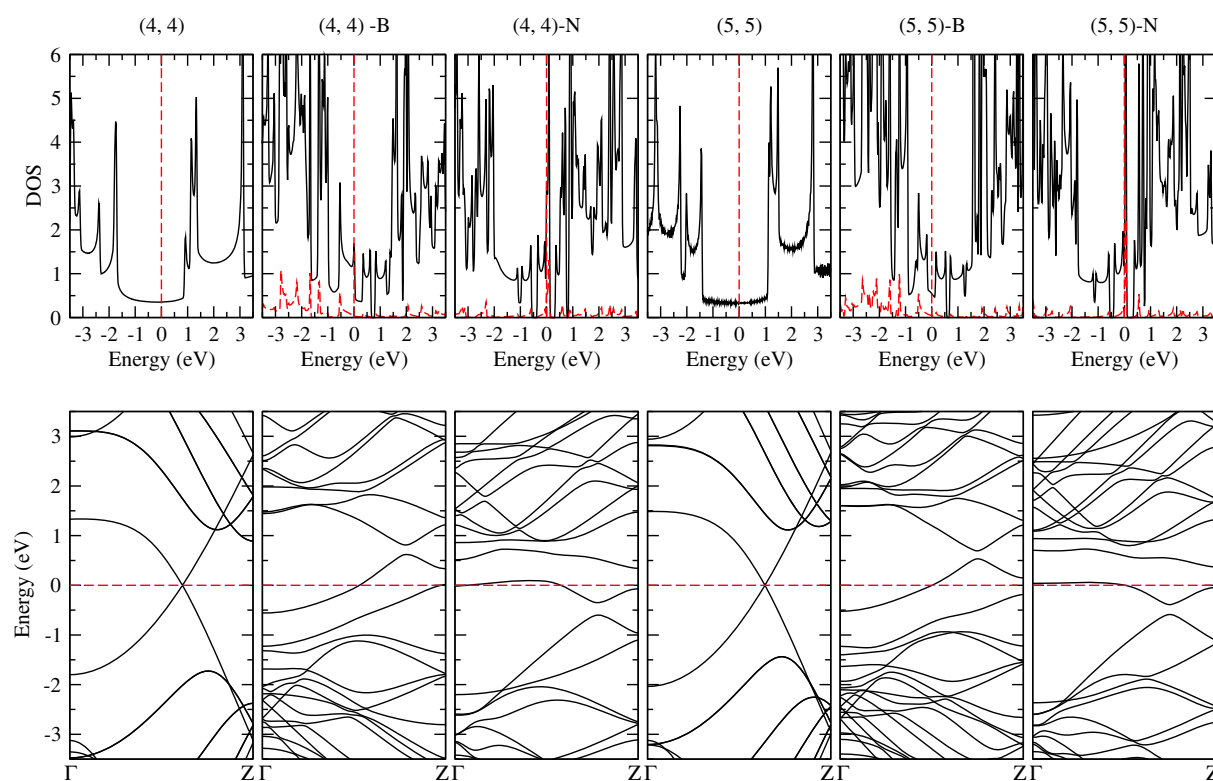


Fig. 5. Density of electronic states (DOS) and band structure corresponding to (4,4) and (5,5) SWCNTs doped with B and N. The continuous line is for C and the dashed line for B or N states. The red dashed line at 0 eV marks the Fermi level.

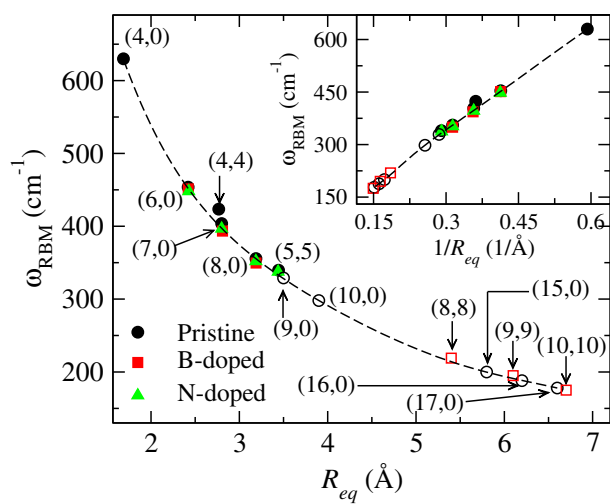


Fig. 6. Frequency of the radial breathing mode (ω_{RBM}) of pristine and doped SWCNTs as a function of the equilibrium radius, R_{eq} , of the tube. Solid symbols correspond to our results and open symbols are from the data in reference [41]. The dashed line is a fit of zig-zag pristine SWCNTs data. The inset shows the dependence of ω_{RBM} with $1/R_{eq}$.

3.4 Elastic properties

We studied various elastic properties by calculating the energy changes produced by the deformation of the unit cell. In the following, we present our results for the strain

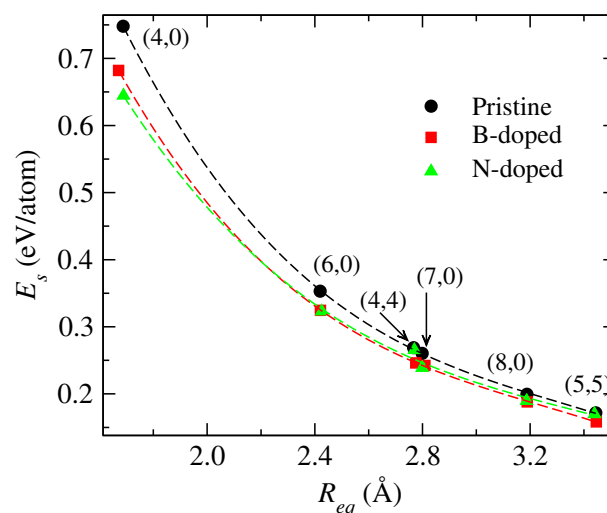


Fig. 7. Strain energy, E_s , of pristine and doped SWCNTs as a function of equilibrium radius, R_{eq} , of the tube.

energy, the Young modulus and the Poisson ratio, in pristine and doped SWCNTs.

3.4.1 Strain energy

In Figure 7, we show the strain energy, E_s , for pristine and doped SWCNTs per atom (the energy is measured relative to the pristine and doped graphene sheet). Our results

for pristine SWCNTs are in very good agreement with those reported in reference [43] for larger SWCNTs. It is worth noticing that the results of E_s for doped SWCNTs follow the behavior predicted by classical elasticity theory [44,45] for pristine carbon tubes. Tibbetts [44] derived an expression for the elastic energy stored in nested concentric cylindrical graphite basal planes. Later Mintmire and White [45] rewrote that expression in the following form

$$E_s = C/R^2, \quad (3)$$

where R is the radius of the tube, and C is given by:

$$C = \frac{Yh^3\Omega}{24}. \quad (4)$$

Here, Y is Young modulus, h the thickness of the wall, and Ω is the volume per carbon atom.

Despite to the fact that doped SWCNTs undergo a deformation induced by the impurities, they follow the same R dependence with a smaller C constant. The impurities reduce also the difference in strain energy between the doped sheets and the nanotubes.

3.4.2 Young modulus

The Young modulus of SWCNTs can be calculated as follows:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}, \quad (5)$$

where V_0 is the equilibrium volume, E is the strain energy, and ϵ is the axial strain. In the case of SWCNTs the volume is given by $V_0 = 2\pi RL\delta R$, where R is the radius, L is the length of the unit cell, and δR is the shell thickness. Different criteria have been used to define δR . For example, Lu [46] proposed to use the interlayer separation in graphite; i.e. a value of $\delta R = 0.34$ nm. On the other hand, Hernández et al. [47] proposed a definition that is independent of the shell thickness

$$Y_S = \frac{1}{S_0} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}. \quad (6)$$

Here, S_0 is the surface of the tube defined by $S_0 = 2\pi RL$. Thus, the Young modulus is given by $Y = Y_S/\delta R$. Due to the difficulty to define the Young modulus, specifically the δR , it was proposed [43] to analyze the elastic stiffness of the SWCNTs by using only $\partial^2 E/\partial \epsilon^2$. In our case, to calculate that quantity we considered deformations between -2 and 2% at intervals of 0.2% and made the structural relaxation. Our results for the (4,4) and (5,5) pristine SWCNTs are in good agreement with reported data [43].

In the case of doped SWCNTs, we used equations (5) and (6) to estimate the Young modulus. In Table 2, we list the values of Y (with $\delta R = 0.34$ nm), and Y_S for pristine and doped SWCNTs. One observes that those quantities get reduced in the doped systems; more in the case of B impurities. This is also in agreement with the results of BC, and BC₂N, composites [47].

3.4.3 Poisson ratio

The Poisson ratio σ is given by the variation of the radius of pristine or doped SWCNTs resulting from the longitudinal deformation along the tube axis:

$$\frac{R_{eq} - R}{R_{eq}} = \sigma\epsilon. \quad (7)$$

Here, ϵ is the axial strain given by $(L - L_{eq})/L$, where L_{eq} (R_{eq}) is the equilibrium unit cell length (radius), and L (R) is the corresponding value at strain ϵ .

In Table 2, we present the calculated Poisson ratio for zig-zag and armchair pristine and boron (nitrogen) doped SWCNTs. From this table, one observes that the Poisson ratio is positive for all the studied cases, i.e. an elongation (contraction) of the tube produces a reduction (increment) of its diameter. The results from pristine SWCNTs are in good agreement with results reported in reference [43].

It is interesting to note that recently it was reported [48] that the in-plane Poisson ratio of carbon nanotube sheets can be changed from positive to negative by mixing single walled and multiwalled nanotubes.

4 Summary and conclusions

In summary, we have studied the structural, electronic, elastic, and vibrational properties of zig-zag and armchair pristine and B(N)-doped SWCNTs. We found that zig-zag nanotubes are more stable when are doped with N than with B atoms, while the opposite occurs for armchair. It was observed that SWCNTs undergo an elongation (contraction) when is doped with B (N) atoms. The effect of dopants in the shape of the cross section of the SWCNTs, produce an elongation in the direction of the dopant. The doped zig-zag nanotubes have mayor deformations than the armchair, and these changes are more pronounced when is doped with N, due to the electronic lone pair that tends to spread out of the tube.

We presented the electronic bands and local density of states to show in a clear way the changes induced by doping. To visualize the electronic spacial density and to observe the characteristics of the doping element we presented 2D plots of the electron localization function and of the charge density. This is a key information for nano-electronic applications.

With respect to the vibrational properties, we found that the frequencies of the radial breathing mode in pristine SWCNTs, follows the behavior observed in microscopic nanotubes, while the B(N)-doped SWCNTs present small deviations from the pristine systems. Furthermore, the strain energy has a behavior similar to the one the observed in mesoscopic systems, with a R^{-2} dependence. As a general trend, we found that the values of the elastic properties for doped SWCNTs differ slightly from the pristine SWCNTs, being larger for the B doped case.

This contribution shows a method to calculate some of the most relevant features of carbon nanotubes, based on total energy calculations performed within the framework of first principle theories.

R. Espejel-Morales counted with the financial support of CONACYT through scholarship program for graduate studies. J.L.M.-L. would like acknowledge the financial support from CONACYT (Mexico) through Grant No. 61417. Part of this work was supported by the DGAPA-UNAM posdoctoral fellowship program (S.L.-M.). S.L.-M. also acknowledges the financial support of the Spanish government MEC under Grant No. MAT2010-21270-C04-03, and the computing time provided by Red Española de Supercomputación (RES) and MALTA-Cluster.

References

1. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991)
2. L. Ding, S. Liang, T. Pei, Z. Zhang, S. Wang, W. Zhou, J. Liu, L.M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 263116 (2012)
3. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992)
4. R. Moradian, B.L. Györfy, J.F. Annett, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 287002 (2002)
5. R. Moradian, *Phys. Rev. B* **70**, 205425 (2004)
6. Y. Ganesan, C. Peng, Y. Lu, L. Ci, A. Srivastava, P.M. Ajayan, J. Lou, *ACS Nano* **4**, 7637 (2010)
7. S. Hai-Yang, Z. Xin-Wei, *J. Phys. D* **42**, 225402 (2009)
8. R. Moradian, S. Azadi, *Physica E* **35**, 157 (2006)
9. F. Buonocore, *Philos. Mag.* **87**, 1097 (2007)
10. S.S. Yu, Q.B. Wen, W.T. Zheng, Q. Jiang, *Nanotechnology* **18**, 165702 (2007)
11. K. McGuire, N. Gothard, P. Gai, M. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A. Rao, *Carbon* **43**, 219 (2005)
12. A. Ghavamian, M. Rahmandoust, A. Öchsner, *Comput. Mater. Sci.* **62**, 110 (2012)
13. S. Zhang, Y. Zhang, S. Huang, H. Liu, H. Tian, *Chem. Phys. Lett.* **498**, 172 (2010)
14. M. Rahmandoust, A. Ochsner, *J. Nano Res.* **6**, 185 (2009)
15. K. Wang, C. Shi, N. Zhao, X. Du, J. Li, *Chem. Phys. Lett.* **469** (2009)
16. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994)
17. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999)
18. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993)
19. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994)
20. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996)
21. G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996)
22. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
23. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997)
24. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976)
25. M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989)
26. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *Europhys. Lett.* **32**, 729 (1995)
27. Y. Baskin, L. Meyer, *Phys. Rev.* **100**, 544 (1955)
28. A. Garcia, S.E. Baltazar, A.H. Romero, J.F.P. Robles, A. Rubio, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 2221 (2008)
29. A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C.W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko, *Nature* **457**, 863 (2009)
30. T. Koretsune, S. Saito, *Phys. Rev. B* **77**, 165417 (2008)
31. H. Mousavi, R. Moradian, *Solid State Sci.* **13**, 1459 (2011)
32. Y.T. Li, T.C. Chen, *Nanotechnology* **20**, 375705 (2009)
33. T. Koretsune, S. Saito, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 044203 (2008)
34. J.Y. Yi, J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **47**, 1708 (1993)
35. H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2917 (2000)
36. L. Wirtz, A. Rubio, *AIP Conf. Proc.* **685**, 402 (2003)
37. P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, T. Pichler, *Carbon* **48**, 575 (2010)
38. A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187 (1997)
39. A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji, Y. Nishina, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4434 (1997)
40. H. Kuzmany, B. Burger, M. Fally, A. Rinzler, R. Smalley, *Physica B* **244**, 186 (1998)
41. J. Kürti, G. Kresse, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **58**, R8869 (1998)
42. R. Jishi, L. Venkataraman, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 77 (1993)
43. D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, A. Rubio, P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **59**, 12678 (1999)
44. G.G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth* **66**, 632 (1984)
45. J. Mintmire, C. White, *Carbon* **33**, 893 (1995)
46. J.P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297 (1997)
47. E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998)
48. L.J. Hall, V.R. Coluci, D.S. Galvo, M.E. Kozlov, M. Zhang, S.O. Dantas, R.H. Baughman, *Science* **320**, 504 (2008)